



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Joceane Azolim

**Avaliação da biodegradabilidade em lodo ativado, degradação enzimática e Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) de materiais poliméricos obtidos de fontes renováveis**

Florianópolis  
2024

Joceane Azolim

**Avaliação da biodegradabilidade em lodo ativado, degradação enzimática e Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) de materiais poliméricos obtidos de fontes renováveis**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Cristiane da Costa  
Coorientadora: Profa. Dra. Camila Michels

Florianópolis

2024

Azolim, Joceane

Avaliação da biodegradabilidade em lodo ativado, degradação enzimática e Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) de materiais poliméricos obtidos de fontes renováveis / Joceane Azolim ; orientadora, Cristiane da Costa, coorientadora, Camila Michels, 2024.

124 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Biodegradabilidade. 3. Avaliação do Ciclo de Vida. 4. Polímeros. 5. Oxitop. I. da Costa, Cristiane. II. Michels, Camila. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Joceane Azolim

Avaliação da biodegradabilidade em lodo ativado, degradação enzimática e Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) de materiais poliméricos obtidos de fontes renováveis

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 08 de fevereiro de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Letícia Alves da Costa Laqua, Dra.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Luiz Fernando Belchior Ribeiro, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Michel Brondani, Dr.  
Universidade Federal de Santa Maria

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

Profª Cristiane da Costa, Dra. em Engenharia Química  
Orientadora

Florianópolis, 2024.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

Agradeço, primeiramente à Deus por sempre estar presente em minha vida me guiando e iluminando em todos os momentos.

A minha família, em especial, meus pais Rosane e Jocevar pelo amor incondicional, apoio e incentivo nesta e em todas as etapas da minha vida. Vocês foram e continuarão sendo a minha base em todos os momentos, principalmente os mais desafiadores. Este agradecimento se estende a minha tia Fátima que sempre me apoiou e incentivou, me encorajando em cada etapa deste processo.

Ao meu companheiro Lucas por todo carinho, apoio incondicional e compreensão ao longo desta jornada. Agradeço também, o suporte nas inúmeras simulações do software envolvido nesta pesquisa.

À minha orientadora Cristiane da Costa, pela orientação, amizade e valiosas contribuições ao longo deste processo. Sua orientação e apoio foram fundamentais para o desenvolvimento e aprimoramento deste trabalho.

À minha coorientadora Camila Michels, pela orientação, amizade, incentivo e conhecimento transmitido.

Aos meus amigos do QJ, Caroline Torres, Karina Andrade, Marcelo Barros e Ricardo Cunha pela amizade, parceria e bons momentos vividos. Minha gratidão se estende a todos amigos, de longa e curta data, conservados e conquistados ao longo desta jornada.

À OMA Ativos Ambientais, em especial, a minha diretora Fernanda pelo zelo, compreensão e amizade que trouxeram leveza nesta etapa final.

Agradeço aos laboratórios LCP, LABMASSA, E-Biotech e LIMA pelo suporte e parceria que viabilizou o desenvolvimento deste projeto.

Agradeço também aos membros da banca examinadora por dedicarem seu tempo e expertise para avaliar meu trabalho e fornecer sugestões valiosas.

Também agradeço a CAPES pelo suporte financeiro para a concretização deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho e para o meu crescimento acadêmico e pessoal. Este é um marco importante e não teria sido possível sem a colaboração e apoio de cada um de vocês. Muito obrigado.

## RESUMO

A crescente preocupação com os problemas ambientais relacionados aos polímeros derivados do petróleo, cuja origem é limitada, justifica o interesse gradativo no uso de polímeros obtidos de fontes renováveis. Estes materiais evidenciam-se por serem uma alternativa ambientalmente correta aos polímeros de procedência petroquímica. Muitos deles também apresentam propriedades que os tornam suscetíveis a ataques microbianos por meio do processo de biodegradação, resultando em um descarte seguro ao ambiente. Neste contexto, a utilização de testes de laboratório para medir a biodegradabilidade e a aplicação de metodologias de avaliação de desempenho ambiental de novos polímeros sintetizados é de imprescindível importância. Dessa forma, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a biodegradabilidade em lodo ativado, a degradação enzimática e o ciclo de vida dos polímeros poli(diundec-10-enoato de dianidro-D-glucitila/1,4-butanoditiol) ou poli(DGU-BDT) (P1) e poli(1,3-propileno diundec-10-enoato/1,4-butanoditiol) ou poli(PDE-BDT) (P2) obtidos de fontes renováveis (amido e bioglicerol). Para tanto, utilizou-se o método respirométrico – sistema Oxitop, que mede a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), o teste de degradação enzimática por perda de massa e a metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), utilizando o software OpenLCA para quantificar os impactos e aspectos ambientais da produção destes materiais. Além disso, foram realizadas análises GPC, FTIR e DSC antes e após os ensaios de biodegradação, a fim de verificar suas propriedades, como massa molar, grupamentos químicos e comportamento térmico. Os resultados do teste de biodegradabilidade em lodo ativado mostraram um baixo percentual de biodegradação, em torno de 13% para P1 e 4% para P2, em relação ao controle do procedimento (amido) que alcançou 79% e 64%. No entanto, o poli(PDE-BDT) foi considerado uma substância inibidora de biodegradação. Já os resultados do teste de degradação enzimática seguido de biodegradação mostraram um aumento do percentual em relação ao experimento inicial, alcançando 30% e 17%. Destaca-se que a degradação enzimática apresentou uma perda de massa considerável para P1 e P2, em torno de 32% e 12%, em relação ao meio PBS sem enzima que atingiu 0,5% e 1%. Os espectros de GPC, FTIR e GPC dos materiais também apresentaram significativas mudanças, principalmente o surgimento de novos grupamentos químicos. Na ACV, as três categorias de impacto mais relevantes para P1 e P2 foram a ecotoxicidade terrestre, o aquecimento global e a toxicidade humana não carcinogênica que contribuem com os potenciais danos à litosfera, o aquecimento global e os possíveis danos à saúde humana. Já os aspectos ambientais de maior contribuição foram a eletricidade (79,3-97,4% e 78,80-98,40%), o monômero DGU e PDE (2,38-20,4% e 1,18-20%), o 1,4-butanoditiol (0,06-0,38% e 0,11-0,71%). Por fim, na comparação entre os materiais, o P2 apresentou menores impactos em todas as categorias de impactos avaliadas, garantido uma produção mais sustentável em relação ao P1.

