

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ACELERADO PARA  
AVALIAÇÃO DE BIODEGRADABILIDADE DE POLÍMEROS**

TESE DE DOUTORADO

**SCHANA ANDRÉIA DA SILVA**

PORTO ALEGRE

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ACELERADO PARA  
AVALIAÇÃO DE BIODEGRADABILIDADE DE POLÍMEROS**

**SCHANA ANDRÉIA DA SILVA**

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Polímeros

**Orientador:**

**Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo**

**Colaboradora:**

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Débora Jung Luvizetto Faccin**

PORTO ALEGRE

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a tese de doutorado *Desenvolvimento e validação de método acelerado para avaliação da biodegradabilidade de polímeros*, elaborado por Schana Andréia da Silva, como requisito para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dra. Liliane Damaris Pollo

---

Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

---

Prof. Dra. Viviane de Lima

# Agradecimentos

Ao completar este desafio, olho para trás e vejo que foram tantas pessoas que colaboraram e me apoiaram, que é impossível não sentir uma onda de emoção e gratidão profunda. Em primeiro lugar, agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, à FAPERGS e à CAPES, pelo apoio financeiro e pelas bolsas de iniciação científica (Victória e Júlia, muito obrigada!).

Ao meu orientador Nilo, cuja inteligência e paciência não só guiaram meu caminho acadêmico, mas também me ensinaram lições valiosas sobre perseverança e MATLAB. Obrigada por (i) ter aceitado me orientar; (ii) ter ajudado a melhorar minhas habilidades de escrita e análise de dados; (iii) não ter desistido; e (iv) ter me ensinado a usar as numerações para não escrever parágrafos longos e enrolados.

À melhor colaboradora que uma doutoranda poderia ter: Débora, muito obrigada! Não sei se eu teria conseguido terminar sem a tua ajuda.

Aos colegas do Curso Técnico de Química da Fundação Liberato, pelo apoio emocional e incentivo durante toda esta jornada. Nossas conversas e interações foram mais do que apenas momentos de descanso, foram lembretes valiosos do impacto e da importância do nosso trabalho. Também aos meus queridos alunos, especialmente Victória, Eduarda & Thainá, Ana Júlia & Luíza, Giovana & Manuela, Marina & Pedro e ao estagiário Diogo.

Mais uma vez, à minha mãe, por ser sempre meu exemplo de superação e alegria. Agradeço aos meus familiares e amigas, pela compreensão das exigências que este projeto impôs sobre minha disponibilidade e tempo.

Por fim, aos amores da minha vida, Douglas, Cássio e Caetano, que competiram bravamente com meu computador pela minha atenção. Obrigada por me lembrarem que existe um mundo fora do laboratório/escritório, onde as pessoas não falam em regras da ABNT para formatação de trabalhos acadêmicos, fatores de impacto e “meu artigo foi recusado”.

# Resumo

Polímeros naturais foram os primeiros materiais poliméricos utilizados pelo ser humano, até que foram desenvolvidos polímeros sintéticos, não-biodegradáveis, que acabaram se tornando um grande problema ambiental. Ilhas de plástico formadas nos oceanos, microplásticos presentes na água, em animais marinhos e até no sal de cozinha, são exemplos dos efeitos do consumo e descarte desenfreado de plásticos no mundo, principalmente os chamados de plásticos de uso único ou descartáveis. Neste contexto, polímeros biodegradáveis se apresentam como uma solução a este problema, tornando-se objeto de interesse de empresas e consumidores. A produção mundial de plásticos biodegradáveis atingiu 2,8 milhões de toneladas em 2022 e deve crescer para 4,5 milhões de toneladas em 2027, sendo a Europa o maior produtor, seguida pela Ásia, América do Norte e América do Sul. O crescente interesse no desenvolvimento de alternativas biodegradáveis traz também a necessidade por métodos confiáveis de avaliação desta propriedade, visando a comprovação do seu menor impacto ambiental. As normas ASTM D6400 e ISO 17088 apresentam os requisitos para classificar um polímero como biodegradável, além de estabelecer os testes respirométricos definidos pelas normas ASTM D5338 e ISO 14855, respectivamente, como métodos padronizados para determinação de biodegradabilidade. No entanto, o elevado custo de dispositivos e de execução, aliados ao longo tempo necessário para realização destes testes (45 a 180 dias), representam uma dificuldade relevante na avaliação da biodegradabilidade e acabam por elevar o custo e o tempo de desenvolvimento de polímeros biodegradáveis. Assim, o objeto de estudo desta pesquisa é o desenvolvimento de um método alternativo, mais rápido e mais simples, para a avaliação da biodegradabilidade de polímeros. O método proposto combina o uso de respirômetros Bartha e bioestimulação com extrato de levedura, visando acelerar o processo de biodegradação e ter uma resposta mais rápida do que os métodos padronizados. O método desenvolvido apresentou resultados coerentes com os dados da literatura, em menos tempo (28 dias), o que representa uma economia de 84,4% em tempo e custo de mão de obra de execução, além de uma necessidade de investimento cerca de 50% inferior. Após o estabelecimento do método, um estudo cinético do processo de biodegradação foi realizado para, através de modelagem matemática, estabelecer um modelo que se ajustasse aos dados obtidos por ambos os métodos e com isso permitir a busca de uma correlação entre os mesmos. Para isso, cinco modelos cinéticos de biodegradação descritos na literatura foram aplicados aos

dados experimentais do método desenvolvido e aos dados coletados da literatura para os mesmos polímeros, testados de acordo com as normas padronizadas. Finalmente, o método foi empregado em produtos comercializados como oxibiodegradáveis, sendo realizados testes adicionais de degradação biótica e abiótica. Observaram-se diferenças mínimas nos níveis de degradação, destacando a necessidade urgente de uma avaliação mais abrangente da eficácia dos produtos oxibiodegradáveis e regulamentação do seu uso, uma vez que nenhum dos materiais testados demonstrou biodegradação satisfatória.

**Palavras-chave:** polímeros biodegradáveis, teste de biodegradação acelerado, respirômetro Bartha, bioestimulação, modelagem cinética, plásticos oxi-biodegradáveis

# Abstract

Natural polymers were the first polymer materials used by humans until the development of synthetic, non-biodegradable polymers, which have created a significant environmental problem. Plastic islands in the oceans, microplastics in water, marine animals and even table salt are examples of the consequences of the rampant consumption and disposal of plastics worldwide, especially single-use or disposable plastics. In this scenario, biodegradable polymers are emerging as a solution and are attracting the interest of companies and consumers. Global production of biodegradable plastics reached 2.8 million tons in 2022 and is expected to grow to 4.5 million tons by 2027, with Europe being the largest producer, followed by Asia, North America, and South America. The growing interest in biodegradable alternatives also underscores the need for reliable methods to assess this property and ensure their reduced environmental impact. The ASTM D6400 and ISO 17088 standards outline the criteria for classifying a polymer as biodegradable and establish the respirometric tests defined by the ASTM D5338 and ISO 14855 standards, respectively, as the standardized methods for determining biodegradability. However, the high cost of equipment and execution, combined with the long duration of these tests (45 to 180 days), pose a significant challenge to the evaluation of biodegradability, consequently increasing the cost and development time of biodegradable polymers. Therefore, this research focuses on developing a faster and simpler alternative method for evaluating polymer biodegradability. The proposed method combines Bartha respirometers with yeast extract biostimulation to accelerate the biodegradation process and provide faster results than standard methods. The developed method showed results consistent with existing literature data, in a shorter time frame (28 days). This represents a time and labor cost reduction of 84.4%, in addition to requiring approximately 50% less investment. Once the method was established, a kinetic study of the biodegradation process was carried out to establish, through mathematical modeling, a model that would fit the data obtained by both methods, thus allowing the search for transparency between them. To achieve this, five biodegradation kinetic models from the literature were applied to experimental data from the developed method and to data from the same polymers tested by standardized methods. Finally, the method was applied to products marketed as oxo-biodegradable. Additional biotic and abiotic degradation tests were carried out, and minimal differences in degradation levels were observed. This highlights the urgent need for a more comprehensive assessment of the

effectiveness of oxo-biodegradable products and regulation of their use. None of the materials tested demonstrated satisfactory biodegradation.

**Keywords:** biodegradable polymers, accelerated biodegradation test, Bartha respirometer, biostimulation, kinetic modelling, oxo-biodegradable plastics



# Lista de Figuras

Figura 2.1 - Esquema das etapas do processo de biodegradação, baseado em (ALI et al., 2021; LUCAS et al., 2008) .....	21
Figura 2.2 - Mecanismo de oxidação da cadeia polimérica, baseado em (SINGH; SHARMA, 2008; TURKOVIC et al., 2016) .....	23
Figura 2.3 - Mecanismo de hidrólise em meio ácido de uma cadeia de poliéster, baseado em (LUCAS et al., 2008) .....	24
Figura 2.4 - Mecanismo de hidrólise em meio básico de uma cadeia de poliéster, baseado em (LUCAS et al., 2008) .....	24
Figura 2.5 - Mecanismo de despolimerização enzimática da celulose, baseado em (KUMLA et al., 2020) .....	26
Figura 2.6 - Mecanismo de despolimerização de poliésteres .....	27
Figura 2.7 - Mecanismo de despolimerização do polietileno, adaptado de (ALBERTSSON; ANDERSSON; KARLSSON, 1987; ARUTCHELVI et al., 2008; ROJO, 2009; ZADJELOVIC et al., 2022) .....	28
Figura 2.8 - Processo de mineralização de moléculas orgânicas no interior das células através dos mecanismos de $\beta$ -oxidação e TCA (WU et al., 2023) .....	30
Figura 2.9 - Mecanismo de biotransformação do ácido tereftálico e do tereftalato de mono(2-hidroxietila) em compostos capazes de serem incorporados ao ciclo TCA, com base em (ALI et al., 2021; WU et al., 2023) .....	31
Figura 2.10 - Formato da curva dos modelos de Michaelis-Menten (a) e de Hill (b) .....	38
Figura 2.11 - Estrutura dos polissacarídeos .....	40
Figura 2.12 - Alguns tipos de PHAs .....	41
Figura 2.13 - Estruturas de polímeros sintéticos biodegradáveis .....	43
Figura 2.14 - Resumo dos Tipos de Polímeros Biodegradáveis .....	45
Figura 2.15 - Oxidação abiótica catalisada por aditivo pró-oxidante.....	46
Figura 2.16 – Sistema de medição de CO <sub>2</sub> com cromatógrafo em linha (ASTM, 2015a) .....	50
Figura 2.17 – Sistema de medição de CO <sub>2</sub> por retrotitulação (ASTM, 2015a).	51
Figura 2.18 – Sistema gravimétrico de medição de CO <sub>2</sub> (ISO, 2018b) .....	52
Figura 2.19 - Regressão linear dos dados de conversão dos polímeros A, B e C de acordo com cinética de primeira ordem, apresentado por Rossetti e colaboradores .....	59
Figura 3.1 - Respirômetro de Bartha.....	65
Figura 3.2 - Reações de neutralização da base em excesso, do carbonato (parcial) e do bicarbonato presente na solução .....	65
Figure 4.1- Scheme of the Bartha Respirometer and complementary devices: (A) Cannula cap; (B) Cannula (diameter 1–2 mm); (C) Rubber cork; (D) Lateral arm (diameter 40 mm, height 100 mm); (E) KOH solution; (F) Medium with soil and materials according the test; (G) Erlenmeyer flask (250 ml); (H) Valve; (I) Support (cotton); (J) Air filter (diameter 15 mm, height 40 mm) .....	77

Figure 4.2 - Cumulative carbon dioxide production obtained at 28 °C and 58 °C for the biodegradation of MCC (0.25 g) in the presence of yeast extract (0.15 g) .....	81
Figure 4.3 - Cumulative carbon dioxide production in the test of Group 2 (T = 58°C) .....	82
Figure 4.4 - Biodegradation of MCC with and without biostimulation with yeast extract .....	83
Figure 4.5 - Biodegradation of different polymers using yeast extract as biostimulant .....	84
Figure 5.1 – Biodegradation curves corresponding to the datasets indicated in Table 2 (filled circles) and the respective fitted curves derived from models M1 (****), M2 (---), M3 ( - - ), M4 ( - . - ), and M5 ( — — ): a) MCCa; b) MCC1; c) MCC2; d) MCC3; e) PLAA; f) PLA1; g) PLA2; h) PLA3; i) PHBa; j) PHB1; k) PVOHa; l) PVOH1; m) Ppa; n) PP1; o) PETa. ....	97
Figure 6.1 – Bartha respirometers .....	113
Figure 6.2 - Temperature and radiation data recorded during the exposure period .....	118
Figure 6.3 – Ultimate tensile strength and elongation of the plastic straws after thermooxidation (500 h at 65°C) and photooxidation (500 h UV) .....	119
Figure 6.4 – Carbonyl index of the plastic straws after thermooxidation (500 h at 65°C) and photooxidation (500 h UV) .....	119
Figure 6.5 – Initial carbonyl index (CI) of the plastic straws and after natural aging .....	120
Figure 6.6 – Biodegradation curves of plastics straws in original unmodified and photodegraded by 500h-UV .....	121
Figure 6.7 – Carbonyl index for original unmodified and buried in soil .....	123
Figure 6.8 – Mass difference after 6 and 12 months buried in soil .....	123
Figure 6.9 – Germination test using watercress seeds .....	125
Figure 6.10 – Germination counts of watercress seeds for pure and diluted extracts from soils with plastic straws and control soil .....	126
Figure 6.11 – Growth progression of arugula microgreens (Arugula Surya) exposed to tested soils .....	127
Figure 6.12 – Growth progression of cabbage microgreens exposed to tested soils .....	128
Figure 6.13 – Size of the arugula and cabbage microgreens exposed to tested soils .....	129

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Equação da velocidade de reação e da concentração de reagente [A] e formato do gráfico <i>zero</i> , primeira e segunda ordem .....	33
Tabela 2.2 - Polímeros biodegradáveis naturais, principais fontes e exemplos de aplicações .....	39
Tabela 2.3 – Polímeros biodegradáveis sintéticos, fabricantes e principais aplicações .....	42
Tabela 2.4 – Técnicas utilizadas para avaliação da biodegradação e principais resultados .....	55
Tabela 3.1 – Volumes de ácido consumidos na neutralização do hidróxido, carbonato e bicarbonato presentes na amostra em função dos volumes de ácido consumidos até o ponto de equivalência com fenolftaleína (F) e metilorange (M) como indicadores (SKOOG et al., 2005) .....	66
Tabela 3.2 – Condições de envelhecimento de amostras de canudos plásticos de polipropileno e polipropileno oxi-biodegradável .....	69
Table 4.1 – Volumes of acid consumed in the complete neutralization of the hydroxyl, carbonate and bicarbonate present in the sample as a function of the volumes of acid consumed up to the equivalence point with phenolphthalein (P) and methylorange (T) as indicators (SKOOG et al., 2005) .....	78
Table 4.2 – Summary of tests performed to establishment of method .....	79
Table 4.3 – Literature data (standard methods) on biodegradability of some polymers .....	81
Table 4.4 – Statistical comparison of some of the results in Figure 5 and the values of biodegradation obtained at the end of the tests .....	84
Table 5.1 – Kinetic models tested in the current study .....	92
Table 5.2 – Description of the datasets on standardized (ISO 14855 or ASTM D5338) and accelerated biodegradation test results used in the comparison with data from the accelerated test .....	95
Table 5.3 – Statistical results of non-linear regression .....	100
Table 5.4 – Mean values of the employed statistical metrics among the different datasets .....	102
Table 5.5 – Estimated parameters and goodness-of-fit metrics for the fit of PLA2 dataset with models M2 and M5.	104
Table 5.6 – Classification of studied polymers according to the proposed criteria .....	106
Table 6.1 – Volumes of acid consumed in the complete neutralization of the hydroxyl, carbonate and bicarbonate present in the sample as a function of the volumes of acid consumed up to the equivalence point with phenolphthalein (P) and methylorange (M) as indicators (SKOOG et al., 2005) .....	114
Table 6.2 - Kinetic parameters of the biodegradation process in respirometric tests .....	122
Table 6.3 - Comparative Analysis of Plastics Straws performance, determined through ANOVA at 95% Confidence Level.....	129

# Lista de Siglas e Abreviaturas

ABIPLAST	Associação Brasileira da indústria do Plástico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Acetil-CoA	Acetil-coenzima-A
ANOVA	Análise de variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BOD <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica de oxigênio após 5 dias
CMC	Celulose Microcristalina
CI	Índice de carbonila
EL	Extrato de Levedura
EVOH	Poli(etileno-co-álcool vinílico)
FID	Detector de ionização de chama
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
G1A	Experimento realizado a 28°C (Teste A do grupo 1)
G1B	Experimento realizado a 58°C (Teste B do grupo 1)
G2A	Experimento realizado apenas com solo (Teste A do grupo 2)
G2B	Experimento realizado com solo e celulose (Teste B do grupo 2)
G2C	Experimento realizado com solo e extrato de levedura (Teste C do grupo 2)
G2D	Experimento realizado com solo, extrato de levedura e celulose (Teste D do grupo 2)
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HCl	Ácido Clorídrico
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IR	Infravermelho
ISO	International Organization for Standardization
LDPE	<i>Low density polyethylene</i>
M1	Modelo 1 – 1ª ordem
M2	Modelo 2 – reações subsequentes de 1ª ordem
M3	Modelo 3 – reações subsequentes de 1ª ordem simplificado

M4	Modelo 4 – baseado em Michaelis-Menten
M5	Modelo 5 – baseado no modelo cooperativo de Hill
MCC	Celulose Microcristalina
MS	Espectrometria de massa
OD <sub>20</sub>	Demanda de oxigênio em respirômetro por 20 horas
P3HB	Poli(3-hidróxi-butirato)
PBS	Poli(succinato de butileno)
PBSA	Poli(succinato-co-adipato de butileno)
PCL	Policaprolactona
PEAT	Poli(adipato-co-tereftalato de etileno)
PEBD	Poli(etileno de baixa densidade)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PGA	Poli(ácido glicólico)
PGLA	Poli(ácido glicólico-co-ácido láctico)
pH	Potencial hidrogeniônico
PHA	Poli(hidroxiácido)
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Poli(propileno), <i>polypropylene</i>
PVOH	Poli(álcool vinílico)
succinil-CoA	Succinil-coenzima-A
TCA	Ácido tricarboxílico
TGA	Análise termogravimétrica
TPS	Amido termoplástico ( <i>thermoplastic starch</i> )
UATR	Refletância total atenuada universal
UQR	Unidade Química Repetida
UV	Ultra violeta
YE	<i>Yeast extract</i> (extrato de levedura)

# Lista de Símbolos

$A_0$	Concentração inicial de reagente do modelo M1
$[A]$	Concentração do reagente A
$B_{CO_2}$	Quantidade de $CO_2$ formada devido à biodegradação do polímero
$Biodeg$ (%)	Nível de biodegradação atingido
$C_{HCl}$	Concentração da solução de HCl
CMC	Celulose Microcristalina
$c$	Parâmetro referente à fase lag antes da biodegradação no modelo M2
	Parâmetro de cooperatividade no modelo M5
$C_{aq}$	Carbono solúvel em água
$C_i$	Carbono inerte
$CI$	Índice de carbonila
$C_m$	Carbono moderadamente hidrolisável
$C_r$	Carbono rapidamente hidrolisável
$C_s$	Carbono lentamente hidrolisável
$C_T$	Carbono total
$E$	Enzima
EL	Extrato de Levedura
$EZ$	Complexo enzima-substrato
$FObj$	Função Objetivo
$k$	Constante da velocidade da reação
$k_1$	Constante da velocidade da reação enzimática da enzima e substrato formando complexo enzima-substrato
$k_2$	Constante da velocidade da reação enzimática em que o complexo enzima-substrato se transforma em produto e enzima
$k_{-1}$	Constante da velocidade da reação inversa em que o complexo enzima-substrato se dissocia formando enzima e substrato novamente
$K_d$	Constante de equilíbrio de associação e dissociação entre os sítios ativos da enzima e substrato no modelo de Hill
$k_{aq}$	Constante cinética da reação de mineralização ( $C_{aq} \rightarrow CO_2$ )

$k_m$	Constante cinética da reação de hidrólise moderada ( $C_m \rightarrow C_{aq}$ )
$k_r$	Constante cinética da reação de hidrólise rápida ( $C_r \rightarrow C_{aq}$ )
$k_s$	Constante cinética da reação de hidrólise lenta ( $C_s \rightarrow C_{aq}$ )
$K_m$	Constante de Michaelis
$m_{CO_2}$	Massa de dióxido de carbono
$m_{polímero}$	Massa de polímero
$MSE$	Erro quadrático médio
$MSEr$	Valor relativo do $MSE$
$n$	Coefficiente de Hill
$NE$	Número de pontos experimentais
$NP$	Número de parâmetros
$P$	Produtos
$R^2$	Coefficiente de correlação
$S$	Substrato Orgânico
$t$	Tempo
$T_{CO_2}$	Massa de $CO_2$ teórica em caso de 100% de mineralização
$v$	Velocidade da reação
$V_{HClC}$	Volume para a neutralização do carbonato
$V_{HClB}$	Volume para a neutralização do bicarbonato
$V_m$	Velocidade máxima da reação no modelo de Michaelis-Menten
$V_o$	Velocidade Inicial da Reação
$\% w/w C_{polímero}$	Fração mássica de carbono do polímero
$Y$	Fração de saturação dos sítios ativos
$\hat{y}_i$	Valores de biodegradação previstos pelo modelo
$y_i$	Valores de biodegradação experimentais
$\bar{y}$	Valor médio global dos valores experimentais
YE	<i>Yeast extract</i> (extrato de levedura)

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>5</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>7</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>9</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>11</b>
<b>Lista de Siglas e Abreviaturas</b> .....	<b>12</b>
<b>Lista de Símbolos</b> .....	<b>14</b>
<b>1 Introdução</b> .....	<b>18</b>
<b>2 Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>21</b>
2.1 Processo de biodegradação de polímeros .....	21
2.1.1 Colonização .....	22
2.1.2 Bioterioração .....	22
2.1.3 Despolimerização .....	25
2.1.4 Assimilação .....	29
2.1.5. Mineralização .....	29
2.2 Cinética do processo de biodegradação .....	32
2.2.1 Ordem de reação .....	33
2.2.2 Cinética das reações enzimáticas .....	34
2.2.3 Atuação de enzimas em substratos poliméricos .....	38
2.3 Polímeros Biodegradáveis .....	39
2.3.1 Polímeros biodegradáveis naturais .....	39
2.3.2 Polímeros biodegradáveis sintéticos .....	42
2.3.3 Plásticos oxibiodegradáveis .....	45
2.4 Avaliação da biodegradabilidade de polímeros .....	49
2.4.1 Ensaios padronizados .....	49
2.4.2 Técnicas alternativas para medida de biodegradabilidade .....	53
2.5 Técnicas de aceleração da biodegradação .....	60
2.6 Extrato de Levedura .....	61
2.7 Considerações finais .....	62
<b>3 Metodologia</b> .....	<b>63</b>
3.1 Materiais .....	63
3.2 Método acelerado de biodegradação .....	64
3.3 Métodos Analíticos .....	67
3.3.1 Teor de umidade .....	67
3.3.2 pH do solo .....	67
3.3.3 Teor de carbono .....	67
3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	68
3.4 Modelagem Cinética da Biodegradação .....	68
3.5 Aplicação do método desenvolvido em canudos oxi-biodegradáveis .....	69



<b>Apresentação aos capítulos 4, 5 e 6 .....</b>	<b>71</b>
--	-----------

**4 Artigo I - A biostimulation based accelerated method for evaluating the biodegradability of polymers .....72**

4.1 Introduction .....	73
4.2 Materials and Methods .....	76
4.2.1 Materials .....	76
4.2.2 Accelerated biodegradation test.....	77
4.2.3 Temperature and biostimulation.....	79
4.2.4 Tests with biodegradable and non-biodegradable polymers .....	79
4.2.5 Statistical analysis.....	80
4.3 Results .....	80
4.3.1 Influence of the temperature on the biodegradation rate in Bartha respirometer tests.....	80
4.3.2 Biostimulation tests .....	82
4.3.3 Application of the proposed method to other polymers .....	83
4.4 Conclusion.....	87
Acknowledgement.....	87
Data availability.....	88

**5 Artigo II - A kinetic-based criterion for polymer biodegradability applicable to both accelerated and standard long-term composting biodegradation tests ..... Erro! Indicador não definido.**

5.1 Introduction .....	90
5.2 Materials and Methods .....	91
5.2.1 Kinetic modeling .....	91
5.2.2 Data on polymer biodegradation results.....	94
5.2.3 Parameter estimation and model comparison.....	96
5.3 Results and Discussions.....	97
5.3.1 Kinetic evaluation.....	97
5.3.2 Proposition and evaluation of a method-independent biodegradability criterion based on Model M5.....	104
5.4 Conclusion.....	107
Acknowledgement.....	107
Data availability.....	108

**6 Artigo III – Comparison of the performance of commercially available biodegradable plastic straws using different methods to assess their biodegradability – a case study from Brazil..... 109**

6.1 Introduction .....	109
6.2 Materials and Methods .....	111
6.2.1 Tier 1 – Abiotic degradation.....	112
6.2.2 Tier 2 – Biodegradation.....	112
6.2.3 Tier 3 – Ecotoxicity .....	116
6.2.4 Analytical methods .....	116
6.2.5 Statistical analysis.....	117
6.3 Results and Discussion .....	117
6.3.1 Tier 1 – Abiotic Degradation.....	117
6.3.2 Tier 2 - Biodegradation.....	121
6.3.3 Tier 3 - Ecotoxicity.....	124

6.4 Conclusion.....	130
Acknowledgement .....	131
<b>7 Conclusões Finais e Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>132</b>
7.1 Conclusões Finais .....	132
7.2 Sugestões de trabalhos futuros .....	134
<b>Referências.....</b>	<b>136</b>
APÊNDICE A – Dados Suplementares (Artigo II).....	<b>154</b>
APÊNDICE B - Acompanhamento com FTIR dos canudos oxibiodegradáveis expostos à radiação UV .....	<b>160</b>
APÊNDICE C - Acompanhamento com FTIR dos canudos oxibiodegradáveis expostos à 65°C em estufa .....	<b>164</b>
APÊNDICE D - Acompanhamento com FTIR dos canudos oxibiodegradáveis expostos ao intemperismo natural.....	<b>168</b>
APÊNDICE E - Comparativo de custo de instalação e execução do teste acelerado x padronizado .....	<b>172</b>

# 1 Introdução

Polímeros sintéticos apresentam elevada durabilidade, pois ao contrário dos metais e da madeira, são muito resistentes à corrosão, à hidrólise e ao ataque por microrganismos. Estas características, aliadas a seu baixo custo e facilidade de processamento, fizeram com que o consumo de polímeros sintéticos aumentasse significativamente nas últimas décadas. Assim, a quantidade de artefatos presentes em nosso cotidiano que utilizam polímeros como matéria-prima é enorme, como sacolas de supermercados, garrafas de refrigerante, encanamentos, recipientes térmicos, próteses, escovas de dente, pneus, entre outros. No entanto, o problema causado pelo grande consumo de plásticos é o aumento da quantidade de lixo descartável que leva centenas de anos para degradação e polui o meio ambiente quando descartado indevidamente (WONG et al., 2015).

Uma alternativa ao problema ambiental causado pelos materiais poliméricos é o uso de polímeros biodegradáveis, definidos como aqueles que podem ser degradados pela ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas (LEJA; LEWANDOWICZ, 2010). De acordo com o relatório *Plastics: The Facts 2022*, produzido pela PlasticsEurope, a produção mundial de plásticos biodegradáveis foi de 2,1 milhões de toneladas em 2021 e 2,8 milhões de toneladas em 2022, sendo que a Europa é o maior produtor de plásticos biodegradáveis, seguida da Ásia, América do Norte e América do Sul (PLASTICSEUROPE, 2022).

O crescente interesse em polímeros biodegradáveis reforça o interesse em métodos para avaliar o grau de biodegradação de materiais poliméricos, visando sua correta classificação e disposição em sistemas de compostagem (DILAWAR; ESKICIOGLU, 2022; FOLINO; PANGALLO; SALVATORE, 2023; PAGGA et al., 1995).

Vários métodos padronizados têm sido utilizados para avaliar a biodegradabilidade de materiais poliméricos, como ASTM D5338 e ISO 14855, entre outras. Estas normas estabelecem que o polímero deve ser misturado ao solo, em um recipiente de vidro com entrada de oxigênio e controle de umidade, temperatura e pH. O oxigênio garante a ocorrência de

---

processo aeróbio, em que o carbono da cadeia polimérica é convertido em dióxido de carbono, que é capturado e quantificado (ASTM, 2015a; ISO, 2018a). As desvantagens desses métodos são o alto custo da estrutura necessária para garantir as condições de teste e sua longa duração, que pode durar de 45 a mais de 180 dias (FOLINO; PANGALLO; SALVATORE, 2023; PICKENS, 2009; REUSCHENBACH; PAGGA; STROTMANN, 2003).

Os elevados custos e requisitos de tempo dos testes normatizados aumentam os custos relacionados ao desenvolvimento de novos polímeros biodegradáveis. Além disso, o desenvolvimento de novos materiais pode envolver várias etapas. Portanto, é comum que tanto as propriedades que definem o desempenho do material em condições de uso final como a biodegradabilidade tenham que ser acessadas recursivamente durante esse processo.

Em pesquisas sobre polímeros biodegradáveis, algumas técnicas não padronizadas também são utilizadas para avaliar a biodegradabilidade potencial, como quantificação de produtos de baixa massa molar, análise gravimétrica e testes destrutivos usando principalmente cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID) ou espectrometria de massa (MS), cromatografia de permeação em gel (GPC) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (BHER; MAYEKAR; AURAS, 2022; EUBELER et al., 2009; ZADJELOVIC et al., 2022). Estas técnicas podem ser mais complexas e caras em termos de equipamento e execução, o que pode ser um entrave para laboratórios com menos recursos. Lesteur e colaboradores (LESTEUR et al., 2010) apresentaram pesquisas sobre como a composição química e a análise destrutiva podem ser usadas para prever rapidamente a biodegradabilidade anaeróbia, o que limita a aplicação da técnica em sistemas aeróbios, como a compostagem, destino final indicado para polímeros biodegradáveis. A análise gravimétrica, em que as amostras são enterradas no solo e a perda de massa é quantificada, é uma técnica simples e de baixo custo amplamente utilizada, mas com um longo tempo necessário para análise (FOLINO; PANGALLO; SALVATORE, 2023; ZHANG et al., 2013a). Além disso, esta técnica não diferencia a fração de fato biodegradada e a fração fragmentada, que permanece no meio ambiente na forma de microplásticos. Muitos trabalhos também utilizaram o ensaio com respirômetro Bartha a 23 e 28 °C (DE MOURA CARRARA; MORITA; BOSCOV, 2011; EL-DIN SHARABI; BARTHA, 1993; MONTAGNOLLI; LOPES; BIDOIA, 2009; YABANNAVAR; BARTHA, 1993) para avaliar a biodegradabilidade de resíduos orgânicos domésticos, compostos orgânicos e óleos. Este método tem um custo menor do que biorreatores com entrada e saída de gás controlada (BARTHA; PRAMER, 1965; DIBBLE; BARTHA, 1979), mas tem a desvantagem de

---

promover a degradação aeróbia por alguns dias, até que ocorra o consumo de oxigênio disponível no meio. Esta é a provável razão por que esse tipo de ensaio ainda não foi utilizado para avaliar a biodegradação de materiais poliméricos, que se caracterizam por lentas taxas de degradação.

As pesquisas supracitadas sugerem a necessidade de testes de biodegradabilidade de polímeros, que sejam mais rápidos, precisos e economicamente viáveis. No entanto, muitos dos testes alternativos disponíveis atualmente carecem de avaliação adequada e padronização, o que dificulta a comparação dos resultados de diferentes estudos e a escolha de um teste adequado para uma determinada aplicação.

O presente trabalho tem como o objetivo o desenvolvimento de um método acelerado de avaliação da biodegradabilidade de polímeros, com uma abordagem mais rápida e simples em comparação aos métodos tradicionais, baseado na combinação do método respirométrico de Bartha com bioestimulação. Os objetivos específicos são (i) estabelecer os parâmetros de análise e procedimentos do teste acelerado; (ii) comparar o método desenvolvido com os métodos normatizados de longa duração, empregando uma abordagem de estudo cinético; (iii) definição de um critério de biodegradabilidade, aplicado a todos os polímeros contemplados neste estudo; e (iv) empregar a metodologia proposta na análise de um conjunto de canudos plásticos descartáveis, comercializados sob a designação de biodegradáveis.

Os capítulos seguintes deste documento estão assim organizados: o Capítulo 2 traz a revisão bibliográfica sobre as etapas e a cinética do processo de biodegradação, os principais polímeros biodegradáveis e os testes usados para sua classificação; no Capítulo 3 são apresentados de forma resumida os materiais e métodos utilizados neste estudo. No Capítulo 4 é apresentado o primeiro artigo desta pesquisa: *A biostimulation based accelerated method for evaluating the biodegradability of polymers*. Este artigo foi publicado no periódico *Polymer Testing*. No Capítulo 5 é apresentado o segundo artigo: *A kinetic-based criterion for polymer biodegradability applicable to both accelerated and standard long-term in situ biodegradation tests*, que já foi submetido para publicação na revista *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, e está em revisão. No Capítulo 6, o terceiro artigo *Study on the Biodegradability of Plastic Straws: Assessing Commercially Available Options in Brazil*. No Capítulo 7 são apresentadas as conclusões do trabalho e as sugestões de trabalhos futuros.

## 2 Fundamentos Teóricos e Revisão

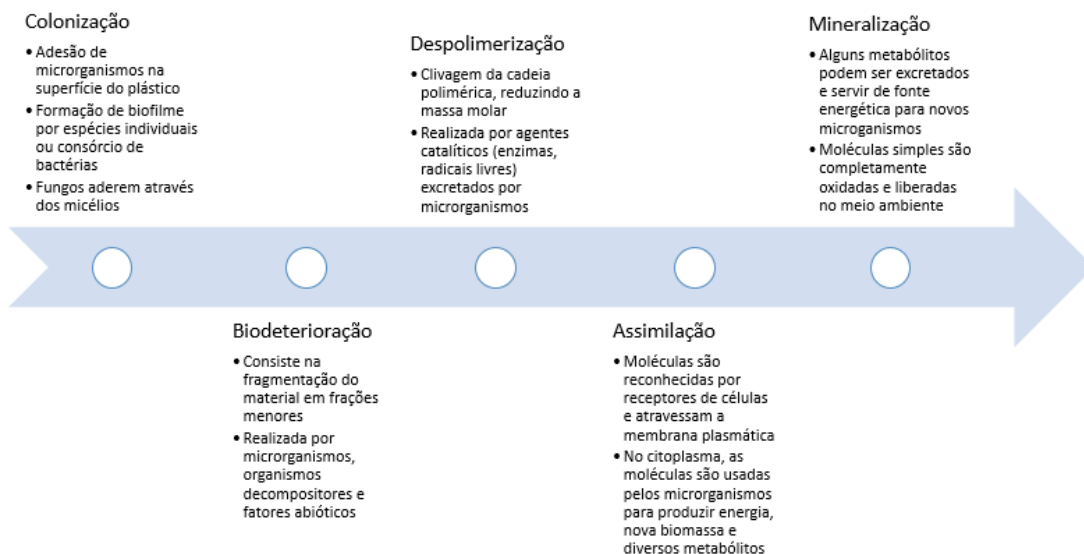
### Bibliográfica

*Neste capítulo são apresentados os aspectos teóricos relacionados aos objetos de estudo deste trabalho. Primeiramente são apresentados como a literatura descreve o processo de biodegradação e sua cinética e os diferentes tipos de polímeros biodegradáveis. Em seguida, são apresentados os métodos padronizados e não padronizados que são utilizados para avaliação da biodegradação. Por fim, são apresentadas alternativas para acelerar o processo e como isso pode ser aplicado na avaliação da biodegradabilidade de polímeros.*

#### 2.1 Processo de biodegradação de polímeros

A biodegradação de polímeros é um processo lento que envolve várias etapas e mecanismos diferentes de acordo com as condições ambientais e a estrutura do polímero (ALI et al., 2021; LEJA; LEWANDOWICZ, 2010; LUCAS et al., 2008; SINGH; SHARMA, 2008; WU et al., 2023). Na Figura 2.1 é apresentado um esquema das etapas do processo, que serão discutidas a seguir.

Figura 2.1 - Esquema das etapas do processo de biodegradação, baseado em (ALI et al., 2021; LUCAS et al., 2008)



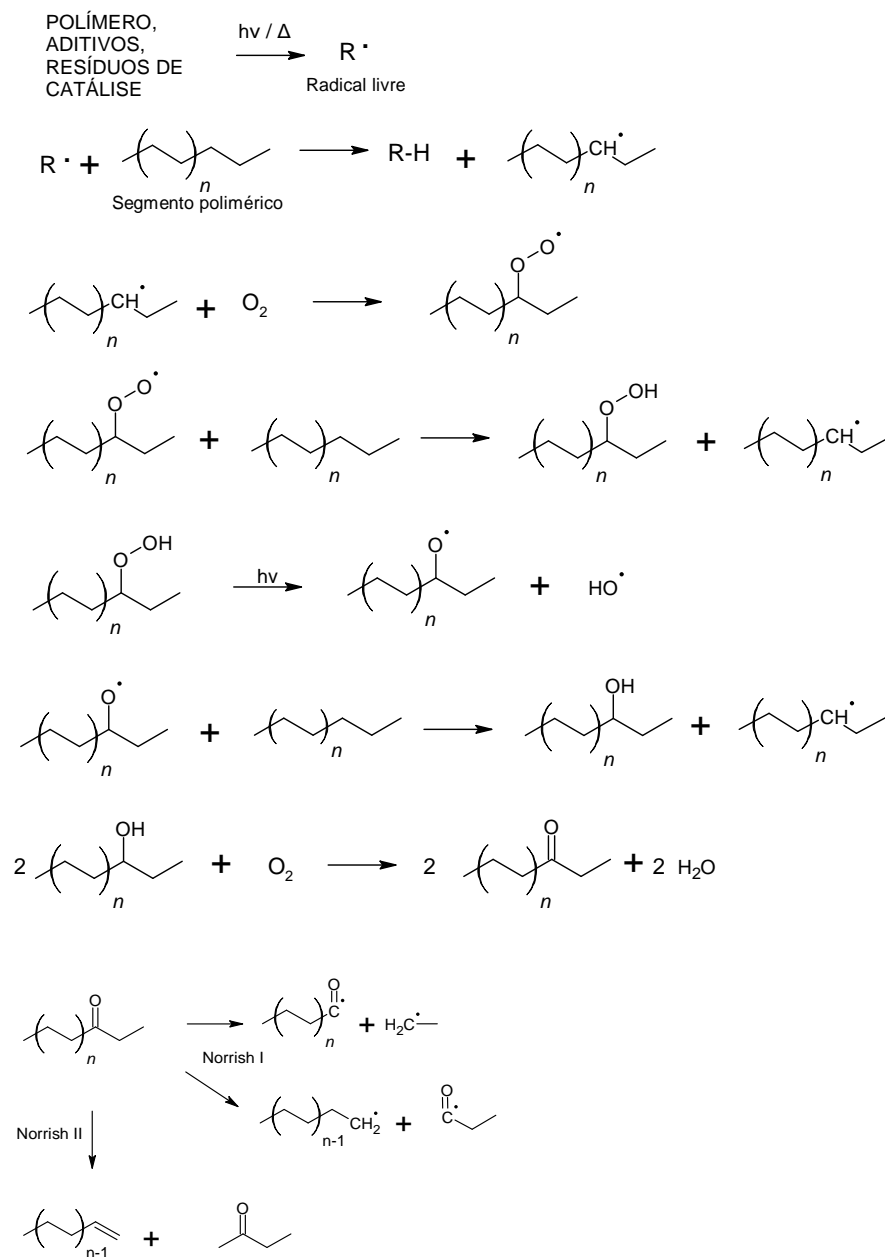
### **2.1.1 Colonização**

O processo de biodegradação inicia com a fixação de microrganismos na superfície do polímero, que começam a excretar polissacarídeos e a formar um biofilme, que é uma película viscosa constituída de células microbianas, tais como bactérias e fungos, dispersos em uma matriz extracelular. Os biofilmes apresentam canais internos para a circulação da água, enzimas, nutrientes e resíduos e dos próprios microrganismos, que se multiplicam e formam colônias (KARYGIANNI et al., 2020). Essas substâncias penetram e aumentam o tamanho dos poros do polímero provocando erosão superficial. Além disso, a formação do biofilme cria um ambiente favorável para a ação das enzimas extracelulares, que irão atuar nas etapas de biodeterioração e despolimerização (ALI et al., 2021).

