



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

**A MODELAGEM MATEMÁTICA NO ESTUDO DA
CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS
BIODEGRADÁVEIS**

Edimar Lia Pontarolo

Toledo – Paraná – Brasil

2020



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

A MODELAGEM MATEMÁTICA NO ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Edimar Lia Pontarolo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Douglas Cardoso Dragunski
Co-orientador: Adonilson Reis Freitas

MARÇO / 2020

Toledo - Pr

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Pontarolo, Edimar Lia

A MODELAGEM MATEMÁTICA NO ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS / Edimar Lia Pontarolo; orientador(a), Douglas Cardoso Dragunski; coorientador(a), Adonilson Reis Freitas, 2020.

67 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, 2020.

1. Biopolímeros e Polímeros Biodegradáveis. 2. PBAT, PCL, Amido e Blendas Poliméricas.. 3. Técnicas de Caracterização de Polímeros. 4. Cinética de Degradação... I. Cardoso Dragunski, Douglas . II. Reis Freitas, Adonilson . III. Título.


FOLHA DE APROVAÇÃO

Edimar Lia Pontarolo

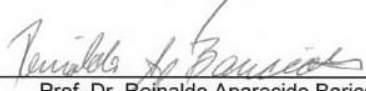
"A modelagem matemática no estudo da cinética de degradação de polímeros biodegradáveis"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:

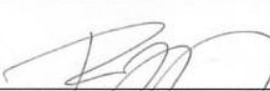
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (Presidente)
Universidade Estadual do Oeste do Paraná



Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Universidade Estadual do Oeste do Paraná



Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Aprovada em: 12 de março de 2020.
Local de defesa: Auditório do Gerpel – Unioeste Toledo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	6
LISTA DE TABELAS.....	7
RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
1 INTRODUÇÃO	10
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
2.1 Polímeros: Visão Geral.....	12
2.2 Biopolímeros e Polímeros Biodegradáveis.....	13
2.3 PBAT, PCL,Amido e Blendas Poliméricas.....	15
2.4 Métodos de Biodegradação.....	18
2.5 Técnicas de Caracterização de Polímeros	20
2.6 Estudo da Cinética de Degradação.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 Preparação dos Filmes.....	24
3.2 Preparação do Solo.....	25
3.3 Acondicionamento das Amostras	26
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	26
3.5 Perda de Massa	27
3.6 Ângulo de Contato.....	27
3.7 Análise Termogravimétrica – TGA.....	27
3.8 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	28
3.9 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....	28
3.10 Difractometria de Raios X – DRX.....	28
3.11 Cinética de Degradação.....	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
4.1 Análise Visual dos Polímeros.....	29
4.2 Morfologia dos Polímeros (MEV).....	31
4.3 Estudo de Perda de Massa	33
4.4 Análise do Ângulo de Contato.....	35

4.5	Análise Termogravimétrica – TGA	36
4.6	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	42
4.7	Estudo por Espectroscopia de FTIR.....	45
4.8	Estudo dos Difractogramas de Raio X	48
4.9	Modelos Cinéticos de Degradação.....	50
5	CONCLUSÕES	54
6.	REFERÊNCIAS	55
	APÊNDICE.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do PBAT (polibutileno adipato co-tereftalato), mostrando o monômero alifático butanodiol adipato (BA) e o aromático butanodiol tereftalato (BT).....	15
Figura 2: Estrutura molecular do PCL (policaprolactona).....	16
Figura 3: Fotografias dos filmes antes e após diferentes tempos de biodegradação	30
Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura dos filmes PBAT, PBAT-Fe, PBAT/PCL, PBAT/PCL-Fe, antes e depois de diferentes tempos de biodegradação.....	32
Figura 5: Curvas dos percentuais de degradação em termos da perda de massa em função do tempo para os filmes de: poli(butileno adipato co-tereftalato); poli(butileno adipato co-tereftalato) com adição de ferro; blenda poli(butileno adipato co-tereftalato) com policaprolactona; e blenda poli(butileno adipato co-tereftalato) com policaprolactona e adição de ferro.....	33
Figura 6: Gráficos de variação do ângulo de contato das superfícies de PBAT, PBAT-Fe, PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe em função do tempo de degradação e do tempo de exposição da gota.....	35
Figura 7.1: Curvas de análise termogravimétrica – TGA, antes e após diferentes tempos de biodegradação, para: (a) PBAT; (b) PBAT-Fe.....	37
Figura 7.2: Curvas de análise termogravimétrica – TGA, antes e após diferentes tempos de biodegradação, para: (c) PBAT/PCL; (d) PBAT/PCL-Fe.....	38
Figura 8 : Curva de análise termogravimétrica (TGA) do óxido de ferro.....	40
Figura 9.1: Derivadas das curvas de perda de massa em função da temperatura, antes e após diferentes tempos de biodegradação, para: (a) PBAT; (b) PBAT-Fe.....	42
Figura 9.2: Derivadas das curvas de perda de massa em função da temperatura, antes e após diferentes tempos de biodegradação, para: (c) PBAT/PCL; (d) PBAT/PCL-Fe.....	43
Figura 10: Curvas de Calorimetria exploratória diferencial – DSC, antes e após diferentes tempos de biodegradação, para: (1) PBAT; (2) PBAT-Fe; (3) PBAT/PCL; (4) PBAT/PCL-Fe. Em que: A. Aquecimento; R. Resfriamento.....	45
Figura 11: Espectros de FTIR do filme de PBAT, bandas de 3000 a 2900 (a), 1700 (b) e 1245 (c), antes e depois de diferentes tempos de biodegradação.....	49
Figura 12: Espectros de FTIR do filme de PBAT-Fe, bandas de 3000 a 2900 (a), 1700 (b) e 1245 (c), antes e depois de diferentes tempos de biodegradação.....	50
Figura 13: Espectros de FTIR do filme de PBAT/PCL, bandas de 3000 a 2900 (a), 1700 (b) e 1245 (c), antes e depois de diferentes tempos de biodegradação.	51
Figura 14: Espectros de FTIR do filme de PBAT/PCL-Fe, bandas de 3000 a 2900 (a), 1700 (b) e 1245 (c), antes e depois de diferentes tempos de biodegradação.....	52
Figura 15: Difractogramas de Raios X dos filmes, antes e depois de diferentes tempos de biodegradação, para: (A) PBAT; (B) PBAT-Fe; (C) PBAT/PCL; (D) PBAT/PCL-Fe.....	54
Figura 16 : Difractograma de Raios X do óxido de ferro.....	54
Figura 17: Gráficos dos modelos cinéticos aplicados ao perfil de degradação para os filmes: (1) PBAT e (2) PBAT-Fe; em que: (a) Ordem Zero, (b) Primeira Ordem e (c) Ordem Polinomial.....	56
Figura 18: Gráficos dos modelos cinéticos aplicados ao perfil de degradação para os filmes: (3) PBAT/PCL e (4) PBAT/PCL-Fe; em que: (a) Ordem Zero, (b) Primeira Ordem e (c) Ordem Polinomial.....	57

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Dados de preparação dos filmes de polímeros e blendas.....25
- Tabela 2:** Percentuais de degradação em função do tempo para os filmes de: poli(butileno adipato co-tereftalato); poli(butileno adipato co-tereftalato) com adição de ferro; blenda poli(butileno adipato co-tereftalato) com policaprolactona; e blenda poli(butileno adipato co-tereftalato) com policaprolactona e adição de ferro.....33
- Tabela 3:** Parâmetros termogravimétricos de perda de massa em função do tempo de degradação para o PBAT, PBAT-Fe, PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe.....39
- Tabela 4:** Temperaturas de transição de fase e calores obtidos a partir das curvas de calorimetria exploratória diferencial – DSC, antes e após diferentes tempos de biodegradação, para: PBAT; PBAT-Fe; PBAT/PCL; e PBAT/PCL-Fe.....46
- Tabela 5:** Valores dos parâmetros de ajuste entre os modelos matemáticos testados e os resultados experimentais de biodegradação de PBAT, PBAT-Fe, PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe. Em que: (R^2_{ajus}) é o coeficiente de determinação ajustado; (AIC) é o critério de informação de Akaike; (MSC) é o critério de seleção de modelos; e (k_0 , k_1 , k_2) são as constantes de velocidade dos processos.....58

Pontarolo, E. L. A modelagem matemática no estudo da cinética de degradação de polímeros biodegradáveis. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais), Universidade Estadual do Oeste do Paraná- Unioeste de Toledo. Toledo, 69 p. 2020.

RESUMO

Os polímeros biodegradáveis, como o PCL e o PBAT, têm recebido atenção especial por serem considerados de degradação mais fácil que os polímeros convencionais, por sua ampla possibilidade de utilização industrial e tecnológica e, principalmente, por se tratar de uma maneira viável de se minimizar os efeitos do elevado descarte de resíduos sólidos. O presente trabalho consistiu na preparação e caracterização dos filmes de poli (adipato-co tereftalato de butileno) - PBAT e (policaprolactona) - PCL e suas blendas, além da incorporação de nanopartículas de óxido de ferro, bem como o estudo da biodegradação desses materiais em solo compostado durante um período de até 120 dias. Após a retirada das amostras do solo, foram realizadas caracterizações por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios X (DRX), medida do ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura (MEV), que demonstraram a ocorrência significativa de biodegradação, principalmente nas blendas PBAT/PCL. No FTIR, a análise das bandas mostrou que o processo de biodegradação ocorre principalmente a partir da cisão hidrolítica dos agrupamentos éster e este processo ocorreu mais efetivamente na blenda PBAT/PCL do que no PBAT puro. As curvas de DSC e DRX revelaram um aumento relativo na cristalinidade, tendo em vista que a parte amorfa do polímero é a primeira a ser degradada durante o processo. A medida do ângulo de contato, por sua vez, mostrou que a degradação favorece o aumento da rugosidade e a formação de espécies polares nas superfícies dos polímeros. Por fim, os estudos de perda de massa e do perfil matemático da cinética de degradação evidenciaram que o processo ocorre mais efetivamente nas blendas, bem como sugeriram que o processo ocorre preferencialmente por um modelo de segunda ordem, apresentando como fator preponderante a erosão superficial que ocorre mais favoravelmente na blenda PBAT/PCL, por conta da maior suscetibilidade do PCL à biodegradação.

Palavras-chave: polímeros biodegradáveis; solo compostado; biodegradação; blenda PBAT/PCL.

Pontarolo, E. L. Mathematical modeling in the study of kinetics of degradation of biodegradable polymers. Dissertation (Environment Science Master's), State University of the Oeste of Paraná – Unioeste, Toledo, 69 p. 2020.

ABSTRACT

Biodegradable polymers, such as PCL and PBAT, have received special attention because they are easily degraded, their wide possibility of industrial and technological use, and mainly, because it is a viable way to minimize the effects of high disposal solid waste. The present work consisted in the preparation and characterization of the poly (butylene adipate co-terephthalate) - PBAT and (polycaprolactone) - PCL films and their blends, in addition to the incorporation of iron oxide nanoparticles, as well as the study of biodegradation in composted soil for a period up to 120 days. After removal of the samples from soil, characterizations were carried out by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), angle contact measurement and scanning electron microscopy (SEM), which demonstrated the significant occurrence of biodegradation, mainly at PBAT/PCL blends. In FTIR, the analysis of the bands showed that the biodegradation process occurs mainly from the hydrolytic fission of the ester groups and this process occurs more effectively in the PBAT/PCL blend than in the pure PBAT. The DSC and DRX curves revealed a relative increase in crystallinity, since the amorphous part of the polymer is the first to be degraded during the process. The measurement of the contact angle showed that the degradation favors the increase of roughness and the formation of polar species on the polymer's surfaces. Finally, the studies of mass loss and the mathematical profile of the degradation kinetics showed that the process occurs more effectively in the blends, as well as suggesting that the process occurs preferably through a second order mechanism, presenting as a predominant factor the surface erosion that occurs more favorably in the PBAT/PCL blend, due to the greater susceptibility of the PCL to biodegradation.

Keywords: biodegradable polymers; composted soil; biodegradation; PBAT/PCL blend.

1. INTRODUÇÃO

O uso em grande escala de materiais poliméricos sintéticos tem aumentado continuamente devido às suas propriedades mecânicas, estruturais e também pelo seu baixo custo em relação a outros materiais [1]. Quase tudo o que consumimos hoje em dia, como produtos de higiene e limpeza, produtos alimentícios e itens de consumo em geral, vêm acondicionados em embalagens plásticas que, além de serem constituídos por polímeros de lenta degradação, ainda podem apresentar alto potencial poluente quando degradados [2].

Contribui para isso o fato de que a sociedade moderna está baseada no consumo exacerbado de produtos e bens descartáveis, consequência natural da industrialização e da concentração populacional urbana. Com o incentivo ao consumo, cria-se o hábito de que tudo o que não serve ou que é considerado ultrapassado deve ser descartado [2].

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) [3], em 2016 o Brasil produziu 78,3 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos, dos quais 71,3 milhões foram coletados. Destes, 58,4% foram destinados a aterros sanitários e os outros 41,6% tiveram destino inadequado, como por exemplo os lixões, causando sérios problemas ambientais e de saúde pública.

O grande problema associado ao uso dos polímeros sintéticos convencionais, é que eles demoram muito tempo para se decomporem totalmente após seu descarte. Desta forma, produtos feitos com esse tipo de material não reagem de forma imediata à ação de microrganismos e apresentam um tempo longo de vida útil, provocando sérios problemas ambientais quando seu descarte é inadequado e gerando um acúmulo de resíduos sólidos no meio ambiente. [4]

Uma saída para esse problema é a reciclagem e reaproveitamento de polímeros, permitindo que o produto seja reintegrado no processo produtivo, o que implica diretamente na diminuição do consumo de recursos não renováveis como matéria prima, além de evitar o acúmulo desses rejeitos em lixões, aterros sanitários, terrenos baldios, fundos de vale, rios entre outros, reduzindo gastos com limpeza e saúde pública. [5]

Apesar da reciclagem movimentar bilhões de dólares por ano em todo o mundo, dados de 2005 revelam que ela é uma alternativa pouco atrativa do ponto de vista econômico. Atualmente, a reciclagem é incentivada pelo poder público mais em termos de inclusão e geração de renda para pessoas socialmente vulneráveis do que como fornecedora de matéria prima para a cadeia de produção [5]. Como alternativa, surgem os biopolímeros e polímeros biodegradáveis, os quais vêm atualmente se destacando cada vez mais por sua viabilidade técnica e por seu grande potencial de expansão, podendo ser amplamente utilizados em substituição aos polímeros convencionais [6, 7].

De acordo com Innocentini-Mei e Mariani [8], os denominados Plásticos Ambientalmente Degradáveis (PADs) têm se mostrado uma das alternativas viáveis para se resolver os problemas ambientais gerados pelos resíduos sólidos oriundos do uso dos polímeros tradicionais, tendo em vista que podem ser provenientes de recursos renováveis, além de seu processo de biodegradação ser isento de resíduos tóxicos.

Apesar das reconhecidas vantagens e do interesse crescente na utilização de polímeros biodegradáveis, seu uso ainda é restrito devido ao custo e a algumas limitações térmicas e mecânicas desses materiais. Entretanto, pesquisas recentes têm combinado propriedades interessantes desses biopolímeros em blendas poliméricas, com significativas melhorias nas suas propriedades reológicas e térmicas, ampliando as possibilidades de aplicação desses materiais. [9]

Em relação ao processo de biodegradação, tem se destacado na literatura os estudos abordando biopolímeros e blendas poliméricas por diferentes métodos, principalmente a degradação em solo [10] e em solo de compostagem [11], devido a esses meios possuírem grande diversidade e quantidade de microrganismos biodegradadores.

Neste sentido, o principal objetivo do presente trabalho foi a preparação e caracterização de filmes dos polímeros biodegradáveis PBAT (polibutileno adipato-co-tereftalato) e da blenda polimérica PBAT-PCL (polibutileno adipato-co-tereftalato/policaprolactona), com e sem a incorporação de nanopartículas de óxido de ferro, bem como o acompanhamento da biodegradação desses materiais em solo de compostagem ao longo de 120 dias. Além disso, comparou-se os perfis cinéticos de

degradação dos diferentes filmes, utilizando como ferramenta a modelagem matemática.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Polímeros: Visão Geral

Atualmente, é difícil imaginar a vida sem o uso de materiais plásticos, os quais têm diversas utilidades, desde sua principal aplicação como embalagens [12], até a fabricação de utensílios como eletrodomésticos, eletroportáteis, vestimentas, brinquedos, entre muitos outros. Entretanto, o maior problema na utilização desses materiais está no seu descarte, por terem uma elevada durabilidade, acabam permanecendo na natureza por muito mais tempo sem que sejam degradados por completo.[13].

Segundo De Paoli [13], plásticos e borrachas são materiais constituídos por um tipo de macromolécula denominada *polímero*, sendo que em sua maioria, esses materiais apresentam longa durabilidade e tendem a se acumular na natureza, devido à sua dificuldade de degradação biológica.

Mano e Menezes afirmam que existe uma diferença entre polímero e macromolécula. Enquanto esta última representa moléculas grandes, de elevado peso molecular, com certa complexidade e podendo ou não ter unidades químicas repetidas; a primeira é necessariamente constituída por estruturas repetidas em forma de cadeia, que podem apresentar pesos moleculares variados. Mais precisamente, os polímeros são: “macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares; possuem unidades químicas ligadas por covalências, com repetição ao longo da cadeia, denominadas “meros”; e o número de meros da cadeia polimérica é denominado grau de polimerização, sendo geralmente simbolizado por “ n ” [14].

Dependendo da estrutura química dos monômeros (as unidades fundamentais que constituem os polímeros), dos tipos de ligação intramolecular presentes nestes monômeros e das interações intermoleculares existentes entre as cadeias poliméricas, além do número médio de meros por cadeia, os polímeros podem

apresentar diferentes características e, por isso, serem divididos em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras. [15]

A esse respeito, os plásticos apresentam estruturas rígidas e podem ser termoplásticos (que são moldados em elevadas temperaturas e podem ser facilmente recicláveis) ou termorrígidos (cuja rigidez não se altera com a elevação da temperatura, não permitindo que sejam reciclados); as borrachas, também conhecidas como elastômeros, que apresentam estruturas flexíveis e podem sofrer deformações de estiramento de pelo menos duas vezes seu comprimento original; e por fim as fibras, que são polímeros de cadeia longa e apresentam alta resistência mecânica, podendo ser utilizadas como fios finos. [15]

2.2 Biopolímeros e Polímeros Biodegradáveis:

Devido às suas propriedades estruturais e mecânicas interessantes, resistência à degradação, seja biológica ou não-biológica, e seu relativo baixo custo, os polímeros sintéticos têm sido utilizados em grande escala em diversos ramos da sociedade moderna. Por outro lado, essa versatilidade e resistência à degradação têm um preço: o acúmulo destes materiais no meio ambiente [1].

Entende-se por processo de degradação do polímero, qualquer alteração física ou química que ocorra como resultado de fatores abióticos, tais como exposição à luz, calor, umidade ou agentes químicos; ou fatores bióticos, tais como a ação de bactérias, fungos ou algas. O processo de degradação de um polímero provoca o rompimento de algumas de suas ligações químicas, refletindo diretamente na alteração de suas propriedades estruturais, mecânicas, óticas e elétricas, bem como na perda de sua funcionalidade. [16, 17]

Neste sentido, ao longo das últimas décadas, além da popularização da reciclagem de plásticos, teve-se que buscar outras alternativas para substituir os plásticos convencionais. Aqui entra a importância dos bioplásticos ou biopolímeros [18]. Os biopolímeros, ou polímeros biodegradáveis, segundo a norma ASTM-D-883 (American Standard for Testing and Methods), são aqueles que se degradam de forma natural pela ação de microrganismos tais como bactérias, fungos ou algas, derivando desse processo principalmente CO₂, H₂O e biomassa [16, 19, 20].

Quanto ao processo de biodegradação, pode ocorrer tanto na presença de oxigênio (degradação aeróbica), formando como produtos principalmente CO₂, H₂O e Biomassa; quanto na ausência de oxigênio (degradação anaeróbica), a qual além dos outros produtos, forma também o biogás CH₄. [6, 17, 21]

Entre os polímeros sintéticos convencionais mais utilizados estão polietileno (PE), politereftalato de etileno (PET), polipropileno (PP) e policloreto de vinila (PVC), todos obtidos a partir monômeros derivados de petróleo que tem como características serem de difícil degradação abiótica e insuscetíveis à biodegradação [22]. Entretanto, pesquisas recentes buscam substituir esses polímeros por polímeros biodegradáveis oriundos de fontes biológicas, tais como amido termoplástico (TPS), celulose, polihidroxi-butilato (PHB), poliácido láctico (PLA), polissuccinato de butileno (PBS) e politereftalato de trimetileno (PTT); ou mesmo polímeros biodegradáveis derivados de petróleo, entre os quais se destacam policaprolactona (PCL), polibutileno adipato-cotereftalato (PBAT), poliálcool vinílico (PVA), poliácido glicólico (PGA) e polibutileno succinato-cotereftalato (PBST), sendo que alguns deles, como por exemplo o PBAT, já estão no mercado há algum tempo e apresentam inclusive nome comercial, o *Ecoflex*® [21–24].