**Palavras-chave:** Poli(diundec-10-enoato de dianidro-D-glucitila/1,4-butanoditiol). Poli(1,3-propileno diundec-10-enoato/1,4-butanoditiol). Poli(tio éter-éster). Biodegradabilidade. Polímeros. Fontes renováveis. Oxitop. Lodo Ativado. Avaliação do Ciclo de Vida.

## ABSTRACT

The growing concern about the environmental problems related to polymers derived from petroleum, whose origin is limited, justifies the gradual interest in the use of polymers obtained from renewable sources. These materials are an environmentally friendly alternative to petrochemical polymers. Many of them also have properties that make them susceptible to microbial attack through the biodegradation process, resulting in safe disposal in the environment. In this context, the use of laboratory tests to measure biodegradability and the application of methodologies to assess the environmental performance of newly synthesized polymers is of vital importance. Therefore, the main objective of this work was to evaluate the biodegradability in activated sludge, the enzymatic degradation and the life cycle of the polymers poly (diundec-10-enoate dianhydro-D-glucityl/1, 4-butanediol) or poly (DGU-BDT) (P1) and poly (1,3-propylene diundec-10-enoate/1,4-butanediol) or poly (PDE-BDT) (P2) obtained from renewable sources (starch and bioglycerol). To this end, the respirometric method - Oxitop system was used, which measures Biochemical Oxygen Demand (BOD), the enzymatic degradation test by mass loss and the Life Cycle Assessment (LCA) methodology, using OpenLCA software to quantify the environmental impacts and aspects of the production of these materials. In addition, GPC, FTIR and DSC analyses were carried out before and after the biodegradation tests in order to verify their properties, such as molar mass, chemical groupings and thermal behavior. The results of the biodegradation test in activated sludge showed a low percentage of biodegradation, around 13% for P1 and 4% for P2, compared to the control procedure (starch) which reached 79% and 64%. However, poly (PDE-BDT) was considered a biodegradation inhibitor. The results of the enzymatic degradation test followed by biodegradation showed an increase in percentage compared to the initial experiment, reaching 30% and 17%. It should be noted that the enzymatic degradation showed a considerable loss of mass for P1 and P2, around 32% and 12%, compared to the PBS medium without enzyme, which reached 0.5% and 1%. The GPC, FTIR and GPC spectra of the materials also showed significant changes, especially the appearance of new chemical groups. In the LCA, the three most relevant impact categories for P1 and P2 were terrestrial ecotoxicity, global warming and non-carcinogenic human toxicity, which contribute to potential damage to the lithosphere, global warming and possible damage to human health. The environmental aspects with the greatest contribution were electricity (79.3-97.4% and 78.80-98.40%), DGU and PDE monomer (2.38-20.4% and 1.18-20%), 1,4-butanediol (0.06-0.38% and 0.11-0.71%). Finally, when comparing the materials, P2 showed lower impacts in all the impact categories evaluated, guaranteeing more sustainable production than P1.

**Keywords:** Biodegradability. Polymers. Renewable sources. Oxitop. Activated sludge.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.	16
Figura 2 - Rota de reação durante a biodegradação de polímeros.	18
Figura 3 - (I) Polimerização de crescimento por etapas: adição de um radical tiil através da ligação dupla. (II) Transferência em cadeia de um radical centrado no carbono para um grupo tiol.	24
Figura 4 - Mecanismos de terminação presentes na polimerização de tiol-eno.	24
Figura 5 - Entradas e saídas do sistema.	31
Figura 6 - Fases da ACV definidas pela NBR 14040.	32
Figura 7 - Fluxograma da pesquisa.	38
Figura 8 - Poli(tioéter-éster), poli(DGU-BDT).	39
Figura 9 - Amostra de poli(tioéter-éster), poli(DGU-BDT).	39
Figura 10 - Poli(tioéter-éster), poli(PDE-BDT).	39
Figura 11 - Amostra de poli(tioéter-éster), poli(PDE-BDT).	40
Figura 12 - Sistema Oxitop.	41
Figura 13 - Etapas do Oxitop.	43
Figura 14 - Aeração do inóculo.	44
Figura 15 - Experimento de degradação.	47
Figura 16 - Etapas da degradação enzimática.	48
Figura 17 - Preparo da enzima.	49
Figura 18 - Limite do sistema e as entradas e saídas consideradas no estudo do poli(DGU-BDT). O processo estudado inclui duas etapas: conversão de biomassa em diundec-10-enoato de dianidro-D-glucitila (DGU) (I) e processo de polimerização em massa (II).	52
Figura 19 - Limite do sistema e as entradas e saídas consideradas no estudo do poli(PDE-BDT). O processo estudado inclui duas etapas: conversão de biomassa em 1,3-propileno diundec-10-enoato (PDE) (I) e processo de polimerização em miniemulsão (II).	53
Figura 20 - Síntese do DGU.	54
Figura 21 - Polimerização em massa do poli(DGU-BDT).	54
Figura 22 - Síntese do PDE.	55
Figura 23 - Polimerização em miniemulsão do poli(PDE-BDT).	55
Figura 24 - Demanda Bioquímica de Oxigênio do poli(DGU-BDT) e dos controles do procedimento, após a biodegradação em lodo ativado.	58