### **2.1.2 Bioteroração**

Na biodeterioração ocorre uma combinação de fenômenos bióticos e abióticos, que resultam na fragmentação do polímero. Como fenômenos abióticos, podemos citar a oxidação e a hidrólise. A oxidação consiste na inserção de átomos de oxigênio formando espécies oxigenadas reativas que facilitam a adesão do biofilme de bactérias e a quebra da cadeia na posterior etapa de despolimerização. A oxidação pode ser catalisada por ação da luz solar (degradação fotocatalítica), por lâmpada de radiação ultravioleta (degradação fotoquímica) ou calor (termo-oxidação). O processo inicia com a formação de radicais livres a partir da cadeia polimérica ou de outros componentes presentes, como resíduos de catalisador ou aditivos, seguido da reação com oxigênio formando peróxidos e hidroperóxidos (TURKOVIC et al., 2016). A partir daí, ocorrem uma série de reações que resultam em uma cadeia hidroxilada, carbonilada ou carboxilada, que são mais suscetíveis a reações que podem levar à formação de fissuras e fragmentação. Além disso, a formação de grupos cetonas na cadeia pode desencadear rompimento de cadeia através dos mecanismos de fotodegradação do tipo Norrish I e II (Figura 2.2) (SINGH; SHARMA, 2008).

Figura 2.2 - Mecanismo de oxidação da cadeia polimérica, baseado em (SINGH; SHARMA, 2008; TURKOVIC et al., 2016)

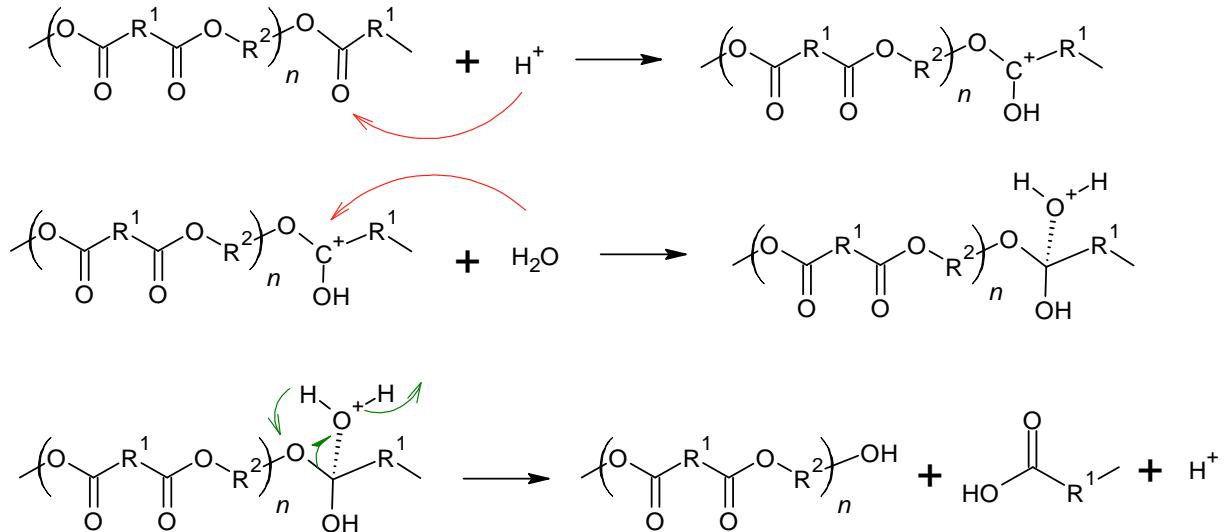


Fonte: A autora

Outro processo importante na degradação abiótica ocorre na forma de hidrólise, motivo pelo qual a biodegradação ocorre mais facilmente com polímeros como os poliésteres, que são hidrolisáveis, e muito dificilmente com poliolefinas. Nas Figuras 2.3 e 2.4 são apresentados os mecanismos de hidrólise de um poliéster genérico em meio ácido e em meio básico, respectivamente. A hidrólise abiótica é dependente da disponibilidade de água, pH, temperatura e tempo e pode ocorrer em qualquer parte da cadeia (BACHA et al., 2023; LUCAS et al., 2008).

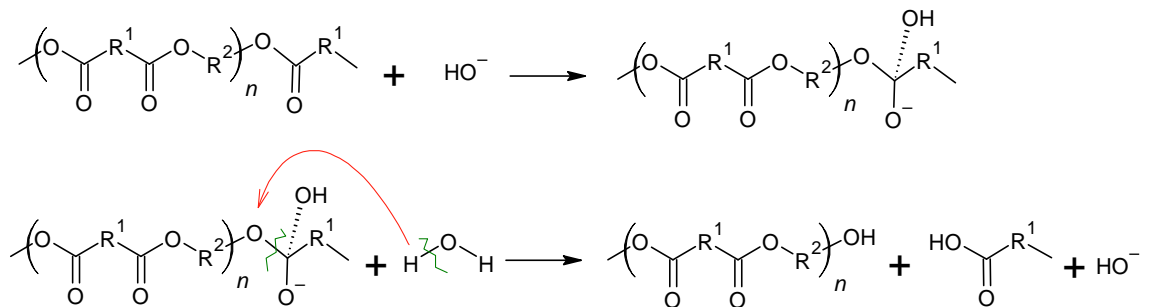


Figura 2.3 - Mecanismo de hidrólise em meio ácido de uma cadeia de poliéster, baseado em (LUCAS et al., 2008)



Fonte: A autora

Figura 2.4 - Mecanismo de hidrólise em meio básico de uma cadeia de poliéster, baseado em (LUCAS et al., 2008)



Fonte: A autora

Como fenômenos bióticos temos uma série de processos físicos e químicos realizados pelos microrganismos e pelos compostos químicos excretados por eles, que resultam na biodeterioração do polímero. Ácidos orgânicos como oxálico, glucônico, cítrico e glioxílico excretados por microrganismos quimiorganotróficos, e ácidos inorgânicos, como nítrico e sulfúrico, excretados por bactérias quimiolitotróficas, são altamente ativos na biodeterioração

---

pois catalisam as reações de oxidação e hidrólise, alterando as propriedades físicas, químicas e mecânicas da superfície do polímero (WU et al., 2023).

### **2.1.3 Despolimerização**

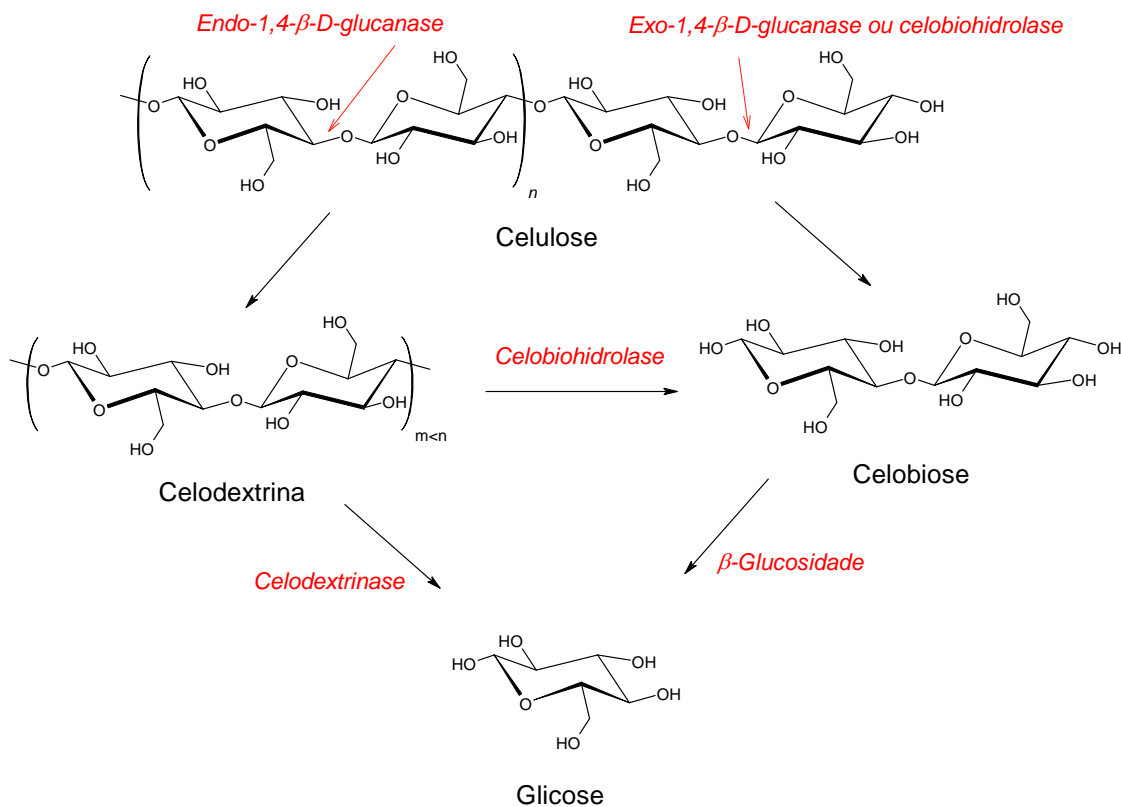
A despolimerização consiste na conversão da cadeia polimérica em oligômeros, monômeros e compostos orgânicos de baixa massa molar que podem atravessar a parede celular e ser assimilados pelos microrganismos (THAKUR et al., 2023). Ela se dá através de reações de catálise enzimática, com atuação principalmente de oxirredutases e hidrolases. Em condições mais difíceis como regiões cristalinas, zonas hidrofóbicas e de impedimento estérico, mono-oxigenases e di-oxigenases incorporam um ou dois átomos de oxigênio, formando grupos álcool e peróxido, que são mais facilmente fragmentáveis. Estas reações geram grupos polares na cadeia, favorecendo o ataque biológico (LUCAS et al., 2008).

Diferentes reações podem ocorrer nas etapas de biodeterioração e despolimerização, de acordo com a estrutura química do polímero e dos agentes bióticos e abióticos atuantes. A seguir são apresentados os mecanismos de despolimerização de diferentes polímeros:

- Celulose (Figura 2.5): A celulose é um homopolímero que consiste em uma cadeia linear de várias de unidades de  $\beta$ -anidroglicose (unidades de D-glicose ligadas a  $\beta$ -1,4). Cada uma das unidades de  $\beta$ -anidroglicose consiste em três grupos hidroxilas, cada um dos quais exibe diferentes polaridades e é capaz de ser envolvidos nas pontes de hidrogênio intra e intermoleculares (ORLANDO J ROJAS, 2016). Normalmente, a degradação da celulose inicia com a hidrólise enzimática, que requer uma combinação de três principais enzimas da classe das celulasas: endo-1,4- $\beta$ -D-glucanase, exo-1,4- $\beta$ -D-glucanase (celobiohidrolase) e  $\beta$ -glucosidase, a fim de converter a celulose em celodextrinas (celuoligossacarídeos), celobiose ( $\beta$ -dímero de glicose) e glicose. A presença da enzima celudextrinase auxilia o processo, pois converte os segmentos das extremidades em glicose (KUMLA et al., 2020).

A glicose formada é assimilada e mineralizada no interior da célula do microrganismo, em etapa que será detalhada posteriormente.

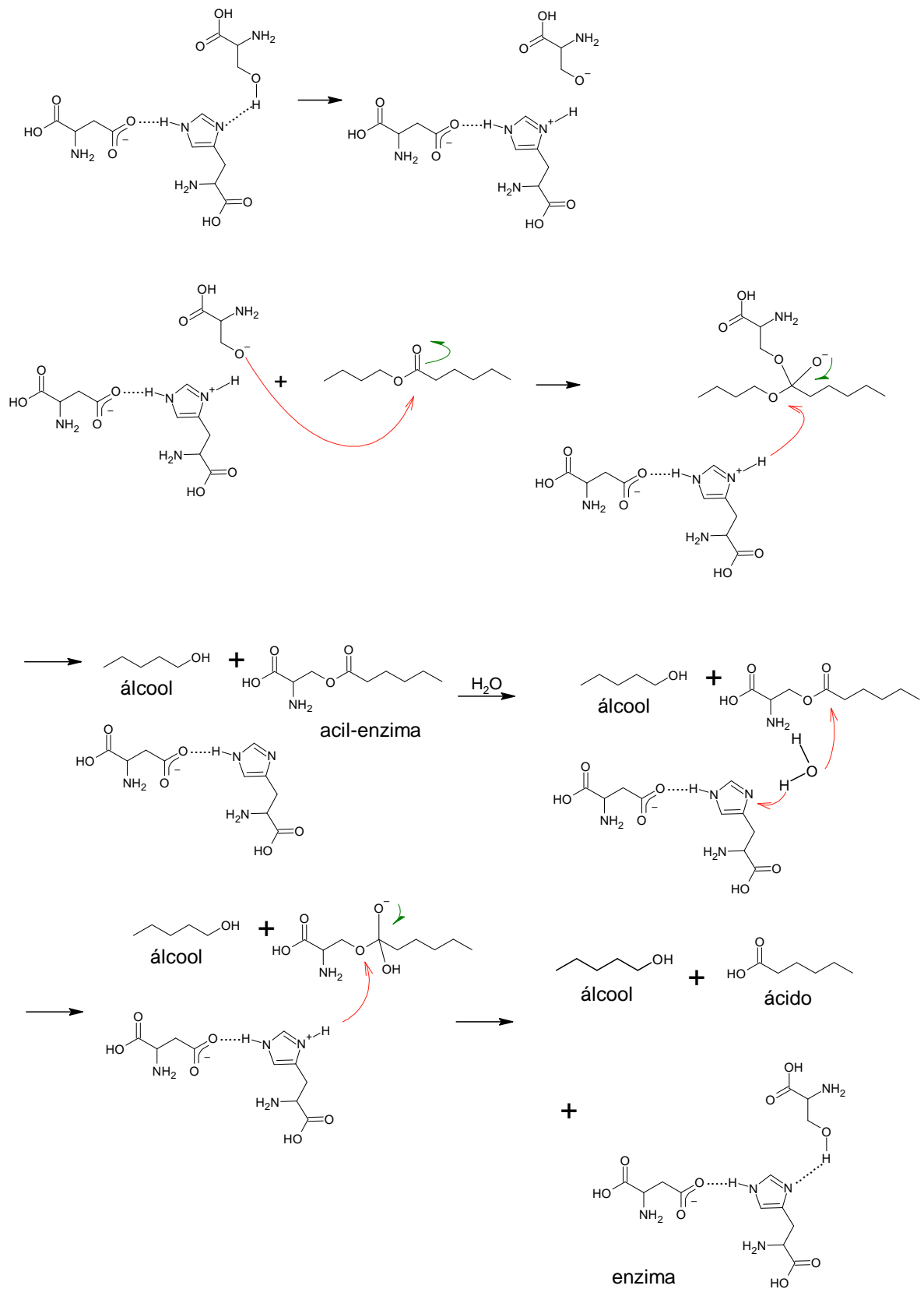
Figura 2.5 - Mecanismo de despolimerização enzimática da celulose, baseado em (KUMLA et al., 2020)



Fonte: A autora

- Poliésteres (Figura 2.6): a despolimerização de poliésteres durante a biodegradação se dá por uma sequência de reações de hidrólise enzimática, além da hidrólise básica e ácida demonstrada em 2.1.2. As enzimas atuantes neste processo são do tipo hidrolases, mais especificamente as esterases, que atuam quebrando a ligação éster e gerando os grupos álcool e ácido correspondente. Enzimas ester hidrolases apresentam uma tríade catalítica formada pelos aminoácidos serina, histidina e aspartato. O aspartato forma uma ligação de hidrogênio com o anel de histidina, que, por sua vez, atua como base, desprotonando a serina e gera um grupo alcóxido muito nucleofílico. Este grupo ataca a ligação éster levando à formação de um grupo terminal álcool e um complexo acil-enzima. Posteriormente, a água ataca a ligação acil-enzima e produz um grupo terminal carboxila e a enzima livre (LUCAS et al., 2008; RAUWERDINK; KAZLAUSKAS, 2015). Este processo ocorre sucessivamente, até que se obtenham moléculas menores que podem ser assimiladas ou transformadas em outras que, por sua vez, podem ser assimiladas por algum microrganismo do meio.

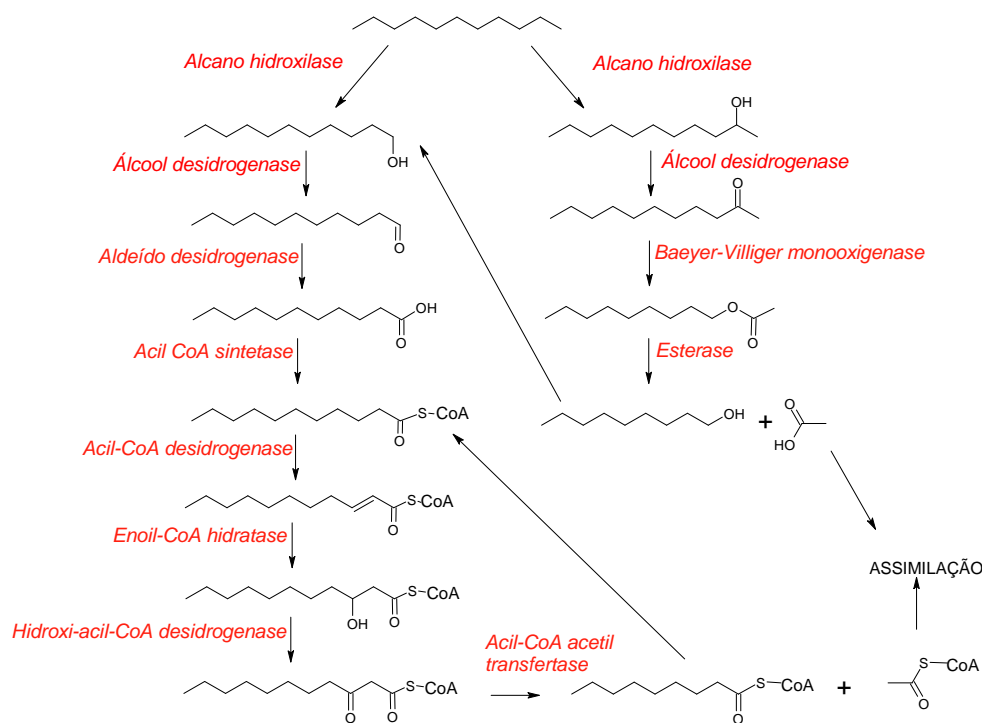
Figura 2.6 - Mecanismo de despolimerização de poliésteres, baseado em (RAUWERDINK; KAZLAUSKAS, 2015)



Fonte: A autora

- Poliolefinas: a elevada estabilidade das ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio e a hidrofobicidade da cadeia das poliolefinas fazem com que estas sejam consideradas, entre materiais sintéticos à base de carbono, os materiais mais recalcitrantes produzidos e poluentes plásticos mais onipresentes encontrados na natureza (ALBERTSSON; ANDERSSON; KARLSSON, 1987; ARUTCHELVI et al., 2008). Bactérias degradadoras de hidrocarbonetos produzem enzimas do tipo oxigenases, que inserem átomos de oxigênio na cadeia, deixando-a mais hidrofílica e reativa. (ALBERTSSON; ANDERSSON; KARLSSON, 1987; ARUTCHELVI et al., 2008; THAKUR et al., 2023). No caso do polietileno, a biodegradação geralmente inicia com a oxidação de um grupo terminal formando um álcool primário, que depois é oxidado a aldeído e a ácido carboxílico. O ácido é transformado em acil-coenzima-A e através de um processo de  $\beta$ -oxidação, em acetil-coenzima-A, que é assimilada pelas células. No caso de oxidação do segundo carbono, um álcool secundário é formado, seguido de oxidação e esterificação pela enzima Baeyer-Villiger monooxigenase. O éster sofre hidrólise gerando extremidades álcool, que segue o mecanismo de álcool primário, e ácido acético, que é assimilado (Figura 2.7). Ambas rotas metabólicas (formação de álcool primário e secundário) podem coexistir no mesmo microrganismo (ROJO, 2009).

Figura 2.7 - Mecanismo de despolimerização do polietileno, adaptado de (ALBERTSSON; ANDERSSON; KARLSSON, 1987; ARUTCHELVI et al., 2008; ROJO, 2009; ZADJELOVIC et al., 2022)



Fonte: A autora

Para o polipropileno, o mecanismo semelhante ao polietileno é o mais esperado, uma vez que também apresenta estrutura hidrofóbica com ligações estáveis C-C e C-H. Enzimas como alceno hidroxilase, álcool desidrogenase e aldeído desidrogenase iniciam o processo de decomposição resultando em uma superfície hidrofílica pela formação de grupos álcool, aldeído, éster e ácido carboxílico (ALI et al., 2021; ESMIZADEH; TZOGANAKIS; MEKONNEN, 2020; TOKIWA et al., 2009).

#### **2.1.4 Assimilação**

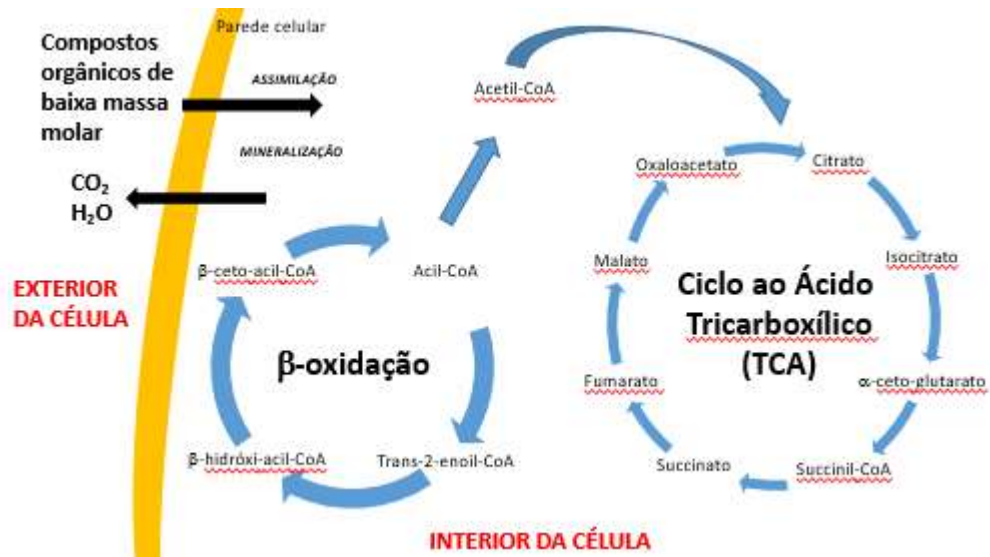
A assimilação consiste em um evento único, no qual os fragmentos poliméricos e moléculas menores formadas na despolimerização são reconhecidos por receptores da membrana plasmática e atravessam a parede celular, migrando para dentro das células dos microrganismos, onde o processo de mineralização ocorre (BACHA et al., 2023; LUCAS et al., 2008). Outras moléculas às quais as membranas são impermeáveis não são assimilados, mas podem sofrer reações de biotransformação dando produtos que podem ser assimilados ou não (LUCAS et al., 2008).

#### **2.1.5. Mineralização**

A última etapa consiste na transformação dos compostos orgânicos em dióxido de carbono e água, nas condições aeróbias, ou em metano e dióxido de carbono em condições anaeróbias (SINGH; SHARMA, 2008). Esta transformação se dá através de processos catabólicos que produzem energia para manter a atividade celular, que podem ser respiração aeróbia, respiração anaeróbia e fermentação.

A respiração aeróbia, que é o foco deste trabalho, é um processo metabólico realizado por microrganismos que utilizam oxigênio como o aceptor final de elétrons. Esses microrganismos requerem substratos oxidáveis para a geração de energia. Nesta etapa, os produtos da etapa anterior difundem-se através da parede celular e ainda são decompostos através de uma série de ciclos de  $\beta$ -oxidação e ácido tricarboxílico (TCA) para produzir energia para processos metabólicos sob condições aeróbias enquanto libera  $\text{CO}_2$  e água (Figura 2.8) (BHER; MAYEKAR; AURAS, 2022).

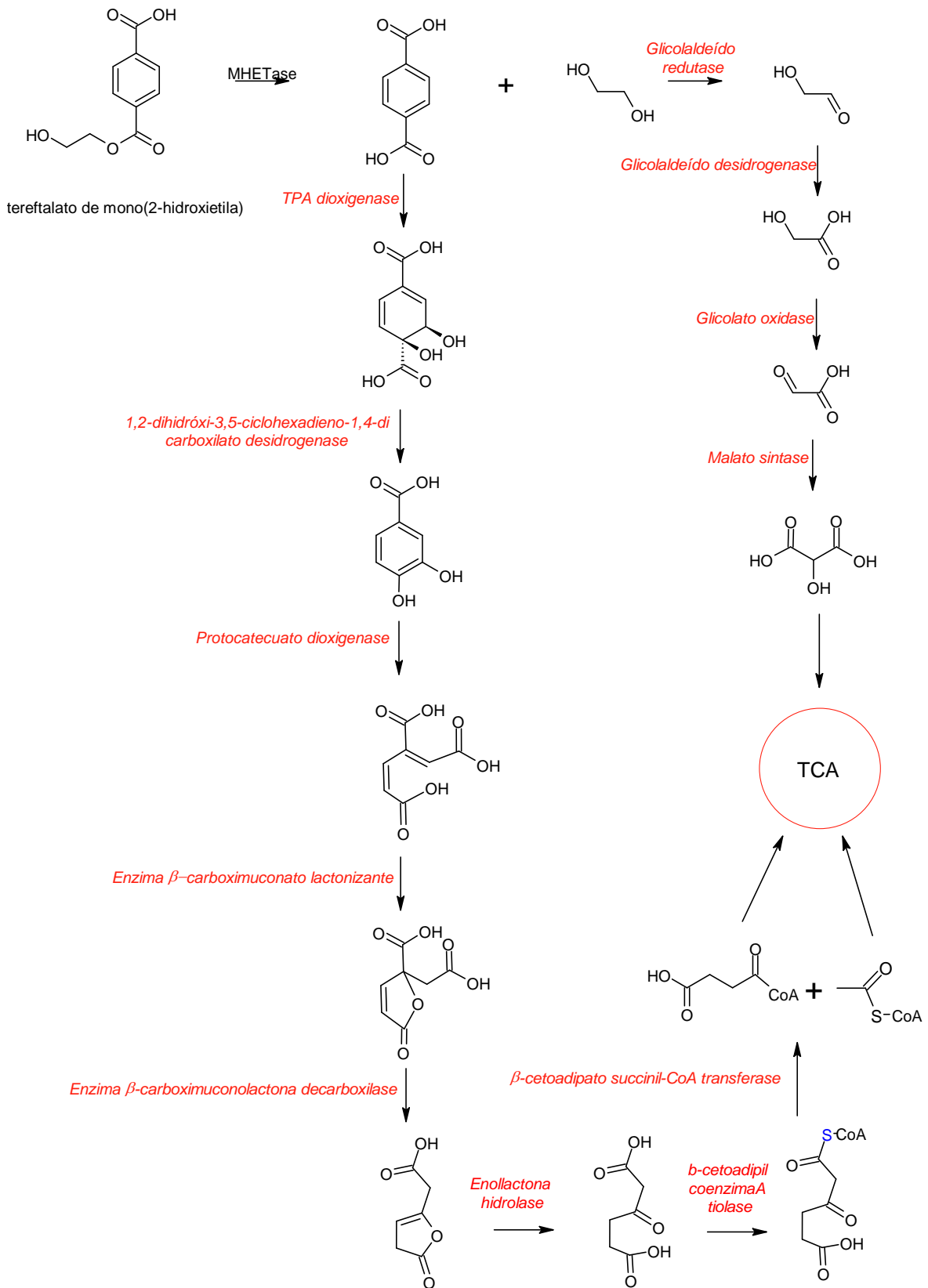
Figura 2.8 - Processo de mineralização de moléculas orgânicas no interior das células através dos mecanismos de  $\beta$ -oxidação e TCA (WU et al., 2023)



Fonte: A autora

Algumas moléculas assimiladas são facilmente transformadas e incorporadas ao ciclo de  $\beta$ -oxidação e TCA, como glicose, ácido glicólico, ácido 3-hidróxibutírico, ácido adípico, ácido succínico e álcoois primários, enquanto que outras moléculas, são transformadas por enzimas intracelulares e outros componentes presentes até que sejam formadas estruturas que podem participar dos referidos ciclos. Um exemplo deste tipo são os produtos aromáticos de despolimerização do PET, o ácido tereftálico e tereftalato de mono(2-hidroxietila), que são transformados em succinil-CoA e acetil-CoA, em uma sequência de reações enzimáticas apresentadas na Figura 2.9 (ALI et al., 2021; WU et al., 2023).

Figura 2.9 - Mecanismo de biotransformação do ácido tereftálico e do tereftalato de mono(2-hidroxieta) em compostos capazes de serem incorporados ao ciclo TCA, com base em (ALI et al., 2021; WU et al., 2023)



Fonte: A autora



Pelos mecanismos apresentados nesta seção, podemos perceber que a maioria das estruturas encontradas nos plásticos convencionais podem ser biodegradadas, caso encontre um ambiente favorável, seja de forma abiótica, com luz, calor, presença de água, ou de forma biótica, com os microrganismos produtores das enzimas necessárias para os processos de biodeterioração, despolimerização e mineralização. Entretanto, além de complexos sistemas enzimáticos necessários, como apresentado na seção anterior, a velocidade lenta em que muitas destas reações ocorrem, fazem com que sua permanência no meio ambiente seja demasiada longa, causando impactos negativos ao meio ambiente.

## 2.2 Cinética do processo de biodegradação

O processo de biodegradação é um processo biológico em que reações são catalisadas por enzimas, de forma que podem ser representadas matematicamente através de equações de velocidade de reação (PURICH, 2010).

A velocidade de uma reação ( $v$ ) é determinada experimentalmente pela relação entre a variação da concentração de reagentes consumidos ( $\Delta[Reagentes]$ ) ou de produtos formados ( $\Delta[Produtos]$ ), expressos em concentração molar, e o tempo durante o qual esta variação ocorre ( $\Delta t$ ), de acordo com a Equação 2.1.

$$v = -\frac{\Delta[Reagentes]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Produtos]}{\Delta t} \quad (2.1)$$

A transformação dos reagentes em produtos pode envolver uma ou várias etapas, chamadas de reações elementares, sendo que a velocidade da reação vai depender da etapa que for mais lenta. De acordo com a *Lei de Ação das Massas*, a velocidade de uma reação química elementar é proporcional ao produto das concentrações das moléculas participantes, uma vez que moléculas devem colidir entre si para que a reação ocorra, e a probabilidade de colisão é proporcional ao produto de suas concentrações (DA SILVEIRA, 2015). A molecularidade da etapa determinante da velocidade permite a expressão da velocidade da reação na forma de uma função  $v \times [A]$ , de acordo com a Equação 2.2.

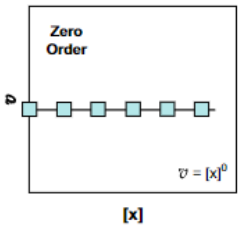
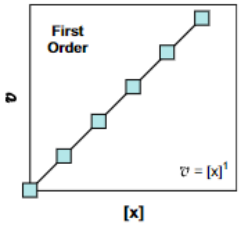
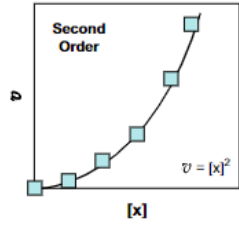
$$v([A]) = k \cdot [A]^x \quad (2.2)$$

Em que  $v$  é a velocidade da reação,  $[A]$  é a concentração do reagente A,  $k$  é a constante da velocidade e  $x$  é a ordem da reação.

### 2.2.1 Ordem de reação

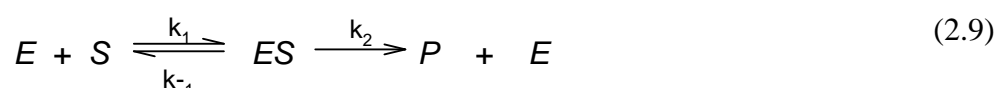
A ordem de reação se refere ao expoente, ou soma dos expoentes, da concentração do reagente na velocidade da reação. Em uma reação de ordem zero ( $n = 0$ ), não há dependência entre a velocidade da reação e as concentrações dos reagentes. Em uma reação de primeira ordem ( $n = 1$ ), existe uma dependência linear entre velocidade e concentração do reagente em questão. Para a segunda ordem, existem duas possibilidades: o processo pode apresentar ou uma dependência linear em relação a dois reagentes ou uma dependência quadrática em relação a apenas um dos reagentes (PURICH, 2010). Um resumo comparativo entre estas ordens de reação é apresentado na Tabela 2.1, com as respectivas equações de velocidade e de concentração do reagente A (Equações 2.3 a 2.8).

Tabela 2.1 - Equação da velocidade de reação e da concentração de reagente  $[A]$  e formato do gráfico  $v \times [A]$  das reações de ordem zero, primeira e segunda (PURICH, 2010)

Ordem	Equação da velocidade	Equação linearizada de $[A]$	Gráfico $v([A])$
0	$v = k$ (Eq. 2.3)	$[A] = [A]_0 - k.t$ (2.4)	
1	$v = k.[A]$ (Eq. 2.5)	$\ln[A] = \ln[A]_0 - k.t$ (2.6)	
2	$v = k.[A].[B]$ ou $v = k.[A]^2$ (Eq. 2.7)	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k.t$ (2.8)	

### 2.2.2 Cinética das reações enzimáticas

De forma geral, em uma reação enzimática simples, uma enzima ( $E$ ) reage com o substrato ( $S$ ), formando um complexo enzima-substrato ( $ES$ ) que depois se transforma em produto ( $P$ ), de acordo com a Equação 2.9. A primeira etapa é uma reação reversível em que a enzima se liga transitoriamente ao substrato, em um equilíbrio dinâmico, seguida da segunda etapa, que resulta em uma alteração química do mesmo gerando o produto  $P$ . Cada etapa tem uma velocidade característica e a velocidade geral da reação será dependente das concentrações de enzima e substrato, de acordo com a Equação 2.10 (MORAN et al., 2013). Nesta abordagem, considera-se que a formação e dissociação do complexo  $ES$  são reações muito rápidas porque ligações não covalentes são formadas e rompidas neste processo, enquanto que a etapa de formação do produto é a etapa limitante da velocidade, uma vez que ocorrem rompimento e formação novas ligações covalentes (MORAN et al., 2013).



$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \cdot [E] \cdot [S] \quad (2.10)$$

Como podemos ver na equação 2.10, diferente das reações químicas simples, a velocidade de uma reação enzimática é dependente da concentração do catalisador (enzima), fazendo com que muitas vezes não seja possível a aplicação da lei de ação das massas ou lei da cinética química padrão para o acompanhamento de um processo enzimático (MORAN et al., 2013; PURICH, 2010).

Para simplificar o tratamento cinético de uma reação catalisada por enzima, Michaelis e Menten propuseram um modelo, a partir das seguintes considerações: (i) a velocidade inicial da reação é medida durante a fase inicial, quando uma pequena quantidade de substrato é consumida e pouco ou nada de produto é formado, não apresentando ainda inibição por produto; (ii) a concentração total de enzima ativa é igual à soma das formas livre e combinada (Equação 2.11); (iii) a enzima interage rapidamente com o substrato para atingir o equilíbrio, com constante de equilíbrio denominada de  $K_m$  (Equação 2.12); (iv) a enzima obedece à cinética de saturação, de forma que a velocidade depende da concentração de complexo  $ES$ ; e (v)  $[E] \ll [S]$ , para evitar a forma quadrática da equação.

$$[E]_T = [E] + [ES] \quad (2.11)$$

$$K_m = \frac{[E] \cdot [S]}{[ES]} \quad (2.12)$$

Considerando que a velocidade da reação é determinada pela etapa lenta (Equação 2.13), podemos multiplicar a equação 2.11 por  $k_2$  obtendo a equação 2.14:

$$v = k_2 \cdot [ES] \quad (2.13)$$

$$k_2 \cdot [E]_T = k_2[E] + k_2[ES] \quad (2.14)$$

Substituindo a Equação 2.12 em 2.14, temos a Equação 2.15, que é reescrita em 2.16:

$$k_2 \cdot [E]_T = k_2 \cdot \frac{K_m[ES]}{[S]} + k_2[ES] \quad (2.15)$$

$$k_2 \cdot [E]_T = k_2[ES] \cdot \left( \frac{K_m}{[S]} + 1 \right) \quad (2.16)$$

Que é transformada na Equação 2.17:

$$k_2 \cdot [ES] = \frac{k_2[E]_T}{1 + \frac{K_m}{[S]}} \quad (2.17)$$

Substituindo 2.13 em 2.17, temos a equação da velocidade expressa como Equação de Michaelis-Menten:

$$v = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K_m}{[S]}} \quad (2.18)$$

ou

$$v = \frac{v_{max} \cdot [S]}{K_m + [S]} \quad (2.19)$$

Em que  $v_{max}$  é a velocidade máxima que seria atingida caso todas as espécies de enzima estivessem acopladas ao substrato na forma de complexo  $ES$  e  $K_m$  é a constante de Michaelis (MORAN et al., 2013; PURICH, 2010).

Diversos modelos cinéticos para capturar comportamentos específicos de ligação de enzimas foram desenvolvidos a partir da equação de Michaelis-Menten, como o modelo cooperativo de Hill. Originalmente desenvolvido para descrever a forma da curva de dissociação de oxigênio da hemoglobina, que é sigmoidal, este modelo é utilizado para determinar o grau de cooperação na ligação de um ligante a múltiplos sítios ativos de uma enzima. A curva sigmoidal, característica desse modelo, difere das curvas hiperbólicas observadas no modelo de Michaelis-Menten, indicando uma cooperação entre os sítios de ligação pelo aumento da afinidade da enzima pelos ligantes subsequentes (SOMVANSHI; VENKATESH, 2013).

Este modelo considera que, para uma determinada concentração de enzima  $E$ , temos  $n$  sítios ativos para ligantes  $S$ , que estão em equilíbrio químico de associação e dissociação de acordo com a Equação 2.20.