Apesar de haver um interesse mundial crescente em polímeros biodegradáveis, sua utilização ainda é pequena devido ao seu custo elevado em relação aos polímeros convencionais, tornando a utilização desses polímeros em grande escala ainda inviável do ponto de vista econômico [7, 25]. Porém, este cenário tende a mudar nos próximos anos, com os recentes estudos e desenvolvimento de novos biopolímeros e blendas poliméricas biodegradáveis [9, 19, 23, 26, 27], bem como a incorporação de nanopartículas metálicas [28], entre as quais o óxido de ferro [29], para melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e biodegradativas desses materiais.

2.3 PBAT, PCL e Blendas Poliméricas:

Os polímeros biodegradáveis dividem-se em quatro grupos principais. O primeiro grupo é formado por polissacarídeos naturais (por exemplo o Amido e a Celulose), que são obtidos diretamente de fontes vegetais. O segundo e terceiro grupos são constituídos por poliésteres naturais obtidos, respectivamente, por fermentação de biomassa (por exemplo os polihidroxiácidos - PHAs) e por síntese

a partir de monômero precursor advindo de biomassa (por exemplo o poliácido láctico - PLA). O quarto grupo é composto por poliésteres totalmente sintetizados por processo petroquímico, tendo como principais representantes a policaprolactona (PCL) e o polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT). [30]

O PBAT ou poli(butileno adipato co-tereftalato) é um copoliéster alifático-aromático sintetizado a partir da associação do ácido tereftálico, do 1,4-butanodiol e do ácido adípico, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 1. [31]

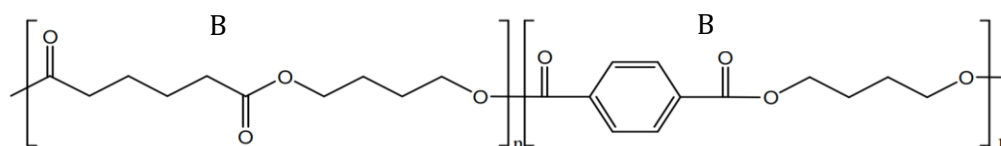


Figura 1: Estrutura molecular do PBAT (polibutileno adipato co-tereftalato), mostrando o monômero alifático butanodiol adipato (BA) e o aromático butanodiol tereftalato (BT).

Este polímero foi produzido primeiramente pela BASF (Alemanha) nos anos 1990 sob o nome comercial de *Ecoflex*[®], cujas vantagens são possuir propriedades mecânicas interessantes, semelhantes às do polietileno, aliadas ao fato dele ser um polímero biodegradável, apesar de produzido a partir de derivados do petróleo [23, 31–33]. A este respeito, o PBAT apresenta em sua cadeia polimérica uma estrutura aromática que não favorece a biodegradação, entretanto, a presença de heteroátomos, carbonilas e cadeia alifática tornam o monômero suscetível ao processo de biodegradação [19].

Apesar ainda do custo relativamente elevado em relação ao polietileno, a principal aplicação comercial do PBAT é a utilização como embalagem de alimentos [19, 26], embora trabalhos recentes venham estudando a biocompatibilidade do PBAT e de seus nanocompósitos para possíveis aplicações médicas [34, 35], tais como implantes ortopédicos. O problema reside no fato de que esses materiais apresentarem ainda algumas limitações para este fim, como baixa resistência mecânica e térmica.

O PCL ou (policaprolactona), assim como o PBAT, também é um polímero biodegradável pertencente ao grupo dos poliésteres alifáticos sintéticos obtidos a partir do petróleo, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 2.

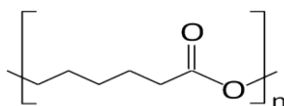


Figura 2: Estrutura molecular do PCL (policaprolactona).

Entre os polímeros biodegradáveis mais conhecidos e estudados, o PCL, também conhecido por seu nome comercial *Ecovio*[®], tem recebido atenção especial devido à sua capacidade de biodegradação, não toxicidade e biocompatibilidade, com importantes aplicações industriais e tecnológicas, tais como produção de próteses ortopédicas, embalagens de alimentos e matrizes para liberação controlada de medicamentos, embora sua aplicação industrial ainda seja restrita, devido a algumas limitações estruturais como fraca resistência a impacto e baixa temperatura de fusão (50 a 60 °C), além do custo ainda elevado de produção em relação a polímeros convencionais como polietileno e polipropileno [36, 37].

A seu favor, o PCL apresenta ductilidade devido à sua estrutura molecular flexível, baixa temperatura de transição vítrea (60 °C) e estabilidade térmica até 320 °C, podendo ser utilizado como termoplástico, além de ser facilmente processado e reciclado por extrusão. Por estes motivos, vem sendo utilizado com sucesso em uma ampla gama de aplicações, incluindo recipientes para alimentos, filmes de aplicação na agricultura, dispositivos para automóveis e equipamentos eletrônicos [38].

As Blendas Poliméricas nada mais são que misturas de dois ou mais polímeros, com o objetivo de se obter um material novo com propriedades superiores àquelas dos polímeros individuais, além da busca por diminuição do custo de produção sem comprometer a qualidade dos materiais resultantes [39]. Os biocompósitos mais comuns envolvem principalmente a mistura entre amido termoplástico (TPS) e poliésteres alifáticos-aromáticos como o poliácido láctico (PLA), o polihidroxitereftalato (PHB), a policaprolactona (PCL) e o polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT) [40].

É comum as blendas poliméricas serem imiscíveis, devido a diferenças estruturais e de polaridade [39, 40]. Apesar disso, elas podem apresentar propriedades físicas macroscopicamente uniformes em toda sua extensão, sendo esta, a definição de compatibilidade [13]. A compatibilidade é a característica que efetivamente importa para a aplicabilidade comercial e tecnológica de blendas, a qual

está associada à capacidade dos polímeros coexistirem como fases distintas, porém com uma força de adesão que favoreça a estabilização interfacial entre ambas [15].

Estudos recentes têm buscado combinar propriedades interessantes desses polímeros biodegradáveis em blendas poliméricas, com importantes melhorias nas suas propriedades mecânicas e térmicas, ampliando as possibilidades de aplicação comercial desses materiais [41–44].

Neste sentido, a blenda TPS-PBAT combina as propriedades mecânicas desejáveis do PBAT com a hidrofiliidade e facilidade de degradação do amido termoplástico. Entretanto, a hidrofobicidade do PBAT dificulta a compatibilização desse polímero com TPS, resultando em fraca adesão entre eles e segregação de fase se o teor de TPS for superior a 25%. Desta forma, faz-se necessária a utilização de agentes compatibilizantes, como o anidrido maleico (MA) ou o ácido cítrico (CA), cuja presença eleva o teor de TPS nestas blendas a 60% sem que haja separação de fases [41].

A blenda PLA-PBAT agrega a flexibilidade e a resistência do PBAT no sentido de melhorar as propriedades indesejáveis do PLA, que são o fato de ele ser quebradiço e apresentar baixa temperatura de deflexão térmica (temperatura na qual o polímero deixa de ser rígido). A blenda resultante apresenta melhor resistência a impacto, flexibilidade, estabilidade térmica e permeabilidade a gases e vapor que os polímeros isolados, expandindo suas possibilidades de aplicação [42, 43].

Outra blenda abundantemente estudada é a combinação TPS-PCL, a qual busca compensar algumas limitações mecânicas do PCL, como a sua tendência a ser quebradiço, e reduzir seu custo de produção, a partir da adição de amido e polietileno de baixa densidade. Como resultado, a blenda polimérica apresenta maior permeabilidade a gases e evolução nas propriedades mecânicas, além da redução significativa do custo [36].

A blenda PLA-PCL, por sua vez, apresenta uma melhora nas propriedades mecânica e térmica em relação ao PLA. Este último, apesar de promissor por exibir propriedades semelhantes às de polietileno e polipropileno, apresenta algumas desvantagens que limitam sua aplicação, tais como seu alto custo e certa fragilidade. Já a mistura polimérica resultante entre este polímero e cerca de 20% de PCL revela

uma melhor elasticidade e resistência ao impacto, além de aumento na taxa de degradação e melhora nos perfis de liberação de medicamentos [44].

2.4 Formas de Biodegradação:

Em linhas gerais, as formas de degradação de polímeros resumem-se a alguns processos específicos (físicos, químicos ou biológicos) que resultam em quebra da cadeia e perda da estrutura química e das propriedades mecânicas, óticas e elétricas do material [45]. Estes processos degradativos podem ser: foto-oxidativos (exposição à radiação solar ou ultravioleta) [38, 46–48]; termo-oxidativos (aquecimento em presença de ar ou ozônio); hidrolítico (reação de hidrólise); ou biodegradativo (metabolização por microrganismos) [45, 49].

Na fotodegradação, os poliésteres aromáticos-alifáticos, como o PBAT e o PCL por exemplo, apresentam grupos funcionais suscetíveis a esse processo de degradação. No caso do PBAT, enquanto o anel de benzeno é fotoquimicamente estável, os grupos carbonila são pontos de cisão da cadeia por irradiação UV [48]. Os mecanismos de degradação fotoquímica podem ser por fotoionização (*Norrish I*), cisão da cadeia polimérica (*Norrish II*), reações de ligação cruzada ou processos oxidativos [49].

Já a degradação térmica compreende desde a perda de algumas propriedades mecânicas do biopolímero devido a pequenos rearranjos estruturais, se ele for sujeito a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea e menor que a temperatura de fusão; até sua completa decomposição, caso ele seja exposto a uma temperatura acima da temperatura máxima de estabilidade do polímero [49].

A degradação hidrolítica (hidrólise) tem muita importância no processo de biodegradação, uma vez que compreende o estágio inicial deste processo. A suscetibilidade de um biopolímero à hidrólise depende de alguns fatores, tais como pH do meio aquoso, necessidade ou não de catálise enzimática, tamanho da cadeia polimérica, polaridade da molécula e grau de cristalinidade, sendo que quanto maior a cristalinidade do polímero, menor sua tendência a sofrer hidrólise [45].

Outro processo de degradação, também importante na biodegradação, é a enzimática. As enzimas são proteínas com estrutura tridimensional complexa que atuam na catálise de algumas reações específicas, como o rompimento da cadeia

principal do polímero ou o ataque a grupos funcionais presentes nos monômeros. Uma enzima muito comum é a amilase, que provoca a hidrólise do amido a glicose. Outra enzima importante na biodegradação de polímeros é a lipase, capaz de provocar a hidrólise de poliésteres aromáticos-alifáticos, como o PBAT e o PCL [45].

Em relação ao processo de biodegradação, tem se destacado na literatura estudos envolvendo diferentes métodos em biopolímeros e blendas poliméricas: degradação em solo [10, 23, 47, 50, 51]; em solo de compostagem [11, 25]; compostagem em condições controladas [52–55]; cultura de microrganismos em laboratório [32, 56]; em meio aquoso [34]; em rejeitos de efluentes agroindustriais [57]; e em chorume provindo de aterro sanitário [58].

Todos esses meios, com exceção do meio aquoso, apresentam em comum o fato de serem abundantes em microrganismos biodegradadores. Há atualmente na literatura mais de 90 tipos de microrganismos responsáveis pela biodegradação de bioplásticos, incluindo-se aeróbios, anaeróbios, fotossintéticos, entre outros, encontrados principalmente em solo e em compostagem. Alguns exemplos são: a bactéria *Streptomyces thermoviolaceus* sp., a partir da qual é isolada a enzima despolimerase, responsável pela biodegradação do PCL; e a *Alcaligenes faecalis*, da qual se obtém a enzima lipase, catalisadora da biodegradação do poliéster aromático-alifático PBAT [18].

O mecanismo de ação dos microrganismos degradadores consiste em três etapas principais, desde a deterioração e quebra das cadeias poliméricas até sua completa assimilação e mineralização no meio. A primeira etapa é a deterioração, provocada por reações como hidrólise e clivagem de ligações, mas sem perda da estrutura principal do biopolímero. A segunda etapa é a fragmentação, que ocorre por rompimento das ligações entre os monômeros constituintes do biopolímero. Por se tratar de ligações de maior energia (mais estáveis), o processo necessita de catálise enzimática. Já a terceira etapa consiste na assimilação, que corresponde à total absorção dos átomos constituintes do biopolímero pelas células microbianas e a utilização como fonte de energia e de nutrientes, resultando em sua total mineralização [49].

2.5 Técnicas de Caracterização de Polímeros:

Entre as técnicas de caracterização de polímeros, destacam-se aquelas que estudam suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas, tendo em vista que geralmente são estas propriedades que definem as possibilidades de aplicação a que estes materiais se destinam.

A este respeito, as *Propriedades Mecânicas* dos polímeros são avaliadas em termos de cristalinidade, elasticidade, resistência à deformação e limite de ruptura, em que os materiais poliméricos, dependendo dos valores destes parâmetros, podem se distinguir em algumas classes principais, tais como: vítreos (materiais rígidos, porém frágeis); termoplásticos (rígidos mas moldáveis em altas temperaturas); termorrígidos (rígidos e não moldáveis, mesmo em temperaturas elevadas); borrachas e elastômeros (desde flexibilidade até grandes deformações elásticas sem comprometimento de sua estrutura original); fibras (alta resistência e ductilidade). Os ensaios mecânicos em polímeros são realizados por meio da aplicação de força ao material e observação de sua resposta mecânica em termos de deformação e até mesmo de ruptura, na forma de um gráfico que apresenta o grau de estiramento do filme em função da tensão aplicada [15].

Outra característica de grande importância no estudo de polímeros são as *Propriedades Térmicas*, pois definem a faixa de temperatura em que cada material pode ser utilizado para um determinado fim. Desta forma, dois parâmetros térmicos são essenciais para identificação destes limites de estabilidade termomecânica dos polímeros: a temperatura de transição vítrea (T_g) é aquela abaixo da qual o sólido amorfo tem característica rígida e quebradiça e acima da qual torna-se fluido e maleável; e a temperatura de fusão cristalina (T_{fus}) é aquela acima da qual o sólido cristalino perde totalmente sua estrutura regular (ponto de fusão) [15].

As principais técnicas de estudo das propriedades térmicas de polímeros são: *Análise Termogravimétrica – TGA*, que consiste no acompanhamento da perda percentual de massa do material em função do aumento da temperatura (decomposição térmica); *Termogravimetria Diferencial – DTG*, que corresponde ao acompanhamento diferencial da perda de massa em função da temperatura, sendo possível a determinação da temperatura de máxima variação da massa (T_{max}); e *Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC*, que mede a quantidade de energia na

forma de calor que flui para o material (processo endotérmico) ou do material (processo exotérmico) em função do tempo e da temperatura, indicando o conteúdo entálpico envolvido em processos de transição estrutural ou de decomposição química do polímero [59].

As *Propriedades Químicas* dos polímeros são reflexo direto da composição e da estrutura molecular dos monômeros que os constituem, os quais têm influência nas ligações químicas e nas forças de interação entre as cadeias poliméricas, que por sua vez refletem diretamente nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e óticas dos polímeros, bem como na sua resistência à degradação, biológica ou não, além da toxicidade e possibilidade de contaminação do meio ambiente por seus resíduos [15].

Uma das técnicas mais utilizadas na identificação de moléculas orgânicas, base de constituição dos polímeros, é a *Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR*, a qual consiste na incidência de radiação infravermelha com comprimentos de onda entre 2500 e 25000 *nm* sobre o material, provocando transições vibracionais em sua estrutura molecular [60]. Estas transições revelam-se como um espectro de absorção cujas bandas são atribuídas aos grupos funcionais presentes no monômero. Durante o processo de degradação, alguns grupamentos podem sofrer modificação química ou até mesmo serem decompostos, alterando o perfil de absorção do polímero no espectro de infravermelho.

Particularmente na técnica com *Transformada de Fourier*, diferentemente da técnica dispersiva simples, todas as frequências do infravermelho incidem na amostra ao mesmo tempo e, após passar por um interferômetro e chegar ao detector, recebem um tratamento matemático que resulta no espectro de infravermelho normal. A diferença entre as duas técnicas está no tempo muito menor que é necessário para se obter um espectro de FTIR e na minimização de ruídos, por conta do grande número de varreduras que é possível realizar sobre a amostra em pouco tempo [60].

2.6 Estudo da Cinética de Degradação:

O estudo da cinética de degradação de um polímero utiliza-se de modelos matemáticos para melhor compreender a dinâmica molecular do processo e determinar as eventuais etapas que limitam sua velocidade. O processo de biodegradação pode ocorrer por um mecanismo simples (ordem zero, primeira ordem

ou segunda ordem, por exemplo [61]) ou mesmo por caminhos mais complexos, apresentando inclusive ordens de reação fracionárias, que podem indicar processos com mais de uma etapa concorrente [62].

Os modelos mais comuns de avaliação da cinética da degradação de polímeros, utilizados no presente trabalho, são:

- Ordem zero:

$$M_0 - M_t = k_0 \cdot t \quad (1)$$

Este modelo é utilizado para determinar o perfil de degradação em que a velocidade do processo independe da quantidade da espécie [63].

- Primeira ordem:

Quando o perfil cinético se ajusta a um modelo de primeira ordem, a perda de massa do polímero resulta em uma função linear do logaritmo da massa em relação ao tempo de degradação, conforme mostra o modelo expresso na equação 2:

$$\log(100 - M_t) = \log 100 - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (2)$$

Nas equações (1) e (2), M_t é a massa do polímero a cada tempo de degradação, M_0 é a massa inicial do polímero e k_0 e k_1 são as constantes de velocidade de cada processo, sendo que ambas as equações resultam em funções lineares cujos coeficientes angulares levam aos valores das constantes de velocidade [63].

- Segunda ordem:

No entanto, quando o perfil cinético de degradação se ajusta a um modelo de segunda ordem, a perda de massa do polímero resulta em uma função linear entre a razão (t/M_t) e o tempo ao quadrado (t^2), conforme o modelo mostrado na equação 3:

$$\frac{t}{M_t} = \frac{t}{M_0} - k_2 \cdot t^2 \quad (3)$$

Em que M_t é a massa do polímero após cada tempo de degradação, M_0 é sua massa inicial e k_2 é a constante de velocidade do processo de segunda ordem. A equação 3 é também do tipo $y = b + a \cdot x$, em que a partir do coeficiente angular da função é possível obter o valor da constante de velocidade (k_2) do processo [63].

Neste trabalho, foi utilizada a ferramenta matemática chamada *DDSolver*, desenvolvida por Zhang *et al.* [64] a qual utiliza um banco de dados com métodos de otimização não-lineares baseados em quarenta modelos padrões. O software fornece vários critérios estatísticos para que se possa avaliar a qualidade de ajuste de um

modelo, incluindo o coeficiente de correlação ($R_{\text{obs-pre}}$); o coeficiente de determinação (R_{sqr} , R^2 ou COD); o coeficiente de determinação ajustado ($R_{\text{sqr-adj}}$ ou R^2_{ajustado}); o erro quadrado médio (MSE); o desvio padrão dos resíduos (MSE_{root} ou Sy.x), SS, WSS; o critério de informação de Akaike (AIC); e o critério de seleção do modelo (MSC), sendo que os critérios mais importantes ao modelo de ajuste são o R^2_{ajustado} , o AIC e o MSC.

Neste sentido, deve-se avaliar o modelo cinético que mais se ajusta aos perfis de perda de massa dos polímeros. O principal parâmetro de avaliação do perfil cinético de degradação é o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajustado}) (ver equação 4) entre o modelo matemático proposto e os dados experimentais, que deve apresentar um valor igual a 1,0 se o ajuste do modelo for perfeito [65].

$$R^2_{\text{ajustado}} = 1 - \frac{(n - 1)}{(n - p)} (1 - R^2) \quad (4)$$

em que n é o número de pontos de dados experimentais e p é o número de parâmetros no modelo matemático explicado. Enquanto R^2 , cujos valores variam entre 0 e 1, aumenta ou permanece constante ao se adicionar novos parâmetros ao modelo, o coeficiente R^2_{ajustado} pode diminuir se o parâmetro proposto não for representativo do processo. Dessa forma, o melhor modelo a ser seguido deve ser aquele com maior valor de R^2_{ajustado} em vez daquele com o maior R^2 [65].