Figura 25 - Percentual de biodegradação do poli(DGU-BDT) e dos controles do procedimento, após a biodegradação em lodo ativado. ....	59
Figura 26 - Demanda Bioquímica de Oxigênio do poli(PDE-BDT) e dos controles do procedimento, após a biodegradação em lodo ativado. ....	61
Figura 27 - Percentual de biodegradação do poli(PDE-BDT) e os controles do procedimento, após a biodegradação em lodo ativado. ....	62
Figura 28 - Evolução da distribuição da massa molar do poli(DGU-BDT) antes e após o processo de biodegradação em lodo ativado. ....	65
Figura 29 - Evolução da distribuição da massa molar do poli(PDE-BDT) antes e após o processo de biodegradação em lodo ativado. ....	66
Figura 30 – Espectro de FTIR do poli(DGU-BDT) antes e após o processo de biodegradação em lodo ativado. ....	68
Figura 31 - Espectro de FTIR do poli(PDE-BDT) antes e após o processo de biodegradação em lodo ativado. ....	68
Figura 32 - DSC do poli(DGU-BDT) antes e após o processo de biodegradação em lodo ativado. ....	70
Figura 33 - DSC do poli(PDE-BDT) antes e após o processo de biodegradação em lodo ativado. ....	71
Figura 34 - Demanda Bioquímica de Oxigênio do P1, P2 e o amido, após a degradação enzimática seguida de biodegradação em lodo ativado. ....	74
Figura 35 - Percentual de biodegradação do P1, P2 e o amido, após a degradação enzimática seguida de biodegradação em lodo ativado. ....	75
Figura 36 - Evolução da distribuição da massa molar do poli(DGU-BDT) antes, após o processo de degradação enzimática e após o processo de degradação seguido de biodegradação. ....	78
Figura 37 - Evolução da distribuição da massa molar do poli(PDE-BDT) antes, após o processo de degradação enzimática e após o processo de degradação seguido de biodegradação. ....	79
Figura 38 - Grupamentos químicos do poli(DGU-BDT) antes, após o processo de degradação enzimática e após o processo de degradação seguido de biodegradação. ....	80
Figura 39 - Grupamentos químicos do poli(PDE-BDT) antes, após o processo de degradação enzimática e após o processo de degradação seguido de biodegradação. ....	81
Figura 40 - Comportamento térmico do poli(DGU-BDT) antes, após o processo de degradação enzimática e após o processo de degradação seguido de biodegradação. ....	84

Figura 41 - Comportamento térmico do poli(PDE-BDT) antes, após o processo de degradação enzimática e após o processo de degradação seguido de biodegradação. ....	84
Figura 42 - Fronteira do sistema da etapa de síntese do DGU .....	89
Figura 43 - Fronteira do sistema da etapa de polimerização do poli(DGU-BDT) .....	90
Figura 44 - Fronteira do sistema da etapa de síntese do PDE .....	91
Figura 45 – Fronteira do sistema da etapa de polimerização do poli(PDE-BDT).....	92
Figura 46 - Análise individual da etapa de síntese do DGU .....	94
Figura 47 - Análise individual da etapa de polimerização do poli(DGU-BDT) .....	96
Figura 48 - Análise individual da etapa de síntese do PDE.....	97
Figura 49 - Análise individual da etapa de polimerização do poli(PDE-BDT).....	98
Figura 50 - Comparação entre as etapas de síntese de DGU e PDE .....	100
Figura 51 - Comparação entre as etapas de polimerização do poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT).....	101
Figura 52 - Aspectos ambientais da etapa de síntese do DGU .....	102
Figura 53 - Aspectos ambientais da etapa de polimerização em massa do poli(DGU-BDT)	104
Figura 54 - Aspectos ambientais da etapa de síntese do PDE .....	105
Figura 55 - Aspectos ambientais da etapa de polimerização em massa do poli(PDE-BDT) .	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Metodologias principais utilizadas para avaliar a biodegradabilidade de polímeros .....	25
Tabela 2 - Trabalhos sobre avaliação da biodegradabilidade de polímeros de fontes renováveis .....	28
Tabela 3 - Trabalhos sobre avaliação do ciclo de vida de polímeros de fontes renováveis .....	35
Tabela 4 - Reagentes utilizados .....	40
Tabela 5 - Quantidades de reagentes para o preparo da solução de meio mineral .....	43
Tabela 6 - Número de frascos, descrição, conteúdo, concentração e quantidade de amostras do Poli(DGU-BDT) no Oxitop .....	45
Tabela 7 - Número de frascos, descrição, conteúdo, concentração e quantidade de amostras do Poli(PDE-BDT) no Oxitop .....	46
Tabela 8 - Demanda Teórica de Oxigênio dos polímeros e controle positivo .....	57
Tabela 9 - Média da perda de massa de P1 e P2.....	71
Tabela 10 - Resumo dos resultados dos ensaios.....	76
Tabela 11 - ICV da síntese monomérica (i) e polimerização em massa (ii) do poli(DGU-BDT) .....	86
Tabela 12 - ICV da síntese monomérica (i) e polimerização em miniemulsão (ii) do poli(PDE-BDT).....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A1	Antes da biodegradação do poli(DGU-BDT)
A2	Antes da biodegradação do poli(PDE-BDT)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACV	Avaliação do Ciclo de Vida
AICV	Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida
APHA	Associação Americana de Saúde Pública ( <i>American Public Health Association</i> )
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais ( <i>American Society for Testing and Materials</i> )
Bio-PET	Tereftalato de Polietileno renovável
BDT	1,4-Butanedithiol
CASAN	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
CEN	Comitê Europeu de Normalização ( <i>Comité Europeu de Normalização</i> )
COMCAP	Companhia de Melhoramentos da Capital
D1	Depois da biodegradação do poli(DGU-BDT)
D1d	Depois da degradação enzimática do poli(DGU-BDT)
D1d+b	Depois da degradação enzimática seguida da biodegradação do poli(DGU-BDT)
D2	Depois da biodegradação do poli(PDE-BDT)
D2d	Depois da degradação enzimática do poli(PDE-BDT)
D2d+b	Depois da degradação enzimática seguida da biodegradação do poli(PDE-BDT)
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DGU	Diundec-10-enoato de dianidro-D-glucitila
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E-BIOTECH	Laboratório de Biotecnologia Ambiental
EQA	Departamento de Engenharia Química e de Alimentos
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FS	Fronteira do Sistema
FTIR	Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
ICV	Inventário de Ciclo de Vida
ISO	Organização Internacional de Padrões ( <i>International Standards Organization</i> )