No estado estacionário, a constante de equilíbrio  $K_d$  é dada pela Equação 2.21:

$$K_d = \frac{[E] \cdot [S]^n}{[ES_n]} \quad (2.21)$$

Considerando que a concentração global  $E_T$  é a soma das formas combinada e não combinada, a fração de saturação dos sítios ativos da enzima ( $Y$ ) pode ser escrita de acordo com a equação 2.22.

$$Y = \frac{[ES_n]}{[E] + [ES_n]} \quad (2.22)$$

Isolando  $[ES_n]$  da Eq. 2.21 e aplicando na Eq 2.22, temos:

$$Y = \frac{\frac{[E] \cdot [S]^n}{K_d}}{[E] + \frac{[E] \cdot [S]^n}{K_d}} \quad (2.23)$$

$$Y = \frac{[S]^n}{[S]^n + K_d} \quad (2.24)$$

A velocidade da reação enzimática é então definida como o produto da velocidade máxima, que seria obtida caso todos os sítios ativos da enzima estivessem combinados, e da fração de saturação  $Y$ , conforme Equação 2.25 (Equação de Hill).

$$v = \frac{v_{max} \cdot [S]^n}{[S]^n + K_d} \quad (2.25)$$

O expoente  $n$  é chamado de coeficiente de Hill e define o grau de cooperatividade enzima-substrato da seguinte maneira:

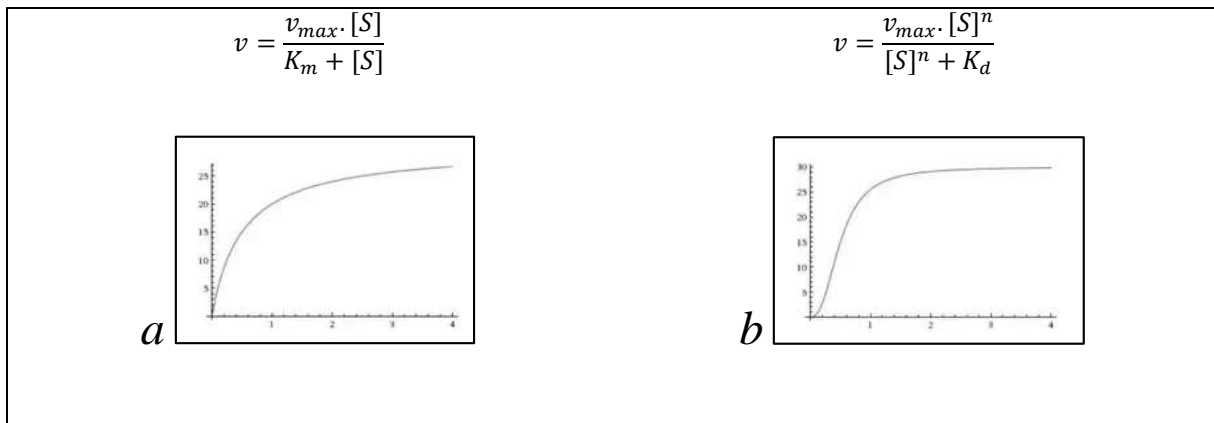
-  $n > 1$  (ligação cooperativa positiva): uma vez que uma molécula de ligante é ligada à enzima, a afinidade da enzima por outras moléculas de ligante aumenta

-  $n < 1$  (ligação cooperativa negativa): uma vez que uma molécula de ligante é ligada à enzima, a afinidade da enzima por outras moléculas de ligante diminui

-  $n = 1$  (ligação não cooperativa, completamente independente): a afinidade da enzima por uma molécula de ligante não depende de outras moléculas de ligante já estarem ou não ligadas. Quando  $n=1$ , a equação de Hill é igual à de Michaelis-Menten.

Graficamente, a equação de Hill para  $n > 1$  possui formato sigmóide e para  $n \leq 1$  o mesmo formato da equação de Michaelis-Menten, hipérbole quadrática (Figura 2.10) (MORAN et al., 2013; PURICH, 2010; SOMVANSHI; VENKATESH, 2013).

Figura 2.10 - Formato da curva dos modelos de Michaelis-Menten (a) e de Hill (b)

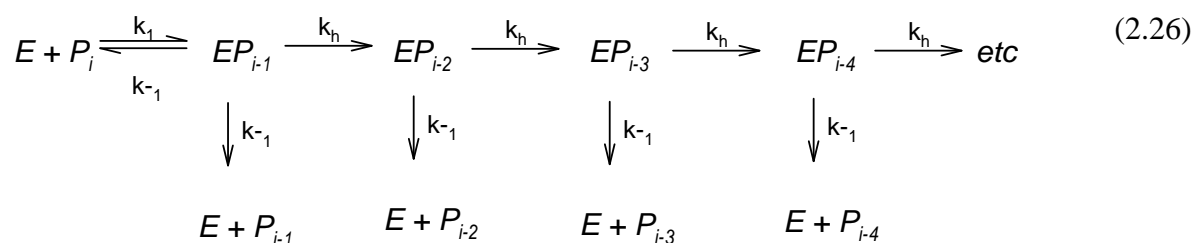


Fonte: Purish, 2010

### 2.2.3 Atuação de enzimas em substratos poliméricos

A atuação de enzimas em substratos poliméricos pode ocorrer de forma a aumentar o tamanho da cadeia (polimerases) ou reduzi-lo (depolimerases). No processo de biodegradação, as depolimerases são as principais enzimas atuantes sobre o substrato, uma vez que provocam cisão na cadeia na etapa de depolimerização, gerando monômeros e oligômeros que poderão ser assimilados ou biotransformados (PURICH, 2010).

Uma característica das enzimas depolimerases é que elas podem atuar de forma processiva, em que a enzima se mantém ligada à cadeia durante múltiplos eventos de catálise, ou distributiva, em que ela se dissocia do substrato polimérico após o evento, conforme esquematizado na Equação 2.26. Neste processo de despolimerização, a enzima transforma um polímero  $P_i$  em uma cadeia mais curta,  $P_{i-1}$ . A partir deste ponto, a enzima pode continuar quebrando a cadeia polimérica gerando cadeias menores  $P_{i-2}$ ,  $P_{i-3}$ , etc, ou se dissociar (PURICH, 2010).



A enzima dissociada pode se combinar com outro segmento polimérico levando a cisões randômicas da cadeia.

## 2.3 Polímeros Biodegradáveis

De acordo com a ASTM D 883, polímeros biodegradáveis são definidos como aqueles cuja degradação é resultado da ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas (ASTM, 2015b). Nesta seção, serão apresentados os diferentes tipos de polímeros biodegradáveis e aspectos teóricos sobre o processo de biodegradação.

### 2.3.1 Polímeros biodegradáveis naturais

Os primeiros polímeros biodegradáveis de interesse comercial foram polímeros formados naturalmente pela biogênese de plantas ou animais, e extraídos da respectiva fonte para diversos fins. As estruturas químicas encontradas nestes materiais são de polissacarídeos, proteínas ou poliésteres (CUNHA; GANDINI, 2010; KUNDURU; BASU; DOMB, 2016). Na Tabela 2.2 são apresentados os principais polímeros naturais, sua fonte e aplicações.

Tabela 2.2 - Polímeros biodegradáveis naturais, principais fontes e exemplos de aplicações

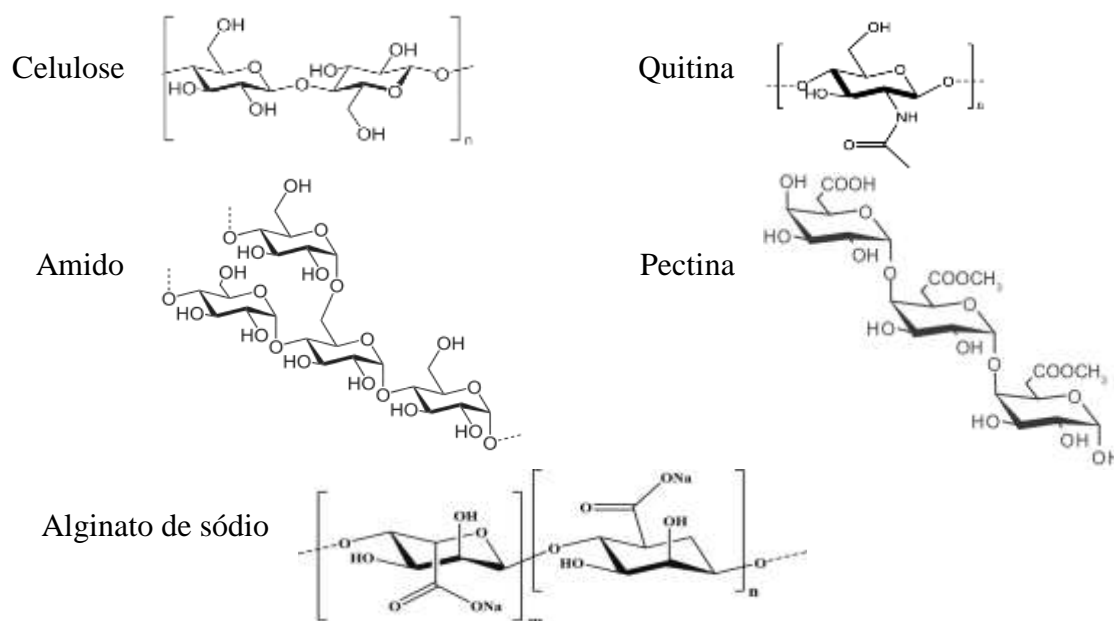
Classe	Polímero	Fonte/descrição	Aplicações
<b>Polissacarídeos</b>	Celulose	Fibra estrutural das plantas	Fabricação de papel, precursor de outros polímeros como acetato de celulose, carboximetilcelulose, etc.
	Amido	Polímero acumulado nas plantas como reserva energética	Usado na indústria de alimentos e cosméticos, como excipiente em fármacos, na fabricação de tintas e adesivos e como bioplástico (TPS)
	Quitina	Encontrada na parede celular de fungos e no exoesqueleto de artrópodes e crustáceos	Usada na fabricação da quitosana
	Pectina	Encontrada no suco de maçã e em citros	Usada como espessante e emulsificante na indústria alimentícia
	Alginatos	Encontrado nas algas	Usado na indústria alimentícia e de bebidas
<b>Proteínas</b>	Caseína	Encontrada no leite	Usada na fabricação de adesivos, acabamento têxtil e coureiro. Na indústria alimentícia é usada como suplemento protéico.
	Zeína	Encontrada no glúten do milho	Usada na indústria alimentícia e farmacêutica na forma de filmes biodegradáveis e fibras.
	Colágeno	De origem animal, existem diversos tipos de colágeno com diferentes funções no organismo	Usado na indústria alimentícia e farmacêutica e na fabricação de biofilmes para uso na medicina



Continuação da Tabela 2.2			
Classe	Polímero	Fonte/descrição	Aplicações
Proteínas	Seda	Produzida na forma de fibra pelas lagartas de certos tipos de mariposas	Usada na indústria têxtil.
Poliésteres bacterianos	PHA (polihidroxialcanoato)	Acumulados no interior de algumas bactérias específicas, como <i>Ralstonia eutropha</i>	Alguns são usados como embalagens para alimentos e cosméticos

Polissacarídeos são carboidratos, compostos constituintes de todos os organismos vivos e que apresentam diferentes funções, como componentes estruturais ou fonte de energia metabólica. A estrutura química dos carboidratos consiste em polihidroxi-aldeídos ou polihidroxicetonas, podendo ser carboidratos simples, como glicose e frutose, ou complexos, quando várias unidades simples são unidas por ligações glicosídicas. Quando o número de unidades é superior a 10, este carboidrato é classificado como polissacarídeo (BRUICE, 2006). Na Figura 2.11 são apresentadas as estruturas dos principais polímeros da classe dos polissacarídeos.

Figura 2.11 - Estrutura dos polissacarídeos

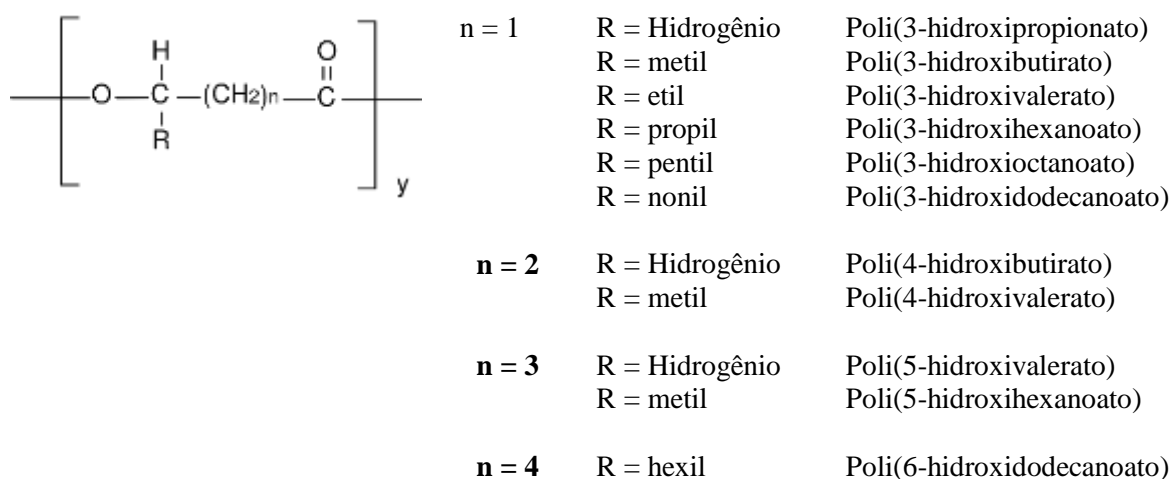


Fonte: Bruice, 2006

As proteínas ou peptídeos são polímeros de aminoácidos, unidos através de ligações amida. Podem conter até 4000 unidades de repetição ou resíduos de aminoácidos. Desempenham diferentes funções no organismo, como estrutural, proteção e fisiológicas.

Os poliésteres bacterianos (polihidroxicanoatos ou PHAs) são uma fonte recente de polímeros biodegradáveis, em que se usa um composto orgânico, geralmente um material agrícola ou residual, como fonte de carbono e energia para o desenvolvimento de microrganismos. Estes sintetizam e acumulam o polímero em suas células durante seu processo metabólico. Entre os polímeros deste tipo, o P3HB, poli(3-hidroxi butirato), é o principal representante, pois apresenta propriedades mecânicas semelhantes a polímeros de grande importância econômica, como o polipropileno (JUNG; FACCIN, 2012; MARA; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; SIRACUSA et al., 2008). Além do P3HB, outros PHAs são conhecidos, de acordo com o hidroxicanoato que forma a unidade química repetida (UQR). Estes são apresentados na Figura 2.12.

Figura 2.12 - Alguns tipos de PHAs



Fonte: (LEE, 1996)

Existem ainda os polímeros naturais modificados, que são obtidos a partir dos polímeros naturais apresentados na Tabela 2.2. Como exemplos desta classe, temos os derivados celulósicos (acetato de celulose, carboximetilcelulose, hidroxietilcelulose) e a quitosana. Os derivados celulósicos são obtidos pela reação de compostos específicos com as hidroxilas da celulose, podendo substituir de 1 a 3 hidroxilas. Este grau de substituição terá impacto sobre suas propriedades mecânicas e sua biodegradabilidade. O acetato de celulose com grau de substituição até 2,4 é biodegradável enquanto que em um grau de substituição maior perde esta característica (CALIL et al., 2006; SAMIOS; DART; DAWKINS, 1997). A quitosana é obtida

por desacetilação da quitina, que é feita em meio alcalino e a quente. A concentração da solução, o tempo e a temperatura são parâmetros ajustados para se obter diversos tipos de quitosana, para diferentes aplicações. Entre as aplicações mais importantes da quitosana podemos citar seu uso na indústria farmacêutica e médica (DASH et al., 2011; DUTTA; DUTA; TRIPATHI, 2004).

### 2.3.2 Polímeros biodegradáveis sintéticos

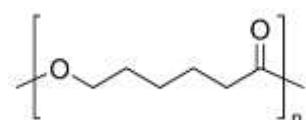
Os polímeros biodegradáveis sintéticos são obtidos através de reações de poliadição ou policondensação que apresentam grupos hidrolisáveis, que permitem a adesão de componentes extracelulares responsáveis pela biodeterioração, causando cisão da cadeia e formação de segmentos menores (LÓPEZ et al., 2012; MARA; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Os monômeros usados podem ser de fonte renovável ou do petróleo. Estes polímeros são muito utilizados em aplicações biomédicas, como suturas absorvíveis, tecidos sintéticos, enxertos e cápsulas de liberação controlada de drogas, porém seu uso nas aplicações de *commodities*, como a indústria de embalagens, é limitado pelo maior custo e dificuldades de processamento (LÓPEZ et al., 2012; MARRAZZO; DI MAIO; IANNACE, 2007). Os polímeros sintéticos biodegradáveis de importância econômica estão apresentados na Tabela 2.3, assim como suas marcas e aplicações mais importantes. As estruturas dos polímeros apresentados na Tabela 2.3 são apresentadas na Figura 2.13.

Tabela 2.3 – Polímeros biodegradáveis sintéticos, fabricantes e principais aplicações.

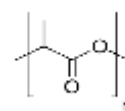
Polímero	Fabricante / marca	Aplicações
<b>Poli(<math>\epsilon</math>-caprolactona)</b> <b>PCL</b>	Direct / Lactel PCL Perstorp / Capa Sancai / Polycaprolactone Polysciences/ Polycaprolactone BASF / Ecovio	Aplicações médicas, como enxertos e tecidos sintéticos. Usos industriais: laminação de papel, embalagens, tintas e adesivos. Também é usada como poliol para fabricação de poliuretanos.
<b>Poli(ácido láctico)</b> <b>PLA</b>	Natureworks / Ingeo Corbion / Luminy Polysciences / Poli(lactic acid)	Copos e talheres descartáveis, tecidos e não tecidos, filamentos para impressora 3D.
<b>Continuação da Tabela 2.3</b>		
Polímero	Fabricante / marca	Aplicações
<b>Poli(ácido glicólico)</b> <b>PGA</b>	Polysciences / Poli(glicolic acid) Direct / Lactel PGA Kureha / Kuredox	Suturas absorvíveis, filmes multicamadas para embalagens de alimentos e bebidas.

<b>Poli(ácido glicólico – co – ácido láctico) PGLA</b>	Polysciences / Poly(lactide-co-glycolide) Corbion / Purasorb Durect / Lactel PGL	Dispositivos médicos, cápsulas para liberação e distribuição controlada de drogas.
<b>Poli(succinato de butileno) PBS</b>	Mitsubishi Polymers / BioPBS Basf / Ecoflex Anqing He Xing / Poly(butylene succinate) Ire Chemical / EnPol	Filmes multicamadas, copos descartáveis, embalagens para alimentos.
<b>Poli(succinato – co – adipato de butileno) PBSA</b>	Showa Denko / Bionolle	Filmes para agricultura
<b>Poli(adipato – co – tereftalato de etileno) PEAT</b>	KMI Group / KMI PBAT Woo Sung / EcoHumer Basf / Ecoflex	Filmes soprados Peças moldadas por sopro Filmes para agricultura
<b>Poli(álcool vinílico) PVOH</b>	Kuraray / Kuraray Poval Sekisui Chemical / Selvol DuPont / Elvanol	Adesivos, tintas, materiais para construção civil, filmes solúveis em água.

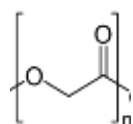
Figura 2.13 - Estruturas de polímeros sintéticos biodegradáveis (continua)



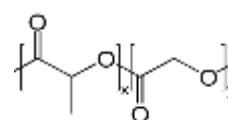
Policaprolactona  
(PCL)



Poli(ácido láctico)  
(PLA)

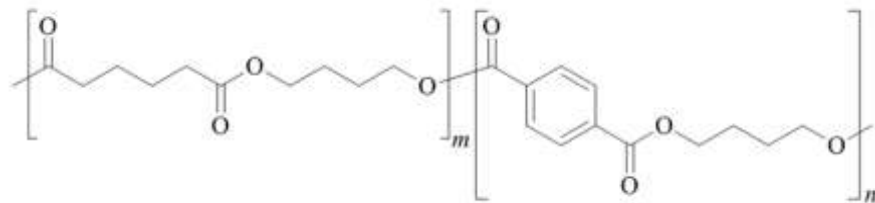
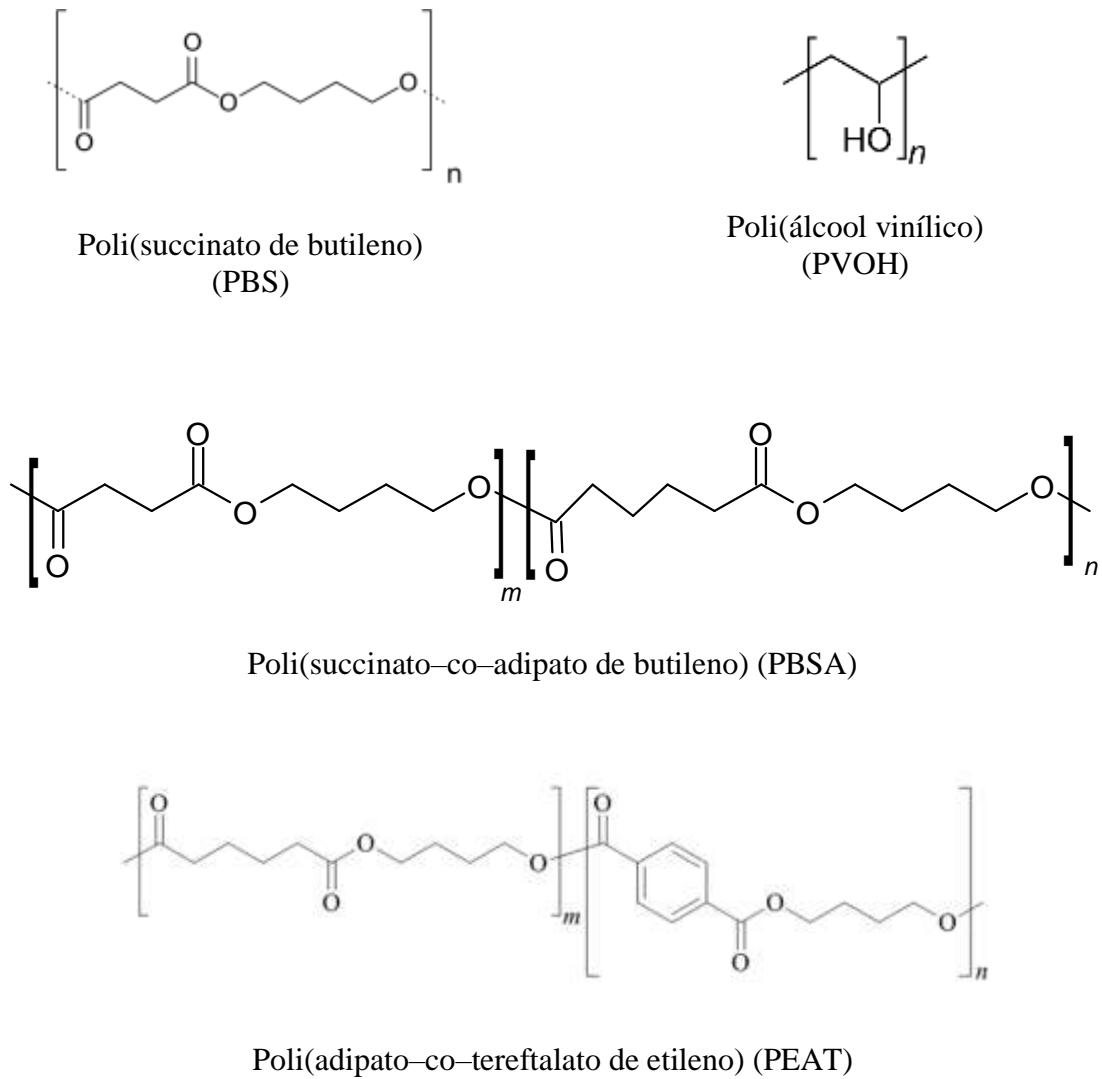


Poli(ácido glicólico)  
(PGA)



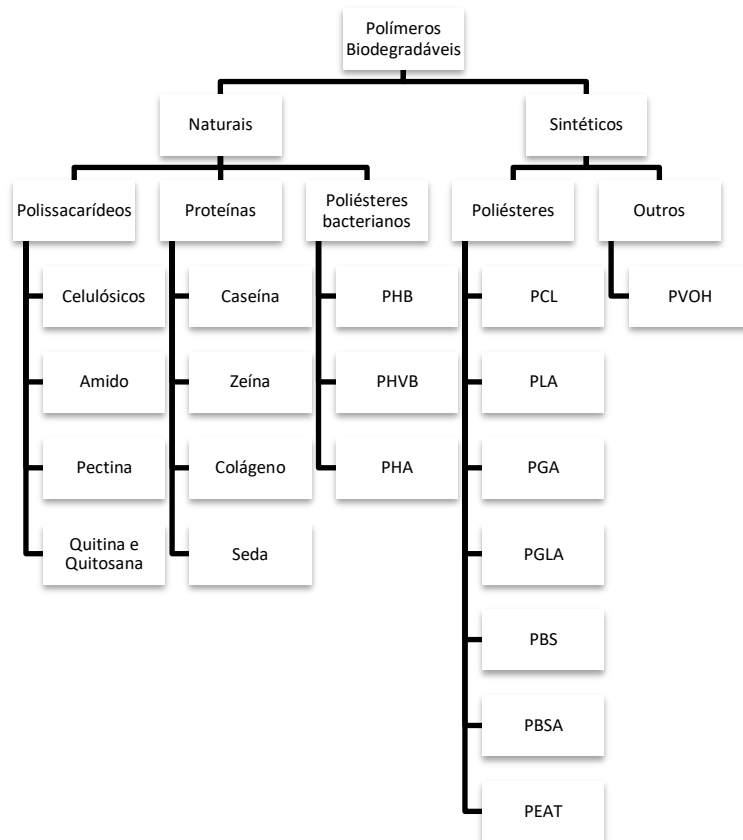
Poli(ácido glicólico-co-ácido láctico)  
(PGLA)

Figura 2.143 - Estruturas de polímeros sintéticos biodegradáveis (continuação)



Na Figura 2.14 é apresentado um esquema resumido sobre os tipos de polímeros biodegradáveis apresentados nesta seção.

Figura 2.154 - Resumo dos Tipos de Polímeros Biodegradáveis



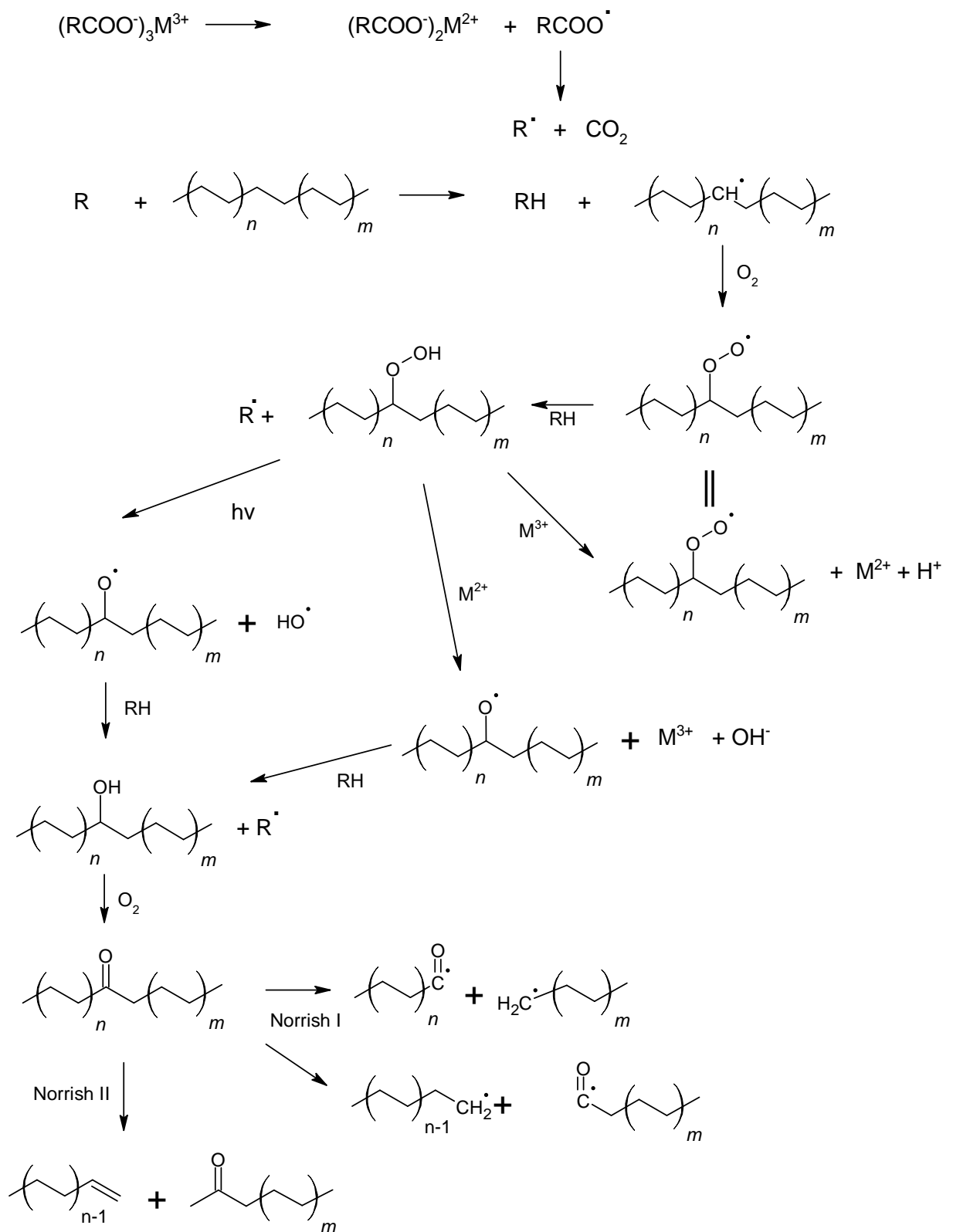
Fonte: A autora

### 2.3.3 Plásticos oxibiodegradáveis

Plásticos classificados como oxi-biodegradáveis são misturas de polímeros convencionais, principalmente poliolefinas, com aditivos pró-degradantes, que provocam a degradação oxidativa dos polímeros, causando cisão na cadeia polimérica e formando grupos polares, como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois, entre outros (CHIELLINI et al., 2006; KEROUANI; SADOUN; AZZOUZ, 2013; KHAJEHPOUR-TADAVANI; NEJABAT; MAHDI, 2020).

A atuação destes aditivos se dá na etapa de biodeterioração, em que os aditivos pró-oxidantes promovem a formação de radicais livres na presença de radiação UV ou calor, além de catalisar a decomposição do hidroperóxido, conforme apresentado na Figura 2.15.

Figura 2.165 - Oxidação abiótica catalisada por aditivo pró-oxidante, baseado em (PADERMSHOKE et al., 2022; SINGH, SHARMA, 2008; TURKOVIC et. al., 2016)



Fonte: A autora

A formação de carbonila nesta etapa é um dos principais parâmetros analisados para comprovar a ocorrência destas reações de oxidação. Esta é determinada através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), uma vez que o estiramento da ligação C=O tem uma banda característica entre 1840 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ . O índice de carbonila (CI) é determinado pela razão entre a absorbância nesta região e a absorbância de uma banda de referência, que pode ser deformação angular de  $-\text{CH}_2-$ , em 1465  $\text{cm}^{-1}$  (ABRUSCI et al., 2011; ALBERTSSON; ANDERSSON; KARLSSON, 1987; JAKUBOWICZ; ENEBRO, 2012; KEROUANI; SADOON; AZZOUZ, 2013), estiramento C-H, em 2100-1980  $\text{cm}^{-1}$  para polietileno e 1340-1310  $\text{cm}^{-1}$  para polipropileno (PADERMSHOKE et al., 2022; ZADJELOVIC et al., 2022), ou ainda estiramento C-H de metila para polipropileno em 2916  $\text{cm}^{-1}$  (ALAM et al., 2023).

Outros parâmetros utilizados para evidenciar a degradação de polímeros oxidobiodegradáveis foram: ângulo de contato (ABRUSCI et al., 2011; SURESH et al., 2011), redução da massa molar (BABETTO et al., 2020; KHAJEHPOUR-TADAVANI; NEJABAT; MAHDI, 2020), teor de gel (BABETTO et al., 2020), perda de propriedades mecânicas (BRINE; THOMPSON, 2010; JACHOWICZ; GARBACZ; Ś, 2015; JAKUBOWICZ; ENEBRO, 2012; SURESH et al., 2011), alterações visuais (IMOGEN E. NAPPER; RICHARD C. THOMPSON, 2019; PADERMSHOKE et al., 2022) e perda de massa (WICAKSONO et al., 2022).

Entretanto, os resultados obtidos em alguns destes trabalhos demonstraram pouca ou nenhuma diferença entre os polímeros contendo aditivos pró-oxidantes e os polímeros puros em testes no solo, com radiação UV, mergulhado em ambiente marinho ou em intemperismo natural (BRINE; THOMPSON, 2010; IMOGEN E. NAPPER; RICHARD C. THOMPSON, 2019; JACHOWICZ; GARBACZ; Ś, 2015; KHAJEHPOUR-TADAVANI; NEJABAT; MAHDI, 2020; MARTÍNEZ-ROMO et al., 2015; PADERMSHOKE et al., 2022; PANAHI; GHOLIZADEH; HAJIMOHAMMADI, 2019; WICAKSONO et al., 2022). Martínez-Romo e colaboradores (2015), por exemplo, concluem que um tratamento com doses adequadas de radiação UV em filmes de polietileno antes da comercialização ou após a disposição final tem o mesmo efeito do que o uso de aditivos pró-degradantes, dispensando seu uso.

A formação de grupos polares na superfície como resultado do processo oxidativo é importante pois favorece a adesão de microrganismos na superfície do polímero, criando



---

condições para colonização e biodeterioração, mas não são encontradas na literatura evidências da etapa seguinte, a despolimerização, em que sucessivas cisões da cadeia polimérica deveriam gerar produtos de tamanho suficiente para atravessar a parede celular e serem assimilados e consumidos por microrganismos. Alguns estudos sobre biodegradação de hidrocarbonetos por microrganismos isolados, concluíram que a massa molar para assimilação deveria ser de até 500 Da (RESTREPO-FLÓREZ; BASSI; THOMPSON, 2014) ou 1600 Da (KAWAI et al., 2004). Na norma técnica para avaliação de plásticos que degradam no ambiente por combinação de oxidação e biodegradação, ASTM D6954, indicada para plásticos oxi-biodegradáveis, a degradação abiótica por exposição ao calor ou à radiação UV deve ser feita até que o polímero tenha alongamento de até 5% em ensaio de tração e massa molar de até 5000 Da, antes da realização do ensaio de biodegradação (ASTM, 2018).

A dificuldade de determinação experimental da massa molar de poliolefinas faz com que poucos trabalhos sobre oxibiodegradáveis tenham utilizado esta técnica como indicador de degradação da cadeia, sendo o mais comum a avaliação da fragmentação como um indicativo de cisão. De qualquer forma, tanto a redução da massa molar como a fragmentação não são bons parâmetros biodegradação, uma vez os produtos podem permanecer no meio ambiente sem que ocorra sua mineralização (IMOGEN E. NAPPER; RICHARD C. THOMPSON, 2019; REQUEJO; PAJARITO, 2017; SALCEDO-REYES et al., 2023).

Para avaliação da mineralização em processos aeróbios, o método mais utilizado é a quantificação da conversão de carbono da cadeia polimérica a dióxido de carbono. Entretanto, baixos valores de conversão foram encontrados em alguns trabalhos com plásticos oxibiodegradáveis, mesmo quando previamente expostos a um processo de degradação abiótica (FONTANELLA et al., 2010; YASHCHUK; PORTILLO; HERMIDA, 2012). Em contraste, Jakubowicz e colaboradores (2011) encontraram 91% de biodegradação de filme de polietileno oxibiodegradável após termo-oxidação por 10 dias a 65 °C e biodegradação em solo durante 2 anos e Roé-Sosa e colaboradores (2015) encontraram 74% de biodegradação em filme de polietileno após 12 dias a 50 °C e 90 dias em composto.

Estas informações contraditórias, juntamente com questionamentos a respeito do impacto na reciclagem das poliolefinas (BABETTO et al., 2020; JAKUBOWICZ; ENEBRO, 2012), na contaminação da água (REQUEJO; PAJARITO, 2017) e dos produtos da compostagem (IMOGEN E. NAPPER; RICHARD C. THOMPSON, 2019; MARKOWICZ;

---

SZYMAŃSKA-PULIKOWSKA, 2019; SALCEDO-REYES et al., 2023), colocam em dúvida a utilização destes materiais plásticos oxibiodegradáveis.

Em muitos países as organizações ambientais têm debatido a questão destes materiais devido à sua possível contribuição para a poluição microplástica. Em 2019, a União Europeia decidiu proibir os plásticos oxibiodegradáveis sob a Diretiva de Plásticos de Uso Único. Esta proibição entrou em vigor em 2021. Embora já não faça mais parte da União Europeia, o Reino Unido também expressou preocupações sobre os plásticos oxibiodegradáveis e está considerando uma proibição.

No Brasil, a ABNT chegou a criar um selo ecológico que foi utilizado por empresas fornecedoras de plásticos oxibiodegradáveis, identificado como ABNT PE-308.01, mas o mesmo foi descontinuado em 2021.

Também a ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico) publicou o artigo “POSICIONAMENTO DA ABIPLAST COM RELAÇÃO AOS ADITIVOS PRÓ-DEGRADANTES INCORPORADOS AOS MATERIAIS PLÁSTICOS”, em que levanta outros questionamentos, como a dificuldade de reciclagem de plásticos com aditivos pró-degradantes e a impossibilidade de prever o tempo em que os fragmentos formados persistiriam no meio ambiente (ABIPLAST, 2015).

## 2.4 Avaliação da biodegradabilidade de polímeros

Os ensaios de biodegradação se baseiam na exposição do material a microrganismos em condições aeróbias ou anaeróbias, e verificação do efeito dos mesmos sobre o material.

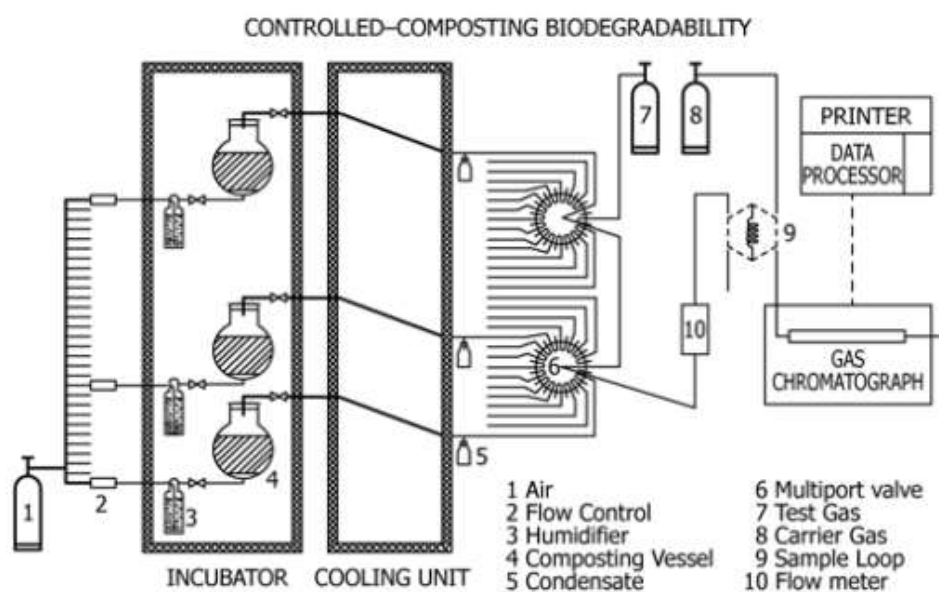
### 2.4.1 Ensaios padronizados

Os requisitos para classificar um polímero como biodegradável ou não biodegradável são estabelecidos nas normas ASTM 6400 e ISO 17088, que estabelecem as normas ASTM D5338 e ISO 14855 como métodos padrão para a determinação da porcentagem de biodegradação (ASTM, 2023; ISO, 2021). Tanto ASTM D5338 como ISO 14855 são análises respirométricas, baseadas na quantificação do dióxido de carbono resultante da mineralização do composto orgânico. Para avaliar a biodegradabilidade de acordo com estas normas, o polímero deve ser misturado a um composto proveniente da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos, solo de tratamento de resíduos verdes, de plantas ou de quintal, misturas de resíduos

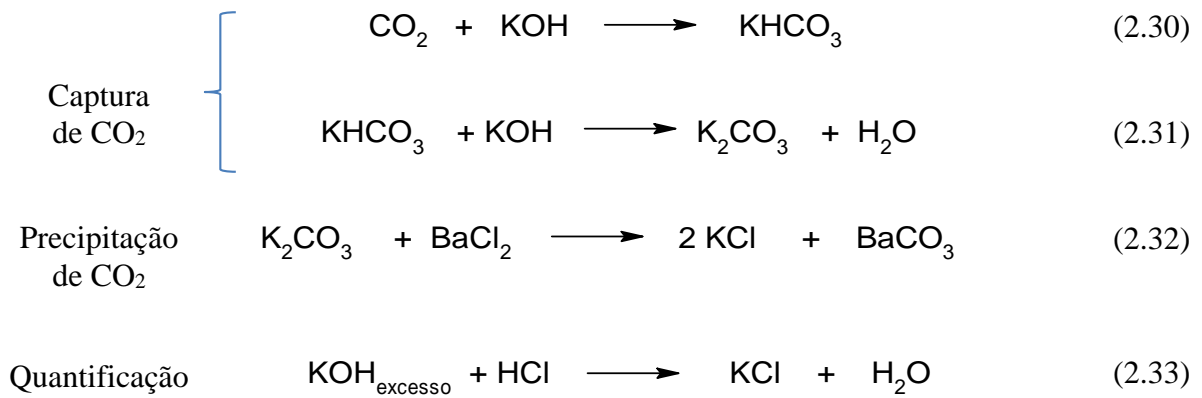
verdes e resíduos municipais ou solo de floricultura, em um vaso de vidro com entrada contínua de oxigênio e controle de saída de dióxido de carbono. O sistema deve estar a  $58\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de 45 a 180 dias. O dióxido de carbono formado na mineralização pode ser quantificado diretamente com cromatógrafo gasoso, capturado por solução básica e determinado por retrotitulação, ou ainda capturado por cal sodada e determinado gravimetricamente.