Além do coeficiente de determinação (R^2) ou do coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajustado}), outros parâmetros também podem ser utilizados para testar a aplicabilidade dos modelos cinéticos de degradação, tais como o coeficiente de correlação (R), a soma dos quadrados de resíduos (SSR), o erro quadrático médio (MSE), o critério de Informação de Akaike (AIC) e a probabilidade F -ratio [65].

O critério de informação de Akaike (AIC) é a medida do quão o modelo matemático foi ajustado para se parecer com os dados experimentais. Ao comparar vários modelos de um conjunto de dados, o modelo associado ao menor valor AIC é considerado como sendo o melhor ajuste desse conjunto de modelos, dependendo da magnitude dos dados e do número de pontos de dados, segundo a equação 5:

$$\text{AIC} = n \cdot \ln(\text{WSSR}) + 2 \cdot p \quad (5)$$

onde n é o número de pontos de dados experimentais, p é o número de parâmetros no modelo matemático e WSSR é a soma ponderada do quadrado dos resíduos, que por sua vez, é calculado pela equação 6:

$$WSSR = \sum_{i=1}^n [w_i (y_i - \hat{y}_i)^2] \quad (6)$$

na qual, w_i é o fator de ponderação opcional e y_i denota o valor previsto de y_i . O critério de AIC tornou-se uma ferramenta padrão de comparação no ajuste de modelos e seu cálculo está disponível em muitos programas estatísticos [65].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, foram utilizados os polímeros: poli(butileno adipato co-tereftalato) - PBAT - *Ecoflex® F BX 7011*, fornecido pela *BASF*, com 44% de unidades BT por mol e densidade $1,27 \text{ g cm}^{-3}$; policaprolactona - PCL, fornecido pela *Union Carbide Química*, com índice de fluidez de $1,9 \pm 0,3 \text{ g/10 min}$ (ASTMD-1238), densidade de $1,14 \text{ g cm}^{-3}$ e massa molar de 80000 g mol^{-1} ; Para solubilização do polímero PBAT e da blenda PBAT-PCL foi utilizado como solvente o clorofórmio da marca *Neon* com 99,8% de pureza. Também foram preparados os mesmos filmes poliméricos com a incorporação de nanopartículas de óxido misto de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$), com o objetivo de analisar se ele interfere no processo de biodegradação.

3.1 Preparação dos Filmes:

Para a preparação do filme de PBAT solubilizou-se 3,0 g do polímero em 15 mL de clorofórmio, obtendo-se uma solução 20% (m/v). Para a preparação da blenda polimérica de PBAT-PCL com 75% em massa de PBAT e 25% em massa de PCL, misturou-se 2,25 g de PBAT com 0,75 g de PCL e solubilizou-se em 15 mL de clorofórmio, obtendo-se também uma solução 20% (m/v). As soluções foram mantidas sob agitação magnética por 24 horas para completa homogeneização e em seguida foram colocadas em placas de petri com 7 cm de diâmetro e levadas ao dessecador para evaporação lenta do solvente, conforme a metodologia de preparação dos filmes por *casting* [43].

As metodologias de preparação dos filmes de PBAT e PBAT-PCL foram repetidas, mas com a incorporação de nanopartículas de óxido de ferro em uma concentração de 5% (m/m), para a qual foi adicionado 0,15 g de óxido de ferro. Os dados de preparação de cada filme são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados de preparação dos filmes de polímeros e blendas

Filme	Solvente	% (m/m)
PBAT	Clorofórmio	100
PBAT-Fe	Clorofórmio	95 / 5
PBAT/PCL	Clorofórmio	75 / 25
PBAT/PCL-Fe	Clorofórmio	71 / 24 / 5

Cada um dos 4 (quatro) filmes resultantes foram analisados em triplicata, a partir das diferentes técnicas de caracterização utilizadas, antes e após cada tempo de biodegradação.

3.2 Preparação do Solo:

Como meio de biodegradação, foi utilizado solo de compostagem coletado no Colégio Estadual Presidente Castelo Branco, município de Toledo-Pr, de acordo com a metodologia *ASTM D-5338-98* [66], que trata da biodegradação aeróbica de materiais plásticos em condições controladas de compostagem. O material compostado consiste em solo com restos decompostos de alimentos e cascas de frutos, além de galhos e folhas secas de árvores. Todo o substrato foi homogeneizado e peneirado com uma peneira de 2 mm e em seguida distribuído em garrafas PET transparentes, cortadas a uma altura de 20 cm, com 23 cm de diâmetro e com dois furos na base e 40 furos dispersos uniformemente nas paredes laterais, para oxigenação e hidratação do solo. O material não foi esterilizado, a fim de se manter vivos os microrganismos biodegradadores.

O material compostado teve sua composição química (N, C, P, K e outros metais) analisada no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental, pertencente ao Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente - GESOMA, UNIOESTE, Marechal Cândido Rondon-Pr, cujos resultados são apresentados como apêndice. Durante os estudos de biodegradação, controlou-se a umidade do solo compostado em cerca de 50% ($m_{H_2O}/m_{solo\ seco}$), para garantia da manutenção das mesmas condições de biodegradabilidade ao longo de todo o período de estudo, independentemente das condições meteorológicas.

3.3 Acondicionamento das Amostras:

Nos ensaios de biodegradação, utilizou-se uma coluna de solo compostado de cerca de 17 cm de altura para o enterro dos filmes poliméricos. Padronizou-se as amostras dos filmes em formato retangular com dimensões de 3 x 5 cm, as quais foram pesadas e em seguida colocadas a cerca de 2 cm de profundidade no solo umedecido. Como para cada um dos quatro filmes poliméricos os testes foram realizados em triplicata e, além disso, pelo fato das análises e caracterizações após cada coleta serem destrutivas das amostras, foram enterradas três amostras de cada filme para cada tempo de biodegradação estudado (30, 60, 90 e 120 dias), que somadas às amostras correspondentes ao tempo zero de degradação, totalizaram 15 amostras preparadas de cada um dos 4 filmes poliméricos, dando 60 amostras ao todo.

Finalizado cada período de biodegradação, as amostras foram retiradas do solo, lavadas em água corrente para eliminação de resíduos e secas em estufa a 40 °C durante 24 horas. Após este procedimento, realizou-se as pesagens dos filmes para determinação das perdas de massa correspondentes a cada tempo de biodegradação, para posteriormente propor os modelos cinéticos do processo. Efetuada a pesagem, reservou-se alíquotas dos filmes que foram utilizadas posteriormente nas diferentes técnicas de análise e caracterização, sempre em triplicata.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV:

A caracterização morfológica das amostras foi realizada com um microscópio eletrônico de varredura – MEV *Carl Zeiss DSM 940-A*, com tensão de 20 kV e 20000 vezes de ampliação. Cada filme analisado foi recortado, acoplado no stub com fita dupla face de carbono e recoberto com ouro pelo método de *sputtering* em uma câmara de vácuo, utilizando o metalizador *Bal-Tec SC SCD050*.

3.5 Perda de Massa:

As medidas de perda de massa dos filmes poliméricos, após cada tempo de biodegradação estudado, foram realizadas comparando-se a massa do filme

degradado (M_t) com a massa do filme antes do enterro (M_0). Os valores foram calculados em termos de percentuais de perda de massa, segundo a equação 7:

$$\text{Perda de massa (\%)} = \left[\frac{M_t - M_0}{M_0} \right] \cdot 100\% \quad (7)$$

3.6 Ângulo de Contato:

Como o processo de biodegradação dos filmes altera sua composição química, principalmente na superfície, espera-se que haja alterações de polaridade nas amostras, que faz com estas tenham maior ou menor interação com a água (hidrofilia ou hidrofobia, respectivamente). Estes estudos foram realizados a partir da medida dos ângulos de contato dos filmes com água. Os testes foram realizados com um medidor de ângulo de contato acoplado a uma lente de ampliação de imagem e registro fotográfico digital, utilizando o software Amscope. As amostras foram fixadas em uma lâmina de vidro e em seguida foi adicionada uma gota de 5 μL de água destilada. Para cada amostra, foram registradas imagens a cada 30 s durante um intervalo de tempo de 5 min, totalizando 10 fotografias, para acompanhamento da evolução da gota em contato com o filme, utilizando o software ImageJ para fazer a análise das imagens.

3.7 Análise Termogravimétrica – TGA:

Neste trabalho, além do acompanhamento da alteração dessas propriedades com o processo de biodegradação, também se comparou as propriedades térmicas dos polímeros estudados com os valores observados para a blenda polimérica. Para isso, estudou-se as amostras a partir da técnica de análise termogravimétrica – TGA, utilizando-se um equipamento *Perkin Elmer STA 6000* com porta amostra, em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em um intervalo de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 750 $^{\circ}\text{C}$.

3.8 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC:

Esta técnica foi realizada utilizando-se amostras de cerca de 6 mg de massa em um calorímetro diferencial *TA Instruments DSC 2910*, entre as temperaturas de 25 $^{\circ}\text{C}$ e 200 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em uma atmosfera de nitrogênio

com vazão de 50 mL min⁻¹. O calorímetro foi calibrado utilizando o padrão de Índio ($T_m = 159,11$ °C e $\Delta H_m = 30,66$ J g⁻¹).

3.9 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR:

Foram obtidos os espectros de FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) dos filmes poliméricos, utilizando-se um espectrômetro *Perkin Elmer*, modelo *Frontier*, em módulo de Reflectância Total Atenuada – ATR, coleção de 8 varreduras por espectro, na região entre 4000 e 650 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹.

3.10 Difratometria de Raios X – DRX:

Um dos principais indicativos de degradação de um polímero é a sua variação do grau de cristalinidade. Este pode ser determinado por meio da técnica de difratometria de raios-X. Para as amostras estudadas foi utilizado um difratômetro do modelo *Miniflex 600 da marca Rikagu*, com difração em ângulo 2θ variando de 2° a 50° usando radiação CuK α com $\lambda = 1,5406$ Å

3.11 Cinética de Degradação:

Principal objetivo do trabalho, o estudo cinético de biodegradação, foi realizado a partir do acompanhamento das perdas de massa dos polímeros e blendas nos tempos de degradação de 30, 60, 90 e 120 dias, tendo como referência as massas iniciais dos filmes. Com esses resultados, foram propostos modelos matemáticos de ajuste das curvas, utilizando-se o programa Excel, com auxílio do software *DDSolver* com o intuito de melhor compreender a dinâmica molecular do processo e determinar as eventuais etapas que limitam a velocidade de biodegradação [64].

Para avaliação do ajuste entre os modelos cinético e experimental, comparou-se os coeficientes de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{ajustado}$), coeficiente de correlação (R) e o critério de informação de Akaike (AIC) [67].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Um polímero é considerado biodegradável quando ocorre a degradação do material por microrganismos, levando à sua total mineralização. As primeiras etapas deste processo podem ser resumidas em: penetração e difusão das moléculas de água nas regiões amorfas do material e cisão hidrolítica das ligações ésteres das cadeias poliméricas [49].

4.1 Análise Visual dos Polímeros:

No presente trabalho, o processo de biodegradação foi acompanhado, inicialmente, de forma visual, a partir da observação da aparência superficial dos materiais. Na Figura 3 estão representadas as fotografias dos materiais poliméricos estudados, os quais foram acondicionados ao longo de 120 dias em solo compostado. Claramente pode-se constatar a mudança na coloração dos materiais com o passar do tempo, passando a apresentar pontos escuros em maior ou menor grau, dependendo do material. Estes pontos escuros estão relacionados à ação de microrganismos capazes de promover a quebra das cadeias e sua posterior biodegradação, fato também observado por Palsikowski [68], que utilizou o PBAT e a blenda PBAT/PLA em solo compostado. Segundo a autora, as alterações visuais ocorridas na superfície dos materiais, tais como mudança de coloração, aumento de rugosidade e fragmentação, não são suficientes para provar o processo metabólico da biodegradação, mas podem ser usados como indicativo de um ataque microbiológico.

Ao analisar os diferentes materiais, nota-se pelas fotos apresentadas na Figura 3 que houve degradação com o passar do tempo de exposição ao solo compostado. Para o PBAT, visualmente não houve degradação significativa nos primeiros 60 dias, sendo notadas apenas algumas manchas nas laterais do filme. Entre 60 e 120 dias, essas manchas escuras, típicas de degradação oxidativa, aumentaram significativamente. Já para o filme PBAT-Fe, aparentemente houve pequenas mudanças superficiais no decorrer dos 120 dias. Para a blenda PBAT/PCL, sem e com adição de ferro, nota-se claramente a mudança de coloração já nos primeiros 30

dias, seguida da fragmentação e aumento de rugosidade entre o período de 60 e 120 dias.

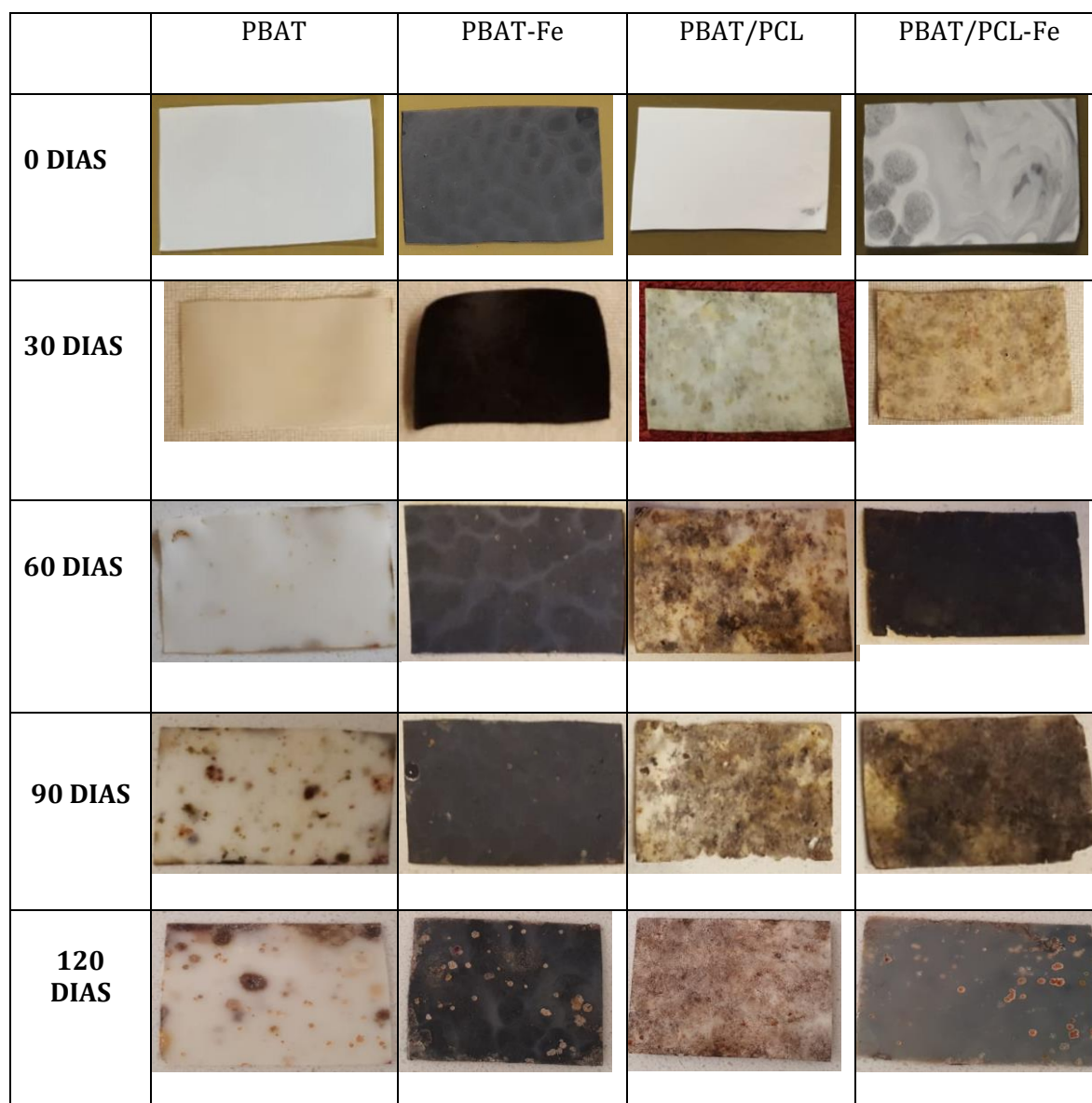


Figura 3: Fotografias dos filmes antes e após diferentes tempos de biodegradação.

Esta maior suscetibilidade à degradação, presente na blenda e não no PBAT, deve ser decorrente da presença do PCL, o qual é um polímero com maior taxa de biodegradação, como já observado em trabalhos anteriores [51, 58, 69]. A presença deste material pode ter promovido uma maior erosão na superfície do polímero, ocasionando uma maior entrada de água, o que promove uma maior inserção de microrganismos na matriz polimérica, acarretando uma degradação mais efetiva [58].

Estas informações podem confirmadas nas imagens da Figura 4, obtidas a partir do estudo dos filmes degradados por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura – MEV.

4.2 Morfologia dos Polímeros (MEV):

Com intuito de observar microscopicamente a morfologia dos filmes, antes e após cada tempo de degradação, foi realizada a análise de MEV das amostras de PBAT, PBAT/Fe, PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 4. Nestas, nota-se nas ampliações de 500 e 5000 vezes, principalmente que os filmes de PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe, após 120 dias de degradação, são os que mais apresentam aumento de rugosidade superficial, em relação às superfícies de PBAT e PBAT-Fe. Este efeito facilita a degradação das blendas, corroborando o que foi discutido nos demais resultados apresentados neste trabalho.

A esse respeito, Vogelsager *et. al* [51] constataram que a degradação do PCL inicia-se pela parte superficial do filme e é predominantemente facilitada na região amorfa, e que o processo de biodegradação é favorecido na blenda PCL/P(3HB) em relação aos polímeros isolados.

Além disso, Gonçalves *et. al* [69], em um estudo feito em colunas de solo para degradação do PCL, durante um período de 60 dias, demonstraram uma biodegradação efetiva do referido polímero, a qual foi associada à grande concentração de microrganismos e a fatores abióticos como pH, temperatura, presença de umidade, entre outros.

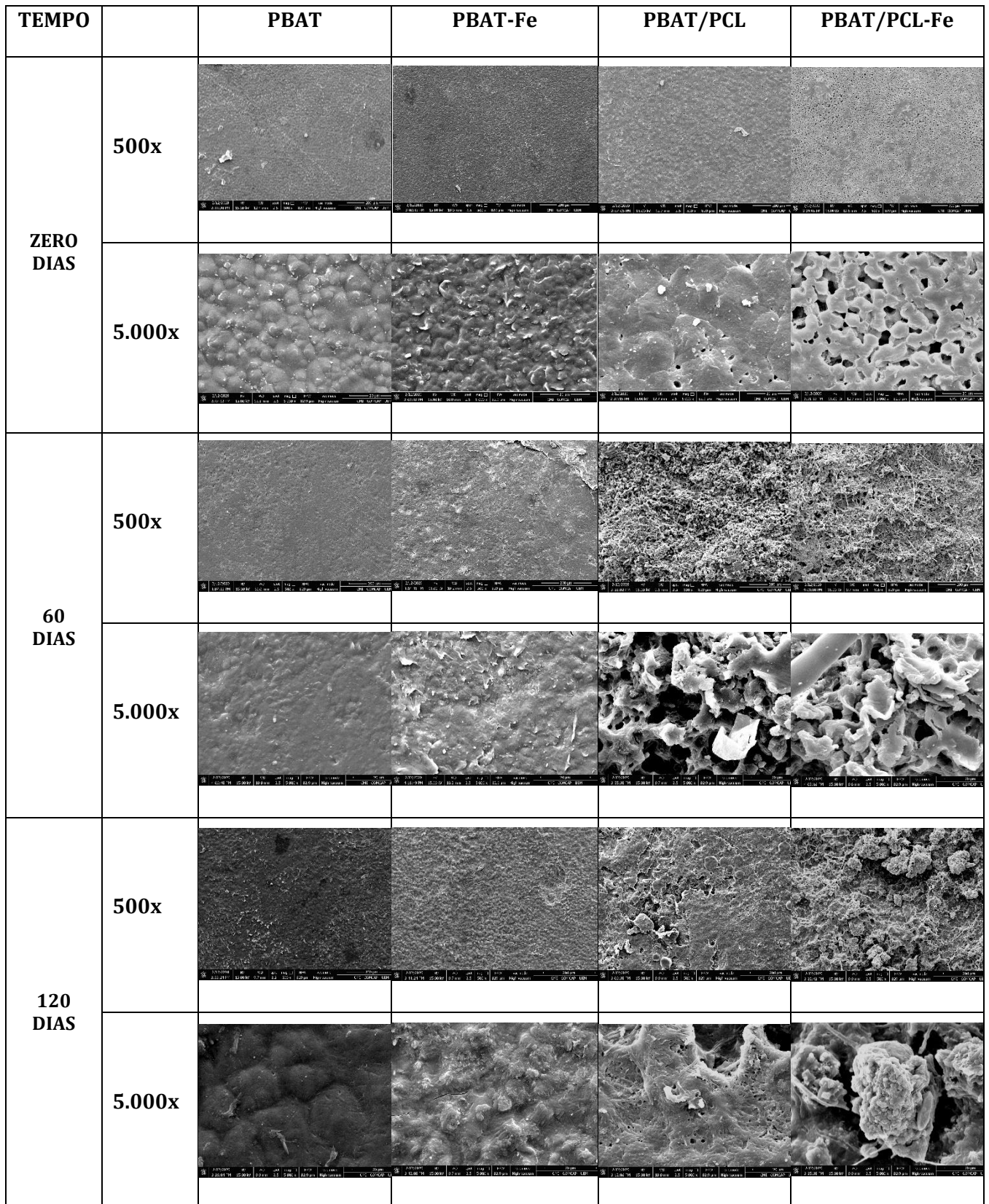


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura dos filmes PBAT, PBAT-Fe, PBAT/PCL, PBAT/PCL-Fe, antes e depois de diferentes tempos de biodegradação.