LAAP	Lodo Ativado Aeração Prolongada
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LCP	Laboratório de Controle e Processos de Polimerização
LIMA	Laboratório Integrado de Meio Ambiente
NBR	Norma Técnica Brasileira
OECD	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico ( <i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i> )
PBS	Tampão Fostato Salino ( <i>Phosphate-buffered saline</i> )
PCL	Policaprolactona
PDE	1,3-propileno diundec-10-enoato
PET	Tereftalato de Polietileno
pH	Potencial de hidrogênio
PHB	Polihidroxibutirato
PLA	Poli(ácido láctico)
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
THF	Tetrahydrofurano ( <i>Tetrahydrofuran</i> )
ThOD	Demanda Teórica de Oxigênio ( <i>Theoretical Oxygen Demand</i> )
UF	Unidade Funcional
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UV	Ultravioleta ( <i>Ultraviolet</i> )

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>14</b>
3.1 BIODEGRADABILIDADE DE MATERIAIS.....	14
<b>3.1.1 Polímeros biodegradáveis</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1.2 Mecanismo de degradação</b> .....	<b>16</b>
3.1.2.1 <i>Degradação biológica</i> .....	17
3.1.2.2 <i>Degradação não biológica</i> .....	18
<b>3.1.3 Fatores que afetam o processo de degradação</b> .....	<b>19</b>
3.2 POLÍMEROS OBTIDOS DE FONTES RENOVÁVEIS .....	21
<b>3.2.1 Polímeros obtidos por polimerização tiol-eno</b> .....	<b>22</b>
3.3 METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO DE BIODEGRADABILIDADE.....	24
<b>3.3.1 Princípios dos ensaios para avaliação da biodegradabilidade</b> .....	<b>26</b>
3.3.1.1 <i>Sistema Oxitop</i> .....	26
3.3.1.2 <i>Degradação enzimática</i> .....	27
3.4 AVALIAÇÃO DA DEGRADABILIDADE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS SINTÉTICOS OBTIDOS DE FONTES RENOVÁVEIS POR DIFERENTES MÉTODOS – ESTADO DA ARTE .....	27
3.5 AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DE POLÍMEROS .....	30
<b>3.5.1 Fases da ACV</b> .....	<b>31</b>
<b>3.5.2 Definição de Objetivo e Escopo</b> .....	<b>32</b>
<b>3.5.3 Análise do Inventário do Ciclo de Vida</b> .....	<b>33</b>
<b>3.5.4 Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida</b> .....	<b>33</b>
<b>3.5.5 Interpretação dos Resultados</b> .....	<b>33</b>

3.6 AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DE POLÍMEROS SINTÉTICOS OBTIDOS DE FONTES RENOVÁVEIS – ESTADO DA ARTE .....	34
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>37</b>
4.1 MATERIAIS .....	38
4.2 AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS .....	40
<b>4.2.1 Sistema Oxitop .....</b>	<b>41</b>
<i>4.2.1.1 Procedimento experimental.....</i>	<i>42</i>
<b>4.2.2 Degradação enzimática .....</b>	<b>46</b>
<i>4.2.2.1 Procedimento experimental.....</i>	<i>47</i>
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	50
4.4 AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DA PRODUÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS .....	51
<b>4.4.1 Definição de objetivo e escopo .....</b>	<b>51</b>
<b>4.4.2 Inventário do Ciclo de Vida.....</b>	<b>53</b>
<b>4.4.3 Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida .....</b>	<b>55</b>
<b>4.4.4 Interpretação dos resultados .....</b>	<b>56</b>
<b>5 RESULTADOS .....</b>	<b>57</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS E DO INÓCULO.....	57
5.2 BIODEGRADAÇÃO DO POLI(DGU-BDT).....	58
5.3 BIODEGRADAÇÃO DO POLI(PDE-BDT).....	61
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS APÓS BIODEGRADAÇÃO.....	64
5.5 DEGRADAÇÃO ENZIMÁTICA SEGUIDO DE BIODEGRADAÇÃO DO POLI(DGU-BDT) E POLI(PDE-BDT).....	71
5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS APÓS DEGRADAÇÃO ENZIMÁTICA SEGUIDO DE BIODEGRADAÇÃO .....	78
5.7 AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA (ACV) DA PRODUÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS .....	86
<b>5.7.1 Inventário do ciclo de vida.....</b>	<b>86</b>
5.8 AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS E ASPECTOS AMBIENTAIS.....	92