Na Figura 2.16 é apresentado o esquema de quantificação do  $\text{CO}_2$  com medidor de vazão de gás mais um cromatógrafo gasoso, de acordo com a norma ASTM D5338, em que o cromatógrafo gasoso é equipado com detector e coluna, para medir as concentrações de  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  na saída de cada respirômetro, a cada 3 a 6 h, com injeção de gás padrão para padronizar internamente o cromatógrafo gasoso de forma contínua ao longo do teste.

Figura 2.16 – Sistema de medição de  $\text{CO}_2$  com cromatógrafo em linha (ASTM, 2015a)

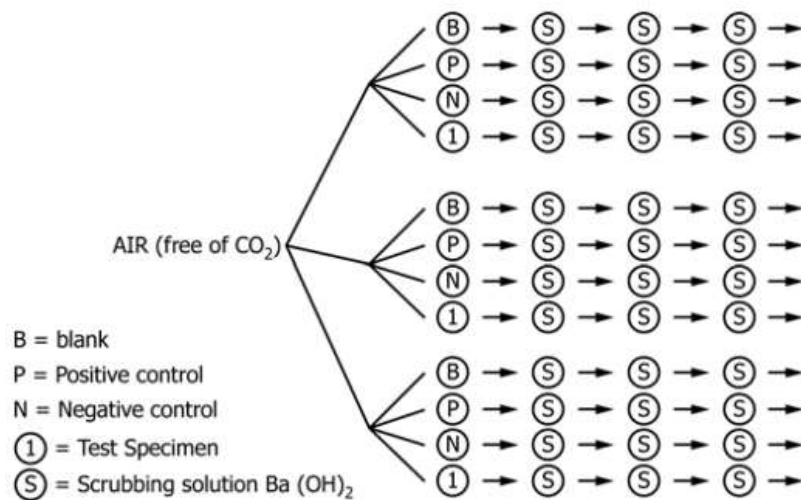


No caso de quantificação por retrotitulação, na saída de cada vaso, o  $\text{CO}_2$  formado é borbulhado em uma solução de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  ou  $\text{KOH}$  (equações 2.30 e 2.31). Caso se use  $\text{KOH}$  ou  $\text{NaOH}$ , deve-se precipitar com cloreto de Bário (equação 2.32). Em seguida, se determina de forma indireta por titulação com ácido clorídrico, conforme apresentado na equação 2.33 (ASTM, 2015a; ISO, 2018b).



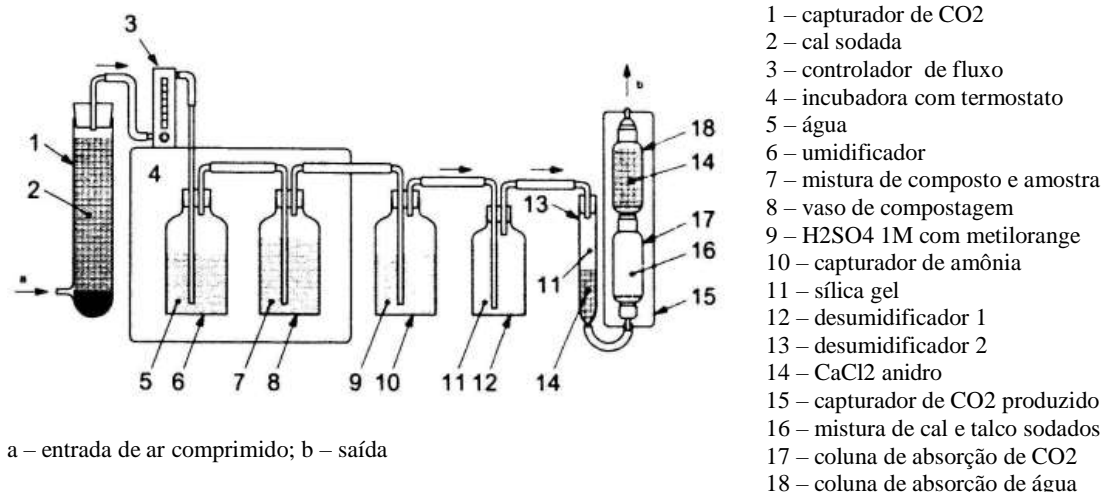
Para evitar a perda de CO<sub>2</sub>, três frascos com solução básica são colocados em linha para que o gás excedente do primeiro, se houver, seja capturado no próximo. Ao titular o primeiro frasco, se promove os frascos 2 e 3 para 1 e 2 e se adiciona uma nova solução no frasco 3 (Figura 2.17).

Figura 2.17 – Sistema de medição de CO<sub>2</sub> por retrotitulação (ASTM, 2015a)



A terceira forma de quantificar o CO<sub>2</sub>, de acordo com a norma ISO 14855, é através da determinação gravimétrica, em que um material sólido básico (mistura de cal sodada e talco sodado) reage com o gás formando carbonatos, que são determinados pelo aumento da massa do compartimento do material básico (elemento 17 da Figura 2.18).

Figura 2.18 – Sistema gravimétrico de medição de CO<sub>2</sub> (ISO, 2018b)



Em paralelo ao teste com o polímero que está sendo testado, deve-se fazer um teste em branco, em que o mesmo solo ou composto é colocado no respirômetro e mede-se a quantidade de dióxido de carbono que é formada na ausência do polímero. A percentagem de biodegradação é determinada dividindo-se a diferença entre o dióxido de carbono do ensaio em branco e do teste com polímero (Equação 2.34) pela quantidade teórica de dióxido de carbono que pode ser obtida do polímero (Equação 2.35), de acordo com a Equação 2.36 (ASTM, 2015a; ISO, 2018b).

$$B_{CO_2}(mg) = CO_{2\text{ material em teste}} - CO_{2\text{ branco}} \quad (2.34)$$

$$T_{CO_2}(mg) = m_{\text{polímero}}(mg) \cdot \% w/w C_{\text{polímero}} \cdot \frac{44}{12} \quad (2.35)$$

$$Biodeg(\%) = \frac{B_{CO_2}}{T_{CO_2}} \times 100 \quad (2.36)$$

em que  $B_{CO_2}$  é a quantidade de CO<sub>2</sub> formada devido à biodegradação do polímero,  $CO_{2\text{ material em teste}}$  é a massa de CO<sub>2</sub> obtida nas medições com polímero,  $CO_{2\text{ branco}}$  é a massa de CO<sub>2</sub> obtida no teste em branco,  $T_{CO_2}$  é a massa de CO<sub>2</sub> teórica que seria obtida em caso de 100% de mineralização,  $m_{\text{polímero}}(mg)$  é a massa de polímero,  $\% w/w C_{\text{polímero}}$  é a fração mássica de carbono do polímero e  $Biodeg(\%)$  é o nível de biodegradação atingido. O teste é considerado válido quando o material de referência positivo (celulose microcristalina) apresentar pelo menos 70% de biodegradação após 45 dias. O polímero é considerado biodegradável se apresentar nível de biodegradação superior a 60% em até 180 dias (ASTM, 2004).

As desvantagens desses métodos são o alto custo dos dispositivos de detecção de oxigênio e dióxido de carbono e sua longa duração (PICKENS, 2009; REUSCHENBACH; PAGGA; STROTMANN, 2003).

Além dos métodos respirométricos, as normas ASTM D6400 e ISO 17088 citam as normas ISO 16929 e ISO 20200 como métodos de análise de plásticos para uso em sistemas de compostagem. A ISO 16929 é usada como um teste em escala piloto, pois simula o sistema de compostagem usando de 600 g a 6 kg de amostra e cerca de 60 kg de solo para realizar o teste. Aeração, umidade, temperatura e pH são especificados para simular os padrões usualmente empregados em unidades industriais de compostagem. Após 12 semanas, o plástico é testado comparando a fração retida por uma peneira de 2 mm com o peso inicial e o composto é avaliado em termos de propriedades químicas e ecotoxicidade. As desvantagens deste método são a alta quantidade de material de teste e a alta ação mecânica necessária para manipular a amostra durante o teste. Por fim, a norma ISO 20200 é usada para determinar o grau de desintegração de materiais plásticos sob condições de compostagem em escala laboratorial. Ambas normas fornecem informações sobre a desintegração, sem resposta a respeito da biodegradação ocorrida.

#### ***2.4.2 Técnicas alternativas para medida de biodegradabilidade***

Pesquisa acerca de plásticos biodegradáveis são realizadas usando outros métodos em combinação ou não com as normas padronizadas. A seguir são apresentadas algumas destas técnicas:

- **Perda de massa:** é um método amplamente usado de avaliação da degradação do polímero exposto à biodegradação (FAZITA et al., 2015; UMARE; CHANDURE; PANDEY, 2007; WICAKSONO et al., 2022; WU, 2013; ZHANG et al., 2013b). Nestes trabalhos, corpos-de-prova do material são enterrados em solo e determina-se a massa antes e após a exposição. A diferença de massa é atribuída ao processo de biodegradação, em que o material é consumido pelos microrganismos presentes no solo. Entretanto, não é possível diferenciar a biodegradação da fragmentação do material ocorrida durante o processo, o que acaba levando a um resultado de biodegradação superior ao real.

- **Espectroscopia de Infravermelho:** é um método usado para a verificação de alterações em grupos funcionais presentes na superfície do polímero, resultado da biodegradação (UMARE; CHANDURE; PANDEY, 2007; ZHANG et al., 2013b). Nestes testes, faz-se uma análise inicial da superfície do polímero, submete-se ao processo de biodegradação e, em

seguida, faz-se uma análise final da superfície. O surgimento de grupos funcionais oxigenados, como hidroxila, carboxila e carbonila é usado como indicador de degradação, mas se limita às alterações superficiais.

- Propriedades térmicas: alguns trabalhos utilizaram a análise termogravimétrica (TGA) para analisar o perfil de perda de massa e a resistência à degradação térmica do polímero como forma de avaliar as possíveis alterações do polímero após um processo de biodegradação (RAMIS et al., 2004; ZHANG et al., 2013b). Em outros trabalhos, alterações em transições térmicas como Tg, Tm e Tc, assim como grau de cristalinidade foram usadas como indicador de alterações nas regiões amorfas e cristalinas do material (FAZITA et al., 2015). Assim como a espectroscopia de infravermelho, esta análise fornece informações sobre alterações estruturais ocorridas.

- Massa molar: a cisão da cadeia polimérica acarreta em redução da massa molar do polímero, podendo ser utilizada como indicação de biodegradação (UMARE; CHANDURE; PANDEY, 2007). A redução do tamanho da cadeia é importante para que ocorra a assimilação, mas seriam necessários testes complementares para saber se a assimilação ocorre de fato.

- Análise mecânica: a redução de propriedades mecânicas é outra forma utilizada para verificar a biodegradação do polímero (KIJCHAVENGKUL et al., 2008). Nestes casos, corpos-de-prova do material são submetidos a um processo de biodegradação e avalia-se as alterações em testes mecânicos, como resistência à tração e ao alongamento. Uma limitação deste método é que as alterações ocorridas nos componentes não poliméricos como cargas, aditivos e plastificantes podem levar a resultado de redução de propriedades mecânicas sem que tenha ocorrido alguma degradação do polímero.

- Alterações morfológicas: alterações visuais, imagens microscópicas, especialmente de microscopia eletrônica de varredura (MEV) têm sido utilizadas como indicativo da biodeterioração da superfície polimérica, sendo o mais comum a formação de fissuras, crateras, ranhuras e até fragmentação do mesmo (FAZITA et al., 2015; UMARE; CHANDURE; PANDEY, 2007; WU, 2013; ZHANG et al., 2013b). Da mesma forma do que os demais testes, é um indicativo que degradação parcial, sem evidência de que as etapas seguintes da biodegradação irão ocorrer.

Na Tabela 2.4 é apresentado um comparativo entre as diferentes técnicas utilizadas em e resultados obtidos.

Tabela 2.4 – Técnicas utilizadas para avaliação da biodegradação e principais resultados

<b>Polímero</b>	<b>Biodegradação</b>	<b>Técnicas de avaliação da biodegradação e resultados</b>	<b>Referência</b>
PLA e compósitos de PLA e fibra de bambu	Compostagem controlada a 58 °C em laboratório	<i>Perda de massa:</i> PLA: 50% em 30 dias; compósito: 20% em 30 dias e 60% em 70 dias <i>Propriedades térmicas:</i> desaparecimento da Tg em ambos materiais, indicando consumo da fase amorfa <i>Propriedades Morfológicas:</i> Fragmentação visual e alterações superficiais foram observadas com MEV em ambos materiais	(FAZITA et al., 2015)
Compósitos de PHA e PHA modificado com anidrido maleico e fibra vegetal	Amostras foram enterradas em caixas com fração superficial de solo agrícola	<i>Perda de massa:</i> maior perda de massa nos compósitos com PHA e fibra vegetal (mais de 80% em 140 dias). Apenas PHA teve em torno de 20% de perda de massa <i>Propriedades Morfológicas:</i> alterações superficiais foram observadas com MEV em todos materiais testados	(WU, 2013)
Poliuretanos de poliálcool convencional e de poliálcool obtido a partir de extrato de eucalipto	Amostras foram enterradas em caixas com solo	<i>Perda de massa:</i> 16,5% de perda no teste com poliálcool da madeira e 4% no poliálcool convencional <i>FTIR:</i> Alterações nos grupos funcionais após 6 e 12 meses em solo. Principal diferença observada foi a redução nas ligações referentes aos segmentos macios do poliuretano (ligações tipo éter) <i>TGA:</i> mudanças no perfil de decomposição, com redução na região correspondente aos componentes da madeira, indicando que esta foi consumida durante o período no solo <i>Propriedades Morfológicas:</i> Após 12 meses, as células do poliuretano se tornaram mais irregulares e menores	(ZHANG et al., 2013b)
Blenda de PP e Material a base de amido e EVOH (Poli(etileno-co-álcool vinílico))	Amostras foram enterradas em terra vermelha	<i>TGA:</i> a partir de 4 meses em solo, as amostras apresentaram uma alteração no pico de degradação do amido, sem modificação nos picos referentes ao PP e ao EVOH. A temperatura de degradação do amido passou de 320 °C para 399 °C em atmosfera de nitrogênio. Também a termo-oxidação mostrou que inicialmente a blenda apresentava apenas um estágio de decomposição em 300 °C, e após 4, 6 e 12 meses em solo passou a apresentar 2 estágios: o primeiro a 300 °C em que perdeu quase 80% da massa e o segundo em torno de 425 °C, em que perde o restante.	(RAMIS et al., 2004)

**Continuação da Tabela 2.4**

<b>Polímero</b>	<b>Biodegradação</b>	<b>Técnicas de avaliação da biodegradação e resultados</b>	<b>Referência</b>
Poliésteres de 1,3-propanodiol	Amostras foram enterradas em	<i>Perda de massa:</i> não foram obtidos resultados consistentes	(UMARE; CHANDUR)



e ácidos adípico, succínico e sebácico	solo de jardim a 30 °C	<i>FTIR</i> : a amostra de poli(adipato de propileno apresentou alteração na banda de poliéster, indicando hidrólise do mesmo. Não mostrou os outros espectros. <i>Massa molar</i> : houve redução do Mn em todas as amostras testadas, sendo a maior diferença no copolímero de sebacato/succinato de propileno (5800 para 1850 g/mol) <i>Propriedades Morfológicas</i> : Após 42 dias, a superfície passou a apresentar cavidades e irregularidades não presentes nos polímeros antes do solo	E; PANDEY, 2007)
Bioplástico de amido e LPDE oxibiodegradável	Amostras foram enterradas em composto com solo, esterco, casca de arroz e dolomita	<i>Perda de massa</i> : bioplástico de amido teve redução de 74% na massa e LDPE oxibiodegradável de apenas 3%	(WICAKSO NO et al., 2022)

Estes testes, apesar de fornecerem informações a respeito das alterações ocorridas durante a biodegradação, não diferenciam se os processos que as causaram foram bióticos ou abióticos, tampouco trazem dados sobre a taxa de biodegradação e o tempo necessário para mineralização completa do material. Também não foram encontrados na literatura estudos que estabeleçam uma correlação entre estes testes e as normas padronizadas de classificação dos materiais como biodegradáveis ou não.

#### 2.4.3 Modelos Cinéticos de biodegradação de polímeros

A análise cinética do processo de biodegradação de polímeros é crucial para compreender sua degradação ao longo do tempo, comparar diferentes polímeros e diferentes métodos e ainda pode ser uma ferramenta para predição do comportamento do material no meio ambiente. Ao analisar as taxas de degradação ao longo do tempo, podemos identificar padrões de decomposição e entender os mecanismos subjacentes. Essas informações são essenciais para desenvolver estratégias eficazes de gestão de resíduos e conceber materiais mais sustentáveis. Na comparação entre métodos padronizados e alternativos de biodegradação de polímeros, ao invés de simplesmente comparar valores específicos de biodegradação, a análise dos parâmetros cinéticos possibilita uma avaliação mais abrangente e precisa no estabelecimento de correlação entre os métodos.

A falta de estudos cinéticos abrangentes sobre a biodegradação de polímeros, especialmente utilizando metodologias padronizadas como ISO 14855 e ASTM D5338, é uma lacuna significativa na literatura atual. Embora existam alguns trabalhos disponíveis, poucos

deles oferecem uma discussão detalhada sobre a comparação de modelos cinéticos para determinar o mais adequado. Essa ausência de análise comparativa limita nossa compreensão dos processos de biodegradação de polímeros e a seleção de modelos cinéticos apropriados.

Entre os trabalhos que usaram o método respirométrico, com quantificação do dióxido de carbono formado em biodegradação em solo e/ou composto, de acordo com as normas ASTM D5338/ISO14855, que são usadas para classificação de biodegradabilidade de polímeros, encontramos o uso de cinética de primeira ordem (KALITA et al., 2020, 2021; LEEJARKPAI et al., 2011; ROSSETTI; CONTE; RAMIS, 2021; SABLE et al., 2019; SABLE; AHUJA; BHUNIA, 2020; STLOUKAL et al., 2015) e Michaelis-Menten (IOVINO et al., 2008).

Iovino e colaboradores (2008) usaram a expressão de cinética de Michaelis-Menten para a curva de biodegradação de amido termoplástico, usando o tempo como variável independente (Equação 2.27), ao invés de concentração de substrato, como no modelo original (Equação 2.19).

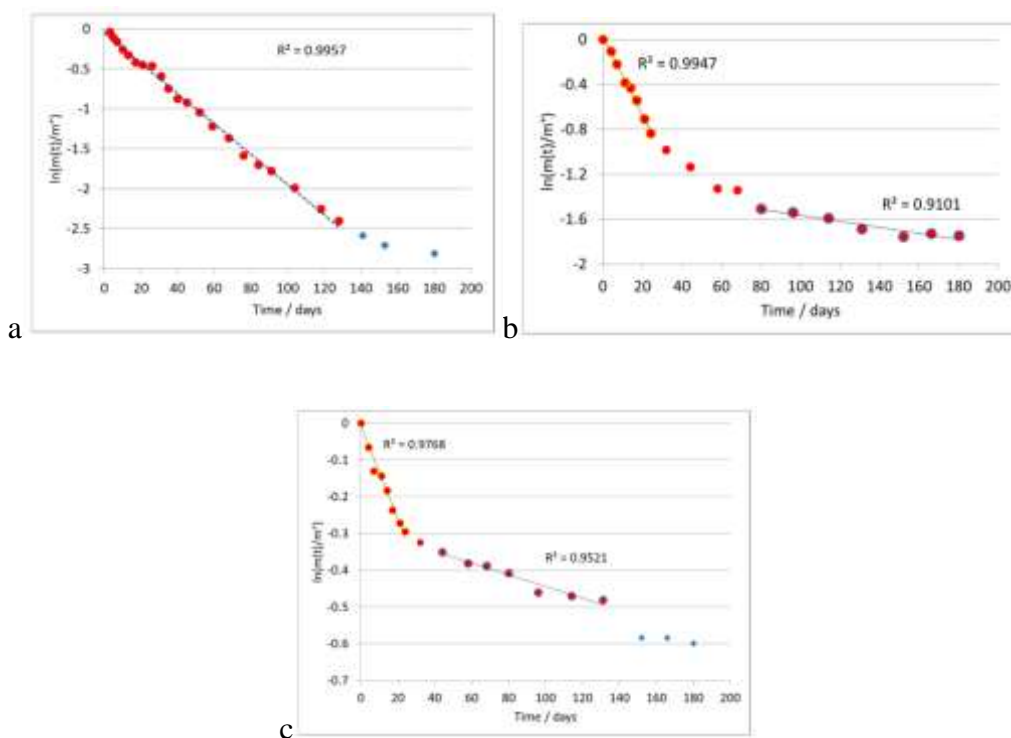
$$\%CO_2 = \frac{k_1 \cdot t}{k_2 + t} \quad (2.27)$$

Em que  $\%CO_2$  é a conversão de carbono polimérico em  $CO_2$ ,  $k_1$  e  $k_2$  são os parâmetros equivalentes a  $v_{max}$  e  $K_m$  do modelo de Michaelis-Menten.

No mesmo trabalho, devido ao formato da curva obtido para outros polímeros testados pelos autores (PLA e blendas de PLA e amido), os dados de biodegradação obtidos, para de cada polímero, foram divididos em três períodos (0 a 12 dias; 21 a 57 dias; e 68 a 89 dias). Assim, para cada período, os autores determinam um coeficiente angular ajustando aos dados de conversão % em função do tempo em uma equação de reta.

Rossetti e colaboradores (2021) testaram a biodegradabilidade de três polímeros comerciais e encontraram um bom ajuste com a cinética de primeira ordem, usando uma parte da curva de biodegradação do polímero identificado como A, e dividindo as curvas dos polímeros B e C em dois períodos distintos, como pode ser visto na Figura 2.19.

Figura 2.0.179 - Regressão linear dos dados de conversão dos polímeros A, B e C de acordo com cinética de primeira ordem, apresentado por Rossetti e colaboradores

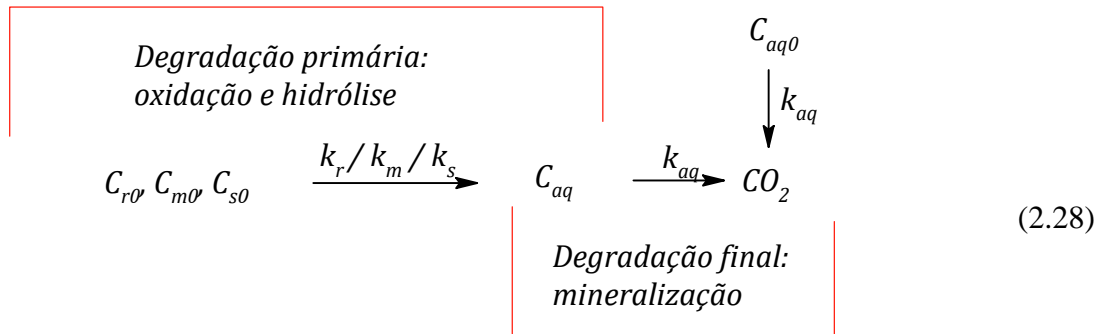


Fonte: (ROSSETTI; CONTE; RAMIS, 2021)

Esta estratégia de dividir ou selecionar parte da curva foi utilizada em outros trabalhos de biodegradação (CHINAGLIA; TOSIN; DEGLI-INNOCENTI, 2018; TOSIN; PISCHEDDA; DEGLI-INNOCENTI, 2019) e indica que os modelos escolhidos não foram adequados, uma vez que não são capazes de reproduzir a cinética em todo o período do teste. Isso porque durante o processo de biodegradação de polímeros, várias etapas com mecanismos diferentes ocorrem, com vários microrganismos atuando de acordo com seu metabolismo específico. Esse sistema complexo precisa de modelos um pouco mais robusto do que uma cinética de primeira ordem ou um modelo simplista como Michaelis-Menten, que considera a interação de uma enzima com um substrato apenas (PURICH, 2010).

Com base em trabalhos de Komilis (2006) para biodegradação de resíduos orgânicos, Leejarkpai e colaboradores (2011) propuseram o uso de um modelo que considera que a biodegradação de polímeros em condições controladas de compostagem, ocorre através de uma sequência de reações de primeira ordem, sendo que na primeira etapa os segmentos de cadeia carbônica são transformados em frações assimiláveis, que em seguida são mineralizadas. De acordo com o modelo proposto, o material a ser degradado é constituído de uma fração que

hidrolisa rapidamente ( $C_r$ ), uma intermediária ( $C_m$ ) e uma lenta ( $C_s$ ), podendo também apresentar uma fração solúvel pronta a ser assimilada ( $C_{aq}$ ). As frações  $C_r$ ,  $C_m$  e  $C_s$  são hidrolisadas a  $C_{aq}$  e  $C_{aq}$  é convertido rapidamente a  $CO_2$ , de acordo com a Equação 2.28.



De acordo com este modelo, o percentual acumulado de carbono transformado em  $CO_2$  em função do tempo é dado pela Equação 2.29.

$$\begin{aligned}
 C_T = & C_{aq0} \cdot (1 - e^{-k_{aq}(t-c)}) + C_{r0} \cdot \left( 1 - \frac{k_{aq} \cdot e^{-k_r(t-c)}}{k_{aq} - k_r} + \frac{k_r \cdot e^{-k_{aq}(t-c)}}{k_{aq} - k_r} \right) \\
 & + C_{m0} \cdot \left( 1 - \frac{k_{aq} \cdot e^{-k_m(t-c)}}{k_{aq} - k_m} + \frac{k_m \cdot e^{-k_{aq}(t-c)}}{k_{aq} - k_m} \right) \\
 & + C_{s0} \cdot \left( 1 - \frac{k_{aq} \cdot e^{-k_s(t-c)}}{k_{aq} - k_s} + \frac{k_s \cdot e^{-k_{aq}(t-c)}}{k_{aq} - k_s} \right)
 \end{aligned}
 \quad (2.29)$$

Em que  $C_{aq0}$ ,  $C_{r0}$ ,  $C_{m0}$  e  $C_{s0}$  são as frações iniciais de carbono solúvel (considerado assimilável) e de hidrólise rápida, média e lenta,  $k_{aq}$ ,  $k_r$ ,  $k_m$  e  $k_s$  são as constantes cinéticas de mineralização e de hidrólise rápida, média e lenta,  $t$  é o tempo e  $c$  é a fase *lag* ou de latência, em que os microrganismos estão se adaptando ao meio. Na utilização deste modelo, as seguintes restrições foram consideradas: (i) soma das frações  $C_{aq0}$ ,  $C_{r0}$ ,  $C_{m0}$  e  $C_{s0}$  é igual à quantidade total de carbono da amostra; (ii)  $k_{aq} > k_r > k_m > k_s$ ; (iii)  $C_t = 0$  para  $t < c$  (KALITA et al., 2020, 2021; KOMILIS, 2006; LEEJARKPAI et al., 2011; SABLE et al., 2019; SABLE; AHUJA; BHUNIA, 2020; STLOUKAL et al., 2015).

A utilização deste modelo tem como vantagem a facilidade de ajuste em muitos formatos de curvas, uma vez que apresenta 9 parâmetros, permitindo muitas soluções. Entretanto, o que foi percebido nos artigos em que foi utilizado é que a resolução se limitou à estimativa puramente matemática, sem considerar alguns conceitos fundamentais, como fração

solúvel, que poderia ser determinada experimentalmente e assim reduzir o número de parâmetros a serem estimados, e fase de latência, estimada em 15 a quase 30 dias em alguns trabalhos ((LEEJARKPAI et al., 2011; STLOUKAL et al., 2015), enquanto que a literatura indica algumas horas até 5 dias (ZHAO et al., 2005).

Outros modelos cinéticos foram encontrados na literatura, utilizando metodologias de análise diferentes da metodologia realizada neste trabalho e da metodologia normatizada de classificação de biodegradabilidade de polímeros, e por isso não serão apresentadas nesta revisão.

## 2.5 Técnicas de aceleração da biodegradação

A biodegradação de resíduos é uma técnica utilizada para degradar poluentes orgânicos presentes no meio ambiente, como solo, sedimentos, ar e água. Consiste na utilização de microrganismos para degradação do poluente, gerando produtos inertes, CO<sub>2</sub> e água. Esta degradação pode ocorrer naturalmente, com os microrganismos e nutrientes presentes no meio, ou de forma acelerada, com o emprego de técnicas como bioestimulação e bioaumentação (ADAMS et al., 2015; JACQUES et al., 2007).

A bioestimulação é uma técnica utilizada para aumentar a atividade metabólica de microrganismos, aumentando assim o consumo de substrato por eles (MARGESIN; SCHINNER, 2001). É realizada através de adição de nutrientes como cascas de frutas, esterco de animais, chás, bagaço de cana-de-açúcar e fertilizantes NPK (ADAMS et al., 2015; ROY et al., 2018; WU et al., 2016).

A bioaumentação consiste em aumentar a população de microrganismos, inserindo no meio contaminado os microrganismos degradadores do poluente em questão. Esta estratégia é necessária quando o meio recebe uma carga de poluente estranha ao mesmo e não possui os microrganismos degradadores ou os possui em baixa concentração (JACQUES et al., 2007).

Outra forma de acelerar a biodegradação é controlando as condições ambientais de pH, umidade, oxigenação e temperatura, para as condições ideais de desenvolvimento dos microrganismos. Esta estratégia é usada principalmente em sistemas de compostagem para tratamento de resíduos orgânicos municipais e industriais (ARRIGONI et al., 2018; DIAZ; DE BERTOLDI; BIDLINGMAIER, 2007).

---

A seguir são apresentados alguns materiais usados como bioestimulantes.

### **2.5.1 Extrato de Levedura**

Extrato de levedura é um extrato solúvel em água produzido a partir de resíduos de levedura após colapso da membrana celular por ruptura mecânica, lise enzimática, solventes orgânicos ou autólise usando sal como solubilizante e outros métodos de autólise, dependendo da aplicação pretendida. É considerado como seguro pela maioria dos organismos de certificação de segurança alimentar em todo o mundo. Em particular, o extrato de levedura tem atraído cada vez mais atenção devido ao seu baixo custo de produção, ampla gama de fontes e alto teor de vitaminas, proteínas e minerais. O tipo e as características do extrato de levedura dependem da fonte de levedura residual a partir da qual é produzido, sendo a espécie mais comum a *Saccharomyces cerevisiae*, usada como fermento de pão e na fabricação de cerveja (TAO et al., 2023).

### **2.5.2 Nutrientes inorgânicos**

Nutrientes inorgânicos são elementos químicos essenciais para o crescimento e desenvolvimento dos organismos vivos, mas que não contêm carbono em sua estrutura química. Esses nutrientes desempenham papéis vitais em processos biológicos, como o metabolismo celular, a síntese de biomoléculas e a regulação do equilíbrio osmótico. Nitrato de sódio e hidrogenofosfato de potássio, sulfato de amônio e fertilizante comercial NPK são exemplos de nutrientes inorgânicos empregados com sucesso na biorremediação de ambientes contaminados (ADAMS et al., 2015; ROY et al., 2018; WU et al., 2016).

### **2.5.3 Nutrientes orgânicos**

Os nutrientes orgânicos são compostos químicos que contêm carbono em sua estrutura molecular e são essenciais para o crescimento, desenvolvimento e manutenção dos organismos vivos. Eles são obtidos principalmente a partir de fontes orgânicas, como alimentos de origem vegetal e animal. Os nutrientes orgânicos são classificados em diferentes grupos, como carboidratos, proteínas, lipídios e vitaminas. Estes nutrientes podem ser fornecidos de forma isolada ou através de diferentes materiais que os constituem, como compostos de casca de madeira, grãos usados em cervejaria, cascas de frutas e verduras, excrementos de animais, folhas e bagaço de cana-de-açúcar, entre outros (ADAMS et al., 2015).

## 2.7 Considerações finais

A avaliação da biodegradabilidade de polímeros pode ser feita de diversas maneiras, conforme apresentado nas seções anteriores, porém, a classificação como biodegradável ou não depende dos requisitos aceitos internacionalmente e apresentados nas normas ASTM D6400 e ISO 17088. Estas normas indicam métodos de teste padronizados que envolvem aparatos específicos e de alto custo, dificuldade de execução e longo tempo de exposição, podendo chegar a 180 dias. Neste sentido, o respirômetro de Bartha é uma vidraria de fácil utilização com potencial para reduzir os custos e o tempo do teste, uma vez que é comumente usado em estudos de microbiologia e biotecnologia para medir a quantidade de CO<sub>2</sub> produzido pelos microrganismos durante a decomposição de compostos orgânicos de baixa massa molar.

Métodos alternativos às normas foram encontrados na literatura, porém, sem que tenha sido apresentada uma correlação entre os resultados obtidos por estes testes e os resultados obtidos nos referidos métodos padronizados, o que é fundamental para validar a confiabilidade e a precisão do novo método, garantindo que ele possa ser usado e aceito no desenvolvimento e avaliação de novos materiais biodegradáveis. Além disso, um método mais rápido facilitaria a implementação de práticas de fiscalização a respeito dos materiais comercializados como biodegradáveis, evitando uso indevido desta classificação.

## 3 Metodologia

Nesta seção, são apresentados os materiais que foram utilizados e um detalhamento das atividades realizadas para o desenvolvimento do método acelerado para avaliar a biodegradabilidade de polímeros.

### 3.1 Materiais

Um solo de floricultura (pH 7,01; conteúdo não volátil de  $60,47 \pm 0,97\%$ , carbono orgânico 8,67%, tamanho de partícula  $< 2$  mm) foi utilizado nos sistemas de biodegradação, pois é rico em húmus e mais adequado que o solo arenoso ou argiloso para o desenvolvimento de microrganismos de decomposição. A celulose microcristalina (CMC, 44,4% de carbono, em pó, Synth) foi usada como padrão de degradação positivo, conforme sugerido em métodos padrão (ASTM, 2015a; ISO, 2018b). Extrato de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*, autolisado, Kasvi) foi empregado como agente de bioestimulação, por ser uma rica fonte de proteínas, vitaminas e minerais. Sua escolha se deve à experiência prévia com este nutriente em solo, que se mostrou superior aos nutrientes inorgânicos e ao caldo nutriente, que são muito usados, porém em meio líquido. Soluções de KOH 0,40 M e HCl 0,20 M foram empregadas para a captura e quantificação do CO<sub>2</sub> formado. Estas concentrações são superiores às encontradas em outros trabalhos que utilizam o método de Bartha, pois tivemos maior formação de CO<sub>2</sub> no presente estudo, uma consequência da utilização de temperaturas mais elevadas durante os experimentos. Os polímeros testados foram polietileno de baixa densidade (PEBD, triturado, tamanho  $< 1$  mm, 85,7% de carbono, Braskem, Brasil), polipropileno (PP, 85,7% de carbono, triturado, tamanho  $< 1$  mm, Braskem, Brasil), poli (tereftalato de etileno) (PET, 62,5% de carbono, garrafas de água trituradas, tamanho  $< 1$  mm), poli (3-hidroxi butirato) (P3HB, 55,8% de carbono, em pó, Aldrich, Estados Unidos), poli (ácido lático) (PLA, 49,3% de carbono, triturado, tamanho  $< 1$  mm, Sethi3D, Brasil) e poli (álcool vinílico) (PVOH, 54,5% de carbono, em pó, Kuraray, Japão). Canudos de polipropileno e de polipropileno oxi-biodegradável com diferentes aditivos pró-oxidantes foram adquiridos em estabelecimentos comerciais da cidade de Novo Hamburgo, Rio Grande do Sul.

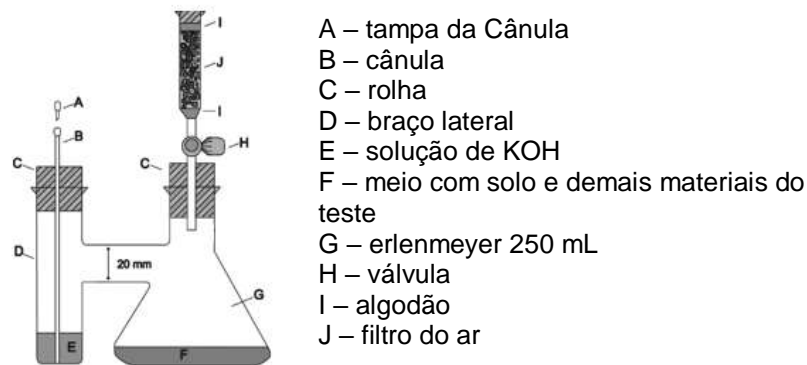


## 3.2 Método acelerado de biodegradação

O teste de biodegradabilidade desenvolvido utiliza o respirômetro Bartha com bioestimulação por extrato de levedura em decomposição aeróbica, alinhando-se com normas padronizadas como ASTM D5338 e ISO 14855, que também operam aerobicamente. O estabelecimento do método foi baseado em duas etapas iniciais. Na primeira, se avaliou o desempenho da combinação proposta na biodegradação celulose microcristalina sob diferentes condições, como temperatura e bioestimulação. As temperaturas de 28°C e 58°C foram escolhidas por serem as temperaturas utilizadas em outras pesquisas com respirômetro Bartha e temperaturas das normas padronizadas já citadas, respectivamente. A bioestimulação com extrato de levedura foi escolhida devido ao seu uso como nutriente para diferentes tipos de microrganismos em estudos prévios realizados. Na segunda etapa, o método foi testado para CMC e outros seis (6) polímeros na melhor condição observada dos testes da primeira etapa e estudo cinético para estabelecer parâmetros de comparação entre o método acelerado e padronizado. Por fim, o método desenvolvido foi aplicado em canudos plásticos identificados como biodegradáveis ou oxi-biodegradáveis.

Os testes de biodegradação acelerada foram realizados com um conjunto de respirômetros Bartha, 50 g de solo de floricultura e 0,25 g do material de teste em cada respirômetro. Esta relação solo:amostra foi baseada em estudos prévios em que se usou o mesmo tipo de respirômetro. Uma representação esquemática do respirômetro Bartha e dos dispositivos complementares é apresentada na Figura 3.1. Foram colocados 10 mL de solução de KOH 0,4 mol/L no braço lateral do respirômetro. Durante o teste, o dióxido de carbono formado devido à atividade aeróbica dos microrganismos presentes no solo foi capturado pela solução de KOH presente no braço do respirômetro. Pelo menos três vezes por semana, a solução de KOH foi removida do braço lateral e transferida para um erlenmeyer e o braço lateral foi lavado três vezes com 10 mL de água deionizada livre de dióxido de carbono, que foram transferidos para o mesmo erlenmeyer.