4.3 Estudo de Perda de Massa:

Outra maneira de avaliar a degradação dos polímeros ao longo do tempo é a partir do acompanhamento da sua perda de massa. Os resultados de percentual de perda de massa para os diferentes materiais, no período entre 0 e 120 dias, são apresentados na Tabela 2, cujos valores resultam nos gráficos da Figura 5.

Tabela 2: Percentuais de perda de massa em função do tempo de degradação para os filmes de: poli(butileno adipato co-tereftalato); poli(butileno adipato co-tereftalato) com adição de ferro; blenda poli(butileno adipato co-tereftalato) com policaprolactona; e blenda poli(butileno adipato co-tereftalato) com policaprolactona e adição de ferro.

Material	0 DIAS (%)	30 DIAS (%)	60 DIAS (%)	90 DIAS (%)	120 DIAS (%)
PBAT	0±0	1,4 ± 0,2	2,2 ± 0,2	3,3 ± 0,5	4,3 ± 0,5
PBAT-Fe	0 ± 0	1,2 ± 0,1	2,3 ± 0,3	3,1 ± 0,2	7,7 ± 5,4
PBAT/PCL	0 ± 0	5,0 ± 0,7	17,8 ± 4,4	23,8 ± 6,8	24,1 ± 3,7
PBAT/PCL-Fe	0 ± 0	7,0 ± 0,4	15,6 ± 2,5	20,3 ± 5,9	34,2 ± 11,8

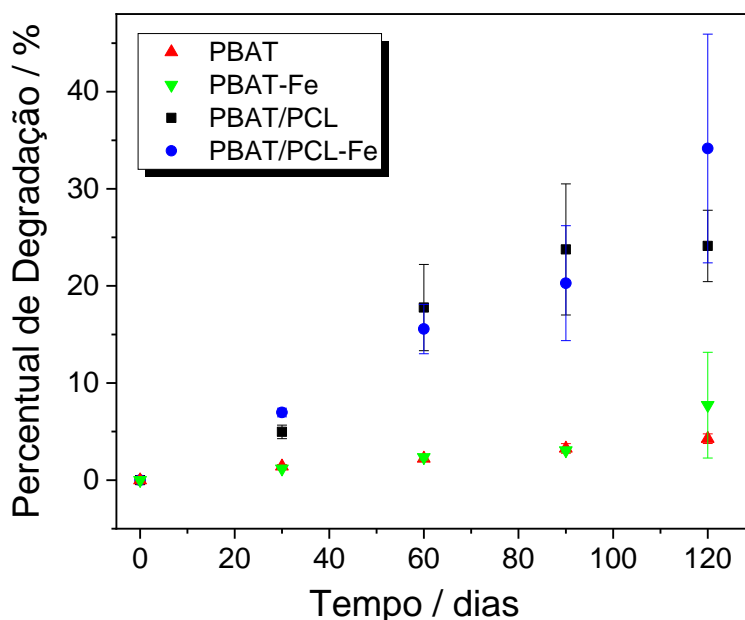


Figura 5: Curvas dos percentuais de degradação em termos da perda de massa em função do tempo para os filmes de: poli(butileno adipato co-tereftalato); poli(butileno adipato co-tereftalato) com adição de ferro; blenda poli(butileno adipato co-tereftalato) com policaprolactona; e blenda poli(butileno adipato co-tereftalato) com policaprolactona e adição de ferro.

Nota-se que, tanto o PBAT como o PBAT-Fe apresentaram percentuais pequenos de perda de massa, não havendo diferença significativa entre eles. Entretanto, na blenda PBAT/PCL, além dos percentuais de perda de massa terem sido maiores que aqueles observados para o PBAT ao longo do período de 120 dias, o que indica um aumento do potencial de degradação do material devido à presença do PCL, ainda houve uma diferença pequena entre a blenda com e sem adição de ferro, sendo mais pronunciada na blenda com ferro, indicando que este metal apresenta algum efeito catalítico, mesmo que pouco pronunciado, sobre o processo de degradação. Este efeito pode estar relacionado à ação do ferro na produção de radicais livres, que sabidamente são aceleradores de processos degradativos de materiais poliméricos [28, 29].

4.4 Análise do Ângulo de Contato:

Como foi relatado anteriormente, a presença do PCL promove uma degradação mais rápida das blendas em comparação ao PBAT sem modificação. A justificativa é que o PCL tem uma taxa de degradação maior, o que ocasiona a erosão da superfície do material, promovendo uma maior inserção de água e, por consequência, entrada de microrganismos biodegradadores na cadeia polimérica [58]. Para tentar comprovar este fato, foram realizadas análises de ângulo de contato dos filmes, antes e após diferentes tempos de biodegradação até 120 dias, cujos resultados são apresentados na Figura 6.

Pode-se notar que em todos os materiais estudados ocorreu uma diminuição do ângulo de contato da gota de água com o aumento do tempo de degradação, bem como, com o aumento do tempo de exposição do filme à gota. Entretanto, corroborando os resultados anteriores, este efeito é sutil no PBAT e no PBAT com ferro, e mais pronunciado nos filmes de PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe.

A diminuição do ângulo de contato está relacionada à maior interação da água com o filme (molhabilidade), devido à formação de grupamentos polares em sua superfície [70, 71]. Isso pode ter ocorrido como resultado da ação dos microrganismos durante a biodegradação, que tendem a formar grupamentos hidrofílicos como resultado do ataque à ligação (C-O-R) do poliéster e cisão da cadeia polimérica [72]. Esta informação pode ser confirmada nos espectros de FTIR (Seção 4.7).

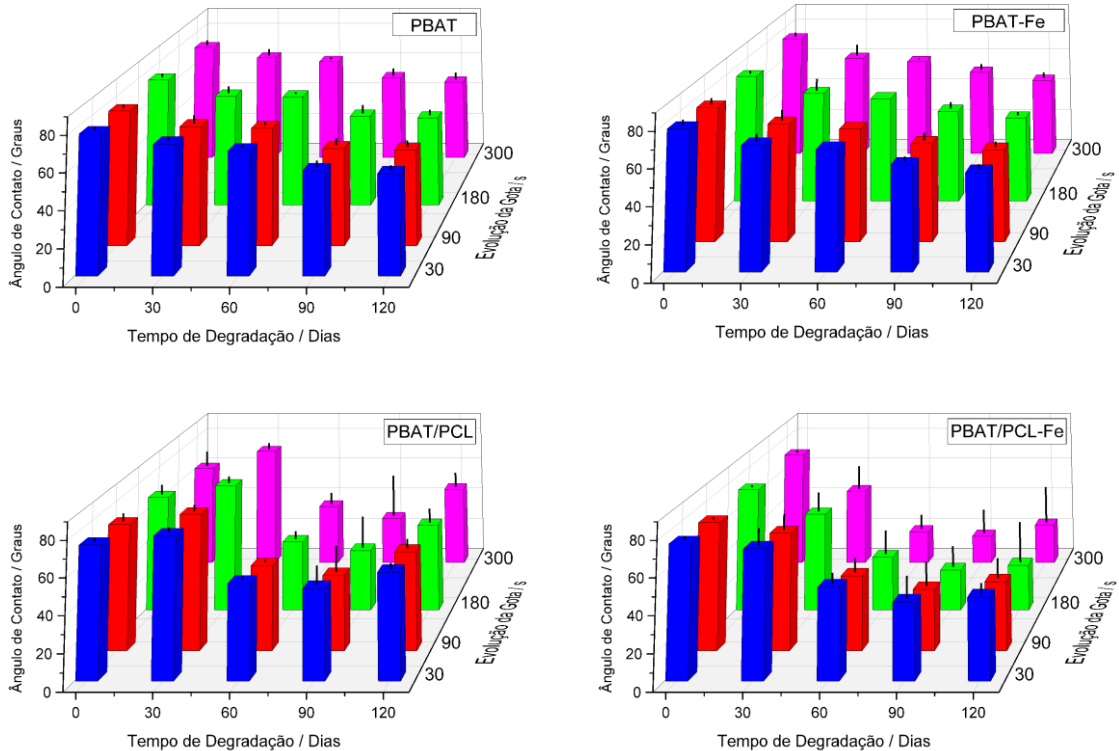


Figura 6: Gráficos de variação do ângulo de contato das superfícies de PBAT, PBAT-Fe, PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe em função do tempo de degradação e do tempo de exposição da gota.

Neste sentido, comparando-se os resultados para os quatro filmes analisados, apesar do PBAT e o PBAT-Fe apresentarem uma pequena diminuição no ângulo de contato com o aumento do tempo de degradação, a gota não evolui muito na superfície com o passar do tempo de exposição. Já o PBAT/PCL e o PBAT/PCL-Fe, além de exibirem uma maior diminuição do ângulo de contato com o aumento do tempo de degradação, ainda há um maior espalhamento da gota com passar do tempo de exposição.

Estes dados corroboram os resultados anteriores, no sentido de que a degradação é pouco efetiva no PBAT e no PBAT-Fe, não havendo uma alteração significativa em suas superfícies ao passo que ocorre de forma mais significativa no PBAT/PCL e no PBAT/PCL-Fe, aumentando a rugosidade superficial devido à erosão e fragmentação do filme e levando a uma maior molhabilidade. Essas informações também são confirmadas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, antes

e após a biodegradação, presentes na Figura 4. Como já afirmado, este efeito é favorável ao processo de biodegradação, pois facilita a penetração de água, e junto com ela, a entrada dos microrganismos.

4.5 Análise Termogravimétrica – TGA:

Um das técnicas utilizadas para verificar a estabilidade térmica dos materiais poliméricos é a análise termogravimétrica (TGA). Nas Figuras 7.1 e 7.2 são apresentadas as curvas termogravimétricas do PBAT e de sua blenda com PCL, com e sem adição de ferro, antes e após diferentes tempos de biodegradação, enquanto nas Figuras 9.1 e 9.2 são mostrados os gráficos resultantes da derivada das curvas termogravimétricas.

É possível observar nestas figuras que, ao longo do tempo de degradação (0, 30, 60, 90 e 120 dias), ocorre uma diminuição gradativa na temperatura de início do processo de perda de massa ($T_{on\ set}$), associado à degradação térmica dos materiais estudados. Este efeito é mais pronunciado na blenda PBAT/PCL, com e sem adição de ferro, do que no PBAT, conforme pode ser confirmado nos valores da Tabela 3. Analisando os materiais de uma forma geral, conclui-se que, tanto a inserção de ferro, quanto a formação da blenda, atuaram de forma positiva no processo de degradação.

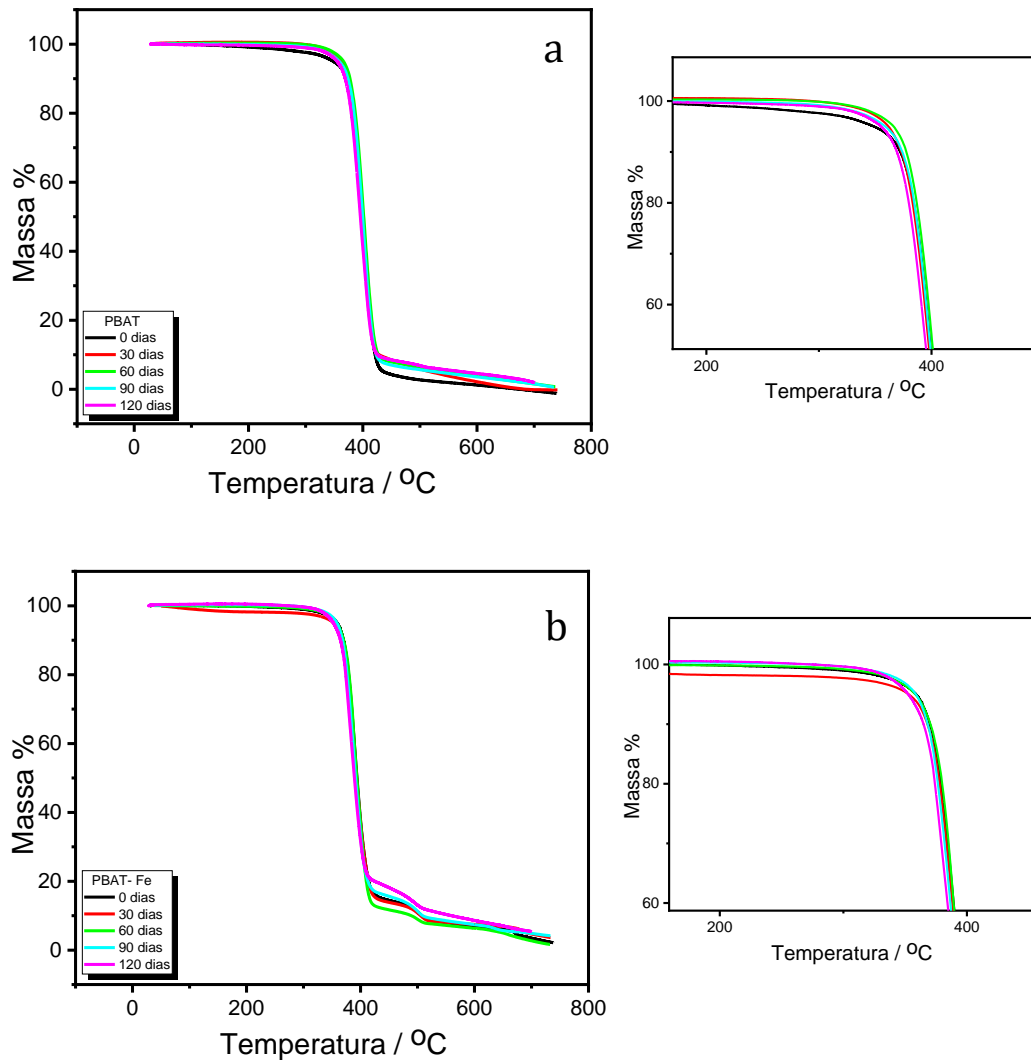


Figura 7.1: Curvas de análise termogravimétrica – TGA, antes e após diferentes tempos de biodegradação, para: (a) PBAT; (b) PBAT-Fe.

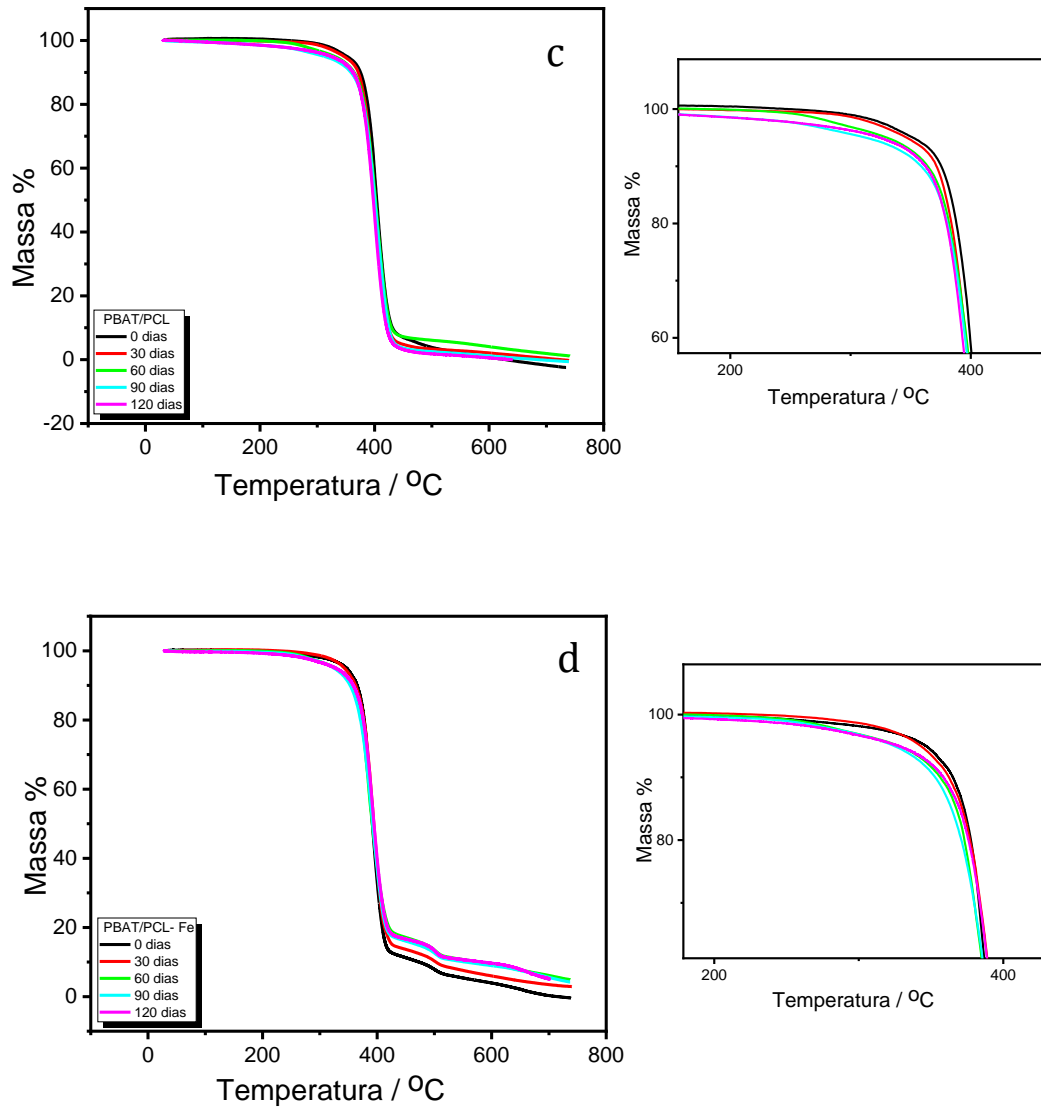


Figura 7.2: Curvas de análise termogravimétrica – TGA, antes e após diferentes tempos de biodegradação, para: (c) PBAT/PCL; (d) PBAT/PCL-Fe.

Tabela 3: Parâmetros termogravimétricos de perda de massa em função do tempo de degradação para o PBAT, PBAT-Fe, PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe.

	$t_{\text{degradação}}$ / dias	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{50\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{95\%} / ^\circ\text{C}$
PBAT	0	379,3	401,3	348,9	399,9	437,6
	30	376,0	406,8	361,4	398,2	519,2
	60	380,6	402,2	366,5	401,6	558,3
	90	378,8	401,1	358,9	399,4	529,4
	120	370,6	391,5	355,3	395,8	578,0
PBAT-Fe	0	372,5	390,3	358,9	393,8	671,7
	30	370,2	389,2	352,7	392,7	690,3
	60	373,1	388,5	358,0	393,1	649,6
	90	367,6	386,9	358,9	393,1	691,9
	120	363,8	384,3	352,4	389,3	699,4
PBAT/PCL	0	382,9	399,6	351,8	403,6	479,5
	30	375,6	401,5	346,6	400,2	446,9
	60	376,6	403,7	330,3	401,5	561,9
	90	375,8	403,1	312,3	400,5	435,7
	120	370,1	398,3	324,4	397,9	432,3
PBAT/PCL-Fe	0	368,2	384,1	346,6	391,6	563,1
	30	370,0	393,0	342,8	393,9	633,1
	60	362,5	385,4	327,6	391,6	733,4
	90	362,1	391,0	324,2	391,9	713,9
	120	356,5	387,0	327,7	392,5	701,6

Na Tabela 3, quando se compara os percentuais de perda de massa para os quatro materiais estudados, observa-se que para o PBAT e o PBAT-Fe, não houve diminuição na temperatura correspondente a 5% de perda (início do processo), nem na temperatura correspondente a 95% de perda (fim do processo), ao longo do tempo de degradação. Já para a blenda PBAT/PCL e a mesma com adição de ferro, nota-se que há uma diminuição significativa na temperatura de 5% de perda (cerca de 27 °C para a blenda e 19 °C para a blenda com ferro), em relação aos valores observados

para PBAT e PBAT-Fe, entretanto, na temperatura de 95% de perda, somente o PBAT/PCL apresentou diminuição do valor (em torno de 47 °C), enquanto que o PBAT, PBAT-Fe, PBAT/PCL-Fe apresentaram efeito inverso, aumentando a temperatura de 95% de perda em cerca de 140 °C, 28 °C e 138 °C, respectivamente.