<b>5.8.1 Resultados dos impactos ambientais da produção do poli(DGU-BDT) .....</b>	<b>93</b>
<i>5.8.1.1 Impactos ambientais da etapa de síntese do DGU.....</i>	<i>93</i>
<i>5.8.1.2 Impactos ambientais da etapa de polimerização em massa do poli(DGU-BDT) .....</i>	<i>94</i>
<b>5.8.2 Resultados dos impactos ambientais da produção de poli(PDE-BDT).....</b>	<b>96</b>
<i>5.8.2.1 Impactos ambientais da etapa de síntese do PDE.....</i>	<i>96</i>
<i>5.8.2.2 Impactos ambientais da etapa de polimerização em miniemulsão do poli(PDE-BDT).....</i>	<i>97</i>
<b>5.8.3 Resultados da comparação entre as etapas de produção dos polímeros .....</b>	<b>98</b>
<b>5.8.4 Resultados dos aspectos ambientais da produção do poli(DGU-BDT).....</b>	<b>101</b>
<i>5.8.4.1 Aspectos ambientais da etapa de síntese do DGU .....</i>	<i>101</i>
<i>5.8.4.2 Aspectos ambientais da etapa de polimerização em massa do poli(DGU-BDT).....</i>	<i>103</i>
<b>5.8.5 Resultados dos aspectos ambientais da produção do poli(PDE-BDT) .....</b>	<b>104</b>
<i>5.8.5.1 Aspectos ambientais da etapa de síntese do PDE .....</i>	<i>104</i>
<i>5.8.5.2 Aspectos ambientais da etapa de polimerização em miniemulsão do poli(PDE-BDT).....</i>	<i>105</i>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>109</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>111</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a elevada demanda por energia, produtos químicos e materiais são responsáveis por gerar fortes pressões no setor industrial, estimulando-o a uma produção cada vez maior (Wang; Ganewatta; Tang, 2020). Este aumento de produção contribui significativamente para uma maior geração da quantidade de resíduos sólidos (Badia; Gil-Castell; Ribes-Greus, 2017). Os polímeros, em especial, são materiais amplamente utilizados e na sua maioria, não biodegradáveis. Seu design simplista e em muitos casos, de baixo custo, proporciona uma vida útil curta (Ojogbo; Ogunsona; Mekonnen, 2020). Estas características ocasionam no aumento da geração de resíduos sólidos urbanos e o consequente desafio no seu gerenciamento que resultam em crescentes preocupações ambientais (Moura *et al.*, 2011; Zhong *et al.*, 2020).

Outro problema ambiental é a utilização de matéria-prima baseada em recursos fósseis para produção de grande parte dos materiais poliméricos consumidos (Bandehali *et al.*, 2021; Isola *et al.*, 2017). Mais de 90% dos produtos químicos orgânicos são produzidos a partir da transformação de petróleo bruto. No entanto, nas últimas duas décadas, ocorreram mudanças devido à diminuição das reservas de combustíveis fósseis e à crescente conscientização sobre o preço ambiental dos combustíveis fósseis (Isola *et al.*, 2017).

Uma subclasse de polímeros que vêm se destacando nos últimos anos são os polímeros obtidos de monômeros derivados de fontes renováveis (Ojogbo; Ogunsona; Mekonnen, 2020). Avanços recentes na síntese de polímeros a partir de recursos renováveis aumentaram a possibilidade de substituição dos polímeros convencionais baseados em recursos fósseis (Gurunathan; Nayak, 2016; Isola *et al.*, 2017; Larrañaga; Lizundia, 2019). Além disso, muitos destes materiais apresentam susceptibilidade a ataques microbianos por biodegradação, resultando em um descarte seguro (Ojogbo; Ogunsona; Mekonnen, 2020).

Materiais poliméricos biodegradáveis apresentam-se como uma alternativa ambientalmente correta e sustentável para o gerenciamento dos resíduos sólidos e para diminuição da dependência dos recursos fósseis (Larrañaga; Lizundia, 2019; RameshKumar *et al.*, 2020). Entretanto, nem todo polímero de origem renovável é considerado biodegradável (RameshKumar *et al.*, 2020). Para testar a biodegradabilidade destes novos materiais sintetizados são necessárias metodologias apropriadas de avaliação (Ojogbo; Ogunsona; Mekonnen, 2020).

Existem muitas metodologias padronizadas para avaliar a biodegradabilidade de polímeros, que foram desenvolvidas pelas organizações de padronização, como o “Comité

Europeu de Normalização” (CEN), a “International Standards Organization” (ISO) e a “American Society for Testing and Materials” (ASTM) (Domb; Kost; Wiseman, 1998). A escolha e reprodutibilidade destes testes dependem do propósito do pesquisador, visto que muitas situações ambientais podem ser modeladas e muitos fatores podem influenciar os resultados do teste (Pagga, 1997).

Os testes de laboratório para avaliar a biodegradabilidade de polímeros são alternativas eficientes de medição, pois possuem propriedades de ajuste e controle de parâmetros (Mahalakshmi, 2014). Todavia, o processo de biodegradação do material está diretamente relacionado com a estrutura química, hidrofobicidade, cristalinidade, morfologia, peso molecular, entre outros (Devi *et al.*, 2015). Estes ensaios de biodegradabilidade auxiliam na análise dos fatores determinantes da biodegradabilidade dos polímeros de fontes renováveis.