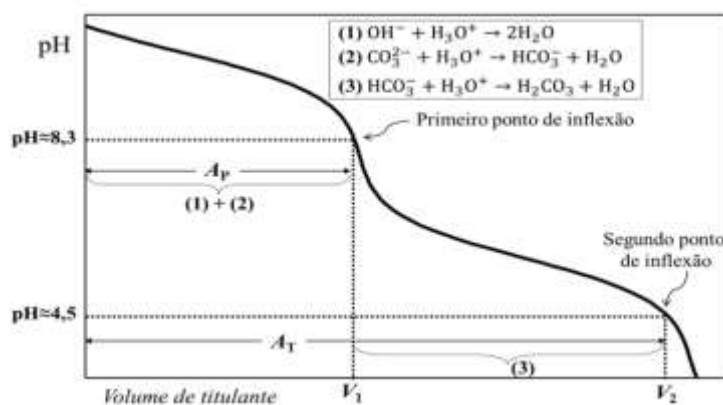
Figura 3.1 - Respirômetro de Bartha



Fonte: ABNT NBR 14283

De acordo com as normas ASTM D5338 e ISO 14855, antes de realizar a titulação com HCl, deve-se adicionar  $\text{BaCl}_2$  para precipitar completamente o carbonato presente e facilitar a determinação da base em excesso, uma vez que os ânions carbonato e bicarbonato também reagem com ácido, o que levaria a um erro na determinação do  $\text{CO}_2$  formado (ASTM, 2015a; ISO, 2018a). Entretanto, esta prática gera um resíduo de tratamento mais difícil, uma vez que o bário em solução precisa ser completamente precipitado e filtrado, para então ser descartado como resíduo sólido, devido à sua toxicidade em meio aquoso. Por esta razão, a titulação foi realizada usando primeiro a fenolftaleína e depois a metilorange como indicador, pois a fenolftaleína possui uma faixa de transição alcalina e indica a neutralização do excesso de base e a neutralização parcial do carbonato presente (Figura 3.2). O metilorange possui uma faixa de transição ácida e indica a neutralização do bicarbonato presente na solução originalmente e o bicarbonato formado na reação anterior (SKOOG et al., 2005).

Figura 3.2 - Reações de neutralização da base em excesso, do carbonato (parcial) e do bicarbonato presente na solução



Fonte: (SKOOG et al., 2005)

Para determinar o volume de HCl correspondente às reações com a hidroxila da base, com carbonato e com bicarbonato, devemos considerar as seguintes situações: (i) o volume da titulação com fenolftaleína (F) é igual a zero indica que não tem hidroxila, nem carbonato, apenas bicarbonato; (ii) o volume com fenolftaleína é a metade do volume com metilorange (M) indica que a solução contém apenas carbonato (metade do volume de HCl foi consumido na sua neutralização parcial e outra metade na neutralização total); (iii) o volume com fenolftaleína é menor do que a metade do volume com metilorange indica que a solução contém carbonato e bicarbonato; (iv) o volume com fenolftaleína é maior do que a metade do volume com metilorange indica que a solução contém hidroxila e carbonato (SKOOG et al., 2005). A Tabela 3.1 apresenta estas situações de forma resumida.

Tabela 3.1 – Volumes de ácido consumidos na neutralização do hidróxido, carbonato e bicarbonato presentes na amostra em função dos volumes de ácido consumidos até o ponto de equivalência com fenolftaleína (F) e metilorange (M) como indicadores (SKOOG et al., 2005)

Volume da Titulação (mL)	$V_{HCl_{hidroxila}}$	$V_{HCl_C}$	$V_{HCl_B}$
F = 0	0	0	M
F < M/2	0	2F	M - 2F
F = M/2	0	2F	0
F > M/2	2F - M	2 (M-F)	0
F = M	M	0	0

A partir dos volumes de HCl gastos com neutralização de carbonato e de bicarbonato, podemos determinar a massa de dióxido de carbono formada através da Equação 3.1:

$$m_{CO_2} = C_{HCl} * ( V_{HCl_C} * 22 + V_{HCl_B} * 44 ) \quad (3.1)$$

em que  $C_{HCl}$  é a concentração da solução,  $V_{HCl_C}$  e  $V_{HCl_B}$  são, respectivamente, os volumes de titulação consumidos para a neutralização do carbonato e do bicarbonato. Os fatores 22 e 44 são utilizados para converter o número de mols de HCl em massa de dióxido de carbono, uma vez que a relação estequiométrica de neutralização de carbonato é 1:2 ( $CO_3^{2-}:HCl$ ) e bicarbonato é 1:1. Todos os testes foram realizados em triplicata.

A percentagem de biodegradação foi determinada dividindo-se a diferença entre o dióxido de carbono do ensaio em branco e do teste com polímero pela quantidade teórica de

dióxido de carbono que pode ser obtida do polímero, de acordo com as Equações 2.34, 2.35 e 2.36.

Deve-se observar que o uso da Equação 2.36 para calcular o percentual de biodegradação pressupõe que a diferença descrita na Equação 2.35 possa ser atribuída exclusivamente ao processo de biodegradação, assim como ocorre nos métodos padronizados (ASTM, 2015a; ISO, 2018a).

Os dados foram analisados pelo teste de Tukey e pelo teste t de Student, utilizando o software Microsoft Excel 2016 para estabelecer diferenças significativas entre o polímero analisado e o teste em branco e entre os diferentes polímeros testados (valor de  $p < 0,05$ ).

### 3.3 Métodos Analíticos

Nesta seção são apresentadas as técnicas analíticas para análise do solo e dos polímeros testados.

#### 3.3.1 Teor de umidade

Cerca de 1 g de amostra foram pesados em balança analítica em cadinhos de porcelana previamente secos e pesados. Após 3h em estufa a 105 °C, foram transferidos em dessecador e pesados novamente. A umidade das amostras é diferença de massa encontrada antes e depois da secagem e expressa em %. O teor de umidade foi determinado em triplicata nas amostras de solo e de cada polímero testado.

#### 3.3.2 pH do solo

Cerca de 10 g de solo foram pesados em balança analítica em copos de béquer de 50 mL. Foram adicionados 25 mL de água deionizada livre de CO<sub>2</sub> e agitados com agitador magnético por 15 minutos. Após 1h em repouso, mediu-se o pH.

#### 3.3.3 Teor de carbono

O teor de carbono orgânico, inorgânico e total foi determinado com Analisador de Carbono Orgânico Total, modelo SSM 5000<sup>a</sup>, da Shimadzu, que utiliza o método de oxidação por combustão catalítica na temperatura de 900°C. Todo carbono presente na amostra é oxidado a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que é detectado no detector de infravermelho não dispersivo (NDIR). A área do pico de CO<sub>2</sub> detectada é proporcional à concentração de carbono total na

amostra, de acordo com uma curva de calibração. Este teste foi realizado com solo e com as amostras de polímero para cálculo de CO<sub>2</sub> teórico ( $T_{CO_2}$ ) da Equação 2.35.

### 3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrômetro de infravermelho utilizando o método de refletância total atenuada universal (UATR).

## 3.4 Modelagem Cinética da Biodegradação

A modelagem cinética da biodegradação foi realizada utilizando modelos cinéticos encontrados na literatura e aplicados ao conjunto de dados experimentais e dados retirados da literatura para os mesmos polímeros e que tenham sido testados de acordo com as normas padronizadas ASTM D5338 ou ISO 124855 (equivalentes). Os dados da literatura foram extraídos utilizando o software PegaPonto (OLIVEIRA; PINTO; R. GAMBETTA, 2006).

A estimação dos parâmetros foi realizada por regressão não linear de mínimos quadrados, através da minimização da seguinte função objetivo ( $FObj$ ), de acordo com a Equação 3.2.

$$FObj = \sum_{i=1}^{NE} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.2)$$

em que  $NE$  é o número de pontos experimentais,  $\hat{y}_i$  e  $y_i$  são, respectivamente, os valores previstos pelo modelo e experimentais do nível de biodegradação. Este problema de otimização foi resolvido pela aplicação de um método quasi-Newton no software Matlab.

A qualidade do ajuste dos modelos testados foi comparada com base nos respectivos valores do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e erro quadrático médio ( $MSE$ ) e em testes  $F$ .

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_1^{NE} (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_1^{NE} (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.3)$$

$$MSE = \frac{\sum_1^{NE} (\hat{y}_i - y_i)^2}{NE} \quad (3.4)$$

$$F_{test} = \frac{F_0}{F_{TAB}} \quad (3.5)$$

$$F_0 = \frac{(NE - 1) \sum_1^{NE} (\hat{y}_i - y_i)^2}{(NE - NP) \sum_1^{NE} (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.6)$$

$$F_{TAB} = Fvalue(0.95, NE - NP, NE - 1) \quad (3.7)$$

onde  $NP$  é o número de parâmetros e  $\bar{y}$  é o valor médio global dos valores experimentais.

Adicionalmente, foi calculado um valor relativo do  $MSE$  ( $MSE_r$ ) tomando a razão entre o respectivo valor do  $MSE$  e o valor mínimo do  $MSE$  obtido para o conjunto de dados em consideração.

$$MSE_r = \frac{MSE}{MSE_{mínimo}} \quad (3.8)$$

Para todo o conjunto de dados analisado, o modelo com maior valor  $R^2$ , menores valores de  $MSE_r$  e  $F_{test}$  foi escolhido como o ajuste mais adequado para a cinética de biodegradação do polímero.

### 3.5 Aplicação do método desenvolvido em canudos oxi-biodegradáveis

Canudos de polipropileno e de polipropileno oxi-biodegradáveis foram submetidos ao ensaio de biodegradabilidade usando o método acelerado desenvolvido, na forma original e após processo de envelhecimento em cabine UV durante 500 horas. Além disso, outras condições de degradação foram realizadas, conforme indicado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Condições de envelhecimento de amostras de canudos plásticos de polipropileno e polipropileno oxi-biodegradável

Envelhecimento	Condição	Tempo
Térmico	Estufa a 60°C	500 h
UV	Cabine com lâmpada de 354 nm, com rodízio de posição dos canudos a cada dois dias	500 h
Solo	Enterrados em solo, à temperatura ambiente, mantendo nível de umidade e homogeneização para evitar a compactação do solo	6 meses (agosto a fevereiro)
Intemperismo natural	Canudos foram presos em um quadro de madeira e expostos ao envelhecimento natural, em ângulo de 45° e em local sem incidência de sombra	6 meses (agosto a fevereiro)

Os canudos foram triturados manualmente até tamanho <1 mm para teste de biodegradação e demais testes de avaliação (FTIR, massa molar viscosimétrica e análise dinâmico-mecânica) foram mantidos no formato original ou cortados conforme exigência do método.

## Apresentação aos capítulos 4, 5 e 6

Os Capítulos 4, 5 e 6 estão apresentados na forma de artigo científico. Os artigos contêm introdução, materiais e métodos, discussão e resultados, e conclusão. As referências bibliográficas estão apresentadas ao final deste documento.

No Capítulo 4 é apresentado o Artigo I - *A biostimulation based accelerated method for evaluating the biodegradability of polymers*, publicado no periódico *Polymer Testing*, v. 91, 106732, 2020, (DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106732). Neste trabalho foi realizado o desenvolvimento de um método mais rápido e de menor custo e complexidade para avaliação da biodegradabilidade de polímeros, utilizando o respirômetro Bartha associado com a técnica de bioestimulação. No artigo são apresentados os testes de escolha de parâmetros de temperatura e uso de bioestimulante extrato de levedura, assim como o uso deste método em polímeros com diferentes níveis de biodegradabilidade para verificar se o mesmo forneceria resultados coerentes com o esperado para os diferentes polímeros testados.

No Capítulo 5 é apresentado o Artigo II - *A kinetic-based criterion for polymer biodegradability applicable to both accelerated and standard long-term in situ biodegradation tests*, submetido ao periódico *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, em 2023 e ainda em revisão. Neste trabalho foram testados cinco modelos cinéticos de biodegradação ao conjunto de dados experimentais apresentados no Artigo I, e a um grupo de dados de biodegradação retirados da literatura para os mesmos polímeros e realizados de acordo com a metodologia apresentada nas normas de classificação da biodegradabilidade ASTM D5338 e ISO 14855, buscando estabelecer uma correlação entre o método acelerado desenvolvido e as referidas normas.

No Capítulo 6 é apresentado o Artigo III - *Performance comparison of commercial biodegradable plastic straws across different biodegradability assessment methods – a brazilian case*, a ser submetido para o periódico *Waste Management*. Neste trabalho são testados diferentes canudos identificados como oxi-biodegradáveis em comparação com canudos e polipropileno convencional, usando o método desenvolvido, com e sem etapa de degradação realizada antes do teste.



## **4 Artigo I - A biostimulation based accelerated method for evaluating the biodegradability of polymers**

Este artigo foi publicado no periódico *Polymer Testing*, v. 91, 106732, 2020, (DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106732).

**Authors:** Schana Andréia da Silva, Eduarda Wolf Hinkel, Thainá Caetano Lisboa, Victoria Viana Selistre, Ana Julia da Silva, Luiza Oliveira Ferrasso da Silva, Débora Jung Luvizetto Faccin, Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

**Abstract:** The high cost and long duration of the existing standard tests, such as ASTM D5338 and ISO 14855, represents an important drawback in evaluating the biodegradability of polymers. This work presents a new accelerated method for this purpose, based on the use of a Bartha respirometer and biostimulation with yeast extract. The new method was applied to microcrystalline cellulose (MCC), low density polyethylene (LDPE), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), poly(lactic acid) (PLA), poly(vinyl alcohol) (PVOH), polypropylene (PP) and poly(ethylene terephthalate) (PET). The results obtained with these polymers were consistent with those of the standard methods in terms of differentiating biodegradable and non-biodegradable polymers and relative order of biodegradation extent. Besides, a significant reduction of test duration was achieved (from 45-110 days with ASTM D5338 or ISO 14855 to 28 days). These results corroborate the potential of the proposed method as a fast test for assessment of biodegradation of polymeric materials.

**Keywords:** accelerated biodegradation test, polymer biodegradation, Bartha respirometer, bioestimulation, yeast extract

---

## 4.1 Introduction

The production and use of petroleum-based plastics has been increasing every year all over the planet, due to their numerous advantages in comparison to other materials, such as wood, glass and metal (LUCAS et al., 2008; WONG et al., 2015). However, the major part of the petroleum-based plastics takes hundreds of years for degradation. As a consequence, their large consumption increases the amount of disposable, non-biodegradable waste and pollutes the environment when improperly discarded (SHAH et al., 2008; TOKIWA et al., 2009).

An alternative to this environmental problem is the use of biodegradable polymers, defined as those that can be degraded by the action of naturally occurring microorganisms such as bacteria, fungi and algae (LEJA; LEWANDOWICZ, 2010). Hence, there is a growing interest in methods to evaluate the degree of biodegradation of polymeric materials, aiming at their correct classification and disposal in composting systems (PAGGA et al., 1995).

Several standard methods have been used to evaluate the biodegradability of polymeric materials in aerobic and anaerobic conditions. The requirements to classify a polymer as biodegradable or not biodegradable are established in ASTM 6400, which also establishes ASTM D5338 or ISO 16929 as standard methods for the determination of the percentage of biodegradation (American Society for Testing and Materials, 2004). Another standard for the classification of materials as biodegradables is ISO 17088, which references ISO 16929, ISO 20200, ISO 14855 or ASTM D5338 as standard method for the quantification of percentage of biodegradation (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2012).

Both ASTM D5338 and ISO 14855 are respirometric analyses, based on quantification of the carbon dioxide resulting from the aerobic biodegradation of a mixture containing the polymeric material of interest and a compost coming from the organic fraction of municipal solid waste or garden soil. The process is carried out at  $58^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , from 45 to 180 days, in a glass vessel with controlled oxygen inlet and measurement of the carbon dioxide output (American Society for Testing and Materials, 2015; International Organization for Standardization, 2012). Their long duration and the costs related to equipment and operation are the main disadvantages of these methods (PICKENS, 2009; REUSCHENBACH; PAGGA; STROTMANN, 2003).

---

ISO 16929 is used as a pilot-scale test. It simulates the composting system in a scale higher than ISO 14855, using from 600 g to 6 kg of sample and around 60 kg of soil. Aeration, moisture content, temperature and pH are specified in order to emulate the patterns usually employed in industrial composting units. After 12 weeks, both plastic and compost are evaluated. The plastic is tested comparing the fraction retained by a 2 mm sieve to the initial weight and the compost is evaluated in terms of chemical characteristics and ecotoxicity. The disadvantages of this method are the high amount of test material and the high mechanical action required to manipulate the sample during the test. In addition, at the end of the test the information obtained is only related to the disintegration of the material, with little information regarding the biodegradation (International Organization for Standardization, 2013).

ISO 20200 consists in the evaluation of the degree of disintegration of polymers after a controlled aerobic composting process at 58 ° C. After a period from 45 to 90 days, the mixture is sieved to verify the degree of disintegration of the specimen. Similarly to ISO 16929, it only provides information on the disintegration of the evaluated material.

The high cost and time requirements of the existing standard biodegradability tests increases the costs related to the development of new biodegradable polymers, which may involve several stages. It is common that both the properties that define the performance of the material under final use conditions and biodegradability have to be accessed recursively during these stages. In this context, it is clear the importance of studying alternatives to develop lower-cost and/or less time-consuming methods to evaluate the biodegradation of polymers.

In terms of low cost tests, many works have used the Bartha respirometer assay at temperatures between 20 and 28 ° C to evaluate biodegradability, mainly of organic waste, organic compounds and oils (DE MOURA CARRARA; MORITA; BOSCOV, 2011; EL-DIN SHARABI; BARTHA, 1993; MONTAGNOLLI; LOPES; BIDOIA, 2009; YABANNAVAR; BARTHA, 1993). This assay has a lower cost than bioreactors with controlled gas inlet and outlet (BARTHA; PRAMER, 1965; DIBBLE; BARTHA, 1979), but it has the disadvantage of promoting aerobic degradation only for a few days, until the complete consumption of the available oxygen in the medium occurs. This is probably the reason why this type of assay has not yet been used to evaluate the biodegradation of polymeric materials, which are characterized by very slow degradation rates. On the other hand, the search for less time-consuming methods for biodegradability measurement involves efforts both to reduce the time spent on the

---

degradation products characterization and to accelerate the biodegradation process itself.

Lesteur and co-workers (2010) presented a review on biodegradability tests for organic compounds focused on fast-response methods, including determination of oxygen demand and biochemical oxygen demand for short time periods, elementary analysis, spectroscopic analysis, and degradation by ultraviolet (UV) radiation. In the first method, the ratio between the oxygen demand in a respirometer for 20 hours ( $OD_{20}$ ) and the biochemical oxygen demand after 5 days ( $BOD_5$ ) is used to indicate the degree of biodegradability of the material. The application of this method is limited to readily biodegradable materials and, consequently, is not used for polymers. The methods based on elementary analysis (C, H, N and O) use the Buswell formula (GOODING; MEEKER, 2016) to calculate the theoretical potential quantity of methane generated if all the organic matter in the sample was converted in  $CO_2$  and methane. Therefore, this method does not provide direct information about the biodegradability, requiring additional data on the component composition (carbohydrates, proteins, and fibers) and of the biodegradability of the individual components to infer about biodegradable and non-biodegradable fractions. The evaluation of biodegradability through spectroscopic analyses in the ultraviolet (UV) and infrared (IR) is accomplished by following the changes in the spectrogram of the sample promoted by the degradation process using calibration curves. Although measurements of spectroscopy are fast and non-destructive and may contribute to make the biodegradability measurements easier, they do not affect the biodegradation rate of a specific material. Regarding UV radiation, it has been shown to reduce significantly the time of degradation for some organic compounds of low molecular weight, which can be almost completely biodegraded in hours or days. However, the correlation of the results of photodegradation with biodegradation tests is not straightforward, since the molecular transformations involved in these processes may be of different nature.

Considering the acceleration of the biodegradation process, test temperature and biostimulation represent two relevant issues. Temperature is important because it determines the type of organisms which are developing and the rates of the respective metabolic processes. In the specific case of composting, which may be considered the most appropriated destination for biodegradable polymers (CASTRO-AGUIRRE et al., 2017; SIRACUSA et al., 2008), the first step of the process, called mesophilic phase, occurs from 20 to 40°C. In this phase, the degradation process starts and the reactions are exothermic, which causes temperature rise. In the second step, the thermophilic phase occurring from 35°C to 65°C, the degradation rate is

higher and pathogenic microorganisms are destroyed, producing a safe compost (ARRIGONI et al., 2018; DIAZ; DE BERTOLDI; BIDLINGMAIER, 2007). Biostimulation is a technique that consists in the addition of rate limiting nutrients to the soil to increase microbial activity and, consequently, the consumption of waste (MARGESIN; SCHINNER, 2001). Inorganic compounds, such as ammonium phosphate and ammonium nitrate, are already used as biostimulation agents in the treatment of contaminated soil and by companies that perform material composting industrially (ADAMS et al., 2015; ROY et al., 2018; WU et al., 2016).

The present work proposes the combination of the Bartha respirometric method with biostimulation to achieve a simple low-cost, accelerated method to evaluate the biodegradability of polymers.

## 4.2 Materials and Methods

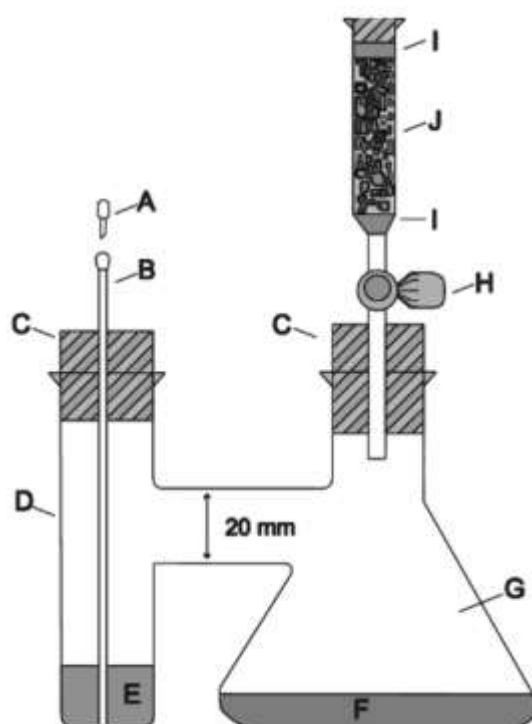
### *4.2.1 Materials*

A garden soil (pH 7.01; nonvolatile content  $60.47 \pm 0.97\%$ , organic carbon 8.67%, particle size  $< 2\text{mm}$ ) was used in the biodegradation systems, because it is rich in humus and more suitable than sandy or clay soil for the development of decomposing microorganisms. Microcrystalline cellulose (MCC, 44.4% carbon) was used as a positive degradation standard, as suggested in standard methods (American Society for Testing and Materials, 2015; International Organization for Standardization, 2012). Yeast extract (YE) was employed as biostimulation agent, since it is a rich source of proteins, vitamins and minerals. 0.40 M KOH and 0.20 M HCl solutions were used to catch the carbon dioxide formed and to quantify it. The tested polymers were low density polyethylene (LDPE, 85.7% carbon, Braskem, Brazil), polypropylene (PP, 85.7% carbon, Braskem, Brazil), poly(ethylene terephthalate) (PET, 62.5% carbon, shredded water bottles), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB, 55.8% carbon, Aldrich, United States), poly(lactic acid) (PLA, 49.3% carbon, Sethi3D, Brazil), and poly(vinyl alcohol) (PVOH, 54.5% carbon, Kuraray, Japan).

#### 4.2.2 Accelerated biodegradation test

The accelerated biodegradation tests were performed using a set of Bartha respirometers, 50 g of garden soil and 0.25 g of the test material in each respirometer. A schematic representation of the Bartha respirometer and the complementary devices is presented in Figure 4.1. 10 mL of KOH solution were placed in the lateral arm of the respirometer. During the test, the CO<sub>2</sub> formed due to the aerobic activity of the microorganisms present in the soil was captured by the KOH solution present in the respirometer arm. At least three times a week, the KOH solution was removed from lateral arm and transferred to an Erlenmeyer and the lateral arm was washed three times with 10 mL of free-CO<sub>2</sub> deionized water, which were transferred to same erlenmeyer.

Figure 4.1- Scheme of the Bartha Respirometer and complementary devices: (A) Cannula cap; (B) Cannula (diameter 1–2 mm); (C) Rubber cork; (D) Lateral arm (diameter 40 mm, height 100 mm); (E) KOH solution; (F) Medium with soil and materials according the test; (G) Erlenmeyer flask (250 ml); (H) Valve; (I) Support (cotton); (J) Air filter (diameter 15 mm, height 40 mm).



Titration with HCl was used to determine the amount of CO<sub>2</sub> formed, using first

phenolphthalein and then with methylorange as indicator. Phenolphthalein has an alkaline transition range, and indicates the neutralization of the excess base and of the carbonate converted to bicarbonate. The methylorange has an acid transition range and indicates the bicarbonate neutralization (SKOOG et al., 2005). Therefore, the mass of  $CO_2$  formed was calculated as:

$$m_{CO_2} = C_{HCl} * (V_{HCl_C} * 22 + V_{HCl_B} * 44) \quad (4.1)$$

where  $C_{HCl}$  is the concentration of the titration solution, and  $V_{HCl_C}$  and  $V_{HCl_B}$  are, respectively, the volumes of titration solution consumed for the complete neutralization of the carbonate and bicarbonate present in the sample.  $V_{HCl_C}$  and  $V_{HCl_B}$  were determined from the volume of acid consumed up to the equivalence point with phenolphthalein (P) and the total the volume of acid consumed up to the equivalence point with methylorange (T), according to the conditions and expressions presented in Table 4.1. All tests were performed in triplicate.

Table 4.1 – Volumes of acid consumed in the complete neutralization of the hydroxyl, carbonate and bicarbonate present in the sample as a function of the volumes of acid consumed up to the equivalence point with phenolphthalein (P) and methylorange (T) as indicators (SKOOG et al., 2005)

Titration Result (mL)	$V_{HCl_{hydroxyl}}$	$V_{HCl_C}$	$V_{HCl_B}$
P = 0	0	0	T
P < T/2	0	2P	T – 2P
P = T/2	0	2P	0
P > T/2	2P – T	2 (T-P)	0
P = T	T	0	0

The percent biodegradation was determined by comparing the net carbon dioxide, obtained as the difference between the blank test and the test with polymer (Equation 2), and the theoretical carbon dioxide content of the polymer (Equation 3), according to Equation 4:

$$net\ CO_2(mg) = CO_{2\ test\ material} - CO_{2\ blank} \quad (4.2)$$

$$ThCO_2(mg) = m_{polymer} (mg) \cdot \% w/w\ C_{polymer} \cdot \frac{44}{12} \quad (4.3)$$

$$Biodeg (\%) = \frac{net\ CO_2}{Th\ CO_2} \times 100 \quad (4.4)$$

It must be remarked that the use of Equation 4 to calculate the biodegradation percent assumes that the difference described by Equation 2 can be attributed exclusively to the biodegradation process, which is the usual practice (International Organization for Standardization, 2018).

#### 4.2.3 Temperature and biostimulation

To define the ideal conditions for the biodegradation process, tests were carried out at temperatures of 28 °C and 58 °C, which were the temperatures most found in biodegradation studies (Group 1). The biostimulation effect was evaluated in a second set of experiments (Group 2), in which the biodegradation of microcrystalline cellulose was evaluated with and without the use of yeast extract. The conditions used in these tests are shown in Table 4.2.

Table 4.2 – Summary of tests performed to establishment of method

			Test designation	Temperature (°C)	YE (g)	MCC (g)
Group 1 temperature	1	–	G1A	28 ± 2	0.15	0.25
			G1B	58 ± 2	0.15	0.25
Group 2 biostimulation	2	–	G2A	<b>58 ± 2</b>	-	-
			G2B	58 ± 2	-	0.25
			G2C	<b>58 ± 2</b>	<b>0.15</b>	-
			G2D	58 ± 2	0.15	0.25

*NOTE: the information in bold is the blank test conditions*

#### 4.2.4 Tests with biodegradable and non-biodegradable polymers

The biodegradability of different polymers was evaluated in order to verify whether the proposed test is efficient to differentiate polymers of different degree of biodegradability. The tests were carried out at 58 °C, using 0.15 g of yeast extract and 0.25 g of polymer. Low density polyethylene (LDPE) and polypropylene (PP) were chosen as reference non-biodegradable polymers. Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), poly(lactic acid) (PLA) and poly(vinyl alcohol) (PVOH) were used as reference biodegradable polymers. Poly(ethylene terephthalate) (PET)



was considered as a polymer of intermediate biodegradability. Some data of biodegradability found in the literature for PLA, PVOH, PHB, PET and MCC are presented in Table 4.3. These data are used in Section 3.2 as a comparative basis in the analysis of the results obtained in the present work with the proposed accelerated method.

Table 4.3 – Literature data (standard methods) on biodegradability of some polymers

Polymer	Method	Result	Reference
PLA	ISO 14855	64.2% in 60 days	(KIJCHAVENGKUL et al., 2006) (CADAR et al., 2012)
		71% in 110 days	
PVOH	ASTM D5338	9% biodegradation in 75 days	(CHIELLINI et al., 2003)
PHB	ISO 14855	80% in 110 days	(WENG; WANG; WANG, 2011)
PET	ISO 14855	2.7% in 60 days	(KIJCHAVENGKUL et al., 2006)
MCC	ISO 14855	76% in 45 days	(CADAR et al., 2012)

#### 4.2.5 Statistical analysis

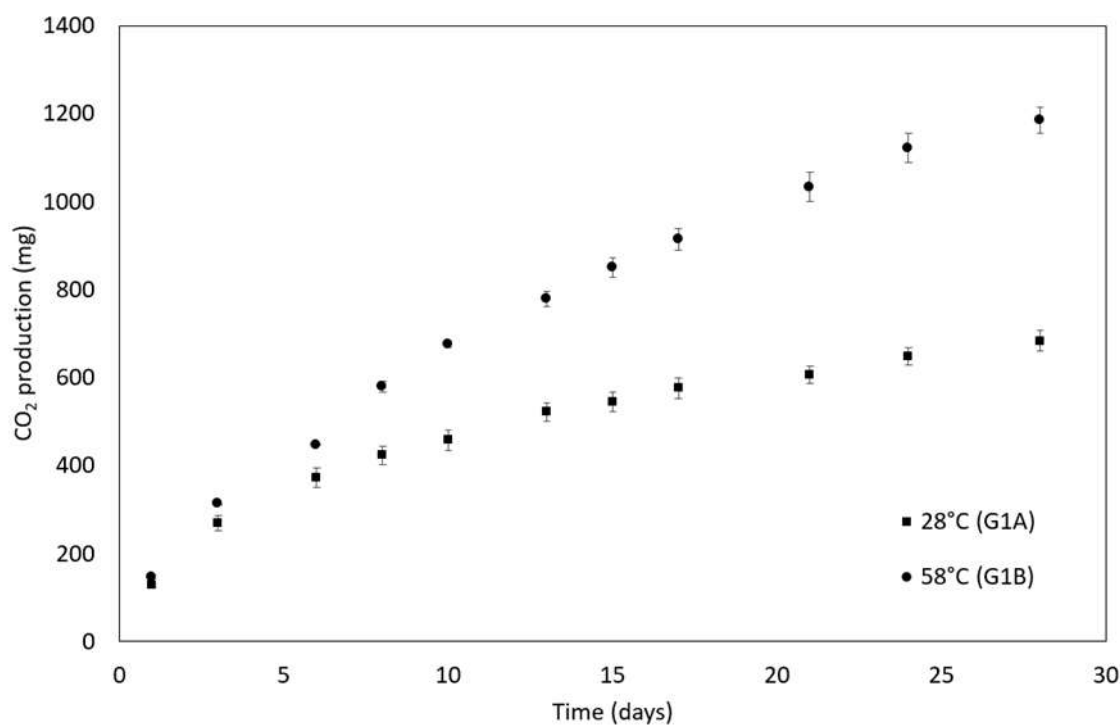
Data were analyzed by Tukey's test and Student's t-test, using the Microsoft Excel 2016 software to establish significant differences ( $p$ -value < 0.05).

## 4.3 Results

### 4.3.1 Influence of the temperature on the biodegradation rate in Bartha respirometer tests

Figure 4.2 shows the cumulative CO<sub>2</sub> production for the tests of Group 1 (Table 4.2). The difference between the results obtained at 28°C and 58°C becomes statistically significant after the eighth day of test, showing higher microbiological activity is at the temperature of 58°C. This may be attributed to the fact that at 58 °C there is preferential development of thermophilic microorganisms, which present higher biodegradation activity (ARRIGONI et al., 2018; LAPARA; ALLEMAN, 1999; TRIPATHI; GRANT ALLEN, 1999).

Figure 4.2 - Cumulative carbon dioxide production obtained at 28 °C and 58 °C for the biodegradation of MCC (0.25 g) in the presence of yeast extract (0.15 g).



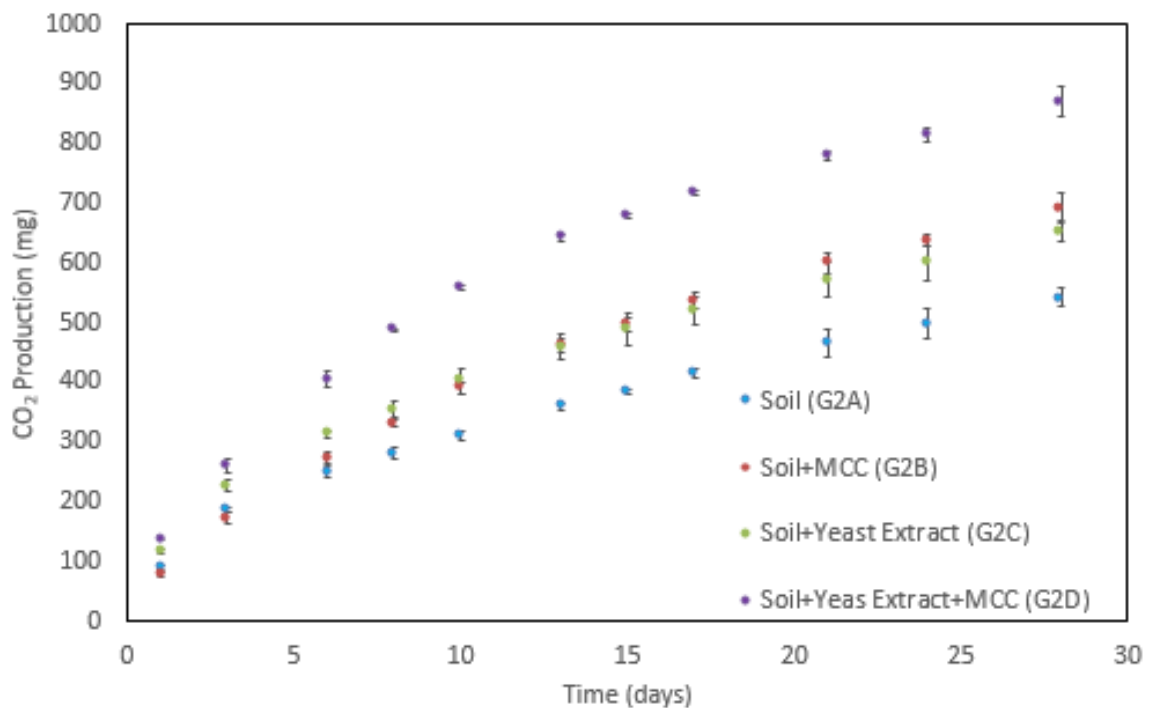
Besides providing a higher biodegradation rate, the use of the temperature of 58 °C is also advantageous regarding the safety of the final compost because it helps in the destruction of the majority of enteric pathogenic microorganisms (ARRIGONI et al., 2018; DIAZ; DE BERTOLDI; BIDLINGMAIER, 2007; MOHAMED SUNAR, 2009)

It is worthy to remark that even though the biodegradation standard tests use the temperature of 58 °C, there are several works that propose the use of the Bartha respirometer at 20 or 28 °C (DE MOURA CARRARA; MORITA; BOSCOV, 2011; EL-DIN SHARABI; BARTHA, 1993; MONTAGNOLLI; LOPES; BIDOIA, 2009; YABANNAVAR; BARTHA, 1993), without a detailed explanation of such choice. In this context, our results indicate that 58 °C is also the adequate condition for tests with the Bartha respirometer. This is particularly relevant when considering polymer degradation tests due to their intrinsic low rate of degradation.

### 4.3.2 Biostimulation tests

Figure 4.3 shows the cumulative CO<sub>2</sub> production for the tests of Group 2 (Table 4.1). The use of yeast extract used as biostimulant increased the carbon dioxide production both in the blanks (G2C compared to G2A) and in the biodegradation of MCC (G2D compared to G2B).

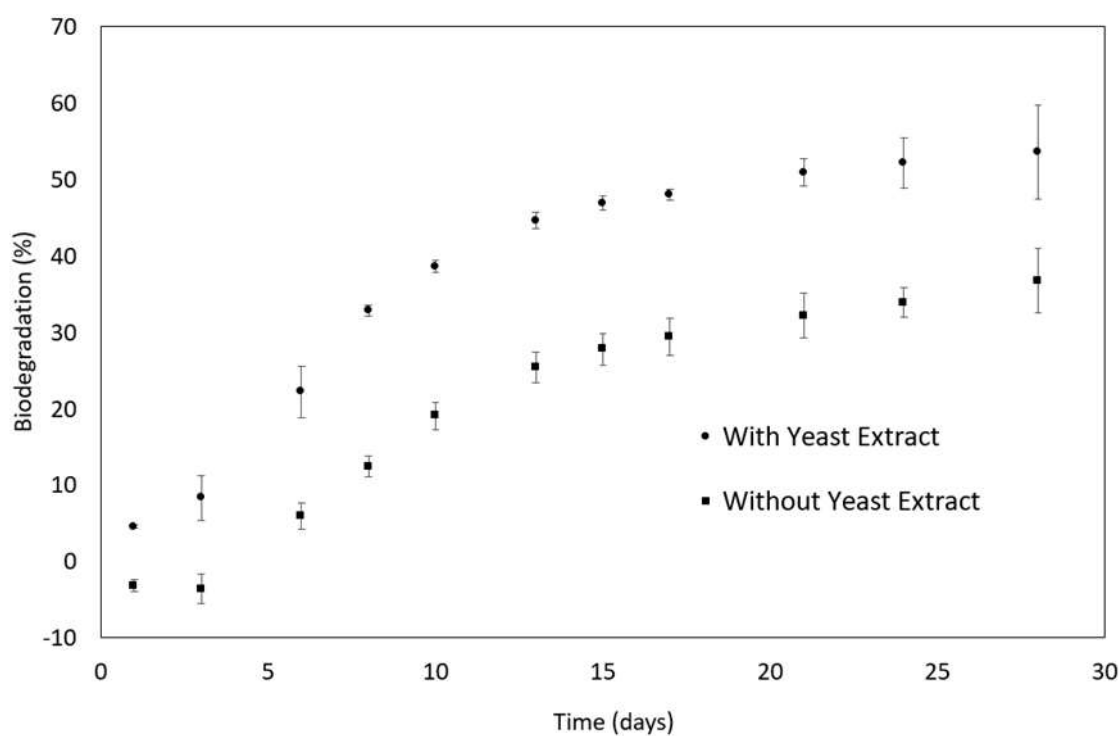
Figure 4..3 - Cumulative carbon dioxide production in the test of Group 2 (T = 58°C).