Estes resultados indicam, primeiramente, que a blenda PBAT/PCL apresenta menor estabilidade térmica e, como consequência, maior suscetibilidade à biodegradação que o PBAT sem adição do PCL. Além disso, os resultados sugerem que, na blenda, a presença do ferro oferece condições catalíticas para que o processo de degradação inicie numa temperatura mais baixa, porém, ao final do processo, a própria presença do óxido de ferro dificulta a perda de massa do material acima de 95%, devido à sua estabilidade térmica, confirmada na curva de TGA (Figura 8).

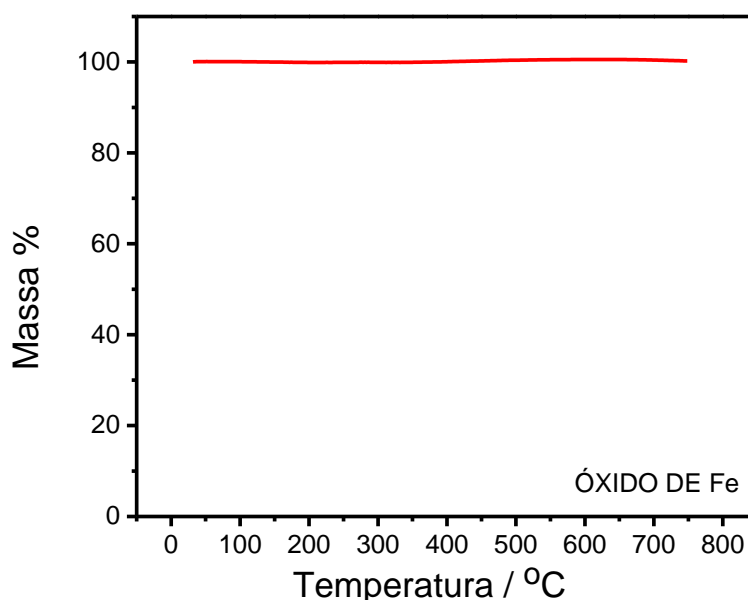


Figura 8: Curva de análise termogravimétrica (TGA) do óxido de ferro.

A ausência de diminuição significativa da temperatura de perda de massa, ou até mesmo aumento desse valor, para o PBAT e o PBAT-Fe ao longo do período de degradação, é um indicativo do acréscimo da estabilidade desse polímero pela adição do ferro, bem como consequência da baixa taxa de biodegradação destes dois filmes. Por outro lado, ao observar as blends PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe, a diminuição significativa da temperatura para 5% de perda indica que a blenda sofre uma maior degradação, provavelmente devido à menor estabilidade térmica e maior

degradabilidade do PCL em relação ao PBAT, acelerando a erosão superficial do filme e facilitando a entrada de água e microrganismos no interior da cadeia polimérica. Estes dados corroboram os resultados da análise visual, da morfologia superficial e dos estudos de perda de massa e variação do ângulo de contato dos filmes, realizados anteriormente.

Somados os efeitos de degradação por 120 dias, modificação do PBAT com PCL e adição de ferro, chega-se a uma diminuição acumulada da temperatura de início do processo de perda de massa (T_{onset}) de 379,3 °C no PBAT sem degradação para 356,5 °C no PBAT/PCL-Fe com 120 dias de degradação, totalizando cerca de 23 °C de diminuição.

As diferenças observadas nas figuras 7.1 e 7.2 não são tão evidentes, principalmente para aqueles filmes em que a taxa de biodegradação ao longo dos 120 dias foi pequena (PBAT e PBAT-Fe). Entretanto, a partir da comparação das derivadas das curvas de perda de massa em função da temperatura, presente nas Figuras 9.1 e 9.2, fica clara a alteração do perfil de degradação do PBAT e da blenda PBAT/PCL após a adição de ferro.

Nestes gráficos, além do deslocamento dos máximos de pico para menores temperaturas com a degradação para os filmes com ferro, confirmados na Tabela 3, observa-se o desdobramento do pico após a modificação do PBAT com PCL e a adição de ferro. Neste caso, enquanto para o PBAT, o pico mais intenso ocorre em maior temperatura, para os filmes com adição de ferro e/ou modificação com PCL, o pico mais pronunciado ocorre em uma temperatura menor.

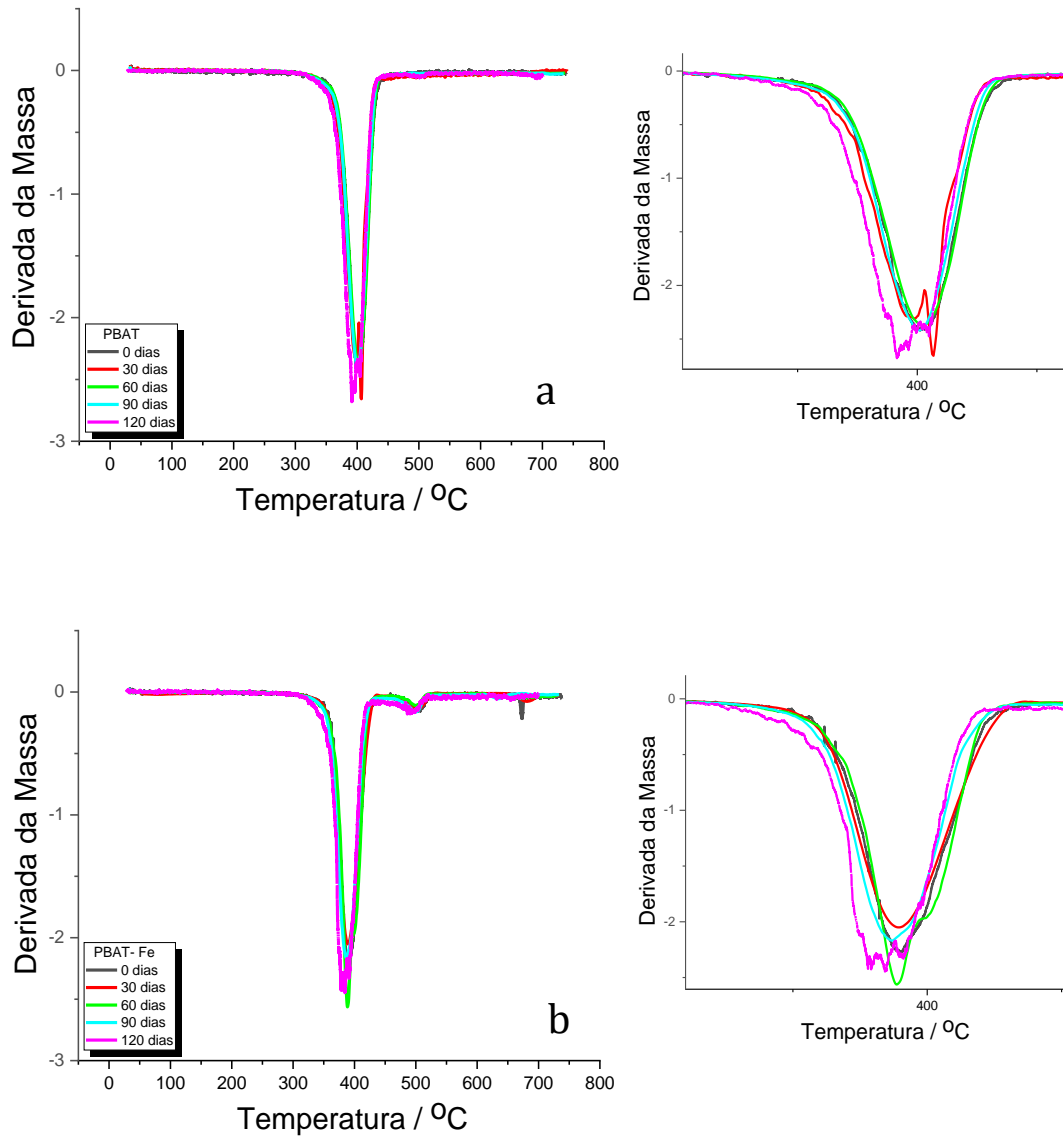


Figura 9.1: Derivadas das curvas de perda de massa em função da temperatura, antes e após diferentes tempos de biodegradação, para: (a) PBAT; (b) PBAT-Fe.

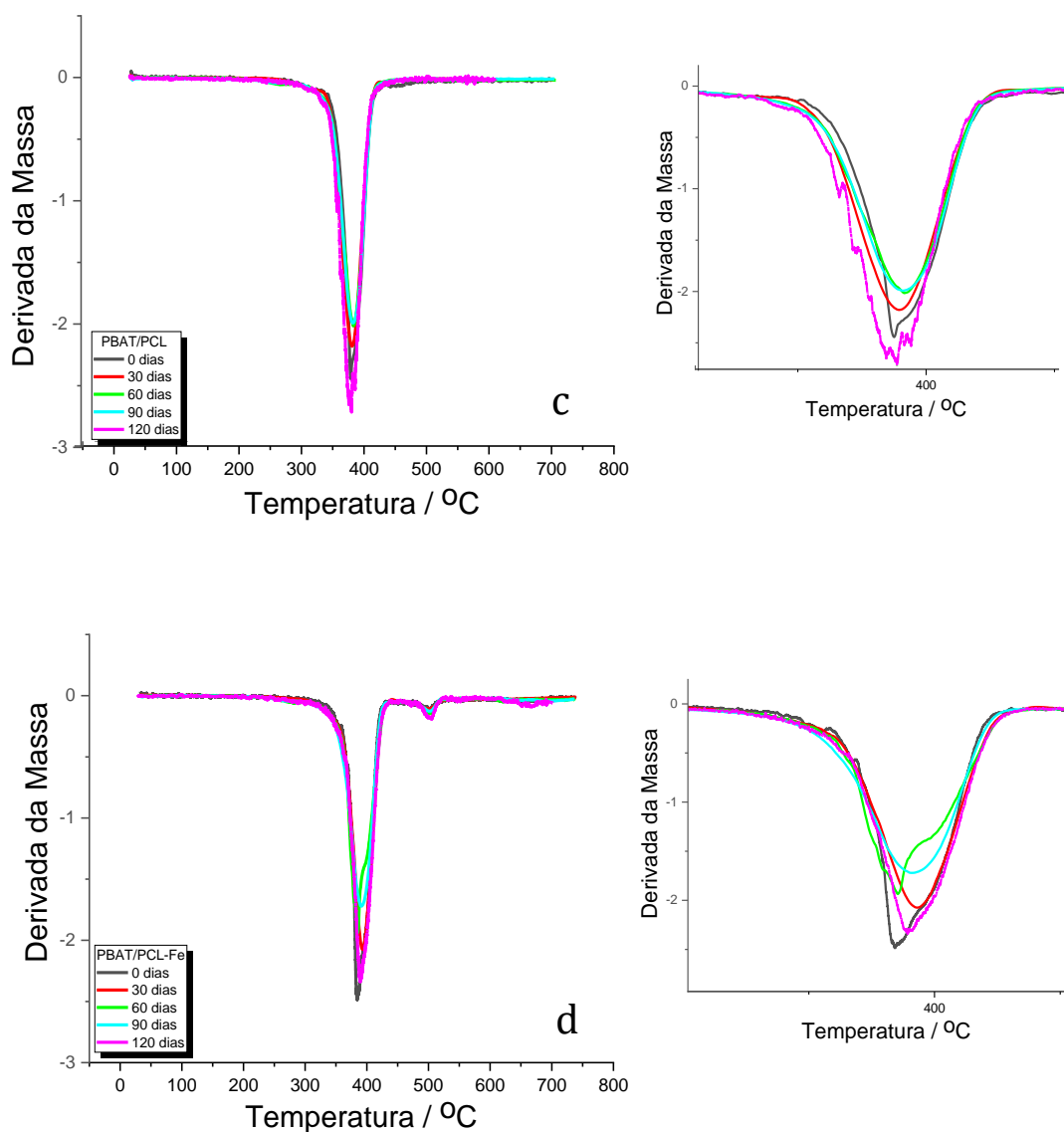


Figura 9.2: Derivadas das curvas de perda de massa em função da temperatura, antes e após diferentes tempos de biodegradação, para: (c) PBAT/PCL; (d) PBAT/PCL-Fe.

4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC:

Com a finalidade de comprovar as alterações ocorridas na estrutura polimérica e suas conformações, foi realizado o estudo de DSC dos filmes, antes e após diferentes tempos de biodegradação, cujos gráficos resultantes são mostrados na

Figura 10. A partir dos resultados obtidos, obtém-se os valores de temperatura de transição de fase, bem como dos calores associados a estes processos, os quais são apresentados na Tabela 4.

Na Figura 10, pode-se constatar a presença de picos de processos endotérmicos durante o aquecimento e de processos exotérmicos durante o resfriamento. Para o PBAT, durante o aquecimento, aparece uma mudança de linha de base associada à temperatura de transição vítrea (T_g) em aproximadamente 64 °C (P1); um pequeno pico associado ao processo de fusão (T_{fus}) em 128 °C (P2); e durante o resfriamento, surge um pico do processo de recristalização (T_{crist}) em 76 °C (P3). Para a blenda, durante o aquecimento, observa-se um pico em 63 °C referente à fusão do PCL (P1); o pico associado à fusão do PBAT em torno de 130 °C (P2); e durante o resfriamento, um pico em torno de 80 °C referente à recristalização do PBAT (P3) e outro em 35 °C correspondente à recristalização do PCL (P4).

Ao analisar os gráficos da Figura 10, juntamente com os dados da Tabela 4, para o PBAT e o PBAT-Fe, observa-se que o pico (P1) de transição vítrea (T_g) do PBAT desaparece com o início do processo de biodegradação do polímero e com a adição de ferro, ao mesmo tempo que ocorre uma evidente alteração na temperatura de recristalização, a qual aumentou um pouco no primeiro e de maneira mais pronunciada no segundo, com o aumento do tempo de degradação. Isto indica um leve reordenamento cristalino devido a uma reestruturação das cadeias poliméricas, as quais tem sua cristalinidade aumentada com a biodegradação e com a adição de ferro.

Quando se analisa as blendas PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe em função do tempo de biodegradação, além do pico de recristalização que surge em baixa temperatura (P4), associado à presença de PCL, observa-se uma elevação ainda maior na temperatura de recristalização (P3), somada aos maiores calores liberados no processo, indicando um maior aumento de cristalinidade devido à maior taxa de biodegradação destes filmes em relação aos dois primeiros e corroborando os dados apresentados até o momento.

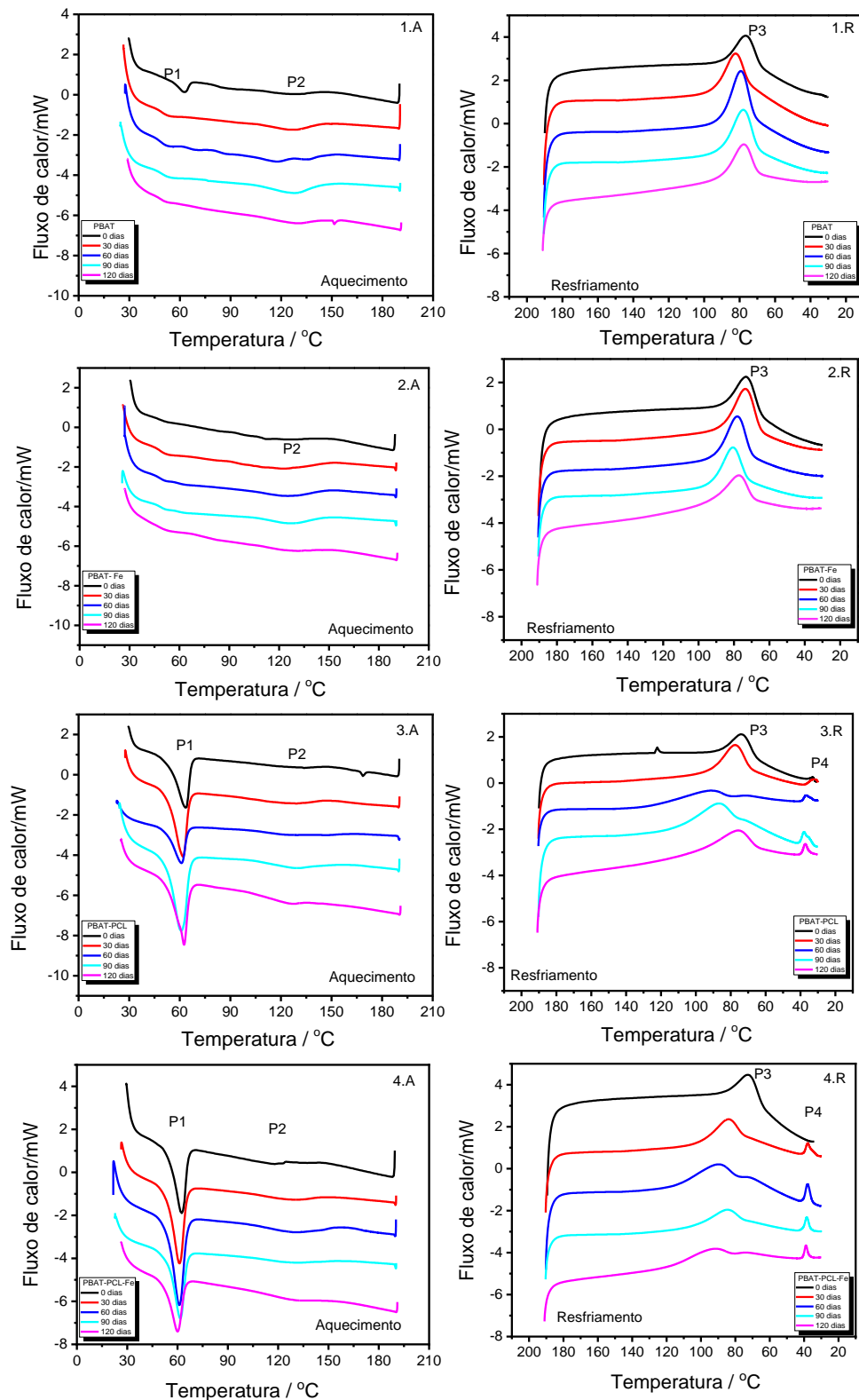


Figura 10: Curvas de Calorimetria exploratória diferencial – DSC, antes e após diferentes tempos de biodegradação, para: (1) PBAT; (2) PBAT-Fe; (3) PBAT/PCL; (4) PBAT/PCL-Fe. Em que: A. Aquecimento; R. Resfriamento.

Tabela 4: Temperaturas de transição de fase e calores obtidos a partir das curvas de calorimetria exploratória diferencial – DSC, antes e após diferentes tempos de biodegradação, para: PBAT; PBAT-Fe; PBAT/PCL; e PBAT/PCL-Fe.