Dessa forma, para produzir um material biodegradável é de grande importância empregar matérias-primas renováveis que apresentam disponibilidade em abundância, capacidade de renovação e potencial de biodegradação (Birajdar *et al.*, 2021). No grupo de pesquisa do Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da UFSC, diferentes materiais poliméricos são sintetizados e alguns deles utilizam matérias-primas obtidas de fontes renováveis. Este trabalho se destaca por avaliar a biodegradabilidade destes materiais, os quais possuem potencial para a biodegradação em diferentes ambientes simulados que reproduzem os destinos comuns desses materiais. Essa abordagem permite uma compreensão mais abrangente sobre o comportamento dos materiais em diferentes condições de destinação, contribuindo para uma avaliação mais precisa de sua viabilidade ambiental. Dessa maneira, este trabalho se propõe a avaliar a biodegradabilidade de materiais poliméricos obtidos de fontes renováveis por meio de diferentes métodos e realizar a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) das etapas de produção destes materiais, contribuindo assim, com o conhecimento científico e desenvolvimento de novos materiais no grupo de pesquisa.

A ACV é uma metodologia de gerenciamento ambiental amplamente utilizada para avaliar impactos ambientais de produtos e processos (Mazzi *et al.*, 2017; Moore *et al.*, 2017; Walker; Rothman, 2020). Ela é apropriada para melhorar o perfil ambiental destes produtos e/ou processos, pois identifica as etapas do ciclo de vida que tem contribuição mais significativa para o impacto ambiental, podendo retificar de forma assertiva estas etapas de maior contribuição, substituindo os materiais não sustentáveis.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a biodegradabilidade de materiais poliméricos obtidos de fontes renováveis por meio de um método respirométrico de biodegradação utilizando o Oxitop e da degradação enzimática e realizar a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) das etapas de produção destes materiais para comparar e apontar qual material possui melhor desempenho ambiental.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando atingir o objetivo geral acima estabelecido, este trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Investigar a biodegradabilidade de dois polímeros do tipo poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT) obtidos de fontes renováveis pelo sistema Oxitop, por determinação indireta de O<sub>2</sub> consumido;
- Investigar a degradabilidade de dois polímeros do tipo poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT) obtidos de fontes renováveis pelo teste de degradação enzimática, por perda de massa;
- Discutir as características químicas dos polímeros que podem influenciar no processo de biodegradabilidade, baseado na caracterização dos materiais poliméricos antes e após o término dos testes de biodegradabilidade;
- Avaliar de forma individual e comparativa os impactos potenciais e aspectos ambientais das etapas de síntese de monômero e polimerização dos materiais;
- Apontar o material polimérico com melhor desempenho ambiental, baseado nos menores impactos e aspectos ambientais.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 BIODEGRADABILIDADE DE MATERIAIS

A biodegradabilidade ou o processo de biodegradação é um processo natural de degradação química, provocada pela ação de microrganismos como bactérias, fungos e algas (Leja; Lewandowicz, 2010). O material orgânico é convertido em moléculas ambientalmente aceitas como água, dióxido de carbono, minerais e biomassa. Esta propriedade torna um material polimérico atrativo em diversas aplicações, como embalagens, medicina e outras áreas (Ashter, 2016; Vroman; Tighzert, 2009).

Os conceitos “biodegradabilidade” e “biodegradável” só tem significado prático se o contexto, como o ambiente e o período de tempo, forem previamente especificados (Bastioli, 2005). Em um período de longo prazo, qualquer polímero pode se degradar, podendo ser equivocadamente considerado biodegradável (Grethe, 2021). Por este motivo, o processo de biodegradação precisou ser padronizado por organizações de normatização (Bastioli, 2005).

Em 1992, foi realizado um workshop internacional sobre biodegradabilidade, que reuniu especialistas de todo o mundo para estabelecer acordo sobre definições, padrões e metodologias de teste. Assim, estabeleceu-se as seguintes definições (Domb; Kost; Wiseman, 1998):

- Todo material definido como biodegradável deve estar relacionado a uma via específica de descarte, como compostagem, tratamento de esgoto, desnitrificação ou tratamento de lodo anaeróbico;
- A taxa de degradação de um material biodegradável deve ser consistente com o método de descarte e outros componentes do caminho no qual é introduzido, de maneira que a acumulação seja controlada;
- Os produtos finais da biodegradação aeróbica de um material são dióxido de carbono, água e minerais, e os produtos intermediários incluem biomassa e materiais húmicos;
- O processo de biodegradação do material deve ocorrer com segurança e não impactar negativamente o processo de descarte ou uso do produto final do descarte.

Também foram definidos, os períodos de tempo determinados, as vias de descarte específicas e algumas metodologias padrão de teste. As organizações de padronização, como o “Comité Europeu de Normalização” (CEN), a “International Standards Organization” (ISO) e a “American Society for Testing and Materials” (ASTM) foram conseqüentemente incentivadas a desenvolver testes padrões para determinação de biodegradabilidade (Domb;

Kost; Wiseman, 1998). Neste contexto, o desenvolvimento de materiais poliméricos com taxa de degradação controlável é um dos pontos relevantes da pesquisa (Feng *et al.*, 2016).

### 3.1.1 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são materiais nos quais a degradação ocorre inicialmente pela ação de microrganismos como bactérias, fungos e algas (Rosa *et al.*, 2003). Os produtos finais dessa degradação são dióxido de carbono, metano, água, biomassa e outras substâncias naturais (Zhong *et al.*, 2020). Estes materiais podem ser consumidos em diferentes períodos de tempo – semanas ou meses – quando existirem condições favoráveis de biodegradação. Estas condições são estabelecidas de acordo com a normativa aplicada (Brito *et al.*, 2011).