The percent MCC biodegradation was calculated for each measurement point of Figure 3, by applying Equations 2-4 to the data of Figure 4.3. The pairs of data used in Equation 2 were either those of Tests G2B and G2A (without biostimulation) or Tests G2D and G2C (with biostimulation). The resulting biodegradation curves are presented in Figure 4.4. The use of yeast extract as biostimulation agent led to increase of the percent degradation at all the time points analyzed, increasing the its final value (28th day) from 37 % to 53 %. This is not a surprising result, since yeast extract is widely used as nutrient to microorganism cultures due to its high content of proteins and high lability (POTVIN et al., 1997). However, to the best

of our knowledge, its use as biostimulant in degradation tests using Bartha respirometers has not been previously evaluated in the literature.

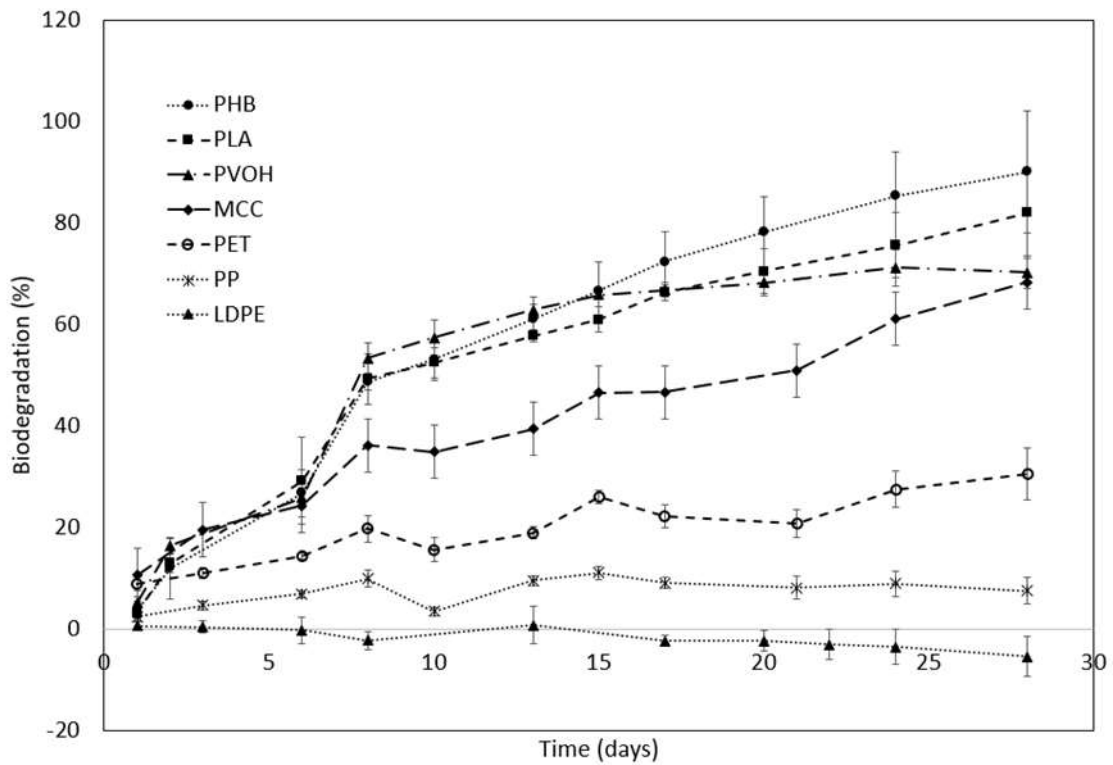
Figure 4.4 - Biodegradation of MCC with and without biostimulation with yeast extract



#### 4.3.3 Application of the proposed method to other polymers

Figure 4.5 shows the biodegradation curves for the tests with MCC, LDPE, PHB, PLA, PVOH, PP, and PET. These curves were obtained by the same procedure described in the previous section for MCC (Figure 4.4).

Figure 4.5 - Biodegradation of different polymers using yeast extract as biostimulant



In order to aid discussion of the results in Figure 4.5, Table 4.4 presents the comparison of some these results by the Tukey's test and the values of biodegradation obtained at the end of the tests with each tested polymer.

Table 4.4 – Statistical comparison of some of the results in Figure 5 and the values of biodegradation obtained at the end of the tests

Polymer	Results of the Tukey's test comparing % biodegradation at different measurement days <sup>(1)</sup>					% Biodegradation at the 28 <sup>th</sup> day of test ( $\bar{x} \pm s_{\bar{x}}$ ) <sup>(2)</sup>
	8 <sup>th</sup>	13 <sup>th</sup>	17 <sup>th</sup>	24 <sup>th</sup>	28 <sup>th</sup>	
PHB	ab	a	a	a	a	90.2 ± 12.1 <sup>a</sup>
PLA	ab	a	a	a	a	82.1 ± 8.9 <sup>a</sup>
PVOH	a	a	a	a	a	70.4 ± 3.3 <sup>a</sup>
MCC	b	b	b	a	a	68.4 ± 7.0 <sup>a</sup>
PET	c	c	c	b	b	30.5 ± 5.1 <sup>b</sup>
PP	cd	c	cd	bc	bc	7.6 ± 2.7 <sup>bc</sup>
LDPE	d	d	d	c	c	-5.7 ± 3.8 <sup>c</sup>

(1) Same letters within a column indicate no statistically significant difference by the Tukey's test. Groups were labelled in decreasing order of means: a < b < c ...

(2)  $\bar{x}$  stands for the mean value of biodegradation and  $s_{\bar{x}}$  for the respective standard deviation.

---

The Tukey's test applied to the values of percent biodegradation obtained at the last day of test (28<sup>th</sup>) indicated the division of the tested polymers in three groups of different level of biodegradability: (i) PHB, PLA, PVOH and MCC; (ii) PET; and (iii) LDPE and PP.

PHB, PLA, PVOH and MCC presented the highest values of percent biodegradation. PET has also presented significant biodegradability, but at a much lower level compared to the other four biodegradable polymers. The biodegradability of these polymers is explained by the presence in their structures of hydrolysable and/or oxidable groups that contributes to scission of polymeric chains, thereby facilitating their assimilation by microorganisms (LUCAS et al., 2008; SINGH; SHARMA, 2008). However, the biodegradation rate of PET is lower due to the presence of the aromatic ring (TOKIWA et al., 2009). The third group is composed by the two LDPE and PP. Regarding these two polymers, the obtained mean values of percent biodegradation (-5.7 % for LDPE and 7.6 % for PP) were shown to be not significantly different from zero, according to paired t-tests. These results indicate that the proposed method was consistent in terms of differentiating biodegradable and non-biodegradable materials and in identifying differences of biodegradability among biodegradable materials.

Another relevant aspect to be discussed is the tendency of increase of standard deviation with the increase of the intrinsic biodegradability of the tested material as observed in Table 4.4 and Figures 2-5. For example, in the case of the most biodegradable sample, PHB, the standard deviation of the result corresponding to the 28<sup>th</sup> day of test is of 12.1 %, from which it would be possible to achieve an unrealistic biodegradation value above 100 %. However, this problem is also observed in data of biodegradation obtained by the standard methods for several other biodegradable polymers, as reported by different authors (CASTRO-AGUIRRE et al., 2017; FUNABASHI; NINOMIYA; KUNIOKA, 2009; WENG; WANG; WANG, 2011). A possible explanation for such behavior is that the presence of a highly biodegradable sample may represent an increase in the availability of nutrients for cell growth and multiplication, promoting a slightly increase in the rate of degradation of the other biodegradable components of the soil when comparing blank and biodegradable sample tests.

At this point, it is worthy to comment the data of biodegradation found in the literature for the studied polymers (Table 4.3) and compare them to those obtained by the proposed accelerated method, which the subject of the next two paragraphs.

---

The first point to note is the long time necessary to have information about biodegradability using standard methods (from 7 to 15 weeks for the polymers in Table 4.3). Besides, there are other aspects that make difficult the comparison among literature data obtained for different polymers using the standard methods: (i) as is the case in the works referred in Table 4.3, information about the precision of the reported data or values of replicates are usually not presented; (ii) the time period (generally in number of days) required to achieve the value corresponding to the final plateau of biodegradation varies with the material under study; (iii) the still limited amount of data available in the literature.

Focusing specifically on the polymers evaluated in this work, the comparison with the standard methods (data of Table 4.3) shows that the biostimulation with yeast extract: (i) performed similarly in terms of differentiating biodegradable from non-biodegradable polymers with basis on their carbon dioxide production; (ii) led to higher values of percent biodegradation for all the studied polymers, despite the much lower time period considered (28 days against the 45-110 days required with the standard methods); (iii) led to similar ordering of the evaluated polymers in terms of biodegradability level, except for PVOH, whose percent biodegradation was much lower with ASTM D5338. Besides, due to its much higher biodegradation rates, the proposed accelerated method brings two key advantages. First, it allows a reliable comparison of the different polymers at the same periods of time. Second, it makes it easier to carry out replications of the tests, due to the reduction of the number of measurement points (and, consequently, the total number and cost of analyses) and period of test.

Finally, we shall address the use of biodegradability tests as a recursive step in the development of new biodegradable polymers, in which the availability of fast tests is mandatory. In this sense, the proposed method seems to present great potential for this type of application, based on its higher biodegradation rates with relation to those of the standard methods. Besides, taking into consideration the Tukey's test results shown in Table 4.4, it can be seen that the results regarding differentiation among biodegradable and non-biodegradable materials and identified groups obtained at 13<sup>th</sup> day of test are much similar to those at the end of the test (28 days). This indicates that additional efforts to reduce the experimental variability of the method could allow the use of lower times as reference to compare materials with relation to biodegradability.

## 4.4 Conclusion

A novel accelerated method for polymer biodegradability evaluation was presented. This method is based on the use of the Bartha respirometer at 58 °C associated with biostimulation with yeast extract.

The temperature of 58 °C, used in most standard methods for biodegradation, was proved to be more adequate for Bartha respirometer tests than the value of 28 °C used in most works of the literature with this apparatus. A significant increase in the emission rate of carbon dioxide occurred at 58°C, indicating higher microbial activity.

Biostimulation with yeast extract also showed to be an adequate strategy, increasing significantly the biodegradation rate for all the tested polymers.

The proposed accelerated method was consistent with the standard methods in terms of differentiating biodegradable and non-biodegradable polymers and relative order of the tested polymers with relation to biodegradation extent.

The higher biodegradation rates achieved with the proposed method allowed a remarkable reduction of the test time required to achieve the limit values of percent biodegradation obtained with the standard methods, from 45-110 days to 28 days. Nevertheless, this test time can be further reduced with additional efforts to reduce the intrinsic experimental variability.

The obtained results indicate that the developed method is of potential use for the evaluation of the biodegradability of polymers, giving faster response and lower cost than standard methods. This justifies additional studies to improve its precision and/or to establish quantitative correlations with the results provided by the standard methods.

## Acknowledgement

The authors would like to thank CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel), CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) and FAPERGS (Research Support Foundation of the State of Rio Grande do Sul) for their financial support.



## Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study.

# 7 Conclusões Finais e Sugestões para trabalhos futuros

## 7.1 Conclusões Finais

Um novo procedimento para a avaliação da biodegradabilidade de polímeros foi proposto como um método mais simples e com custo inferior aos métodos indicados nas normas técnicas para este propósito. O método é baseado no uso do respirômetro Bartha associado com a técnica de bioestimulação, que aumenta a atividade microbiana e, conseqüentemente, acelera a biodegradação do polímero. Como resultado, é possível ter uma resposta mais rápida a respeito da biodegradabilidade do material. Os testes de desenvolvimento do método foram feitos com celulose microcristalina, um polímero natural usado como padrão positivo de biodegradação.

Neste sentido, inicialmente foram comparadas duas temperaturas de teste, já que muitos trabalhos usando o respirômetro Bartha usam temperatura de 23 a 28 °C enquanto que as normas de biodegradação de polímeros indicam 58 °C como temperatura do teste, pois visam simular as condições de compostagem. Os resultados indicaram uma maior produção de dióxido de carbono a 58 °C, devido a maior atividade microbiana. Como o objetivo do trabalho é acelerar o teste de biodegradação, a temperatura de 58 °C foi escolhida como temperatura do teste.

A técnica usada para aumentar a taxa de biodegradação foi a bioestimulação, uma vez que esta técnica provoca um aumento da atividade dos microrganismos levando ao aumento no consumo de polímero do meio. A bioestimulação foi realizada com extrato de levedura, um resíduo do processo fermentativo de produção do etanol, usado normalmente como nutriente em culturas de bactérias. O uso do extrato de levedura resultou em maior taxa de degradação da celulose, devido à alta labilidade do extrato de levedura, que causa um aumento da população microbiana, que leva a uma maior degradação do substrato.

Nos testes com diferentes polímeros, o método desenvolvido apresentou resultados coerentes com os da literatura, além de permitir diferenciar os polímeros testados em diferentes grupos em termos de capacidade de biodegradabilidade. Isto indica que o método tem potencial para ser usado mais extensivamente na avaliação da biodegradabilidade de polímeros, fornecendo uma resposta com uma redução de 84% no tempo e de custo cerca de 50% menor.

O modelo cinético de biodegradação baseado no modelo cooperativo de Hill apresentou um bom ajuste para os polímeros testados usando o método acelerado, assim como para os dados extraídos da literatura para os mesmos polímeros testados seguindo os testes padronizados ASTM D5338 e ISO 14855.

Foi possível a comparação entre o método acelerado desenvolvido e as normas padronizadas através do estabelecimento de um critério de biodegradabilidade baseado nos parâmetros cinéticos estimados, obtendo respostas idênticas de classificação de biodegradabilidade de diversos polímeros.

Após a validação do método acelerado, o mesmo foi usado para avaliar a biodegradabilidade de canudos plásticos oxi-biodegradáveis. Além da biodegradabilidade, foram realizados outros testes, visando obter mais informações sobre alterações destes materiais após degradação abiótica, biótica e sua ecotoxicidade.

Foram observadas alterações no índice de carbonila e nas propriedades mecânicas, indicando processos oxidativos e possíveis alterações na estrutura do material, mas a massa dos canudos permaneceu praticamente inalterada. Esta resiliência pode ser vista como uma prova da durabilidade destes materiais plásticos, mesmo quando expostos a diferentes condições ambientais. Porém, é importante ressaltar que durabilidade não significa segurança ambiental. Na verdade, alguns dos nossos testes mostraram efeitos negativos no solo. Embora estes efeitos não se traduzam numa perda significativa de massa dos canudos, podem ter implicações ecológicas mais amplas, afetando potencialmente a saúde do solo e das plantas que nele crescem.

Este estudo destaca a necessidade de uma abordagem completa para compreender o impacto ambiental dos plásticos, além da simples biodegradação. Não se trata apenas de como

---

estes materiais se decompõem, mas de como interagem e potencialmente perturbam os ecossistemas com os quais entram em contacto.

Por fim, importante ressaltar que o método desenvolvido não substitui as normas padronizadas, que são aceitas internacionalmente como normas certificadoras da biodegradabilidade do material, mas fornece uma resposta prévia, podendo ser usada para desenvolvimento de produtos e para fiscalização.

## 7.2 Sugestões de trabalhos futuros

Como sugestões de trabalhos futuros, temos:

- Ampliação dos estudos comparativos com métodos padronizados: a dificuldade em executar a análise de biodegradabilidade de acordo com os métodos padronizados foi contornada pelo uso de curvas de biodegradação da literatura, porém, para uma melhor correlação poderia ser realizado um estudo com o mesmo polímero sendo analisado no método acelerado e padronizado. Com estes estudos adicionais, além de busca de uma melhor correlação, poderia ser melhor delimitado o escopo do teste desenvolvido.

- Estudo de Repetibilidade e Reprodutibilidade (R&R): a transformação do método acelerado de testar biodegradabilidade de plásticos em uma norma técnica reconhecida passa por realização de estudo de R&R para demonstrar sua consistência e repetibilidade. Isso implica na realização de múltiplos ensaios sob diferentes condições e por diferentes laboratórios para assegurar que os resultados são consistentes e confiáveis. Transformar um método em uma norma técnica é um processo complexo e demorado, mas a possibilidade de um teste oficial mais rápido, simples e de baixo custo para avaliar a biodegradabilidade de polímeros beneficia a comunidade científica e a indústria como um todo, além dos órgãos de fiscalização.

- Criação de banco de dados sobre biodegradabilidade de polímeros: Com base na modelagem cinética desenvolvida, novas pesquisas poderiam se concentrar em ajustar ou expandir os modelos para incluir diferentes tipos de polímeros, características estruturais e condições ambientais, ampliando sua aplicabilidade e precisão. Com este banco de dados, seria

possível conhecer melhor os marcadores de biodegradabilidade e desenvolver modelos preditivos.

- Estudo da técnica de bioaugmentação para acelerar a biodegradação: a redução do tempo de análise pode ser feita, alternativamente, usando técnica de bioaugmentação, em que a concentração de microrganismos presentes no solo é aumentada, ou ainda, são adicionados microrganismos de outro substrato ao solo utilizado na análise.

- Ecotoxicidade de materiais oxo-biodegradáveis: apesar de poucas alterações terem sido percebidas nos testes de degradação bioótica e abiótica dos polímeros testados, seu efeito na germinação de sementes mostra que ainda pequenas interações destes materiais com o solo podem afetar o mesmo. Mais testes desta natureza precisam ser realizados.

## Referências

ABIPLAST. Posicionamento da ABIPLAST com relação aos aditivos pró-degradantes incorporados aos materiais plásticos. São Paulo, maio de 2015. Disponível em: <[http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/paper\\_abiplast\\_sobre\\_aditivos\\_pro\\_degradantes\\_com\\_correcoes\\_sugeridas\\_v.2.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/paper_abiplast_sobre_aditivos_pro_degradantes_com_correcoes_sugeridas_v.2.pdf)>. Acesso em: 1 fev. 2019.

ABRUSCI, C. et al. Biodegradation of photo-degraded mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as pro-oxidant additives. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, 2011. DOI 10.1016/j.ibiod.2010.10.012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096483051100014X>. Acesso em: 25 ago. 2023.

ABU-HILAL, A. H.; AL-NAJJAR, T. Litter pollution on the Jordanian shores of the Gulf of Aqaba (Red Sea). **Marine Environmental Research**, v. 58, n. 1, p. 39–63, 2004. DOI 10.1016/j.marenvres.2003.12.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014111360300117X>. Acesso em: 7 fev. 2023.

ADAMS, G. O. et al. Bioremediation, Biostimulation and Bioaugmentation: A Review. **International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation**, v. 3, n. 1, p. 28–39, 2015. DOI 10.12691/IJEBB-3-1-5. Disponível em: [https://soilhealth.ucdavis.edu/application/files/1215/4208/1811/Bioremediation\\_Biostimulation\\_and\\_Bioaugmentation\\_A\\_Review.pdf](https://soilhealth.ucdavis.edu/application/files/1215/4208/1811/Bioremediation_Biostimulation_and_Bioaugmentation_A_Review.pdf). Acesso em: 10 nov. 2018.

ALAM, L. et al. UV accelerated aging of unidirectional flax composites : Comparative study between recycled and virgin polypropylene matrix. **Polymer Degradation and Stability**, v. 208, p. 14–20, 2023. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110268. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391023000204>. Acesso em: 21 jul. 2023.

ALBERTSSON, A.; ANDERSSON, S. O.; KARLSSON, S. The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 18, p. 73–87, 1987. DOI 10.1016/0141-3910(87)90084-X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014139108790084X>. Acesso em: 25 jul. 2023.

ALI, S. S. et al. Plastic wastes biodegradation : Mechanisms , challenges and future prospects. **Science of the Total Environment**, v. 780, 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2021.146590. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721016582>. Acesso em: 22 jul. 2023.

ANDRADY, A. L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1596–1605, 2011. DOI 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X11003055>. Acesso em: 8 fev. 2023.

ARRIGONI, J. P. et al. Inside the small-scale composting of kitchen and garden wastes: Thermal performance and stratification effect in vertical compost bins. **Waste Management**, v. 76, p. 284–293, jun. 2018. DOI 10.1016/j.wasman.2018.03.010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X18301521>. Acesso em: 24 jun. 2018.

ARUTCHELVI, J. et al. Biodegradation of polyethylene and polypropylene. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, n. January, p. 9–22, 2008. Disponível em:

[https://nopr.niscpr.res.in/bitstream/123456789/7326/4/IJBT%207\(1\)%209-22.pdf](https://nopr.niscpr.res.in/bitstream/123456789/7326/4/IJBT%207(1)%209-22.pdf). Acesso em: 25 jul. 2023

ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D6400-19**: Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. West Conshohocken: ASTM, 2019. 3p.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D5338-15**: Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures. West Conshohocken: ASTM, 2019. 7p.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D 883-12**: Standard Terminology Relating to Plastics. West Conshohocken: ASTM, 2012. 16p.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D6954-18**: Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and Biodegradation. West Conshohocken: ASTM, 2018. 7p.

AVIO, C. G.; GORBI, S.; REGOLI, F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. **Marine Environmental Research**, 2017. v. 128, p. 2-11, July 2017. DOI 10.1016/j.marenvres.2016.05.012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141113616300733>. Acesso em: 16 jan. 2023.

BABETTO, A. S. et al. A Recycling - Focused Assessment of the Oxidative Thermomechanical Degradation of HDPE Melt Containing Pro - oxidant. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, p. 699–712, 2020. DOI 10.1007/s10924-019-01641-6. Disponível em: <https://rdcu.be/dtTJu>. Acesso em: 16 ago. 2023.

BACHA, A. et al. Biodegradation of macro- and micro-plastics in environment : A review on

mechanism , toxicity , and future perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 858, n. November 2022, 2023. DOI 10.1016/j.scitotenv.2022.160108. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969722072084>. Acesso em: 17 jul. 2023.

BARI, Q. H.; KOENIG, A.; GUIHE, T. Kinetic analysis of forced aeration composting - I. Reaction rates and temperature. **Waste Management and Research**, v. 18, n. 4, p. 303–312, 2000. DOI 10.1177/0734242X0001800402. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0734242X0001800402>. Acesso em: 19 jan. 2023.

BARTHA, R.; PRAMER, D. Features of flask and method for measuring the persistence and biological effects of pesticides in soil. **Soil Science**, 1965. Disponível em: [https://journals.lww.com/soilsci/Citation/1965/07000/Features\\_of\\_a\\_Flask\\_and\\_Method\\_for\\_Measuring\\_the.11.aspx](https://journals.lww.com/soilsci/Citation/1965/07000/Features_of_a_Flask_and_Method_for_Measuring_the.11.aspx). Acesso em: 05 ago. 2017.

BHER, A.; MAYEKAR, P. C.; AURAS, R. A. Biodegradation of Biodegradable Polymers in Mesophilic Aerobic Environments. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, p. 1–106, 2022. DOI 10.3390/ijms232012165. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/36293023/>. Acesso em: 26 jul. 2023

BOND, A. L. et al. Prevalence and composition of fishing gear debris in the nests of northern gannets (*Morus bassanus*) are related to fishing effort. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 5, p. 907–911, 2012. DOI 10.1016/j.marpolbul.2012.03.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X12001312>. Acesso em: 07 fev. 2023.

BRANDÃO, M. L.; BRAGA, K. M.; LUQUE, J. L. Marine debris ingestion by Magellanic penguins, *Spheniscus magellanicus* (Aves: Sphenisciformes), from the Brazilian coastal zone. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 10, p. 2246–2249, 2011. DOI 10.1016/j.marpolbul.2011.07.016. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21864861/>. Acesso em: 7 fev. 2023.

BRINE, T. O.; THOMPSON, R. C. Degradation of plastic carrier bags in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 2279–2283, 2010. DOI 10.1016/j.marpolbul.2010.08.005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X10003553>. Acesso em: 16 ago. 2023.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson. 620 p.

CADAR, O. et al. Biodegradation behaviour of poly(lactic acid) and (lactic acid-ethylene glycol-malonic or succinic acid) copolymers under controlled composting conditions in a laboratory test system. **Polymer Degradation and Stability**, 2012. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139101100396X>. Acesso em: 2 abr. 2020.

CALIL, M. R. et al. Comparison of the biodegradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone), cellulose



acetate and their blends by the Sturm test and selected cultured fungi. **Polymer Testing**, v. 25, n. 5, p. 597–604, 1 ago. 2006. DOI 10.1016/j.polymertesting.2006.01.019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941806000857>. Acesso em: 24 jan. 2014

CASTRO-AGUIRRE, E. et al. Insights on the aerobic biodegradation of polymers by analysis of evolved carbon dioxide in simulated composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, 2017. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391017300241>. Acesso em: 2 fev. 2017

CHAWLA, S. et al. Environmental impacts of post-consumer plastic wastes: Treatment technologies towards eco-sustainability and circular economy. **Chemosphere**, v. 308, n. P1, p. 135867, 2022. DOI 10.1016/j.chemosphere.2022.135867. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653522023608>. Acesso em: 6 fev. 2022

CHIELLINI, E. et al. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, 2003. DOI 10.1016/S0079-6700(02)00149-1. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670002001491>. Acesso em: 26 jul. 2019.

CHIELLINI, E. et al. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers – Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 11, p. 2739–2747, 1 nov. 2006. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391006001509>. Acesso em: 2 fev. 2023.

CHINAGLIA, S.; TOSIN, M.; DEGLI-INNOCENTI, F. Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level. **Polymer Degradation and Stability**, 2018. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2017.12.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391017303816>. Acesso em: 10 jun. 2022.

CLAERBOUDT, M. R. Shore litter along sandy beaches of the Gulf of Oman. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 9–10, p. 770–777, 2004. DOI 10.1016/j.marpolbul.2004.06.004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X04001973>. Acesso em: 8 fev. 2023.

European Commission, Directorate-General for Environment, **Turning the tide on single-use plastics**, Publications Office, 2019. Disponível em: <https://data.europa.eu/doi/10.2779/294711>. Acesso em: 06 fev. 2023.

CUNHA, A. G.; GANDINI, A. **Turning polysaccharides into hydrophobic materials: A critical review. Part 2. Hemicelluloses, chitin/chitosan, starch, pectin and alginates. Cellulose**, 2010. DOI 10.1007/s10570-010-9435-5. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-010-9435-5>. Acesso em: 31 jan. 2019

DA SILVA, S. A. et al. A biostimulation-based accelerated method for evaluating the biodegradability of polymers. **Polymer Testing**, 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106732>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941820309405>. Acesso em: 11 jan. 2021

DA SILVEIRA, B. I. **Cinética Química das Reações Homogêneas**. 2. ed. São Paulo: Blucher. 2015. 401 p.

DASH, M. et al. Chitosan - A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 8, p. 981-1014, 2011. DOI [10.1016/j.progpolymsci.2011.02.001](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.001). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967001100027X>. Acesso em: 28 jan. 2019.

DE MOURA CARRARA, S. M. C.; MORITA, D. M.; BOSCOV, M. E. G. Biodegradation of di(2-ethylhexyl)phthalate in a typical tropical soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 197, p. 40–48, 15 dez. 2011. DOI [10.1016/j.jhazmat.2011.09.058](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.058). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411011691>. Acesso em 10 jun. 2018.

DEBROT, A. O.; TIEL, A. B.; BRADSHAW, J. E. Beach debris in Curacao. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 9, p. 795–801, 1999. DOI [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00043-0). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X99000430>. Acesso em: 8 fev. 2023

DIAZ, L. F.; DE BERTOLDI, M.; BIDLINGMAIER, W. **Compost science and technology**. 1. ed. v. 8.. Amsterdam: Elsevier, 2007. 380 p.

DIBBLE, J. T.; BARTHA, R. Rehabilitation of oil-inundated agricultural land: A case history. **Soil Science**, 1979. Disponível em: [https://journals.lww.com/soilsci/abstract/1979/07000/rehabilitation\\_of\\_oil\\_inundated\\_agricultural\\_land\\_9.aspx](https://journals.lww.com/soilsci/abstract/1979/07000/rehabilitation_of_oil_inundated_agricultural_land_9.aspx). Acesso em: 05 ago. 2017.

DILAWAR, H.; ESKICIOGLU, C. Laboratory and field scale biodegradability assessment of biocomposite cellphone cases for end-of-life management. **Waste Management**, v. 138, n. October 2021, p. 148–157, 2022. DOI [10.1016/j.wasman.2021.11.033](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.11.033). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X21006218>). Acesso em: 17 jul. 2023

DODBIBA, G.; FUJITA, T. Progress in separating plastic materials for recycling. **Physical Separation in Science and Engineering**, v. 13, n. 3–4, p. 165–182, 2004. DOI [10.1080/14786470412331326350](https://doi.org/10.1080/14786470412331326350). Disponível em: <https://downloads.hindawi.com/archive/2004/594923.pdf>. Acesso em 6 fev. 2023.

DUTTA, P. K.; DUTA, J.; TRIPATHI, V. S. Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and

applications. **Journal of Scientific and Industrial Research**, 2004. DOI 10.1002/chin.200727270. Disponível em: [https://nopr.niscpr.res.in/bitstream/123456789/5397/1/JSIR%2063\(1\)%2020-31.pdf](https://nopr.niscpr.res.in/bitstream/123456789/5397/1/JSIR%2063(1)%2020-31.pdf). Acesso em: 28 jan. 2019.

EBRAHIMZADE, I. et al. Towards monitoring biodegradation of starch-based bioplastic in anaerobic condition: Finding a proper kinetic model. **Bioresource Technology**, v. 347, n. November 2021, p. 126661, 2022. DOI 10.1016/j.biortech.2021.126661. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852421020034>. Acesso em: 18 jul. 2022.

EL-DIN SHARABI, N.; BARTHA, R. Testing of some assumptions about biodegradability in soil as measured by carbon dioxide evolution. **Applied and environmental microbiology**, v. 59, n. 4, p. 1201–5, abr. 1993. Disponível em: <https://journals.asm.org/doi/pdf/10.1128/aem.59.4.1201-1205.1993>. Acesso em: 10 nov. 2018.

ESMIZADEH, E.; TZOGANAKIS, C.; MEKONNEN, T. H. Degradation Behavior of Polypropylene during Reprocessing and Its Biocomposites: Thermal and Oxidative Degradation Kinetics. **Polymers**, v. 12, p. 1–23, 2020. DOI 10.3390/polym12081627. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/8/1627>. Acesso em: 21 jul. 2023.

EUBELER, J. P. et al. Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 9, p. 1057–1072, 1 out. 2009. DOI 10.1016/j.trac.2009.06.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016599360900137X>. Acesso em: 2 fev. 2023.

EVODE, N. et al. Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, 2021. DOI 10.1016/j.cscee.2021.100142. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666016421000645>. Acesso em: 16 jan. 2023.

FAZITA, M. R. N. et al. Disposal options of bamboo fabric-reinforced poly(lactic) acid composites for sustainable packaging: Biodegradability and recyclability. **Polymers**, 2015. DOI 10.3390/polym7081465. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/7/8/1465>. Acesso em: 1 set. 2023.

FIGGENER, C. What I learnt pulling a straw out of a turtle's nose. **Nature**, v. 563, n. 7730, p. 157, 2018. DOI 10.1038/d41586-018-07287-z. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/d41586-018-07287-z>. Acesso em: 7 fev. 2023.

FOLINO, A.; PANGALLO, D.; SALVATORE, P. Assessing bioplastics biodegradability by standard and research methods: Current trends and open issues. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. January, 2023.

FONTANELLA, S. et al. Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 6, p. 1011–

1021, 1 jun. 2010. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010001163>. Acesso em: 29 ago. 2023.

FUNABASHI, M.; NINOMIYA, F.; KUNIOKA, M. Biodegradability evaluation of polymers by ISO 14855-2. **International Journal of Molecular Sciences**, 2009. DOI 10.3390/ijms10083635. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/10/8/3635>. Acesso em: 31 ago. 2022.

GOODING, C. H.; MEEKER, D. L. Review: Comparison of 3 alternatives for large-scale processing of animal carcasses and meat by-products. **Professional Animal Scientist**, 2016. DOI 10.15232/pas.2015-01487. Disponível em: [https://www.appliedanimalscience.org/article/S1080-7446\(16\)30007-9/fulltext](https://www.appliedanimalscience.org/article/S1080-7446(16)30007-9/fulltext). Acesso em: 23 ago. 2023.

GRIFFITHS, D. V.; SMITH, I. M. **Numerical Methods for Engineers**, 2. ed., [s.l.] Chapman and Hall/CRC, 2006. 492 p.

IMOGEN E. NAPPER; RICHARD C. THOMPSON. Environmental Deterioration of Biodegradable, Oxo-biodegradable, Compostable, and Conventional Plastic Carrier Bags in the Sea, Soil, and Open-Air Over a 3-Year Period. **Environmental Science and Technology**, 2019. DOI 10.1021/acs.est.8b06984. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.8b06984>. Acesso em: 16 ago. 2023.

IOVINO, R. et al. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, 2008. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100700300X>. Acesso em: 18 jul. 2018.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION ISO. **ISO 14855-2:2018**: Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions -- Method by analysis of evolved carbon dioxide -- Part 2: Gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test. Genebra: ISO, 2018. 16 p.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 17088:2012**: Specifications for compostable plastics. Genebra: ISO, 2012. 8 p.

IVAR DO SUL, J. A.; COSTA, M. F. Marine debris review for Latin America and the Wider Caribbean Region: From the 1970s until now, and where do we go from here? **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 8, p. 1087–1104, 2007. DOI 10.1016/j.marpolbul.2007.05.004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X07001762>. Acesso em: 8 fev. 2023.

JACHOWICZ, T.; GARBACZ, T.; TOR-ŚWIĄTEK, A.; GAJDOS, I.; CZULAK, A.

Investigation of Selected Properties of Injection-Molded Parts Subjected to Natural Aging. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 20, n. May, p. 307–315, 2015. DOI 10.1080/1023666X.2015.1016788. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/1023666X.2015.1016788>. Acesso em: 16 ago. 2023.

JAKUBOWICZ, I.; ENEBRO, J. Effects of reprocessing of oxobiodegradable and non-degradable polyethylene on the durability of recycled materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 316–321, 2012. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391011004010>. Acesso em: 16 ago. 2023.

JAKUBOWICZ, I.; YARAHMADI, N.; ARTHURSON, V. Kinetics of abiotic and biotic degradability of low-density polyethylene containing prodegradant additives and its effect on the growth of microbial communities. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 5, p. 919–928, 1 maio 2011. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.031. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391011000607>. Acesso em: 29 ago. 2023.

JANDAS, P. J. et al. Evaluation of biodegradability of disposable product prepared from poly(lactic acid) under accelerated conditions. **Polymer Degradation and Stability**, 2019. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2019.04.004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391019301223>. Acesso em: 16 jan. 2023.

JUNG, D. L. F. **Avaliação de condições de cultivo para aumento da produção de P(3HB) por *Bacillus megaterium* e modelagem do processo**. 2012. 160 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/61402/000865298.pdf?sequence=1>. Acesso em: 31 jan. 2019.

KALITA, N. K. et al. Biodegradable kinetics and behavior of bio-based polyblends under simulated aerobic composting conditions. **Journal of Environmental Management**, v. 261, n. January, p. 110211, 2020. DOI 10.1016/j.jenvman.2020.110211. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479720301468>. Acesso em: 21 jul. 2022.

KALITA, N. K. et al. Demonstrating an ideal compostable plastic using biodegradability kinetics of poly(lactic acid) (PLA) based green biocomposite films under aerobic composting conditions. **Environmental Challenges**, v. 3, n. January, p. 100030, 2021. DOI 10.1016/j.envc.2021.100030. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667010021000093>. Acesso em: 21 jul. 2022.

KARYGIANNI, L. et al. Biofilm Matrixome: Extracellular Components in Structured Microbial Communities. **Trends in Microbiology Review**, v. 28, n. 8, 2020. DOI 10.1016/j.tim.2020.03.016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966842X20300871>. Acesso em: 22 jul. 2023.

KAWAI, F. et al. Comparative study on biodegradability of polyethylene wax by bacteria and fungi. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 105–114, 2004. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391004000813>. Acesso em: 25 ago. 2023.

KEROUANI, S.; SADOON, T.; AZZOUZ, N. Infrared Spectroscopic Study of the Thermo-Oxidative Aging of Polyethylene Containing Pro-oxidant. **Advanced Materials Research**, v. 685, p. 316–323, 2013. DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.685.316. Acesso em: 16 ago. 2023.

KHAJEHPOUR-TADAVANI, S.; NEJABAT, G.; MAHDI, S. M. Changes in crystallinity of HDPE films containing different amounts of an oxo-biodegradable additive due to UVC exposure. **Polyolefins Journal**, v. 7, n. 1, 2020. DOI 10.22063/POJ.2019.2468.1135. Disponível em: [http://poj.ippi.ac.ir/article\\_1667.html](http://poj.ippi.ac.ir/article_1667.html). Acesso em: 16 ago. 2023.

KIJCHAVENGKUL, T. et al. Development of an automatic laboratory-scale respirometric system to measure polymer biodegradability. **Polymer Testing**, 2006. DOI 10.1016/j.polymertesting.2006.06.008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941806001231>. Acesso em: 24 jan. 2014.

KOMILIS, D. P. A kinetic analysis of solid waste composting at optimal conditions. **Waste Management**, v. 26, n. 1, p. 82–91, 2006. DOI 10.1016/j.wasman.2004.12.021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X05000292>. Acesso em: 21 jul. 2022.

KUMLA, J. et al. Cultivation of Mushrooms and Their Lignocellulolytic Enzyme Production Through the Utilization of Agro-Industrial Waste. **Molecules**, v. 25, p. 1–39, 2020. DOI 10.3390/molecules25122811. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/12/2811>. Acesso em: 22 jul. 2023.

KUNDURU, K. R.; BASU, A.; DOMB, A. J. Biodegradable Polymers: Medical Applications. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016. p. 1–22. DOI 10.1002/0471440264.pst027.pub2. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471440264.pst027.pub2>. Acesso em 31 jan. 2019.

LAPARA, T. M.; ALLEMAN, J. E. Thermophilic aerobic biological wastewater treatment. **Water Research**, 1999. DOI 10.1016/S0043-1354(98)00282-6. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135498002826?via%3Dihub>. Acesso em: 4 fev. 2019.

LEE, S. Y. Plastic bacteria? Progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria. **Trends in Biotechnology**, 1996. DOI 10.1016/0167-7799(96)10061-5. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167779996100615>. Acesso em: 31 jan. 2019.

LEEJARKPAI, T. et al. Biodegradable kinetics of plastics under controlled composting conditions. **Waste Management**, v. 31, n. 6, p. 1153–1161, 2011. DOI 10.1016/j.wasman.2010.12.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X1000629X>. Acesso em: 2 fev. 2019.

LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers - A review. **Polish Journal of Environmental Studies**, 2010. DOI 10.1016/0167-7799(96)10061-5. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/230793131\\_Polymer\\_Biodegradation\\_and\\_Biodegradable\\_Polymers\\_-\\_a\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/230793131_Polymer_Biodegradation_and_Biodegradable_Polymers_-_a_Review). Acesso em: 10 nov. 2018.

LESTEUR, M. et al. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 4, p. 431–440, 1 abr. 2010. DOI 10.1016/j.procbio.2009.11.018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359511309003705>. Acesso em: 10 nov. 2018.

LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429–442, 1 set. 2008. DOI 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508008333>. Acesso em: 10 nov. 2018.

MARA, S.; FRANCHETTI, M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4. Jul. 2006. DOI 10.1590/S0100-40422006000400031. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/QXT9wMDfVQ9PrhbVsp8b3Pc>. Acesso em: 31 jan. 2019.

MARGESIN, R.; SCHINNER, F. Bioremediation (Natural Attenuation and Biostimulation) of Diesel-Oil-Contaminated Soil in an Alpine Glacier Skiing Area. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, n. 7, p. 3127–3133, 1 jul. 2001. DOI 10.1128/AEM.67.7.3127-3133.2001. Disponível em: <https://journals.asm.org/doi/10.1128/aem.67.7.3127-3133.2001>. Acesso em: 10 nov. 2018.

MARKOWICZ, F.; SZYMAŃSKA-PULIKOWSKA, A. Analysis of the possibility of environmental pollution by composted biodegradable and oxobiodegradable plastics. **Geosciences**, v. 9, n. 11, 2019. DOI 10.3390/geosciences9110460. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3263/9/11/460>. Acesso em: 16 ago. 2023.