FILME	Tempo	P ₁		P ₂		P ₃		P ₄	
		T _G (°C)	CALOR (J/G ⁻¹)	T _{FUS} (°C)	CALOR (J/G ⁻¹)	T _{CRIST} (°C)	CALOR (J/G ⁻¹)	T _{CRIST} (°C)	CALOR (J/G ⁻¹)
PBAT	00 DIAS	62,70	6,52	128,2	3,49	76,76	-26,77	-	-
	30 DIAS	46,03	2,67	128,2	6,19	82,25	-40,74	-	-
	60 DIAS	55,99	1,22	117,4	2,77	79,37	-50,24	-	-
	90 DIAS	46,75	1,02	128,1	7,56	70,53	-32,41	-	-
	120 DIAS	47,61	0,44	130,2	2,96	77,59	-23,79	-	-
PBAT – Fe	00 DIAS	45,33	0,60	125,8	7,27	73,23	-35,52	-	-
	30 DIAS	46,09	1,35	122,2	11,85	67,06	-46,64	-	-
	60 DIAS	45,44	0,61	125,5	10,86	85,68	-45,88	-	-
	90 DIAS	46,64	0,41	127,3	7,94	80,61	-32,80	-	-
	120 DIAS	47,19	1,23	131,1	1,96	77,23	-18,55	-	-
PBAT-PCL	00 DIAS	63,43	32,91	131,1	2,98	78,28	-27,05	34,88	-10,51
	30 DIAS	61,95	28,23	128,9	4,08	77,50	-30,53	38,49	-4,84
	60 DIAS	61,00	20,03	146,2	7,55	91,33	-11,37	36,82	-8,30
	90 DIAS	60,83	51,43	130,4	9,80	86,73	-62,13	37,99	-4,88
	120 DIAS	62,53	26,82	128,4	1,35	75,70	-17,18	37,21	-7,37
PBAT-PCL Fe	00 DIAS	62,52	25,09	117,9	4,62	72,38	-40,55	-	-
	30 DIAS	61,08	38,36	130,0	7,90	83,85	-42,13	37,95	-11,97
	60 DIAS	61,14	23,85	130,4	6,10	81,83	-11,65	38,00	-9,77
	90 DIAS	61,72	23,37	132,2	4,35	84,55	-19,51	38,39	-10,09
	120 DIAS	60,12	24,78	118,6	2,11	91,65	-4,85	38,91	-8,38

Segundo a literatura [58, 72], o acréscimo relativo de cristalinidade está associado à inserção de água nas fases amorfas do polímero, que em um primeiro estágio provocam a cisão hidrolítica das ligações éster da cadeia polimérica, formando cadeias de menor massa molar. Além disso, segundo Palsikowski [68], esta característica de aumento relativo de cristalinidade dos filmes é confirmada na maior quantidade de calor liberado durante o processo exotérmico de recristalização. Estas informações estão em acordo com os resultados apresentados neste trabalho.

4.7 Estudo por Espectroscopia de FTIR:

Com o intuito de avaliar as possíveis alterações químicas na cadeia polimérica, foram obtidos espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos filmes, antes e após diferentes tempos de biodegradação. Os resultados para PBAT, PBAT-Fe, PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe encontram-se nas Figuras 11, 12, 13 e 14, respectivamente.

Nos espectros, é possível observar as bandas dos grupamentos químicos presentes na estrutura molecular dos polímeros PBAT e PCL, entre as quais, são destacadas aquelas que sofreram alterações ou surgiram durante o processo de biodegradação: a banda pequena em 2900 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação C-H dos grupamentos CH_2 presentes na cadeia alifática dos dois polímeros; a banda intensa em 1700 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C=O da carbonila dos grupos éster; a banda em 1245 cm^{-1} , correspondente à ligação C-O dos grupos éster; e uma banda larga por volta de 3448 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação O-H [60].

As alterações ocorridas nas bandas em 1245 cm^{-1} e em 1700 cm^{-1} , atribuídas respectivamente à ligação C-O e C=O de éster, indicam que o processo de biodegradação ocorre principalmente por meio do ataque aos grupamentos éster dos polímeros, que são poliésteres. Segundo a literatura [72], este fato pode ter ocorrido a partir da entrada de água e microrganismos no interior do filme durante a biodegradação, os quais provocam a cisão hidrolítica das ligações éster da cadeia polimérica, levando à formação de grupamentos ácidos. Corroborando essa suposição, o surgimento de uma banda larga em torno 3448 cm^{-1} , atribuída à ligação O-H. Esta

banda não estava presente nos espectros dos polímeros e blendas antes do processo, e tendeu a aumentar com o acréscimo do tempo de degradação.

Outro fato observado nos espectros de infravermelho, está relacionado à alteração das bandas entre 3000 e 2900 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação C-H (3001 cm^{-1} – CH ligação dupla; 2950 cm^{-1} – CH em grupamento CH_3 ; e 2900 cm^{-1} – CH em grupamento CH_2). Isso sugere que, além da quebra da cadeia polimérica ocorrer principalmente na ligação éster, pode também estar havendo rompimento da parte alifática da cadeia, indicando uma via paralela de decomposição dos polímeros.

É importante salientar que estas alterações no perfil do espectro de FTIR dos filmes poliméricos, ao longo do processo de biodegradação, não foram muito significativas para os polímeros PBAT e PBAT-Fe (Figuras 11 e 12), entretanto, foram mais pronunciadas nos espectros das blendas PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe (Figuras 13 e 14). Estes resultados estão em acordo com os resultados obtidos anteriormente, no que diz respeito à maior efetividade no processo de biodegradação da blenda de PBAT com PCL, em relação ao polímero PBAT sem modificação.

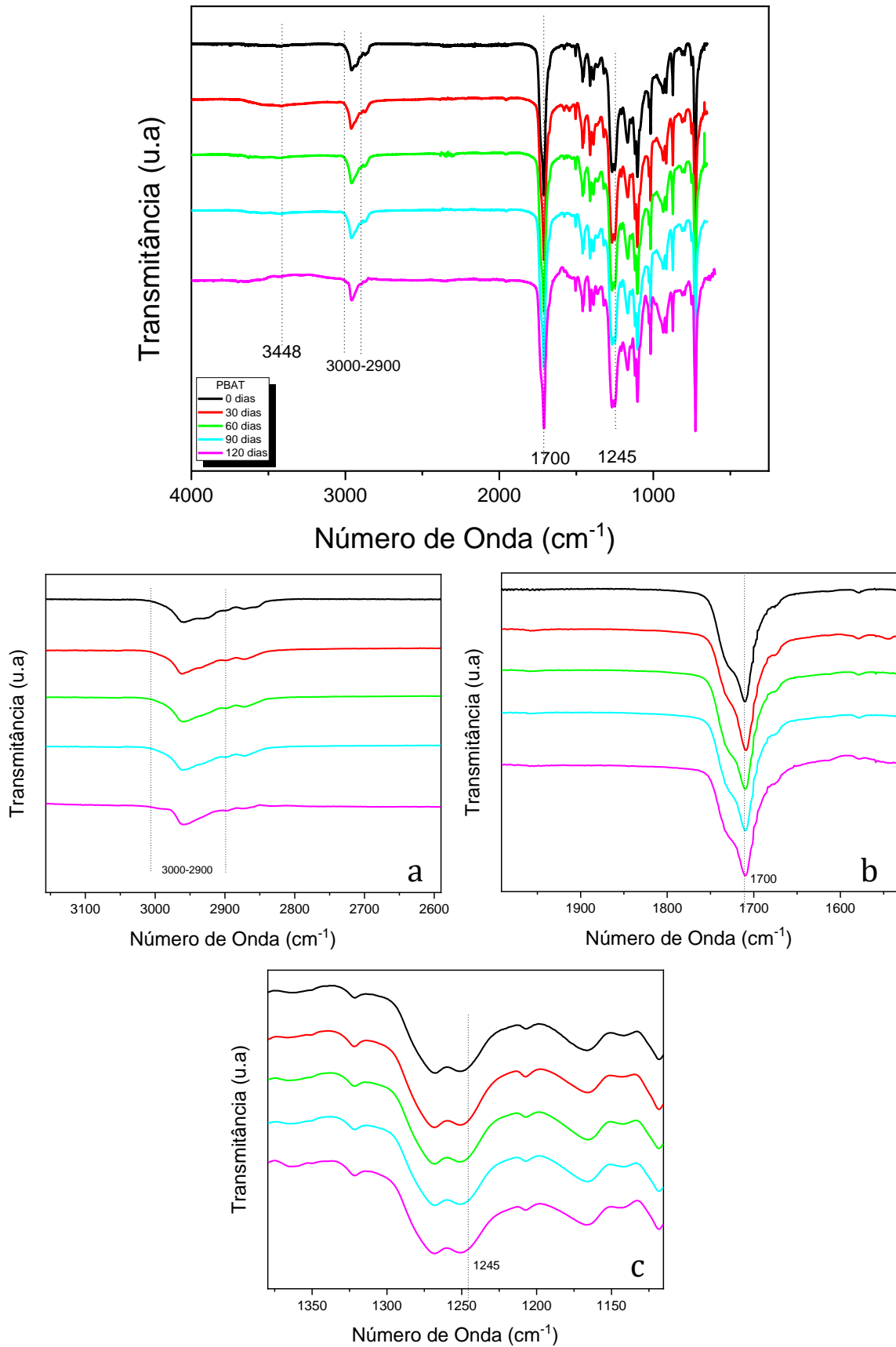


Figura 11: Espectros de FTIR do filme de PBAT, bandas de 3000 a 2900 (a), 1700 (b) e 1245 (c), antes e depois de diferentes tempos de biodegradação.

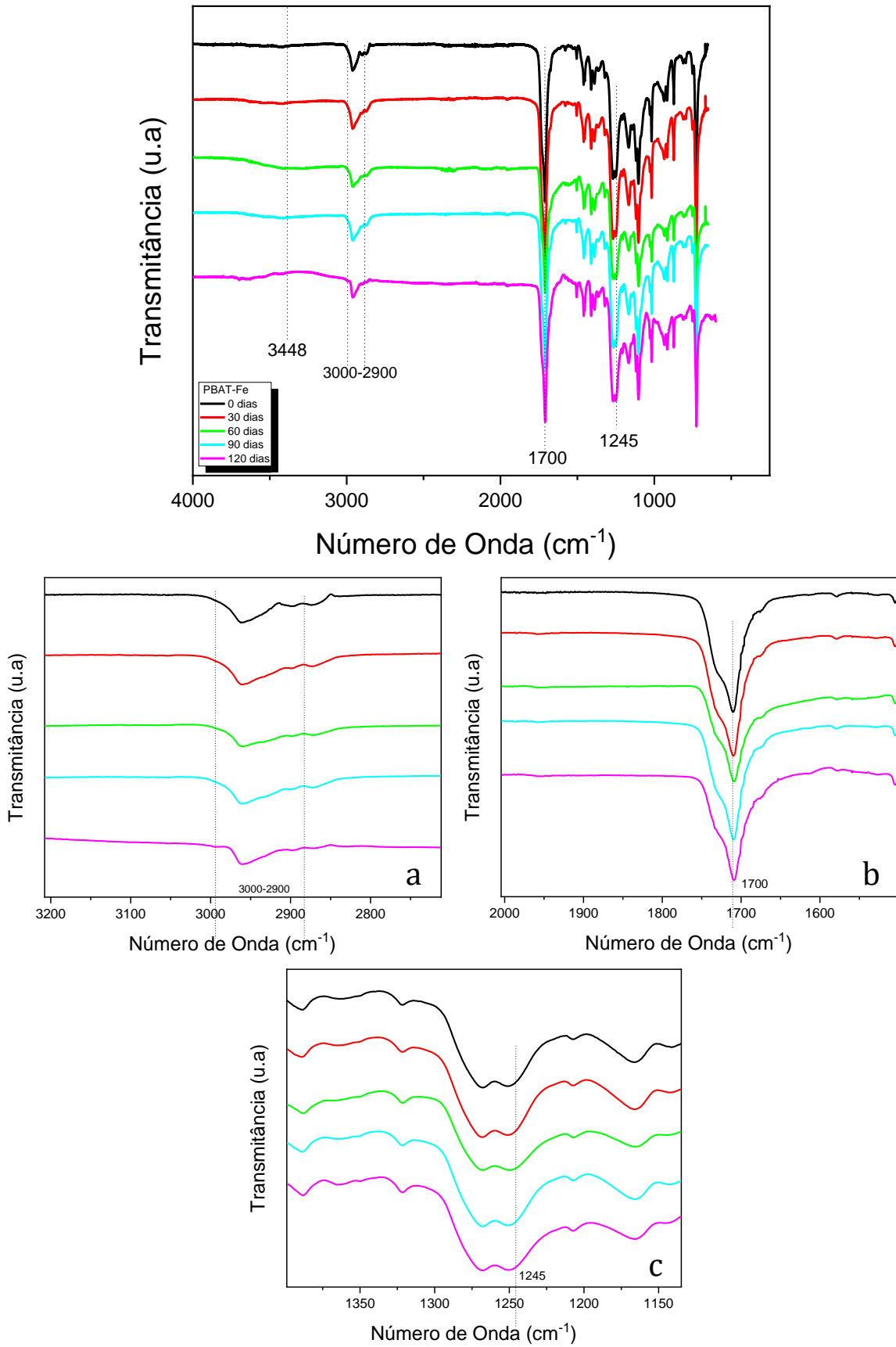


Figura 12: Espectros de FTIR do filme de PBAT-Fe, bandas de 3000 a 2900 (a), 1700 (b) e 1245 (c), antes e depois de diferentes tempos de biodegradação.

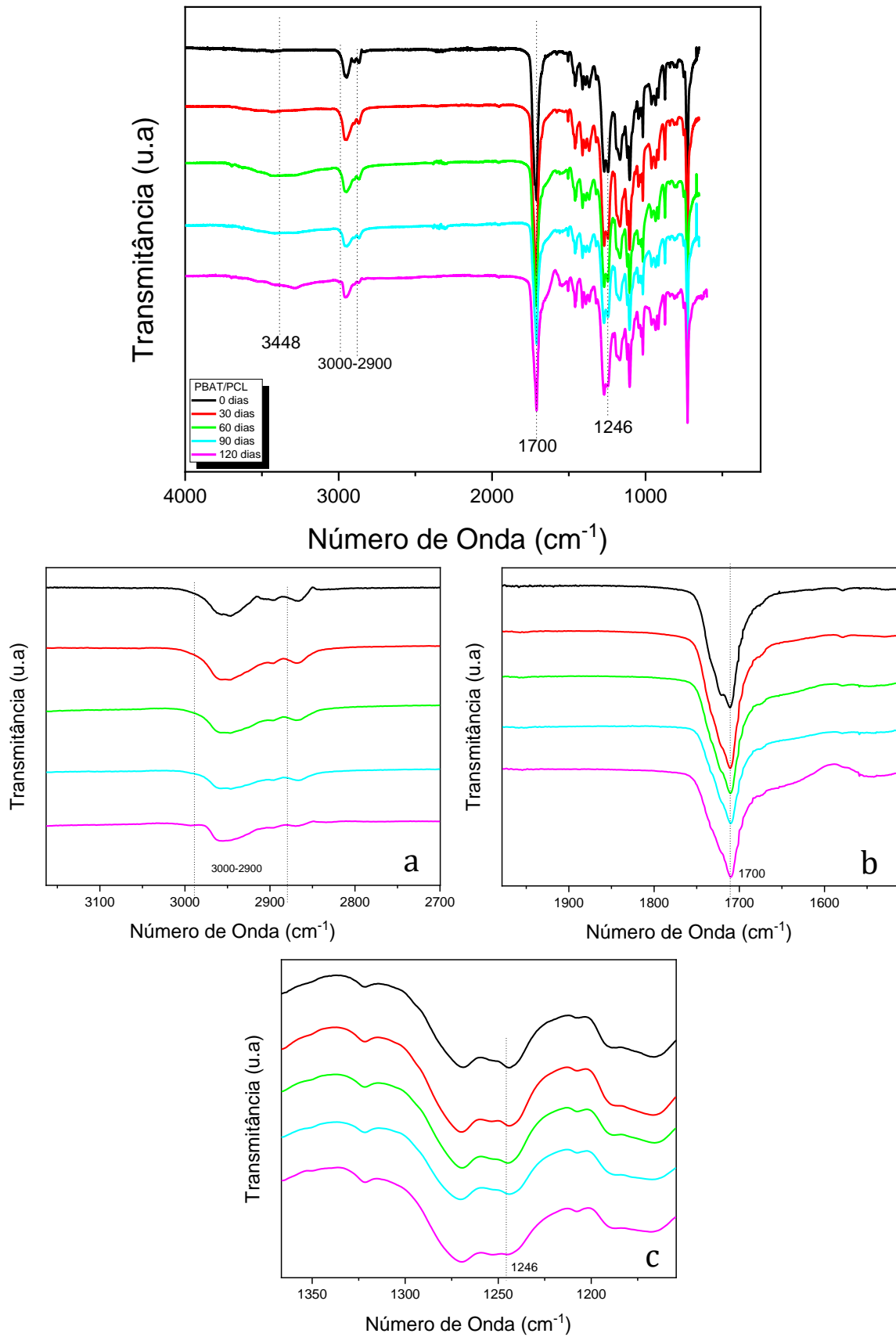


Figura 13: Espectros de FTIR do filme de PBAT/PCL, bandas de 3000 a 2900 (a), 1700 (b) e 1245 (c), antes e depois de diferentes tempos de biodegradação.

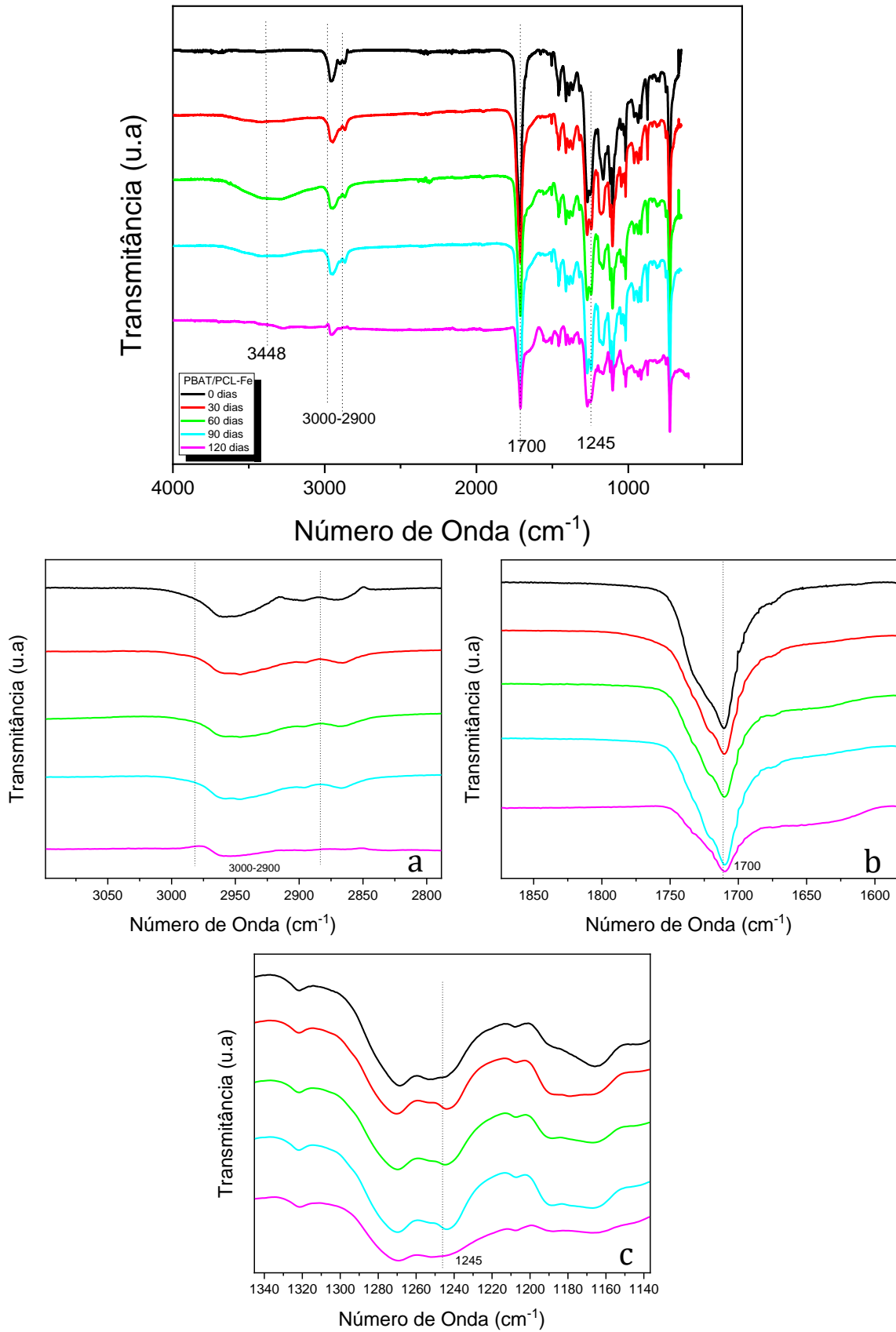


Figura 14: Espectros de FTIR do filme de PBAT/PCL-Fe, bandas de 3000 a 2900 (a), 1700 (b) e 1245 (c), antes e depois de diferentes tempos de biodegradação.