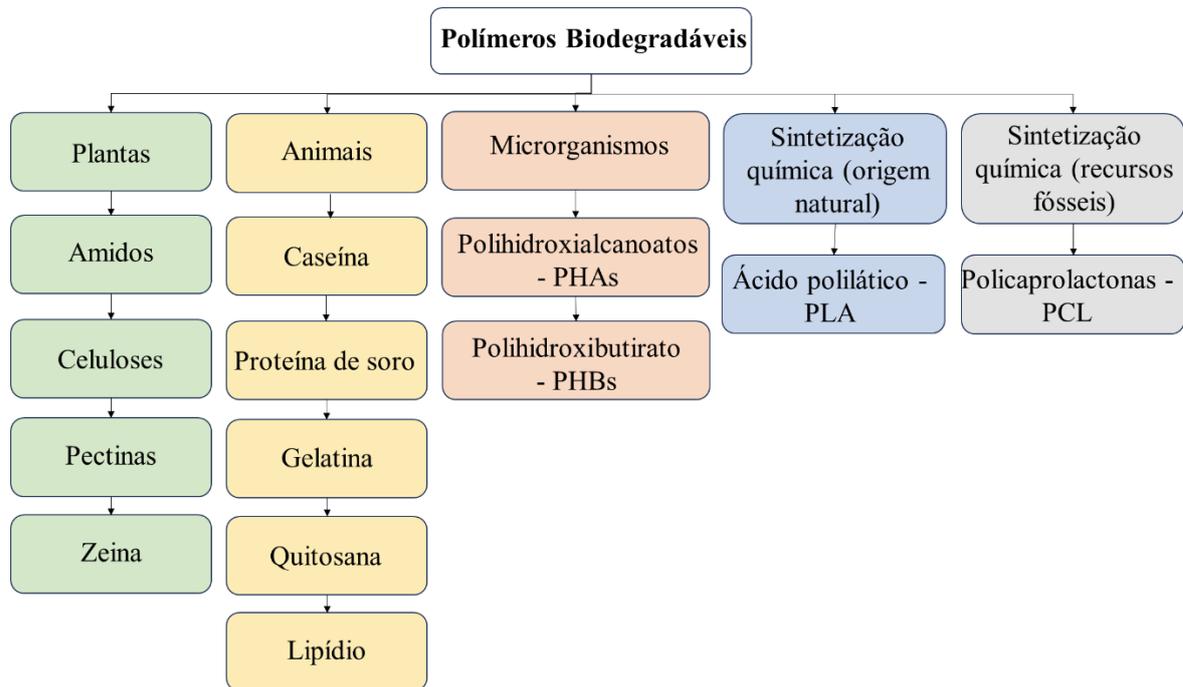
De acordo com Larrañaga; Lizundia, (2019a), o termo biodegradabilidade pode ser definido como:

“Substância capaz de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa em que o mecanismo predominante é a ação enzimática de microrganismos, que pode ser medida por testes padronizados em um período de tempo especificado, refletindo as condições de descarte disponíveis”.

Os polímeros biodegradáveis são classificados em cinco categorias, diversificadas de acordo com seus métodos e fontes de obtenção (Figura 1): plantas, animais e produtos lácteos, microrganismos, síntese química a partir de substâncias naturais e da síntese química a partir de recursos fósseis (Kabir *et al.*, 2020).

Em resumo, a divisão destas classes ainda pode ser destacada em três grandes categorias: polímeros não modificados que são naturalmente suscetíveis a ataques de enzimas microbianas (plantas e animais), polímeros sintéticos (síntese química – origem natural ou recursos fósseis) e polímeros naturalmente biodegradáveis que foram sintetizados por microrganismos (Brito *et al.*, 2011; Kabir *et al.*, 2020).

Figura 1- Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.



Fonte: Adaptado de Kabir *et al.* (2020).

O desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis é uma solução adequada e amplamente estudada para minimizar o problema ambiental causado pelo acúmulo de resíduos sólidos, geralmente derivados de polímeros não biodegradáveis. Eles apresentam imprescindível importância para preservação do meio ambiente, pois resultam em elementos ambientalmente aceitos como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, compostos inorgânicos e biomassa, sem deixar resíduos visíveis ou tóxicos após o processo de biodegradação (Borrowman *et al.*, 2020).

### 3.1.2 Mecanismo de degradação

Na natureza, existem diferentes mecanismos de degradação que se combinam para degradar o polímero. Os principais mecanismos se enquadram em degradação biológica e não-biológica (Bastioli, 2005; Zhong *et al.*, 2020). No entanto, o mecanismo ou meio de degradação dependerá da estrutura do polímero e da exposição externa na qual ele será submetido (Karak, 2012). No contexto de materiais poliméricos, é de suma importância entender o motivo pelo qual alguns deles degradam e outros não. Para isso, é preciso conhecer os mecanismos pelos quais estes materiais são degradados (Bastioli, 2005).

Convém salientar que embora a biodegradação indique a predominância da atividade biológica, na natureza, os fatores bióticos e abióticos agem simultaneamente para decompor a

matéria orgânica, ou seja, a degradação causada pela atividade biológica pode ocorrer ao mesmo tempo da degradação não-biológica. Dessa forma, muitos trabalhos sobre biodegradabilidade têm confirmado que a degradação não-biológica pode ocorrer antes da assimilação microbiana de alguns materiais poliméricos (Lucas *et al.*, 2008).