MARRAZZO, C.; DI MAIO, E.; IANNACE, S. Foaming of synthetic and natural biodegradable polymers. **Journal of Cellular Plastics**, 2007. DOI 10.1177/0021955X06073214. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0021955X06073214?journalCode=cela>. Acesso em: 31 jan. 2019.

MARTÍNEZ-ROMO, A. et al. Investigating the Degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-OXO Films under UV-B Radiation. **Journal of Spectroscopy**, v. 2015, 2015. DOI 10.1155/2015/586514. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jspec/2015/586514/>. Acesso em: 25 ago. 2023.

MASON, I. G. Mathematical modelling of the composting process: A review. **Waste Management**, v. 26, n. 1, p. 3–21, 2006. DOI 10.1016/j.wasman.2005.01.021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X05000668>. Acesso em: 19 jan. 2023.

MODELLI, A.; CALCAGNO, B.; SCANDOLA, M. Kinetics of aerobic polymer degradation in soil by means of the ASTM D 5988-96 standard method. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, 1999. DOI 10.1023/A:1021864402395. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1021864402395>. Acesso em: 10 jun. 2022.

MOHAMED SUNAR, N. The Process and Pathogen Behavior in Composting: A Review. **Universiti Malaysia Terengganu**, 2009. DOI 10.48550/arXiv.1404.5210. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/1404.5210>. Acesso em: 10 nov. 2018.

MONTAGNOLLI, R. N.; LOPES, P. R. M.; BIDOIA, E. D. Applied models to biodegradation kinetics of lubricant and vegetable oils in wastewater. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, n. 3, p. 297–305, 1 abr. 2009. DOI 10.1016/j.ibiod.2008.10.005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830508001820>. Acesso em: 10 nov. 2018.

MORAN, L. A. et al. **Bioquímica**. 5. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2013. 832 p.

MUSIOŁ, M. et al. Forensic engineering of advanced polymeric materials Part IV: Case study of oxo-biodegradable polyethylene commercial bag – Aging in biotic and abiotic environment. **Waste Management**, v. 64, p. 20–27, 1 jun. 2017. DOI 10.1016/j.wasman.2017.03.043. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17301915>. Acesso em: 16 ago. 2023.

NANDAKUMAR, A.; CHUAH, J. A.; SUDESH, K. **Bioplastics: A boon or bane? Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111237>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032121005244>. Acesso em: 16 jan. 2023.

OCEAN CONSERVANCY. **Together for our Ocean** - International Coastal Cleanup 2017 Report. p. 28, 2018. Disponível em: [https://oceanconservancy.org/wp-content/uploads/2017/06/International-Coastal-Cleanup\\_2017-Report.pdf](https://oceanconservancy.org/wp-content/uploads/2017/06/International-Coastal-Cleanup_2017-Report.pdf). Acesso em: 7 fev.



2023.

OJEDA, T. Polymers and the Environment. In: YILMAZ, F. **Polymer Science**. Rijeka: IntechOpen, 2013, cap. 1, p. 1-34.

OLIVEIRA, J.A. de; PINTO, J.C.; GAMBETTA, R.. PEGA PONTO VERSÃO 1.0. Procurador: JGC ASSESSORIA EMPRESARIAL LTDA. RS 07190-3. Depósito: 9 jan. 2006. Concessão: 7 jul. 2009.

PADERMSHOKE, A. et al. Characterization of photo-oxidative degradation process of polyolefins containing oxo-biodegradable additives. **Polymer**, v. 262, nov. 2022. DOI 10.1016/j.polymer.2022.125455 Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386122009430>. Acesso em: 16 ago. 2023.

PAGGA, U. et al. Determination of the aerobic biodegradability of polymeric material in a laboratory controlled composting test. **Chemosphere**, v. 31, n. 11–12, p. 4475–4487, 1 dez. 1995. DOI 10.1016/0045-6535(95)00326-4. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0045653595003264>. Acesso em: 2 fev. 2017.

PANAHI, L.; GHOLIZADEH, M.; HAJIMOHAMMADI, R. Investigating the degradability of polyethylene using starch, oxo-material, and polylactic acid under the different environmental conditions. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, 2019. DOI 10.1002/apj.2402. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/apj.2402>. Acesso em: 25 ago. 2023.

PICKENS, M. E. **Design and Validation of an Automated Multiunit Composting System**. 2009. 77 p. Dissertação (Master of Science) - University of North Texas, Texas, 2009.

PITT, F. D.; BOING, D.; BARROS, A. A. C. Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis. Revista da **Unifebe**, n.9, 2011. Disponível em: <https://periodicos.unifebe.edu.br/index.php/RevistaUnifebe/article/view/47>. Acesso em: 1 fev. 2019.

PLASTICSEUROPE. **Plastics – the Facts 2022**. Brussels,Belgium: [s.n.]. Disponível em: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>. Acesso em: 17 jul. 2023.

PONSÁ, S. et al. Modelling the aerobic degradation of organic wastes based on slowly and rapidly degradable fractions. **Waste Management**, v. 31, n. 7, p. 1472–1479, 2011. DOI 10.1016/j.wasman.2011.02.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X11000808>. Acesso em: 21 jul. 2022.

POTVIN, J. et al. An automatic turbidimetric method to screen yeast extracts as fermentation nutrient ingredients. **Journal of Microbiological Methods**, 1997. DOI 10.1016/S0167-

7012(97)00032-8. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167701297000328>. Acesso em: 2023.

PURICH, D. L. **Enzyme Kinetics: Catalysis and Control : A Reference of Theory and Best-Practice Methods**. 1st. ed. Amsterdam: Elsevier. 892 p.

RAMIS, X. et al. Thermal degradation of polypropylene/starch-based materials with enhanced biodegradability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 483-491, 2004. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.021. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391004002101>. Acesso em: 19 maio 2014.

RAUWERDINK, A.; KAZLAUSKAS, R. J. How the Same Core Catalytic Machinery Catalyzes 17 Different Reactions: the Serine-Histidine-Aspartate Catalytic Triad of  $\alpha/\beta$ -Hydrolase Fold Enzymes. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 10, p. 6153–6176, 2 out. 2015. DOI 10.1021/acscatal.5b01539. Disponível em:  
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acscatal.5b01539>. Acesso em: 2023.

REQUEJO, B. A.; PAJARITO, B. B. Effect of Degrading Transparent Oxo-Biodegradable Polyethylene Plastic Bags to Water Quality. **Materials Science Forum**, v. 890, p. 137–140, 2017. DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.890.137. Disponível em:  
<https://www.scientific.net/MSF.890.137>. Acesso em: 16 ago. 2023.

RESTREPO-FLÓREZ, J.; BASSI, A.; THOMPSON, M. R. Microbial degradation and deterioration of polyethylene - A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 88, 2014. DOI 10.1016/j.ibiod.2013.12.014. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096483051300454X>. Acesso em: 25 ago. 2023.

REUSCHENBACH, P.; PAGGA, U.; STROTMANN, U. A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1571–1582, 1 abr. 2003. DOI 10.1016/S0043-1354(02)00528-6. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402005286>. Acesso em: 10 nov. 2018.

ROÉ-SOSA, A. et al. Degradation and biodegradation of polyethylene with pro-oxidant aditives under compost conditions establishing relationships between physicochemical and rheological parameters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 43, 15 nov. 2015. DOI 10.1002/app.42721. Disponível em:  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.42721>. Acesso em: 29 ago. 2023.

ROJAS, O.J. **Cellulose Chemistry and Properties : Fibers , Nanocelluloses and Advanced Materials**. Cham, Switzerland: Springer International Publishing Switzerland, 2016.

ROJO, F. Minireview Degradation of alkanes by bacteria. **Environmental Microbiology**, v. 11, n. 10, p. 2477–2490, 2009. DOI 10.1111/j.1462-2920.2009.01948.x. Disponível em:

---

<https://ami-journals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1462-2920.2009.01948.x>. Acesso em: 25 jul. 2023.

ROSATO, D. V; ROSATO, D. **Plastics Engineered Product Design**. Oxford: Elsevier, 2003. 569 p.

ROSSETTI, I.; CONTE, F.; RAMIS, G. Kinetic Modelling of Biodegradability Data of Commercial Polymers Obtained under Aerobic Composting Conditions. **Eng**, 2021. DOI 10.3390/eng2010005. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-4117/2/1/5>. Acesso em: 20 abr. 2022.

ROY, A. et al. Biostimulation and bioaugmentation of native microbial community accelerated bioremediation of oil refinery sludge. **Bioresource Technology**, v. 253, p. 22–32, 1 abr. 2018. DOI 10.1016/j.biortech.2018.01.004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241830004X>. Acesso em: 10 nov. 2018.

SAADI, Z.; RASMONT, A.; CESAR, G. Fungal Degradation of Poly ( L -lactide ) in Soil and in Compost. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, p. 273–282, 2012. DOI 10.1007/s10924-011-0399-9. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-011-0399-9>. Acesso em: 02 ago. 2023.

SABLE, S. et al. Biodegradation kinetic modeling of oxo-biodegradable polypropylene/poly lactide/nanoclay blends and composites under controlled composting conditions. **Journal of Environmental Management**, v. 249, p. 109186, fev. 2019. DOI 10.1016/j.jenvman.2019.06.087. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479719308886?via%3Dihub>. Acesso em: 18 jul. 2022.

SABLE, S.; AHUJA, S.; BHUNIA, H. Biodegradation kinetic modeling of acrylic acid-grafted polypropylene during thermophilic phase of composting. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 29, n. 8, p. 735–747, 2020. DOI 10.1007/s13726-020-00834-4. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13726-020-00834-4>. Acesso em: 21 jul. 2022.

SALCEDO-REYES, J. C. et al. A scoping and critical review of properties , standards , and regulations of oxo-biodegradable plastics. **Universitas Scientiarum**, v. 28, n. 1, p. 65–139, 2023. DOI 10.11144/Javeriana.SC281.asac. Disponível em: <https://revistas.javeriana.edu.co/index.php/scientarium/article/view/35937>. Acesso em: 16 ago. 2023.

SALOMEZ, M. et al. A comparative study of degradation mechanisms of PHBV and PBSA under laboratory-scale composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 167, p. 102–113, 2019. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2019.06.025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391019302289>. Acesso em: 17 jul. 2023.

SAMIOS, E.; DART, R. K.; DAWKINS, J. V. Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution. **Polymer**, 1997. DOI

10.1016/S0032-3861(96)00868-3. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386196008683>. Acesso em: 24 jan. 2014.

SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, 1 maio 2008. DOI 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975008000141>. Acesso em: 2 fev. 2017.

SINGH, B.; SHARMA, N. **Mechanistic implications of plastic degradation**. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 3, p. 561-584, mar. 2008. DOI 10.1016/j.polyimdegradstab.2007.11.008. Acesso em: 2 fev. 2017.

SIRACUSA, V. et al. **Biodegradable polymers for food packaging: a review**. **Trends in Food Science and Technology**, v. 19, n. 12, p. 634-643, dez. 2008. DOI 10.1016/j.tifs.2008.07.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224408002185>. Acesso em: 24 jan. 2014.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 8<sup>a</sup> ed. Florence, Kentucky: Thomson-Brooks, 2005.

SOMVANSHI, P. R.; VENKATESH, K. V. Hill Equation. In: DUBITZKY, W. et al. (Eds.). **Encyclopedia of Systems Biology**. New York, NY: Springer New York, 2013. p. 892–895.

STLOUKAL, P. et al. Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process. **Waste Management**, v. 42, p. 31–40, 2015. DOI 10.1016/j.wasman.2015.04.006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X15002780>. Acesso em: 21 jul. 2022.

SURESH, B. et al. Mechanical and surface properties of low-density polyethylene film modified by photo-oxidation. **Polymer Journal**, v. 43, p. 398–406, 2011. DOI 10.1038/pj.2010.147. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/pj2010147>. Acesso em: 16 ago. 2023.

TAO, Z. et al. Yeast Extract: Characteristics, Production, Applications and Future Perspectives. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 33, n. 2, p. 151, 2 fev. 2023. DOI 10.4014/jmb.2207.07057. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/36474327/>. Acesso em: 30 ago. 2023.

THAKUR, B. et al. Biodegradation of different types of microplastics : Molecular mechanism and degradation efficiency. **Science of the Total Environment**, v. 877, 2023. DOI 10.1016/j.scitotenv.2023.162912. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/36933716/>. Acesso em 17 jul. 2023.

THIEL, M. et al. Impacts of marine plastic pollution from continental coasts to subtropical gyres-fish, seabirds, and other vertebrates in the SE Pacific. **Frontiers in Marine Science**,

2018. DOI 10.3389/fmars.2018.00238. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2018.00238/full>. Acesso em: 16 jan. 2023.

TOKIWA, Y. et al. Biodegradability of Plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 9, p. 3722–3742, 26 ago. 2009. DOI 10.3390/ijms10093722. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19865515/>. Acesso em: 10 nov. 2018.

TOSIN, M.; PISCHEDDA, A.; DEGLI-INNOCENTI, F. Biodegradation kinetics in soil of a multi-constituent biodegradable plastic. **Polymer Degradation and Stability**, 2019. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.034. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391019301934>. Acesso em: 27 dez. 2021.

TOSUN, I. et al. Co-composting kinetics of rose processing waste with OFMSW. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6143–6149, 2008. DOI 10.1016/j.biortech.2007.12.039. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852407010632>. Acesso em: 19 jan. 2023.

TRIPATHI, C. S.; GRANT ALLEN, D. Comparison of mesophilic and thermophilic aerobic biological treatment in sequencing batch reactors treating bleached kraft pulp mill effluent. **Water Research**, v. 33, n. 3, p. 836-846, fev. 2019. DOI 10.1016/S0043-1354(98)00260-7. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135498002607>. Acesso em: 02 abr. 2019.

TURKOVIC, V. et al. Long-term stabilization of organic solar cells using UV absorbers. **Journal of Physics D Applied Physics**, v. 49, 2016. 10.1088/0022-3727/49/12/125604. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/49/12/125604/meta>. Acesso em: 21 jul. 2023.

UMARE, S. S.; CHANDURE, A. S.; PANDEY, R. A. Synthesis, characterization and biodegradable studies of 1,3-propanediol based polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, 2007. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2006.10.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141391006003004>. Acesso em: 24 jan. 2014.

UNEP. **SINGLE-USE PLASTICS, A Roadmap for Sustainability**. Nairobi: United Nations Environment Programme, 2018. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/report/single-use-plastics-roadmap-sustainability>. Acesso em: 7 fev. 2023.

VIERA, J. S. C. et al. On replacing single-use plastic with so-called biodegradable ones: The case with straws. **Environmental Science and Policy**, v. 106, p. 177-181, abr. 2020. DOI 10.1016/j.envsci.2020.02.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1462901119313656>. Acesso em: 16 jan. 2023.

WENG, Y. X.; WANG, X. L.; WANG, Y. Z. Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions. **Polymer Testing**, v. 30, n. 4, p. 372-380, jun. 2011. DOI 10.1016/j.polymertesting.2011.02.001. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142941811000195>. Acesso em: 29 jul. 2022.

WICAKSONO, J. A. et al. Bacterial dynamics during the burial of starch - based bioplastic and oxo - low - density - polyethylene in compost soil. **BMC Microbiology**, v. 22, p. 1–11, 2022. DOI 10.1186/s12866-022-02729-1. Disponível em: <https://bmcmicrobiol.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12866-022-02729-1>. Acesso em: 16 ago. 2023.

WONG, S. L. et al. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1167–1180, 1 out. 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2015.04.063. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032115003330>. Acesso em: 9 abr. 2018.

WU, C. S. Preparation, characterization and biodegradability of crosslinked tea plant-fibre-reinforced polyhydroxyalkanoate composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 8, p. 1473-1480, ago. 2013. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141391013001249>. Acesso em: 24 mar. 2018.

WU, M. et al. Bioaugmentation and biostimulation of hydrocarbon degradation and the microbial community in a petroleum-contaminated soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 107, p. 158–164, 1 fev. 2016. DOI 10.1016/j.ibiod.2015.11.019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0964830515301414>. Acesso em: 10 jun. 2018.

WU, Z. et al. Biodegradation of conventional plastics: Candidate organisms and potential mechanisms. **Science of the Total Environment**, v. 885, 2023. DOI 10.1016/j.scitotenv.2023.163908. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969723025299>. Acesso em: 17 jul. 2023.

YABANNAVAR, A.; BARTHA, R. Biodegradability of some food packaging materials in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 25, n. 11, p. 1469–1475, 1 nov. 1993. DOI 10.1016/0038-0717(93)90001-R. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/003807179390001R>. Acesso em: 10 nov. 2018.

YASHCHUK, O.; PORTILLO, F. S.; HERMIDA, E. B. Degradation of polyethylene film samples containing oxo-degradable additives. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 439–445, 2012. DOI 10.1016/j.mspro.2012.06.059. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812812000600>. Acesso em: 29 ago. 2023.

ZADJELOVIC, V. et al. A mechanistic understanding of polyethylene biodegradation by the

---

marine bacterium *Alcanivorax*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 436, n. June, p. 129278, 2022. DOI 10.1016/j.jhazmat.2022.129278. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389422010688>. Acesso em: 25 jul. 2023.

ZHANG, H. R. et al. Biodegradability of Polyurethane Foam from Liquefied Wood Based Polyols. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 2, p. 329–334, 7 jun. 2013. DOI 10.1007/s10924-012-0542-2. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-012-0542-2>. Acesso em: 24 mar. 2018.

ZHAO, J. et al. Biodegradation of Poly (butylene succinate) in Compost. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 6, p. 2273–2278, 2005. DOI 10.1002/app.22009. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.22009>. Acesso em: 6 ago. 2023.

ZHU, J.; WANG, C. Biodegradable plastics: Green hope or greenwashing? **Marine Pollution Bulletin**, v. 161, p. 111774, dez. 2020. DOI 10.1016/j.marpolbul.2020.111774. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025326X20308924>. Acesso em: > 16 jan. 2023.

# APÊNDICE A – Dados Suplementares (Artigo II)

Supplementary data

## A kinetic-based criterion for polymer biodegradability applicable to both accelerated and standard long-term in situ biodegradation tests

**Authors:** Schana Andréia da Silva, Débora Jung Luvizetto Faccin, Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Dataset:

Polymer	Identification	Test Method	Biodegradation data			
MCC	MCCa	Accelerated	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)
			1	10.67	15	46.60
			3	19.62	17	46.72
			6	24.31	21	51.05
			8	36.25	24	61.13
			10	34.93	28	68.42
			13	39.49		
MCC	MCC1	ISO 14855	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)
			1.35	21.68	39.53	80.77
			4.05	39.51	44.93	82.17
			6.42	55.59	50.34	83.92
			9.46	63.29	55.41	84.97
			14.87	69.23	62.50	86.36
			19.60	73.08	69.60	88.46
			24.66	75.18	74.66	89.51
			28.72	77.62	81.76	91.96
			34.12	79.37	90.00	94.34
MCC	MCC2	ISO 14855	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)
			1.64	2.22	11.17	65.00
			1.64	5.28	12.15	69.17
			1.97	8.33	13.47	73.06
			2.96	11.67	15.76	76.67
			3.28	15.28	17.08	77.78
			4.27	25.00	19.38	78.61
			4.60	30.00	27.59	80.56
			6.24	41.39	32.18	81.67
			6.57	43.89	36.45	82.50
7.23	47.50	40.07	83.61			



			7.88	49.72	44.01	84.72
			8.21	51.94	48.28	85.56
			9.20	54.72	52.22	86.11
			9.52	57.22	56.16	86.67
			10.18	60.83		
MCC	MCC3	ASTM D5338	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)
			3.25	0.53	38.80	53.10
			7.15	6.37	41.84	54.16
			11.06	16.20	45.95	54.96
			14.09	25.22	48.77	56.02
			17.78	31.06	53.11	56.28
			21.89	36.11	55.93	56.28
			24.71	39.82	60.04	56.28
			28.83	45.66	62.86	57.08
			31.86	48.32	66.98	57.08
			34.90	50.18	70.88	57.08
PLA	PLAa	Accelerated	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)
			1	3.13	15	61.07
			2	13.00	17	66.32
			6	29.26	20	70.58
			8	49.32	24	75.69
			10	52.60	28	82.12
			13	57.82		
PLA	PLA 1	ISO 14855	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)
			15.297	0.86455	47.422	37.752
			15.68	2.8818	52.394	44.38
			17.975	2.0173	55.453	48.415
			21.034	2.8818	60.042	52.45
			22.564	4.611	63.102	56.484
			24.093	6.6282	68.456	61.383
			27.153	7.781	73.428	65.994
			28.683	10.951	78.782	69.741
			30.212	12.968	85.666	74.063
			32.507	15.85	90.637	77.233
			36.331	21.614	95.609	79.827
			39.391	25.937	109.76	82.709
			42.068	30.259	114.73	84.15
			44.363	33.718	119.7	85.879
PLA	PLA 2	ASTM D5338	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)
			7.06	1.66	67.18	89.75
			7.98	5.26	68.41	90.03
			9.82	10.25	69.94	90.58
			10.43	15.51	71.78	90.86
			11.04	19.11	73.31	90.86

			12.88	23.55	75.77	91.41
			13.19	28.81	76.69	91.41
			15.03	33.80	78.83	91.41
			16.56	39.61	80.68	91.97
			17.79	42.66	83.13	91.69
			19.02	46.81	84.97	92.24
			21.17	50.69	87.12	92.24
			22.39	52.08	88.96	92.24
			23.93	57.06	91.41	92.24
			25.77	60.11	92.95	92.24
			27.30	63.16	95.09	92.24
			28.22	63.16	97.55	92.24
			28.83	66.48	99.69	92.24
			30.98	68.42	101.53	92.24
			33.74	70.91	103.37	92.52
			34.97	73.68	105.83	92.80
			37.12	75.90	108.90	93.08
			38.65	77.84	110.74	93.63
			40.49	78.95	112.27	93.63
			42.33	79.78	115.03	93.63
			42.95	80.33	118.40	93.63
			44.79	81.16	121.17	93.63
			47.24	82.83	123.31	93.63
			49.08	84.21	126.38	93.63
			52.15	85.32	128.83	93.91
			53.99	86.15	130.67	93.91
			56.75	87.26	133.13	93.63
			59.51	87.81	134.36	93.63
			61.04	88.37	136.50	93.63
			61.96	88.92	138.96	93.63
			64.72	89.47		
PLA	PLA 3	ISO 14855 (the authors used the standard ISO 17556 with modifications that make the method comply with the ISO 14855)	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)
			19.81	0.00	61.98	38.89
			26.52	0.64	68.69	49.50
			33.87	4.50	75.40	62.36
			43.77	17.04	82.75	68.46
			54.63	30.21		
PHB	PHBa	Accelerated	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)
			1	3.68	15	66.79
			2	12.02	17	72.49
			6	26.79	20	78.24
			8	48.80	24	85.45
			10	53.14	28	90.21
			13	61.14		

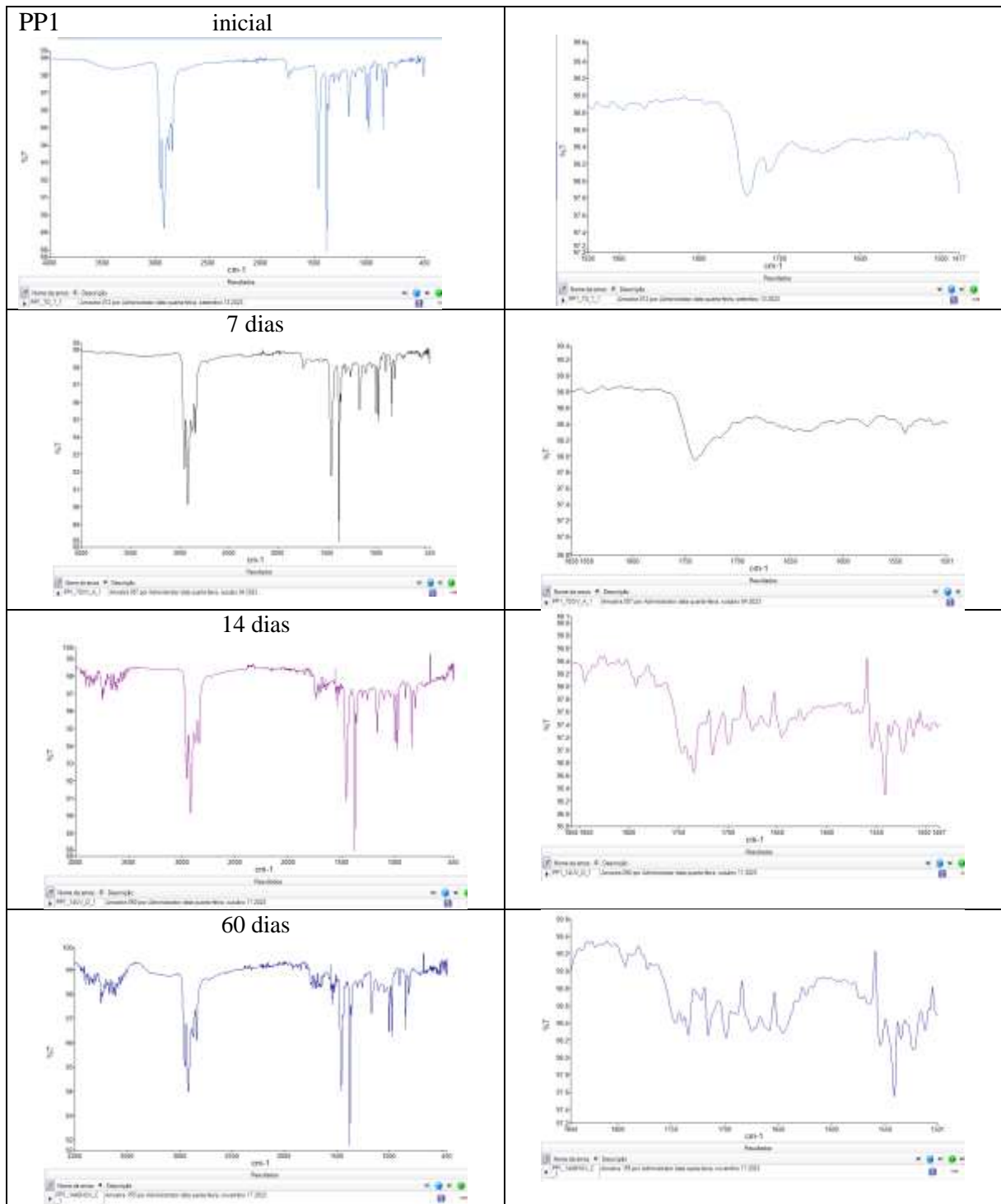
PHB	PHB1	ISO 14855	C-CO2		C-CO2	
			x(days)	(%)	x(days)	(%)
			1.54	0.48	54.40	75.06
			2.75	0.96	55.26	75.78
			3.43	1.44	56.46	76.50
			4.46	2.16	57.32	76.98
			5.32	3.12	58.18	77.46
			6.35	4.08	59.38	77.94
			7.55	5.04	60.58	78.42
			8.41	6.47	61.09	78.66
			9.44	8.15	62.12	78.66
			10.64	10.07	63.32	79.14
			11.67	11.99	64.35	79.14
			12.53	13.43	65.04	79.38
			13.56	15.35	66.24	79.38
			14.42	16.79	67.27	79.38
			15.62	18.47	68.47	79.38
			16.65	20.14	69.33	79.38
			17.50	21.82	70.36	79.14
			18.36	23.50	71.56	79.14
			19.74	25.18	72.59	79.38
			20.42	27.58	73.45	79.38
			21.45	29.50	74.48	79.38
			22.31	31.66	75.85	79.14
			23.34	33.09	77.05	79.38
			24.20	35.49	78.08	79.62
			25.40	37.41	79.45	79.62
			26.26	38.61	80.31	79.62
			27.46	41.25	82.54	79.38
			28.49	42.69	83.40	79.62
			29.52	44.37	85.12	79.62
			30.37	46.52	87.35	79.62
			31.58	47.96	86.32	79.86
			32.43	49.88	88.38	80.10
			33.29	51.56	89.58	80.10
			34.15	53.24	90.78	79.62
			35.35	54.68	91.81	79.62
			36.38	56.60	92.50	79.62
			37.41	57.79	93.70	79.62
			38.44	59.47	95.07	79.62
			39.30	60.91	96.62	79.62
			40.67	61.87	97.82	79.62
			41.36	63.07	99.36	79.86
			42.39	64.03	100.56	79.86
			43.25	64.99	101.42	79.62
			44.28	65.95	102.28	79.62

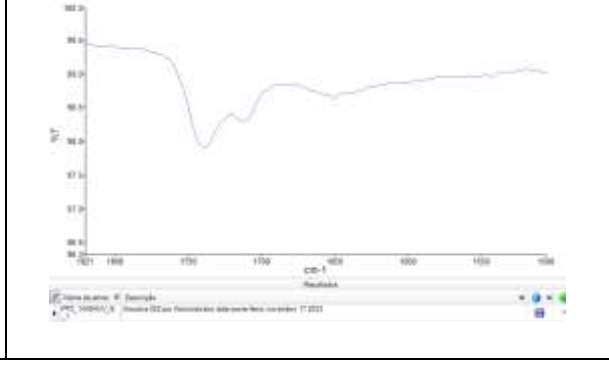
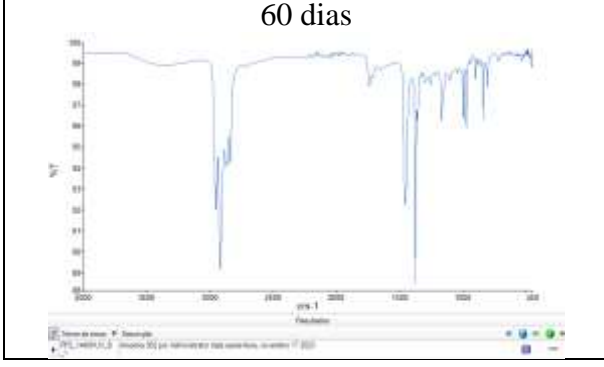
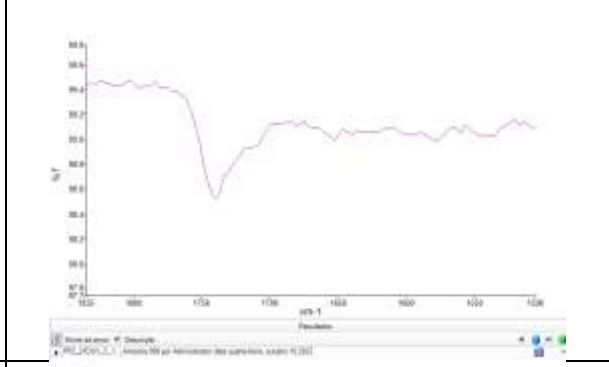
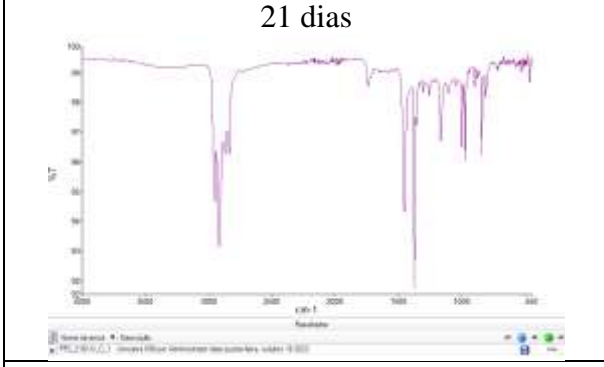
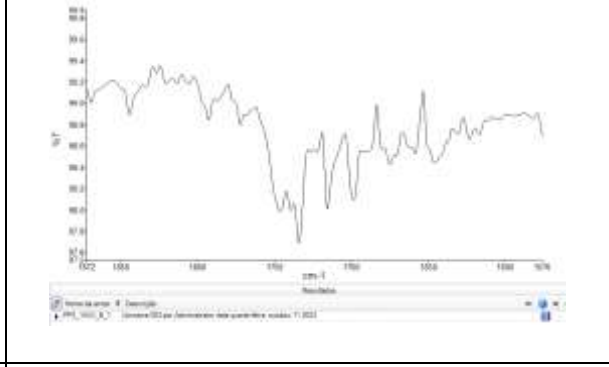
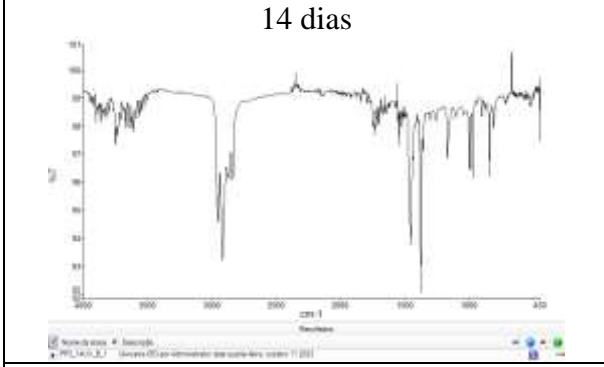
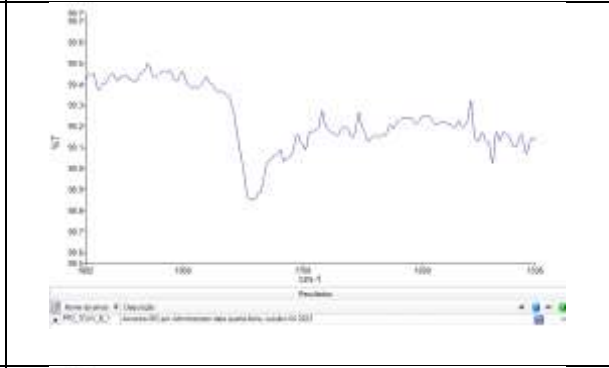
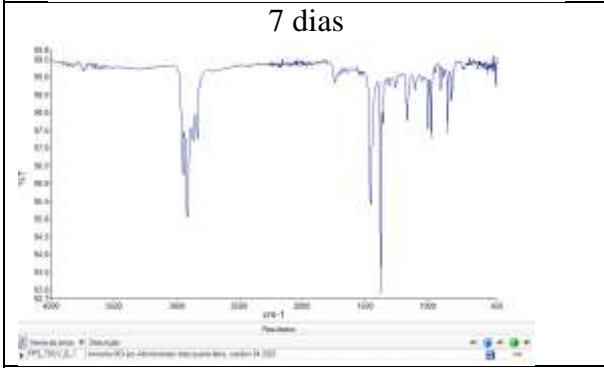
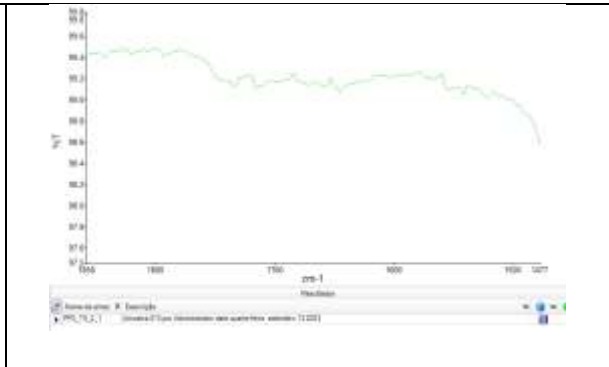
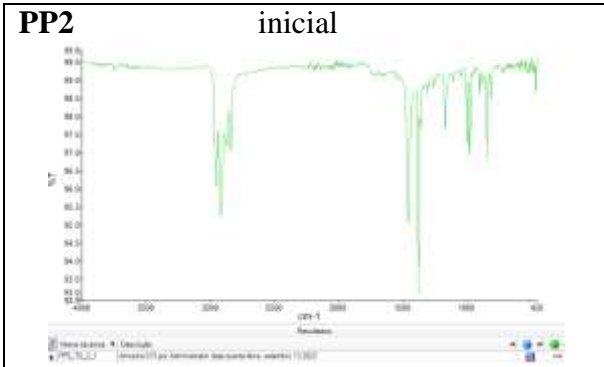
			45.48	66.91	103.31	79.86
			46.51	68.11	104.34	79.62
			47.36	69.07	105.20	79.62
			48.39	69.78	105.88	79.86
			49.25	70.74	106.74	79.86
			50.45	71.70	108.28	79.62
			51.83	72.66	108.97	79.62
			52.34	73.38	110.34	79.62
			53.37	74.34		
PVOH	PVOHa	Accelerated	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)
			1	5.12	15	65.87
			2	16.41	17	66.89
			6	25.85	20	68.31
			8	53.36	24	71.23
			10	57.43	28	70.36
			13	62.92		
PVOH	PVOH1	ASTM D5338	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)
			2.82	0.27	38.80	30.00
			6.94	0.27	42.05	31.86
			11.06	2.12	45.74	35.04
			13.87	6.11	48.77	36.90
			17.99	10.89	52.89	39.82
			21.89	17.26	55.71	40.89
			24.93	19.12	60.04	44.60
			29.05	23.36	62.86	46.20
			31.65	25.22	66.76	48.32
			34.68	27.35	70.88	49.91
PP	PPa	Accelerated	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)
			1	1.06	13	3.59
			3	1.62	15	4.30
			6	1.58	17	4.47
			8	2.15	20	6.06
			10	3.02	22	6.81
PP	PP1	ASTM D5338	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)
			4.02	0.05	24.09	0.73
			6.09	0.11	27.07	0.82
			8.03	0.20	30.05	0.89
			9.97	0.25	33.03	0.98
			12.31	0.34	36.01	1.05
			14.12	0.41	38.99	1.12
			16.32	0.48	41.97	1.16
			18.01	0.55	45.21	1.25
			20.98	0.62		
PET	PETa	Accelerated	x(days)	C-CO2 (%)	x(days)	C-CO2 (%)

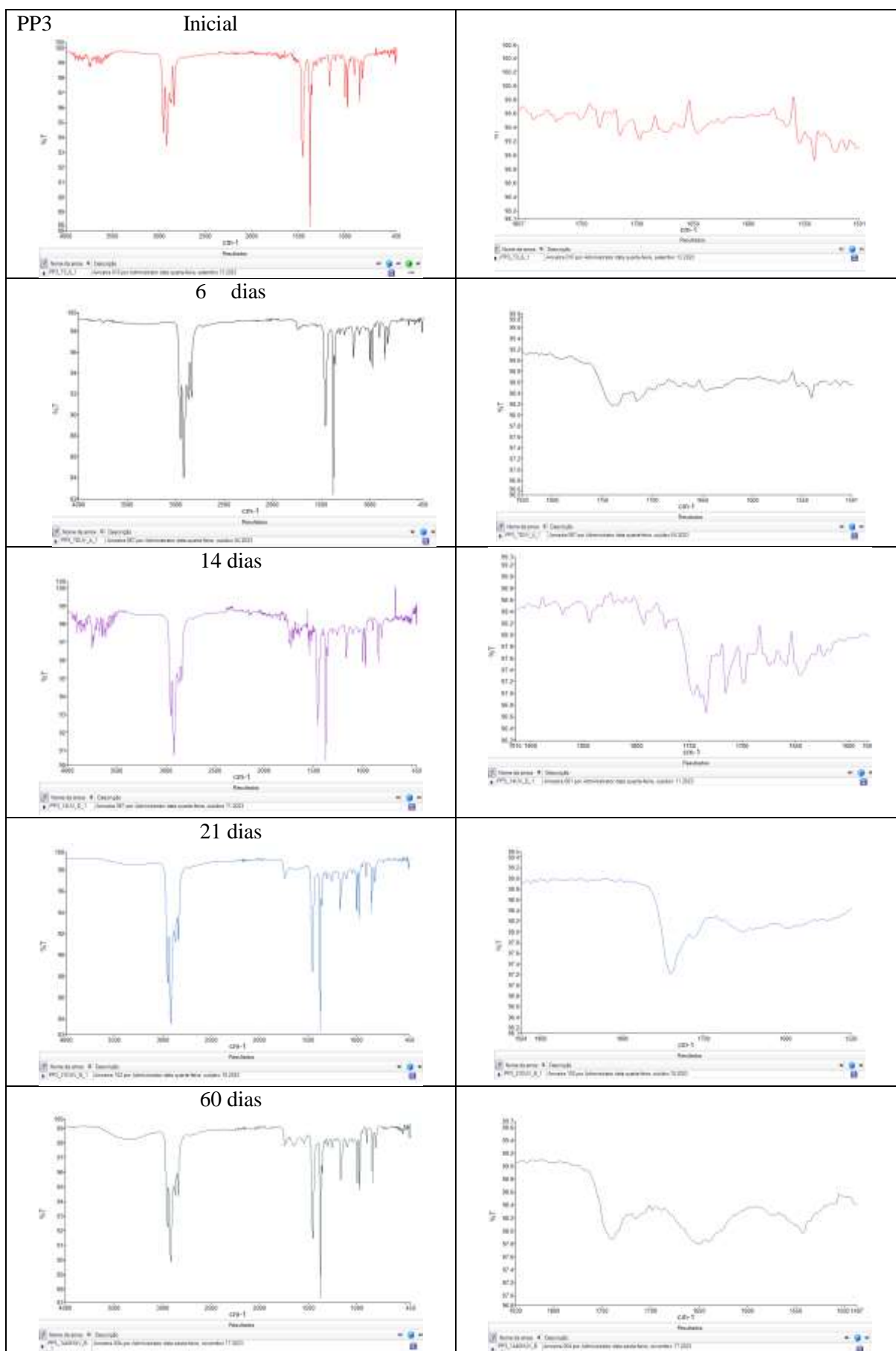
---

			1	8.93	15	26.09
			3	11.06	17	22.34
			6	14.36	21	20.83
			8	19.74	24	27.60
			10	15.64	28	30.51
			13	18.98		