4.8 Estudo dos Difractogramas de Raio X:

Com o objetivo de obter informações mais precisas sobre o grau de cristalinidade dos filmes, antes e depois do processo de biodegradação, foram obtidos os difratogramas de raios X dos materiais, os quais encontram-se na Figura 15. Nestas, é possível observar que os polímeros são preferencialmente amorfos, no entanto, tanto o PBAT quanto o PCL apresentam um certo grau de cristalinidade, que pode ser comprovado pelos picos característicos desses polímeros nos difratogramas do PBAT ($2\theta = 16,2^\circ; 17,3^\circ; 20,2^\circ; 23,2^\circ$) e da blenda ($2\theta = 16,1^\circ$ e $17,6^\circ$ para o PBAT e $2\theta = 21,6^\circ$ e $23,8^\circ$ para o PCL), respectivamente. Segundo a literatura, os picos de DRX característicos do PBAT ocorrem em $2\theta = 16,1^\circ, 17,5^\circ, 20,6^\circ, 23,2^\circ$ e $25,0^\circ$ [68], enquanto os picos característicos do PCL ocorrem em $2\theta = 21,6^\circ$ e $23,7^\circ$ [73]. Estes valores estão em acordo com os resultados obtidos neste trabalho.

Em relação ao processo de biodegradação dos filmes, para o PBAT (Figura 15A) não há uma alteração significativa nas posições e intensidades dos picos com o aumento do tempo de degradação; para o PBAT-Fe (Figura 15B) não há deslocamentos dos picos com o tempo de degradação, indicando que não houve mudança de cristalinidade do filme, mas apenas um aumento na intensidade dos picos e o surgimento de picos atribuídos ao ferro na região entre 30° e 60° ; já para o PBAT/PCL (Figura 15C), além do aparecimento dos picos do PCL no difratograma, há uma aumento mais significativo da intensidade dos picos com o acréscimo do tempo de degradação; enquanto que para o PBAT/PCL-Fe (Figura 15D), não houve aumento de intensidade dos picos, mas somente o deslocamento dos mesmos em relação ao PBAT-PCL. Estes resultados corroboram os dados já obtidos nas técnicas de caracterização anteriores, quanto à baixa eficiência do processo de biodegradação dos filmes de PBAT e PBAT-Fe e a maior eficácia da biodegradação na blenda PBAT/PCL, com ou sem adição de ferro.

Devido à dispersão heterogênea do óxido de ferro no PBAT-Fe e no PBAT/PCL-Fe, optou-se por efetuar a análise de difratometria de raios X dessas amostras somente no lado em que óxido de ferro estava aparente na superfície.

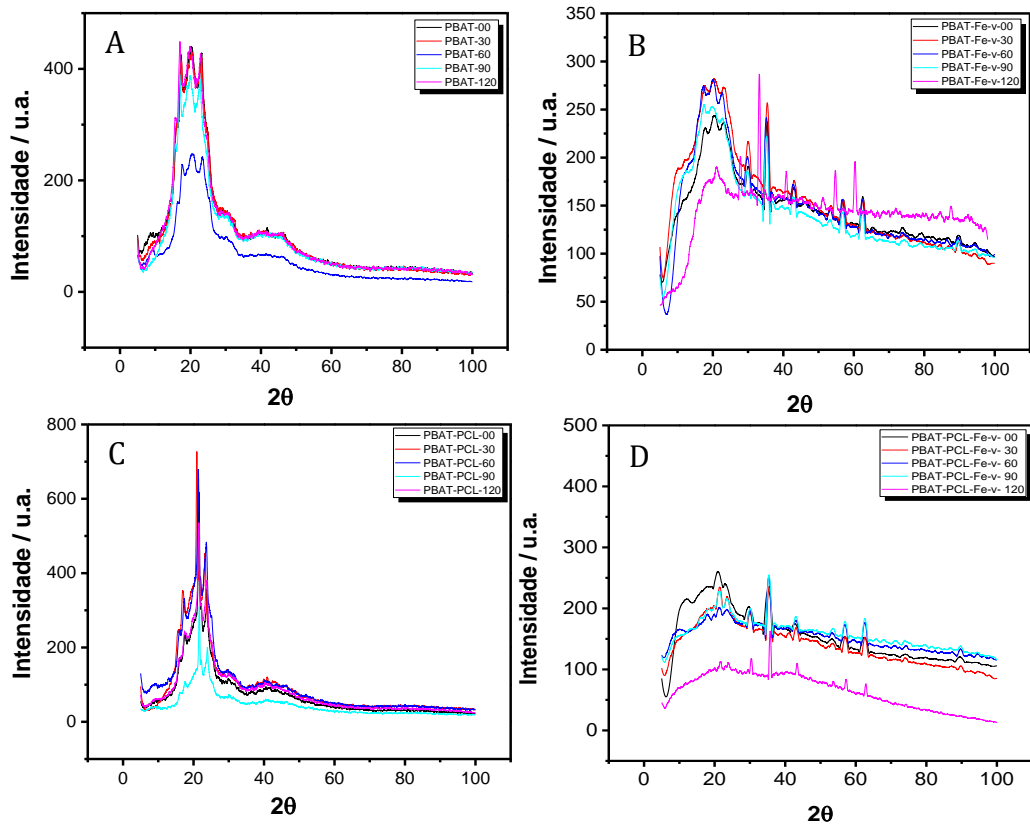


Figura 15: Difratoogramas de Raios X dos filmes, antes e depois de diferentes tempos de biodegradação, para: (A) PBAT; (B) PBAT-Fe; (C) PBAT/PCL; (D) PBAT/PCL-Fe.

Os picos característicos do óxido de ferro que surgem nos difratogramas dos polímeros modificados por este óxido, entre 30° e 60° ($2\theta = 30^\circ; 35^\circ; 43^\circ; 53^\circ; 57^\circ$ e 62°), bem como a elevação da linha de base nos difratogramas, por conta da dispersão amorfa do óxido de ferro nestas superfícies, podem ser confirmados no difratograma de raios X do pó puro de óxido de ferro, mostrado na Figura 16.

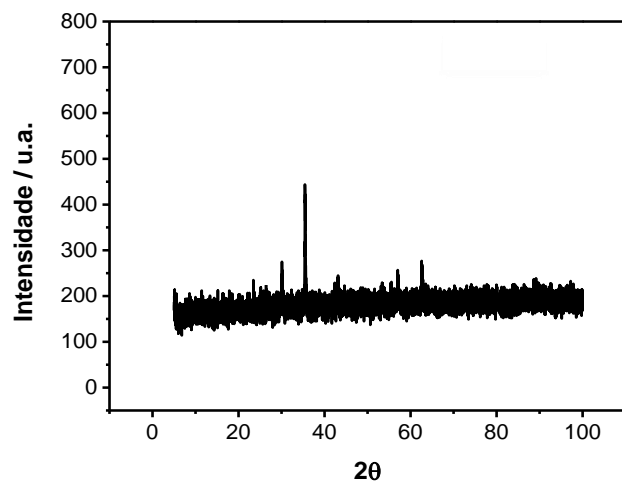


Figura 16: Difratoograma de Raios X do óxido de ferro.

4.9 Modelos Cinéticos de Degradação:

Neste estudo, foram utilizados modelos matemáticos, com o auxílio do software *DDSolver*, a fim de se determinar o perfil cinético do processo de degradação dos polímeros. Para tanto, testou-se os modelos cinéticos de ordem zero, de primeira ordem e de ordem polinomial, com o objetivo de se encontrar as funções que melhor se ajustem aos resultados experimentais de perda de massa dos filmes. Os gráficos resultantes para PBAT e PBAT-Fe encontram-se na Figura 17, enquanto os gráficos obtidos para PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe são apresentados na Figura 18.

Na Tabela 5, são exibidos os resultados das constantes de velocidade para cada modelo aplicado, além dos valores dos parâmetros coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajus}); critério de informação de Akaike (AIC); e critério de seleção de modelos (MSC), a partir dos quais é possível concluir sobre qual modelo fornece o melhor ajuste aos resultados experimentais [64].

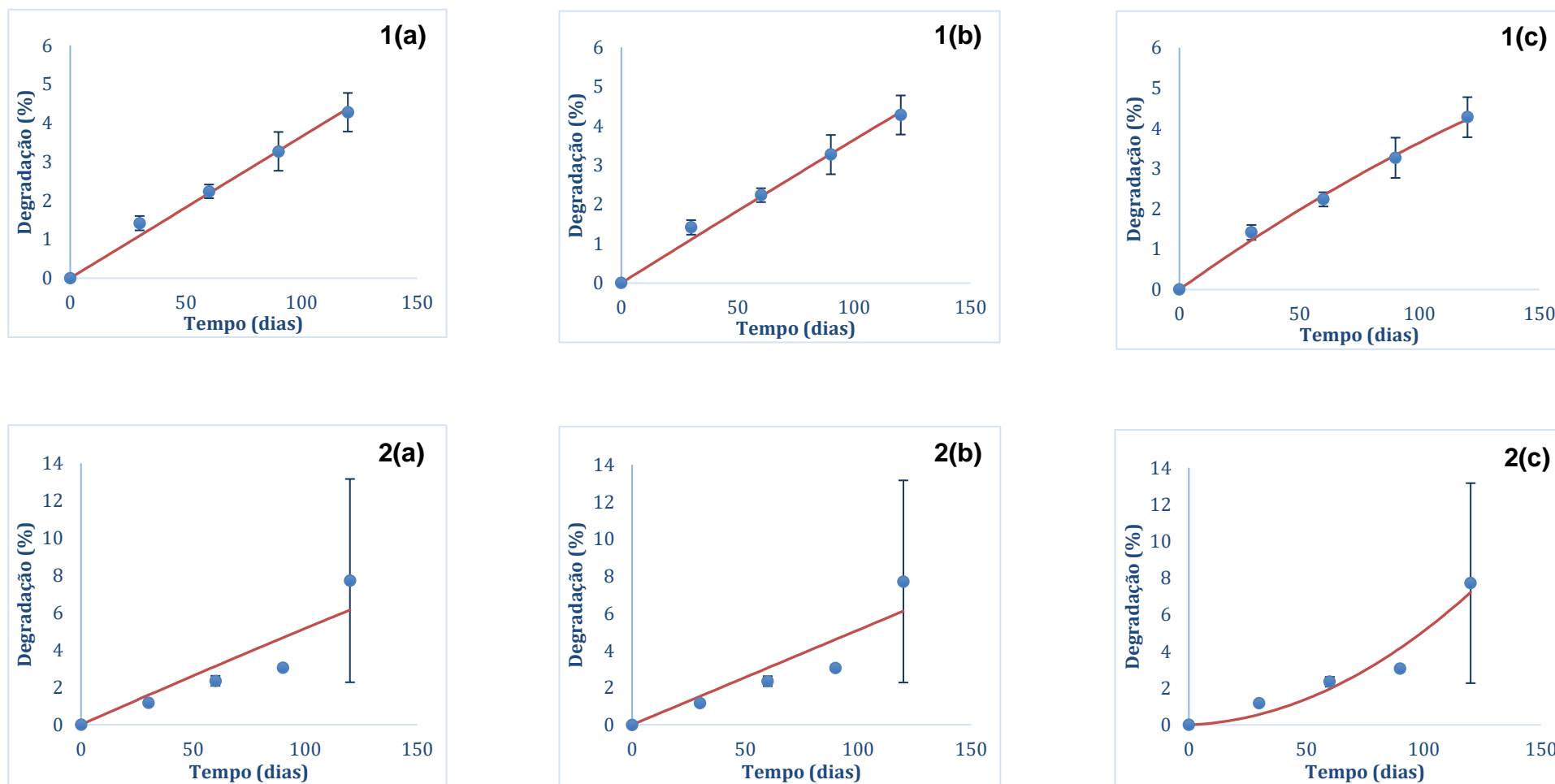


Figura 17: Gráficos dos modelos cinéticos aplicados ao perfil de degradação para os filmes: (1) PBAT e (2) PBAT-Fe; em que: (a) Ordem Zero, (b) Primeira Ordem e (c) Ordem Polinomial.

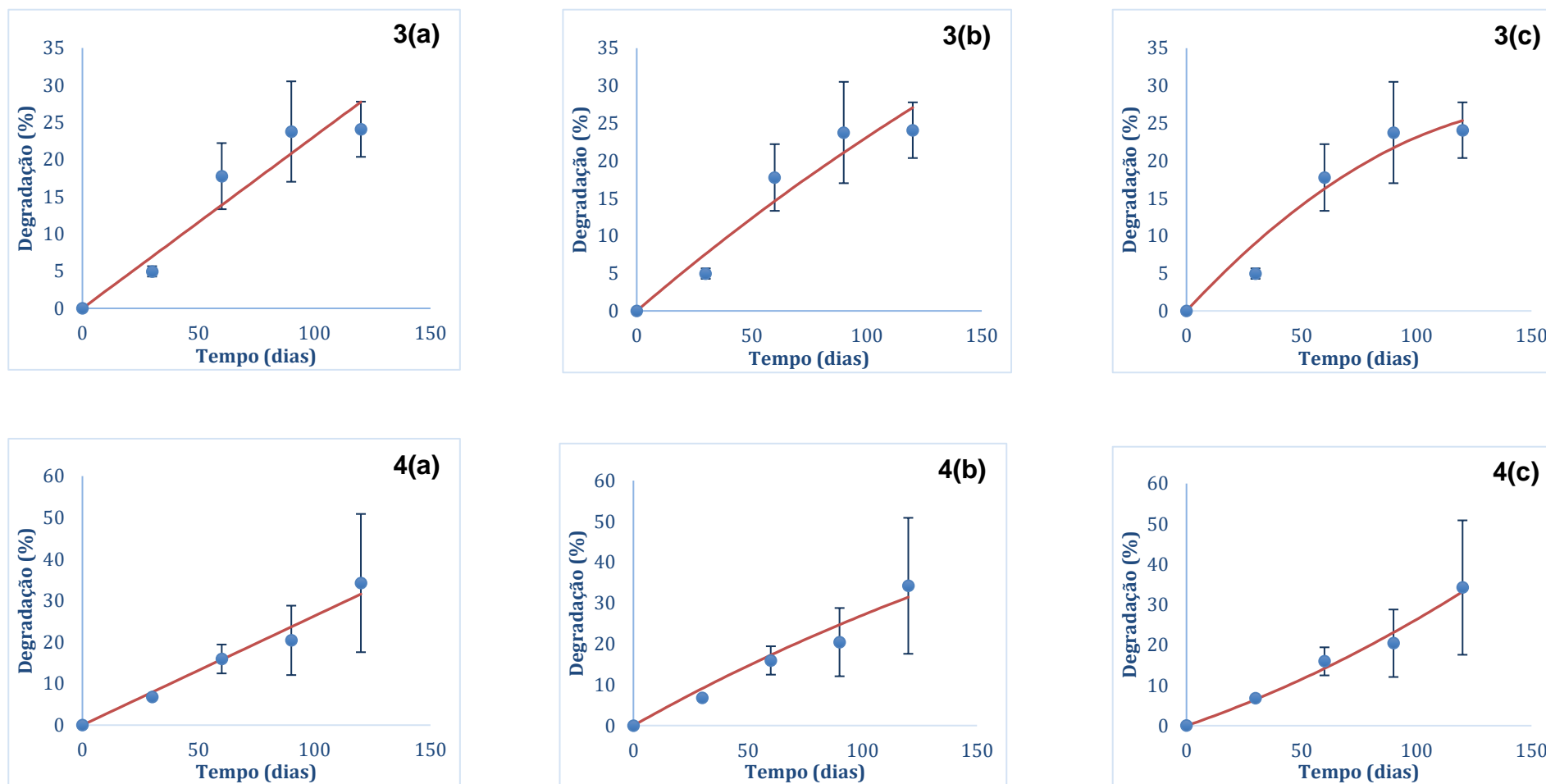


Figura 18: Gráficos dos modelos cinéticos aplicados ao perfil de degradação para os filmes: (3) PBAT/PCL e (4) PBAT/PCL-Fe; em que: (a) Ordem Zero, (b) Primeira Ordem e (c) Ordem Polinomial.

Tabela 5: Valores dos parâmetros de ajuste entre os modelos matemáticos testados e os resultados experimentais de biodegradação de PBAT, PBAT-Fe, PBAT/PCL e PBAT/PCL-Fe. Em que: (R^2_{ajus}) é o coeficiente de determinação ajustado; (AIC) é o critério de informação de Akaike; (MSC) é o critério de seleção de modelos; e (k_0 , k_1 , k_p' e k_p'') são as constantes de velocidade dos processos.

PBAT			
Modelos/Equação	Ordem zero $F = k_0.t$	Primeira ordem $F = 100.[1-Exp(-k_1.t)]$	Ordem polinomial $F = 100.(k_p'.t + k_p''.t^2)$
Parâmetros	$k_0 = 3,6.10^{-2}$ % dia ⁻¹	$k_1 = 3,7.10^{-4}$ dia ⁻¹	$k_p' = 4,3.10^{-4}$ % ⁻¹ $k_p'' = -6,1.10^{-7}$ % ⁻¹ dia ⁻¹
R²_{ajus}	0,96	0,96	0,96
AIC	-4,41	-4,59	-3,96
MSC	2,70	2,74	2,61
PBAT-Fe			
Modelos/Equação	Ordem zero	Primeira ordem	Ordem polinomial
Parâmetros	$k_0 = 5,1.10^{-3}$ % dia ⁻¹	$k_1 = 5,3.10^{-4}$ dia ⁻¹	$k_p' = 5,3.10^{-5}$ % ⁻¹ $k_p'' = 4,6.10^{-6}$ % ⁻¹ dia ⁻¹
R²_{ajus}	0,85	0,85	0,94
AIC	7,03	7,05	8,59
MSC	1,47	1,46	2,30
PBAT/PCL			
Modelos/Equação	Ordem zero	Primeira ordem	Ordem polinomial
Parâmetros	$k_0 = 2,3.10^{-2}$ % dia ⁻¹	$k_1 = 2,6.10^{-3}$ dia ⁻¹	$k_p' = 3,3.10^{-3}$ % ⁻¹ $k_p'' = 1.10^{-5}$ % ⁻¹ dia ⁻¹
R²_{ajus}	0,83	0,84	0,84
AIC	22,83	22,68	23,58
MSC	1,24	1,27	1,09
PBAT/PCL-Fe			
Modelos/Equação	Ordem zero	Primeira ordem	Ordem polinomial
Parâmetros	$k_0 = 2,6.10^{-1}$ % dia ⁻¹	$k_1 = 3,2.10^{-3}$ dia ⁻¹	$k_p' = 1,9.10^{-3}$ % ⁻¹ $k_p'' = 7.10^{-6}$ % ⁻¹ dia ⁻¹
R²_{ajus}	0,84	0,82	0,85
AIC	26,07	26,18	26,09
MSC	1,03	1,01	1,03

Ao analisar os dados da Tabela 5, notou-se que em geral o modelo de ordem polinomial foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de perda de massa dos polímeros durante o processo de biodegradação, tendo em vista que foi o que apresentou os melhores valores de coeficiente de determinação (R^2_{ajus}), sendo 0,96 para o PBAT, 0,94 para o PBAT-Fe, 0,84 para a blenda PBAT/PCL e 0,85 para o PBAT/PCL-Fe.

Há dois fatores concomitantes que influenciam na cinética de degradação dos polímeros e blendas estudados. Um deles pode estar relacionado ao solo compostado, ou seja, à quantidade de matéria orgânica, a qual reflete na concentração de microrganismos presentes no solo. O outro fator pode estar associado à facilidade de corrosão superficial do polímero durante o processo. Para os polímeros estudados, é possível observar claramente que os valores de k'_p (primeira ordem) são bem maiores que os valores de k''_p (segunda ordem) no modelo polinomial. Isso sugere que um dos fatores é bem mais significativo que outro na cinética de degradação superficial.

Se os dois fatores apresentassem pesos iguais no processo, a cinética de degradação tenderia a ser de segunda ordem, e o valor de k''_p seria bem maior que k'_p . Já se ambos os fatores apresentassem pesos diferentes, porém significativos, as duas constantes apresentariam valores não muito diferentes uma da outra.

Os resultados experimentais deste trabalho sugerem que o fator preponderante na cinética de degradação dos polímeros, principalmente das blendas, é a corrosão superficial. Nestes materiais, a maior suscetibilidade do PCL à erosão superficial, favorece a inserção dos microrganismos em seu interior e aumenta a velocidade de degradação. Isto reflete em um maior valor da constante de velocidade k'_p no modelo cinético polinomial, tendendo a uma cinética de primeira ordem.

5. CONCLUSÕES

A partir dos estudos das propriedades térmicas (TGA e DSC), estruturais (DRX), superficiais (ângulos de contato), químicas (espectros de FTIR) e dos perfis de perda de massa, constatou-se que as blendas PBAT-PCL e PBAT/PCL-Fe sofreram biodegradação de forma mais efetiva que os filmes de PBAT puro e PBAT

com ferro, após um período de 120 dias de degradação em solo compostado. Os espectros de FTIR dos filmes sugerem que a biodegradação pode estar ocorrendo preferencialmente por meio da cisão da cadeia polimérica na ligação C-O do grupo éster, com provável formação de grupos ácidos, o que está em acordo com o que foi discutido anteriormente na literatura. Em relação à cinética de biodegradação, o modelo que melhor se ajusta ao processo é o polinomial, tendendo mais à primeira ordem do que à segunda, cujos fatores concomitantes responsáveis pela velocidade de degradação podem ter sido a concentração de microrganismos no solo e, principalmente no caso das blendas, a facilidade de erosão superficial dos materiais, por conta da presença de PCL.