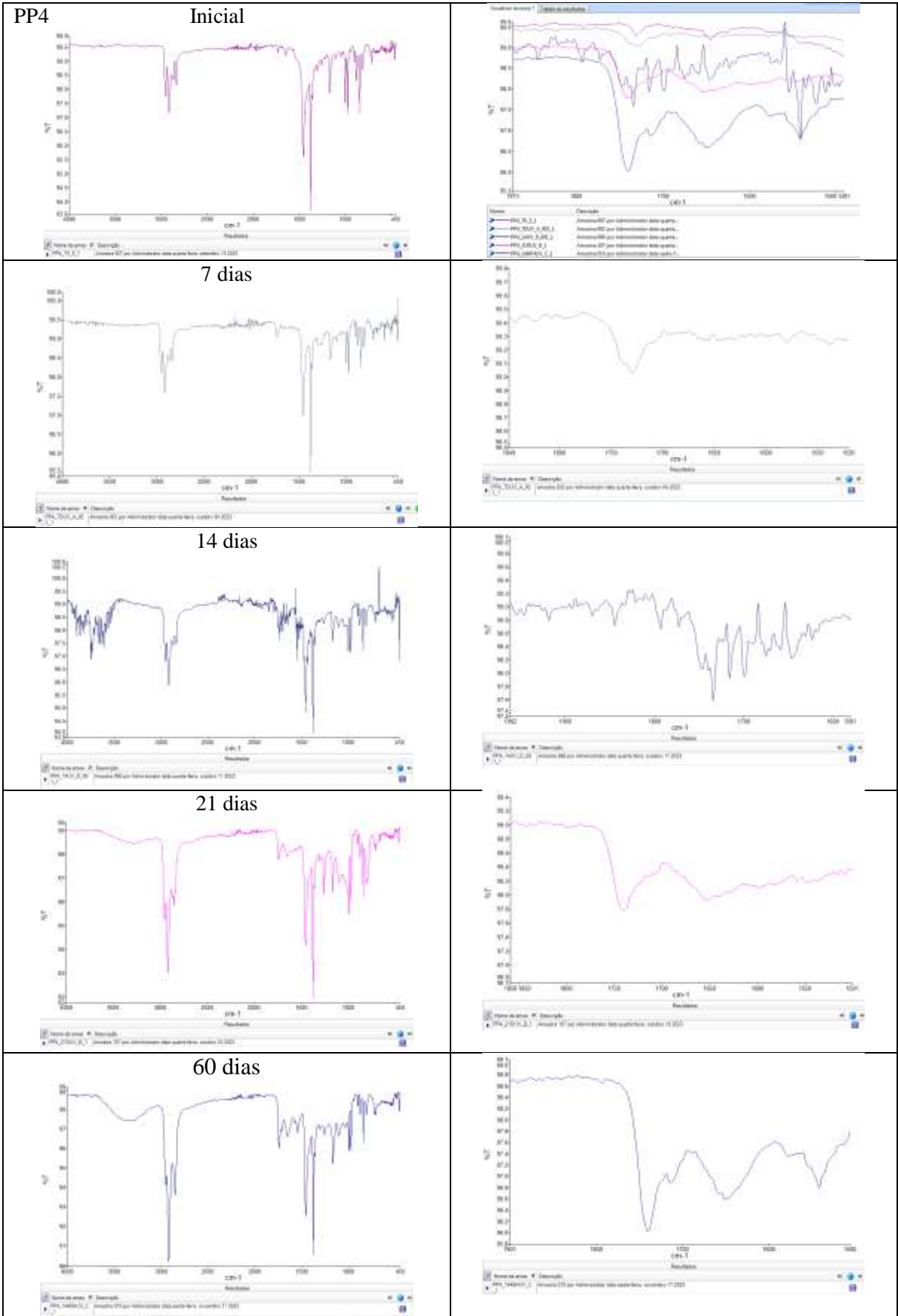
# APÊNDICE B - Acompanhamento com FTIR dos canudos oxibiodegradáveis expostos à radiação UV



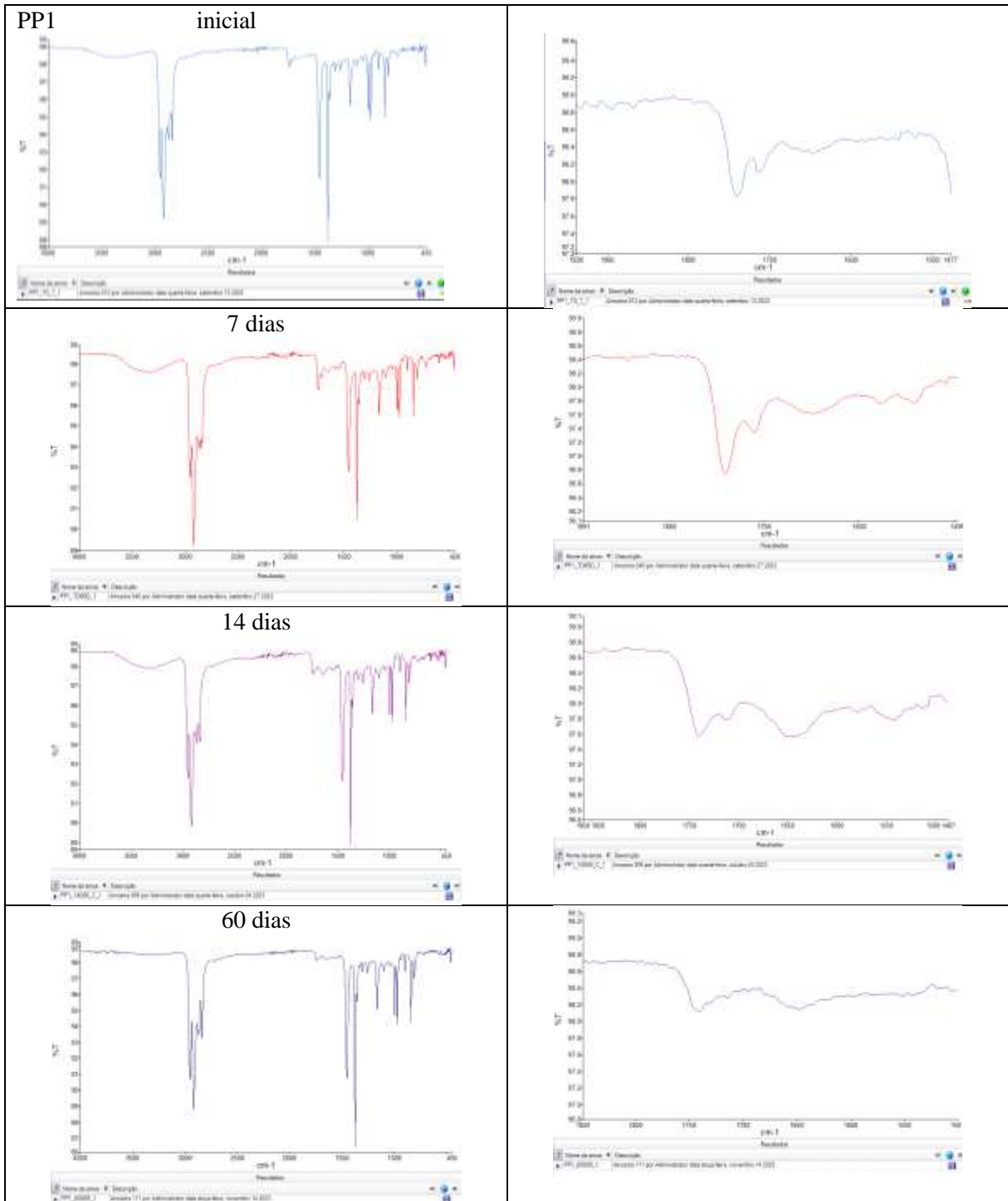


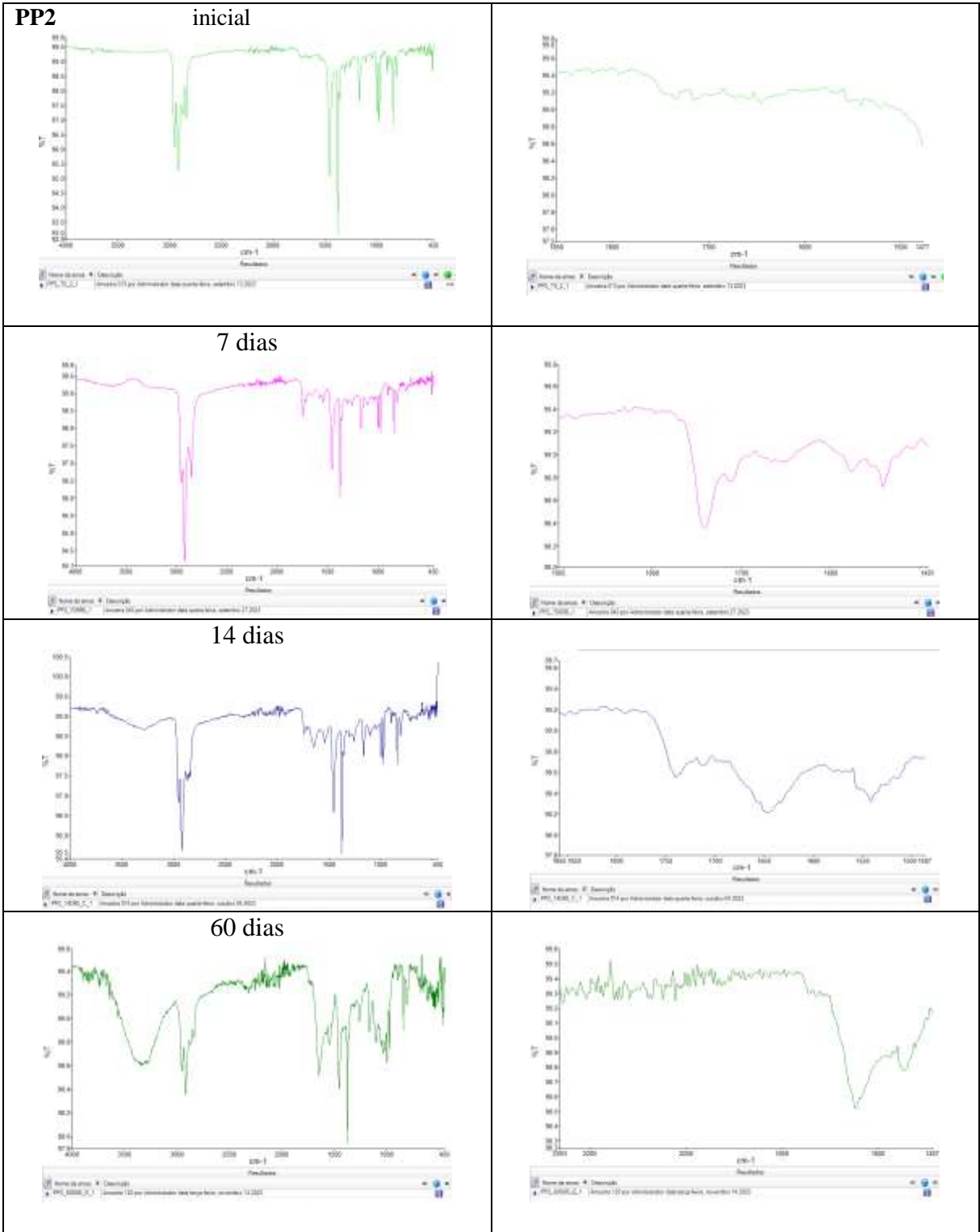


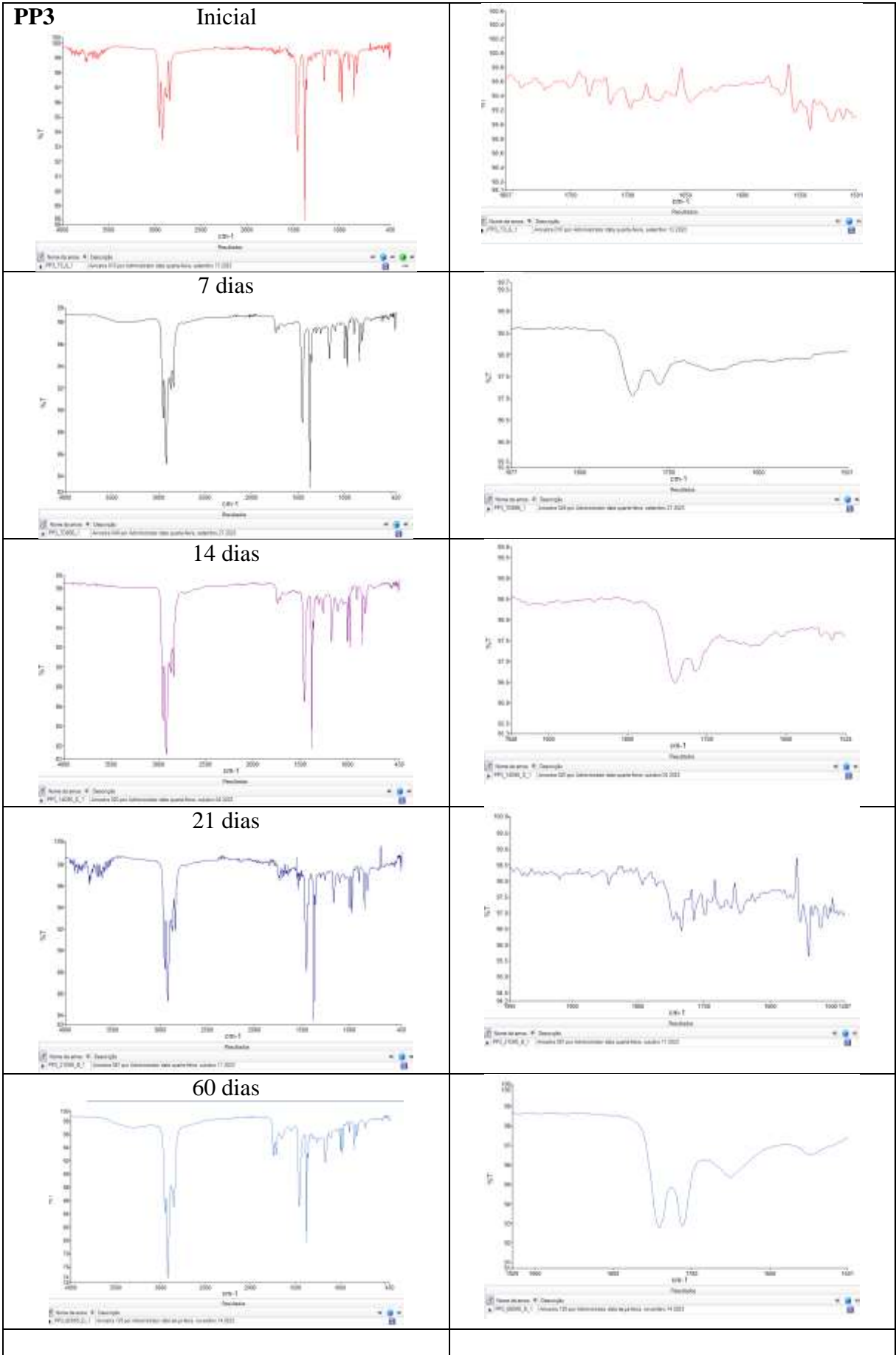


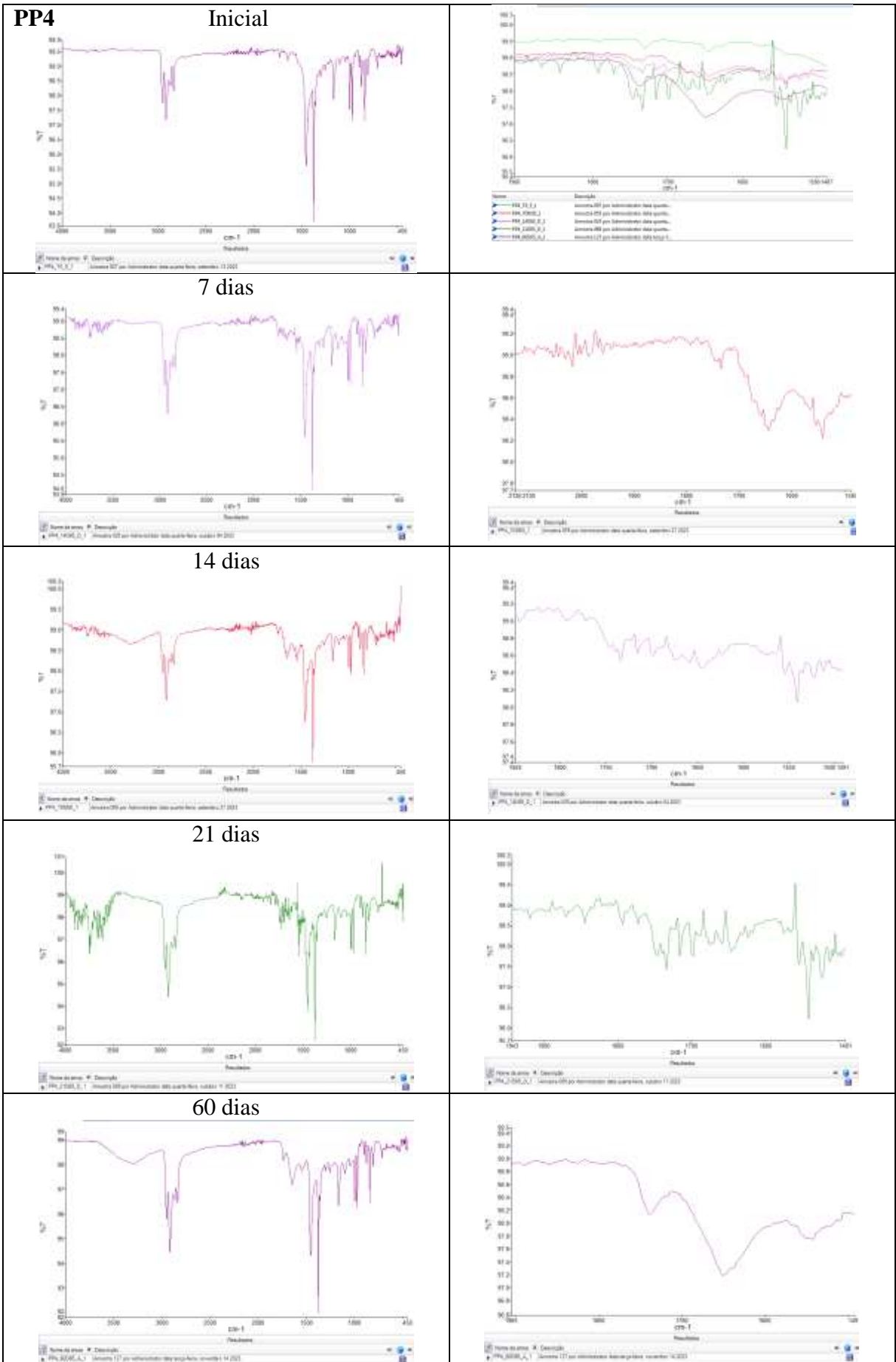


# APÊNDICE C - Acompanhamento com FTIR dos canudos oxibiodegradáveis expostos à 65°C em estufa

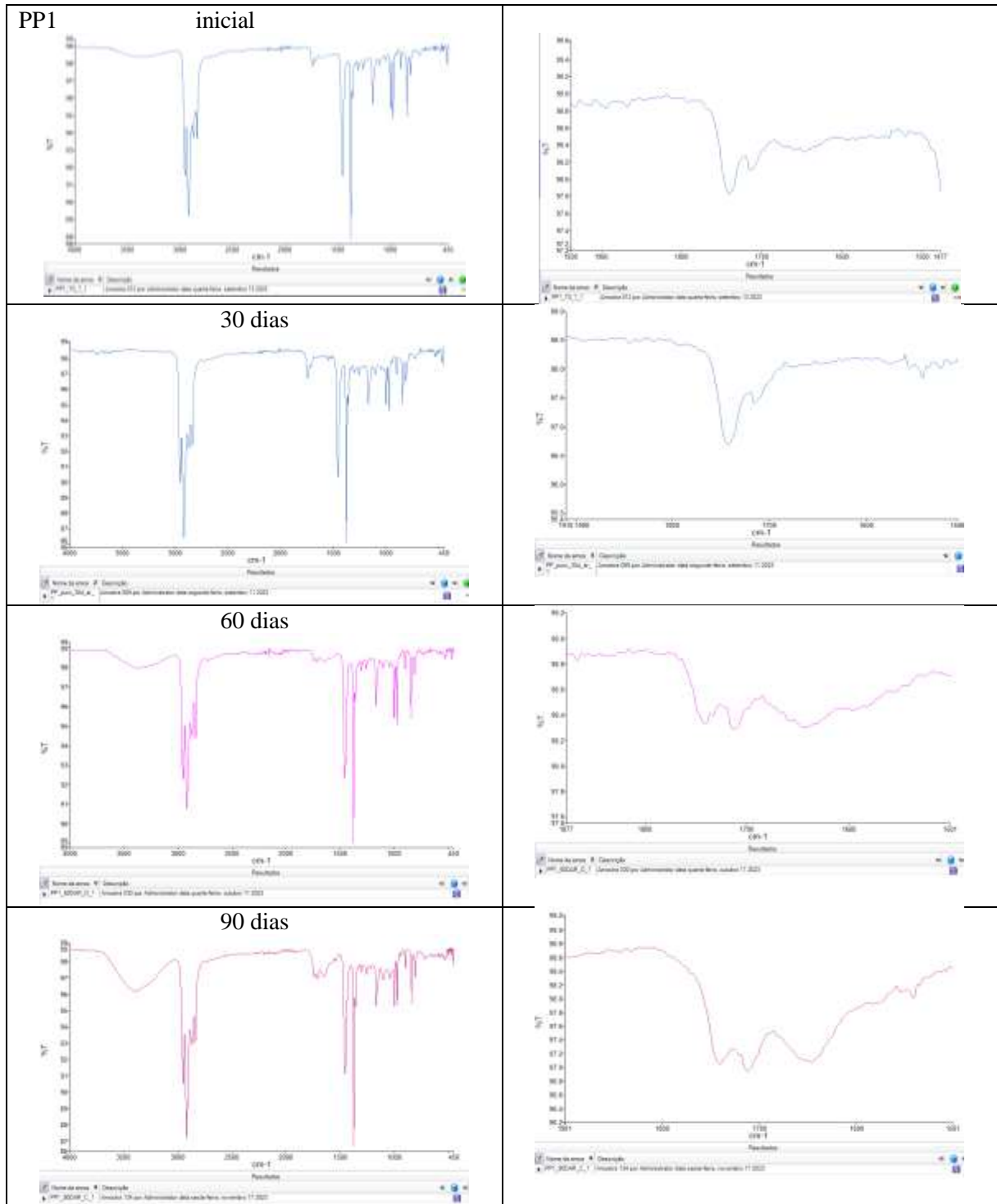


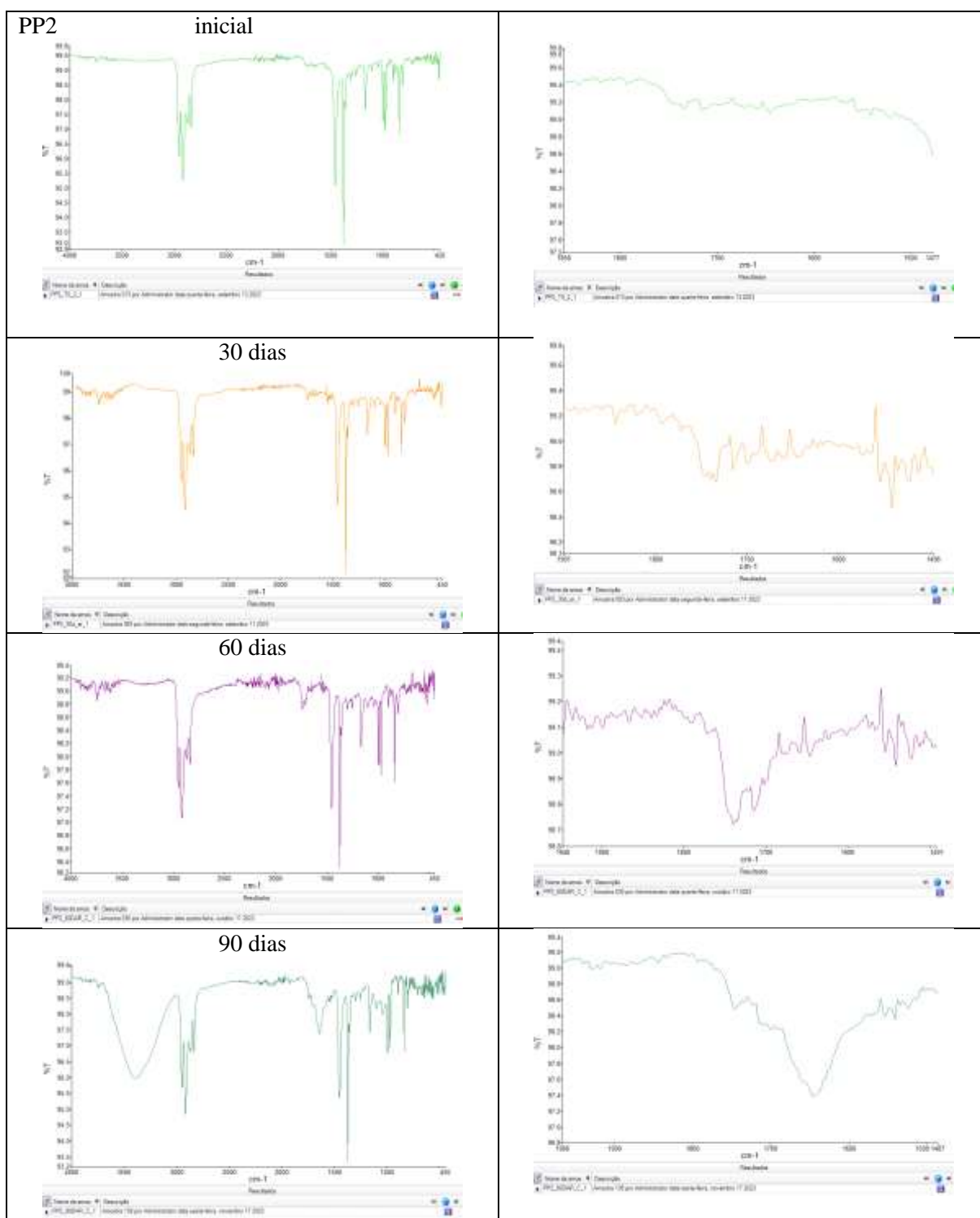


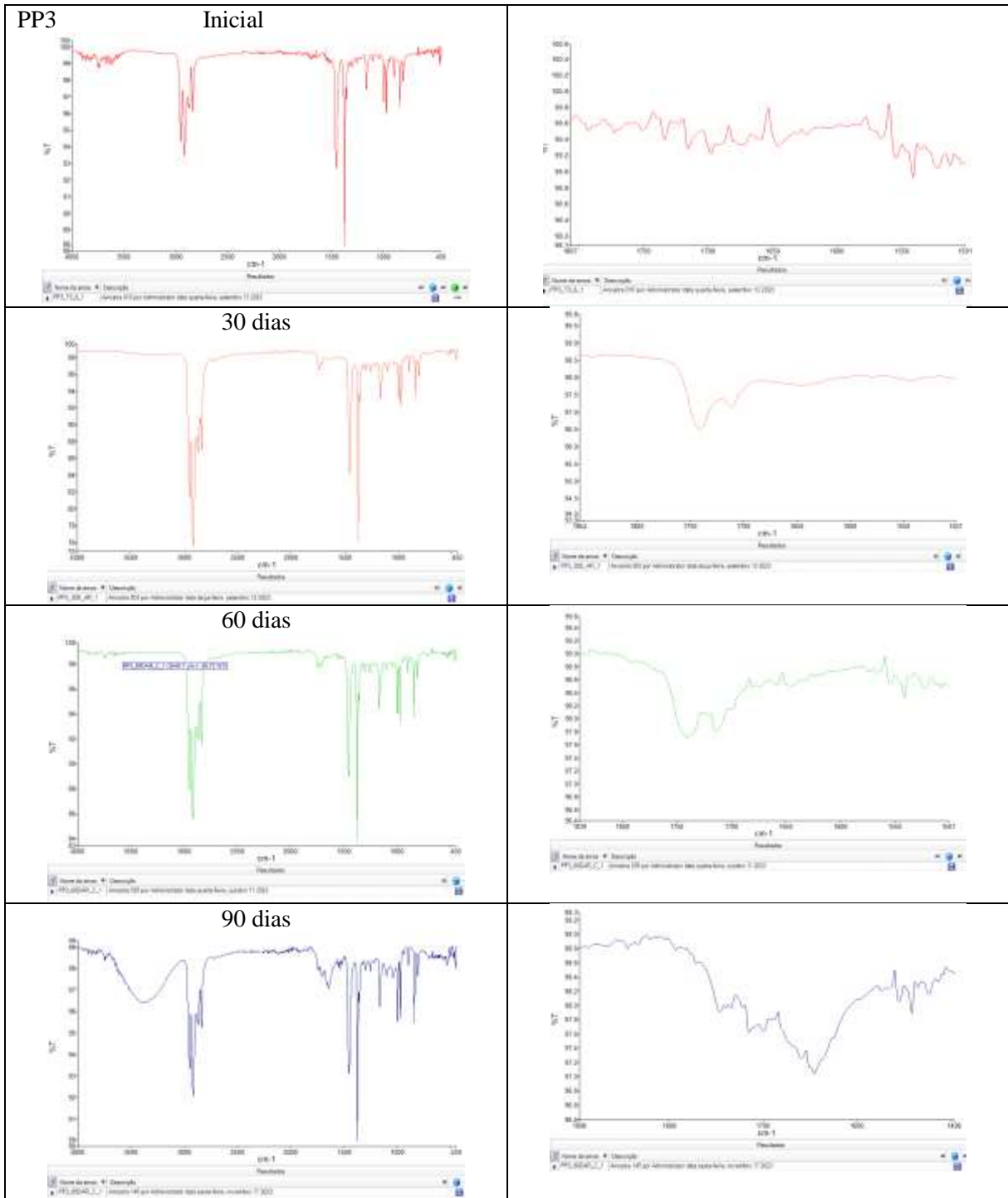




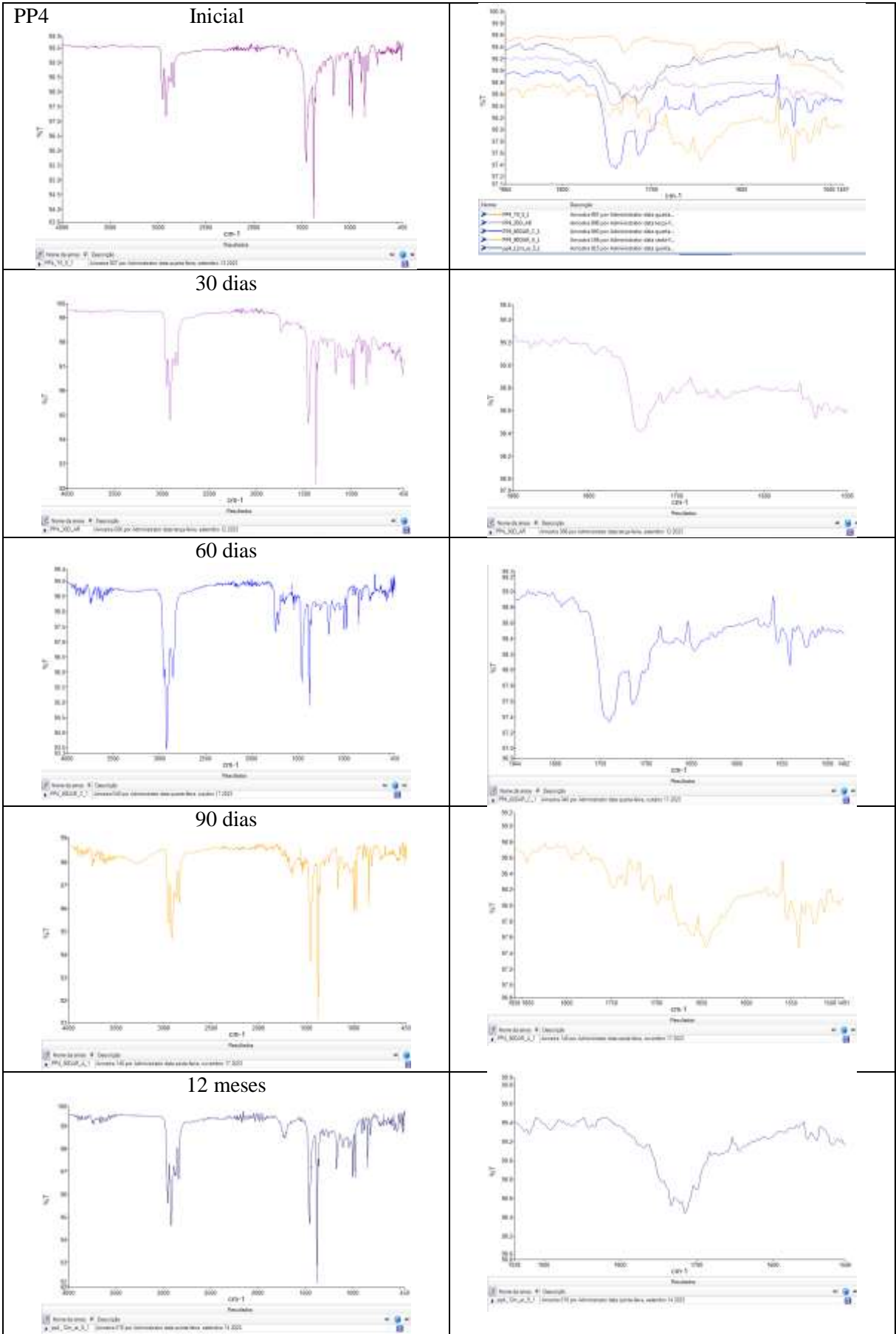
# APÊNDICE D - Acompanhamento com FTIR dos canudos oxibiodegradáveis expostos ao intemperismo natural











## APÊNDICE E - Comparativo de custo de instalação e execução do teste acelerado x padronizado

Para realização dos testes acelerados, a necessidade de equipamentos e materiais está indicada na Tabela E1.

Tabela E1 – Lista de materiais adquiridos para testar 3 amostras de acordo com o método desenvolvido

	Quantidade	Valor unitário	Valor total (2024)
Balança analítica	1	7500	7500
Balança semianalítica	1	2600	2600
Estufa 64L com circulação de ar	1	3500	3500
pHmetro	1	1590	1590
Respirômetros de Bartha	15	225	3375
Erlenmeyer 250 mL	3	15	45
Bureta 25 mL	1	98	98
KOH	1 kg	47	47
HCl	1 L	42	42
Extrato de levedura	3 g	250 / 500 g	250
CMC	1 g	50 / 250 g	50
Cal sodada	1 kg	45	45
<b>TOTAL</b>			<b>R\$ 19.142</b>

Em 2017 foi submetido um projeto que visava a instalação de uma unidade de realização de teste de biodegradação de acordo com as normas ASTM D5338 e ISO 14855 no Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Os investimentos foram realizados em 2018 e 2019 (Tabela E2), a instalação em 2022 e os testes em 2023.

Tabela E2 – Lista de materiais adquiridos para testar 3 amostras de acordo com normas ASTM D5338 e ISO 14855

	Quantidade	Valor unitário em 2018/2019	Valor total em 2018/2019
Estufa com entrada e saída de ar	1	10.880	10880
Sistema de ar comprimido / bomba de ar	2	350	700
Respirômetro (balão de fundo chato) 2L com rolha	15	49	735
Erlenmeyers 2L com rolha	3	65	195
Erlenmeyers 1L com rolha	45	38	1710
Erlenmeyers 250 mL com rolha	6	10	60
Bureta 50 mL	1	42	42
Mangueiras de silicone	100	10	1000
Balança analítica	1	5.248	5248
Balança semi-analítica	1	2.970	2970

pHmetro	1	1390	1390
KOH	1	57	57
NaOH	1	37	37
Celulose microcristalina	1 kg	96	96
HCl	2L	33	66
TOTAL (em 2018/2019)			R\$ 25.186

Considerando um reajuste pela inflação calculado pela Calculadora do Cidadão, do Banco Central do Brasil, o valor total atualizado é de **R\$ 41.421,16 (Figura E.1)**.

Figura E.1 – Correção do valor do projeto PqG 2017

#### Resultado da Correção pelo IGP-M (FGV)

Dados básicos da correção pelo IGP-M (FGV)	
<b>Dados informados</b>	
Data inicial	01/2019
Data final	01/2023
Valor nominal	R\$ 25.186,00 ( REAL )
<b>Dados calculados</b>	
Índice de correção no período	1,64461060
Valor percentual correspondente	64,461060 %
Valor corrigido na data final	R\$ 41.421,16 ( REAL )

Importante ressaltar que, apesar do investimento realizado, ainda não foi possível a realização dos testes pois alguns ajustes precisam ser realizados para melhor controle de entrada de ar, uniformização da vazão de ar em cada respirômetro, vedação das mangueiras e rolhas, adaptação de um sistema de homogeneização, entre outras melhorias que estão sendo planejadas.

A comparação entre o método acelerado desenvolvido e o método padrão revela vantagens econômicas significativas. Em termos de custos de instalação, o método acelerado necessita de um investimento de R\$ 19.142, o que representa uma economia de pelo menos 53% em relação ao custo requerido para a instalação do método padrão. Além disso, em termos de eficiência temporal e, conseqüentemente, custo operacional, o método acelerado completa o teste de biodegradação em apenas 28 dias, enquanto o método padrão leva 180 dias, indicando uma redução de cerca de 84% no tempo de execução. Essas diferenças destacam as vantagens econômicas e de eficiência do método acelerado, oferecendo uma alternativa mais viável e rápida para a avaliação da biodegradação de polímeros.

Nas imagens a seguir, o sistema de teste acelerado e a estufa com vasos de degradação do Departamento de Engenharia Química.

Figura E2 – Respirômetros Bartha



Figura E.3 – Estufa com vasos de biodegradação, vista interna



Figura E.4 – Erlenmeyers para captura de CO<sub>2</sub>



Figura E.5 – Estufa e erlenmeyers, vista externa



Figura E.6 – Estufa e erlenmeyers, vista externa 2