6. REFERÊNCIAS

- [1] E. Chiellini, "Environmentally Degradable Plastics. An Overview," in *Proceedings in International Workshop on Environmentally Degradable Polymers: Polymeric Materials and the Environment*, 1999, pp. 1–20.
- [2] G. T. MILLER and S. E. SPOOLMAN, *Ciência Ambiental*, 14th ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.
- [3] ABRELPE: Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, "Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil em 2016," 2016.
- [4] E. Chiellini and R. Solaro, "Environmentally Degradable Polymers and Plastics. An Overview," in *Proceedings of International Workshop on Environmentally Degradable and Recyclable Polymers in Latin America*, 1998, pp. 15–20.
- [5] M. A. da S. Spinacé and M. A. De Paoli, "A Tecnologia de Reciclagem de Polímeros," *Quim. Nova*, vol. 28, no. 1, pp. 65–72, 2005.
- [6] G. F. Brito, P. Agrawal, E. M. Araújo, and T. J. A. Mélo, "Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes," *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 6.2, pp. 127–139, 2011.
- [7] S. M. M. Franchetti and J. C. Marconato, "Polímeros Biodegradáveis - Uma Solução Parcial para Diminuir a Quantidade dos Resíduos Plásticos," *Quim. Nova*, vol. 29, no. 4, pp. 811–816, 2006.

- [8] L. H. Innocentini-Mei and P. D. S. C. Mariani, *Visão Geral sobre Polímeros ou Plásticos Ambientalmente Degradáveis - PADs*. Campinas: UNICAMP, 2005.
- [9] D. S. Rosa, B. L. M. Franco, and M. R. Calil, “Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas,” *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 11, no. 2, pp. 82–88, 2001.
- [10] Y.-X. Weng, Y.-J. Jin, Q.-Y. Meng, L. Wang, M. Zhang, and Y.-Z. Wang, “Biodegradation Behavior of Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) (PBAT), Poly(Lactic Acid) (PLA), and their Blend under Soil Conditions,” *Polym. Test.*, vol. 32, no. 5, pp. 918–926, 2013.
- [11] I. T. Junior, T. C. Dal Bosco, J. Bertozzi, S. M. de Oliveira, and R. N. Michels, “Compostabilidade de Embalagens Biodegradáveis,” in *Compostagem e Vermicompostagem de Resíduos Sólidos: Resultados de Pesquisas Acadêmicas*, 1st ed., T. C. Dal Bosco, Ed. São Paulo: Editora Blucher, 2017, p. 266 p.
- [12] E. Iacovidou and S. Gerassimidou, “Sustainable Packaging and the Circular Economy: An EU Perspective,” in *Reference Module in Food Science*, Elsevier, 2018, pp. 1–16.
- [13] M. A. De Paoli, *Degradação e Estabilização de Polímeros*. ChemKeys, 2008.
- [14] E. B. Mano and L. C. Mendes, *Introdução a Polímeros*, 2nd ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- [15] S. V. Canevarolo Jr, *Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*. São Paulo: Artliber, 2002.
- [16] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, and J. Nava-saucedo, “Polymer Biodegradation: Mechanisms and Estimation Techniques,” *Chemosphere*, vol. 73, pp. 429–442, 2008.
- [17] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed, “Biological Degradation of Plastics: A Comprehensive Review,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 26, pp. 246–265, 2008.
- [18] S. M. Emadian, T. T. Onay, and B. Demirel, “Biodegradation of Bioplastics in Natural Environments,” *Waste Manag.*, vol. 59, pp. 526–536, 2017.
- [19] M. Musioł, W. Sikorska, H. Janeczek, W. Wałach, A. Hercog, B. Johnston, and J. Rydz, “(Bio)degradable Polymeric Materials for a Sustainable Future – Part

1. Organic Recycling of PLA/PBAT Blends in the Form of Prototype Packages with Long Shelf-Life," *Waste Manag.*, vol. 77, pp. 447–454, 2018.
- [20] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, M. Ngouajio, and R. T. Fernandez, "Assessment of Aliphatic- Aromatic Copolyester Biodegradable Mulch Films . Part I : Field Study," *Chemosphere*, vol. 71, pp. 942–953, 2008.
- [21] V. Bátori, D. Åkesson, A. Zamani, and M. J. Taherzadeh, "Anaerobic Degradation of Bioplastics : A Review," *Waste Manag.*, vol. 80, pp. 406–413, 2018.
- [22] M. A. G. Bardi, M. M. L. Munhoz, R. A. Auras, and L. D. B. Machado, "Assessment of UV Exposure and Aerobic Biodegradation of Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate)/Starch Blend Films Coated with Radiation-Curable Print Inks Containing Degradation-Promoting Additives," *Ind. Crops Prod.*, vol. 60, pp. 326–334, 2014.
- [23] H. Wang, D. Wei, A. Zheng, and H. Xiao, "Soil Burial Biodegradation of Antimicrobial Biodegradable PBAT Films," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 116, pp. 14–22, 2015.
- [24] V. Siracusa and N. Lotti, "Biobased Plastics for Food Packaging," in *Reference Module in Food Sciences*, Elsevier, 2018, pp. 1–19.
- [25] D. S. Rosa, Q. S. H. Chui, R. Pantano-Filho, and J. A. M. Agnelli, "Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-Valerato) e Poli- ϵ -(Caprolactona) em Solo Compostado," *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 12, no. 4, pp. 311–317, 2002.
- [26] J.-W. Rhim, H.-M. Park, and C.-S. Ha, "Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1629–1652, 2013.
- [27] M. M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S. K. Bhatia, and A. K. Mohanty, "Biobased Plastics and Bionanocomposites: Current Status and Future Opportunities," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1653–1689, 2013.
- [28] B. Sharma, P. Malik, and P. Jain, "Biopolymer Reinforced Nanocomposites: A Comprehensive Review," *Mater. Today Commun.*, vol. 16, pp. 353–363, 2018.
- [29] S. M. Dhivya, S. M. Sathiya, G. Manivannan, and M. A. J. Rajan, "A Comparative Study on the Biopolymer Functionalized Iron Oxide

- Nanocomposite for Antimicrobial Activity,” *Mater. Today Proc.*, vol. 3, no. 10, pp. 3866–3871, 2016.
- [30] L. Averous and N. Boquillon, “Biocomposites Based on Plasticized Starch: Thermal and Mechanical Behaviours,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 56, pp. 111–122, 2004.
- [31] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. Selke, M. Ngouajio, and R. T. Fernandez, “Biodegradation and Hydrolysis Rate of Aliphatic Aromatic Polyester,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 12, pp. 2641–2647, 2010.
- [32] F. Muroi, Y. Tachibana, P. Soulethone, K. Yamamoto, T. Mizuno, T. Sakurai, Y. Kobayashi, and K. Kasuya, “Characterization of a Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Hydrolase from the Aerobic Mesophilic Bacterium *Bacillus Pumilus*,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 137, pp. 11–22, 2017.
- [33] D. Wei, H. Wang, Z. Ziaee, F. Chibante, A. Zheg, and H. Xiao, “Non-Leaching Antimicrobial Biodegradable PBAT Films through a Facile and Novel Approach,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 58, pp. 986–991, 2016.
- [34] K. Fukushima, A. Rasyida, and M. Yang, “Characterization, Degradation and Biocompatibility of PBAT Based Nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 80–81, pp. 291–298, 2013.
- [35] L. H. De Carvalho, A. A. N. Filho, and D. D. S. Morais, “Preparation and Characterization of Extruded PBAT/Organoclay Films,” *Mater. Today Proc.*, vol. 8, pp. 812–819, 2019.
- [36] B. S. Bouakaz, A. Habi, Y. Grohens, and I. Pillin, “Effect of Combinations of Nanofillers on Rheology-Structure Relations in Biodegradable Poly(ϵ -Caprolactone) Nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 161, pp. 35–47, 2018.
- [37] E. B. Bezerra, D. C. de França, D. D. de S. Morais, E. S. B. Ferreira, E. M. Araújo, and R. M. R. Wellen, “Comportamento Reológico do Bio-PE e do PCL na Presença do PEgAA e PEgMA,” *Rev. Matéria*, vol. 22, no. 01, p. e11798, 2017.
- [38] D. C. França, D. D. Morais, E. B. Bezerra, E. M. Araújo, and R. M. R. Wellen, “Photodegradation Mechanisms on Poly(ϵ -Caprolactone) (PCL),” *Mater. Res.*, vol. 21, no. 5, pp. 1–8, 2018.
- [39] F. P. La Mantia, M. Morreale, L. Botta, M. C. Mistretta, M. Ceraulo, and R.

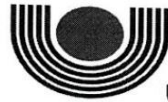
- Scaffaro, "Degradation of Polymer Blends: A Brief Review," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 145, pp. 79–92, 2017.
- [40] A. Soroudi and I. Jakubowicz, "Recycling of Bioplastics, their Blends and Biocomposites: A Review," *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 10, pp. 2839–2858, 2013.
- [41] Y. Fourati, Q. Tarrés, P. Mutjé, and S. Boufi, "PBAT/Thermoplastic Starch Blends: Effect of Compatibilizers on the Rheological, Mechanical and Morphological Properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 199, no. July, pp. 51–57, 2018.
- [42] T. R. Rigolin, L. C. Costa, M. A. Chinelatto, P. A. R. Muñoz, and S. H. P. Bettini, "Chemical Modification of Poly(Lactic Acid) and its Use as Matrix in Poly(Lactic Acid) Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends," *Polym. Test.*, vol. 63, pp. 542–549, 2017.
- [43] L.-F. Wang, J.-W. Rhim, and S.-I. Hong, "Preparation of Poly(Lactide)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blend Films using a Solvent Casting Method and their Food Packaging Application," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 68, pp. 454–461, 2016.
- [44] A. K. Matta, R. U. Rao, K. N. S. Suman, and V. Rambabu, "Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 6, no. ICMPC 2014, pp. 1266–1270, 2014.
- [45] B. Laycock, M. Nikolic, J. M. Colwell, E. Gauthier, P. Halley, S. Bottle, and G. George, "Lifetime Prediction of Biodegradable Polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 71, pp. 144–189, 2017.
- [46] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, M. Ngouajio, and R. T. Fernandez, "Assessment of Aliphatic– Aromatic Copolyester Biodegradable Mulch Films. Part II: Laboratory Simulated Conditions," *Chemosphere*, vol. 71, pp. 1607–1616, 2008.
- [47] M. A. L. Nikolic, E. Gauthier, J. M. Colwell, P. Halley, S. E. Bottle, B. Laycock, and R. Truss, "The Challenges in Lifetime Prediction of Oxodegradable Polyolefin and Biodegradable Polymer Films," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 145, pp. 102–119, 2017.
- [48] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. Selke, M. Ngouajio, and R. T.

- Fernandez, "Formulation Selection of Aliphatic Aromatic Biodegradable Polyester Film Exposed to UV/Solar Radiation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 10, pp. 1919–1926, 2011.
- [49] J. D. Badia, O. Gil-Castell, and A. Ribes-Greus, "Long-Term Properties and End-of-Life of Polymers from Renewable Resources," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 137, pp. 35–57, 2017.
- [50] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, E. Alvarado, J. R. C. Montero, and J. M. Rosales, "Atmospheric and Soil Degradation of Aliphatic-Aromatic Polyester Films," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 99–107, 2010.
- [51] N. Vogelsager Jr, S. A. Furlan, A. L. S. Schneider, A. T. N. Pires, S. H. Pezzin, and A. P. T. Pezzin, "Filmes de P(3HB) e PCL: Acompanhamento da Biodegradação em Solo por Propriedades Térmicas e Morfológicas," *Rev. Matéria*, vol. 9, no. 4, pp. 370–377, 2004.
- [52] R. Y. Tabasi and A. Ajji, "Selective Degradation of Biodegradable Blends in Simulated Laboratory Composting," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 120, pp. 435–442, 2015.
- [53] E. Rudnik, *Compostable Polymer Materials*. Elsevier, 2008.
- [54] R. Pantani and A. Sorrentino, "Influence of Crystallinity on the Biodegradation Rate of Injection-Moulded Poly(Lactic Acid) Samples in Controlled Composting Conditions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 5, pp. 1089–1096, 2013.
- [55] H. Y. Sintim, A. I. Bary, D. G. Hayes, M. E. English, S. M. Schaeffer, C. A. Miles, A. Zelenyuk, K. Suski, and M. Flury, "Release of Micro- and Nanoparticles from Biodegradable Plastic during In Situ Composting," *Sci. Total Environ.*, vol. 675, pp. 686–693, 2019.
- [56] N. Hayase, H. Yano, E. Kudoh, C. Tsutsumi, K. Ushio, Y. Miyahara, S. Tanaka, and K. Nakagawa, "Isolation and Characterization of Poly(Butylene Succinate-co-Butylene Adipate)-Degrading Microorganism," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 97, no. 2, pp. 131–133, 2004.
- [57] K. Thirunavukarasu, S. Purushothaman, J. Sridevi, M. Aarthy, M. K. Gowthaman, T. Nakajima-Kambe, and N. R. Kamini, "Degradation of Poly(Butylene Succinate) and Poly(Butylene Succinate-co-Butylene Adipate) by a Lipase from Yeast *Cryptococcus* sp. Grown on Agro-Industrial Residues,"

- Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 110, pp. 99–107, 2016.
- [58] A. de Campos, J. C. Marconato, and S. M. M. Franchetti, “Biodegradação de Filmes de PP/PCL em Solo e Solo com Chorume,” *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 20, no. 4, pp. 295–300, 2010.
- [59] E. F. Lucas, B. G. Soares, and E. Monteiro, *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
- [60] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan, *Introdução à Espectroscopia: Tradução da 4a Edição Norte-Americana*. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- [61] H. Moussout, H. Ahlafi, M. Aazza, and H. Maghat, “Critical of Linear and Nonlinear Equations of Pseudo-First Order and Pseudo-Second Order Kinetic Models,” *Karbala Int. J. Mod. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 244–254, 2018.
- [62] Y. Chen and Q. Li, “Mathematical Modeling of Polymer Biodegradation and Erosion,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 654–656, pp. 2071–2074, 2010.
- [63] R. Gouda, H. Baishya, and Z. Qing, “Application of Mathematical Models in Drug Release Kinetics of Carbidopa and Levodopa ER Tablets,” *J. Dev. Drugs*, vol. 6, no. 02, pp. 1–8, 2017.
- [64] Y. Zhang, M. Huo, J. Zhou, Z. Aifeng, W. Li, C. Yao, and S. Xie, “DDSolver: An Add-in Program for Modeling and Comparison of Drug Dissolution Profiles,” *AAPS J.*, vol. 12, no. 3, pp. 263–271, 2010.
- [65] P. Costa and J. M. S. Lobo, “Modeling and Comparison of Dissolution Profiles,” *Eur. J. Pharm. Sci.*, vol. 13, no. 2, pp. 123–133, 2001.
- [66] ASTM D-5338-98, “Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials under Controlled Composting Conditions.” 1998.
- [67] A. M. Moydeen, M. S. A. Padusha, E. F. Aboelfetoh, S. S. Al-Deyab, and M. H. El-Newehy, “Fabrication of Electrospun Poly(vinyl alcohol)/Dextran Nanofibers via Emulsion Process as Drug Delivery System: Kinetics and in Vitro Release Study,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 116, pp. 1250–1259, 2018.
- [68] P. A. Palsikowski, “Estudo do Comportamento da Biodegradação em Solo de Blendas Compatibilizadas de PLA/PBAT e seus Efeitos Genotóxicos e

- Mutagênicos,” UNICAMP, 2015.
- [69] S. P. C. Gonçalves, A. de Campos, and S. M. Martins-Franchetti, “Influência da Geometria e Umidade de Colunas de Solo na Biodegradação de Filmes de PCL,” *Polímeros*, vol. 21, no. 2, pp. 107–110, 2011.
- [70] A. P. Luz, S. Ribeiro, and V. C. Pandolfelli, “Artigo revisão: Uso da Molhabilidade na Investigação do Comportamento de Corrosão de Materiais Refratários,” *Cerâmica*, vol. 54, pp. 174–183, 2008.
- [71] R. M. F. Lima and J. A. M. da Luz, “Medida de Ângulo de Contato,” in *Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais*, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007, pp. 491–503.
- [72] C. Z. Costa, M. C. C. Albuquerque, M. C. Brum, and A. M. de Castro, “Degradação Microbiológica e Enzimática de Polímeros: Uma Revisão,” *Quim. Nova*, vol. 38, no. 2, pp. 259–267, 2015.
- [73] M. P. Cavalcante, E. J. R. Rodrigues, and M. I. B. Tavares, “Avaliação da Cristalinidade de Blendas de Polihidróxibutirato e Policaprolactona,” in *13º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2015.

APÊNDICE



unioeste
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
LABORATÓRIO DE QUÍMICA AMBIENTAL E INSTRUMENTAL



LAUDO DE ANÁLISE QUÍMICA DE SOLO

Nome : Douglas Dragunski		CPF :	
Fone : UNIOESTE - Campus Toledo		Propriedade :	
Endereço :		Estado : Paraná	
Município: Toledo			
Entrada: 22/02/2019			
Saída: 28/02/2019			

ROTINA													
O(s) resultado(s) deste laudo limitam-se apenas às amostras enviadas ao laboratório													
Amostra	P	MO	pH CaCl ₂	H + Al	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SB	CTC	V	Al	
Nº Lab.	Descrição	mg dm ⁻³	g dm ⁻³	0,01 mol L ⁻¹	cmol _c dm ⁻³								%
	Amostra 01	133,18	64,93	5,97	3,18	0,00	0,82	15,17	3,46	19,45	22,63	85,95	0,00

MICRONUTRIENTES					
Amostra	Cu	Zn	Mn	Fe	
Nº Lab.	Descrição	mg dm ⁻³			
	Amostra 01	1,80	1,80	151,00	83,50

	INFORMAÇÕES
	LABORATÓRIO (0xx45) 3284-7924 Prof. Affonso affonso@unioeste.br Técnico: Emerson Técnico: Gilmar Secretária: Lucas

OBSERVAÇÕES : P, K, Micronutrientes - Extrator Mehlich
Al, Ca e Mg - Extrator KCl 1 mol L⁻¹ H + Al - pH SMP (7,5)

*** NESTE LAUDO DE ANÁLISE NÃO CONSTAM RECOMENDAÇÕES DE ADUBAÇÃO E CALAGEM**
Não nos responsabilizamos por eventuais rasuras ou alterações no laudo de análise

OBSERVAÇÕES: O valor de P (fósforo) apresentou teor extremamente elevado. Desta forma, o valor apresentado é a média de 3 determinações analíticas confirmadas através de padrões internos e interlaboratoriais. <p style="text-align: center;">ANÁLISE GRATUITA</p>	<p>Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Coordenador do Laboratório de Química Ambiental e Instrumental Químico Industrial CRC 09200670</p>
--	---



CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
LABORATÓRIO DE QUÍMICA AMBIENTAL E INSTRUMENTAL



LAUDO DE ANÁLISE FÍSICA DE SOLO

Nome : Douglas Dragunski		CPF :			
Fone : UNIOESTE - Campus Toledo		Propriedade :			
Endereço:					
Município: Toledo		Estado : Paraná			
Entrada: 22/02/2019					
Saída: 28/02/2019					
RESULTADOS DA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA (TEXTURA)					
O(s) resultado(s) deste laudo limitam-se apenas às amostras enviadas ao laboratório					
Amostra		Argila	Silte	Areia	INFORMAÇÕES
Nº Lab.	Descrição	g kg ⁻¹			
	Amostra 01	522,00	368,86	109,14	LABORATÓRIO (0xx45) 3284-7924 Prof. Affonso affonso133@hotmail.com Técnico: Emerson Técnico: Gilmar Secretária: Lucas
Solo classe, Argiloso TIPO 3, classificação de acordo com a Instrução Normativa nº 2 de 9 de outubro de 2008. Publicada no Diário Oficial da União pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.					
OBSERVAÇÕES : Para obter o resultado em % dividir por 10.					
<i>Não nos responsabilizamos por eventuais rasuras ou alterações no laudo de análise</i>					
OBSERVAÇÕES:			Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Coordenador do Laboratório de Química Ambiental e Instrumental Químico Industrial CRQ 09200670		
ANÁLISE GRATUITA					