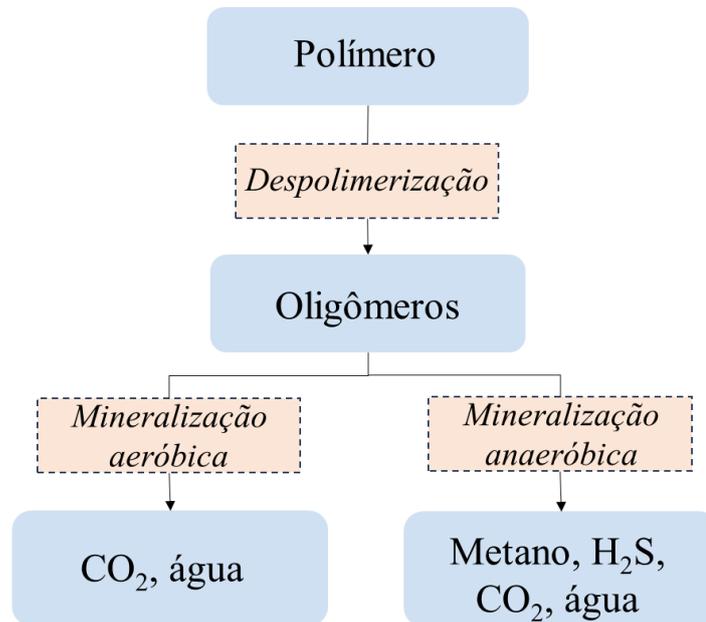
Quando o fenômeno de biodegradação é testado em condições controladas de laboratório, é possível padronizar e controlar sua exposição a diversos fatores por meio de equipamentos adequados. Estes equipamentos são empregados para obter informações sobre o comportamento de degradação dos materiais poliméricos. Assim, uma das suas principais vantagens é o aumento da velocidade de biodegradação por meio do ajuste de parâmetros, favorecendo a ocorrência deste processo (Scaffaro; Botta, 2013).

#### 3.1.2.1 Degradação biológica

A degradação biológica de polímeros está diretamente relacionada com a ação de microrganismos produtores de enzimas (Peña-Bahamonde *et al.*, 2018). Neste processo, ocorrem duas etapas principais, sendo a primeira, uma etapa de despolimerização e a segunda, uma etapa de mineralização. A primeira etapa é considerada como um mecanismo de radical livre, no qual o polímero é degradado/fragmentado em monômeros, oligômeros e dímeros (Ashter, 2016). Na despolimerização, as macromoléculas são clivadas e resultam em moléculas de baixa massa molar (Magnin *et al.*, 2020).

A segunda etapa – mineralização – é definida como um processo de conversão de produtos orgânicos em inorgânicos (Ashter, 2016). Nesta etapa, ocorre a conversão do material fragmentado em biomassa residual, sais e minerais, e gases como dióxido de carbono e metano (Leja; Lewandowicz, 2010). A Figura 2 mostra o caminho de reação durante o processo de biodegradação:

Figura 2 - Rota de reação durante a biodegradação de polímeros.



Fonte: Ashter (2016).

Destaca-se que a etapa de despolimerização ou fragmentação dos materiais poliméricos pode ser iniciada por meio de reações bióticas – degradação por microrganismos – ou por meio de reações abióticas, como a oxidação, fotodegradação ou hidrólise (Vroman; Tighzert, 2009).

A degradação biológica altera as propriedades estruturais e químicas dos materiais, atacando diferentes ligações químicas do material (Peña-Bahamonde *et al.*, 2018). Este processo não depende apenas da origem do polímero, mas também de suas características intrínsecas e das condições de degradação ambiental (Vroman; Tighzert, 2009).

De modo geral, cabe evidenciar que podem ocorrer muitas variações da visão geral do processo de biodegradação, uma vez que, dependem do tipo de polímero, dos microrganismos envolvidos e do meio ambiente cujo polímero estará inserido (Bastioli, 2005). O entendimento dos efeitos gerais deste processo podem ser extremamente complexos (Scaffaro; Botta, 2013).

### 3.1.2.2 Degradação não biológica

A degradação não-biológica de polímeros está relacionada com qualquer fenômeno que provoque mudança química na cadeia polimérica, geralmente com redução da massa molar e conseqüentemente modificação na aparência e nas propriedades físico-químicas do

material. Como resultado, ocorre uma modificação química destrutiva com quebra de ligações covalentes e formação de novas ligações (Jr., 2013; Laycock *et al.*, 2017).

São exemplos de degradação não-biológica: degradação mecânica, fotodegradação, degradação térmica e degradação química. Ocasionalmente, estes processos podem ser úteis para iniciar o processo de biodegradação. A degradação não-biológica pode ocorrer devido a exposição do material a condições externas, como clima, envelhecimento e enterramento (Lucas *et al.*, 2008).

A degradação mecânica está relacionada com as forças de compressão, tensão e/ou cisalhamento causadas por numerosos motivos, dentre eles, o envelhecimento acarretado pela carga, turbulências do ar e da água (Lucas *et al.*, 2008). Em contrapartida, a fotodegradação é ocasionada pela exposição a luz natural ou artificial, a qual resulta em alterações estruturais do material (Sullalti *et al.*, 2016). Já a degradação térmica ocorre quando a temperatura de um sistema aumenta, proporcionalmente a agitação térmica das moléculas nele incluídas. Devido grande tamanho das moléculas e às suas ligações mais fracas, elas tendem a sofrer rupturas (Guastala, 2013).

A degradação química ocorre quando alguns poluentes atmosféricos interagem com os polímeros, alterando as propriedades das macromoléculas (Lucas *et al.*, 2008). Além disso, a degradação hidrolítica também pode ser citada, sendo definida como a clivagem de ligações suscetíveis de um polímero por meio da captação de H<sub>2</sub>O para formar dois ou mais produtos com peso molecular inferior do que o material inicial (oligômeros e monômeros) (Larrañaga; Lizundia, 2019). Já a degradação enzimática se refere à capacidade de enzimas específicas quebrarem moléculas complexas em fragmentos menores (Costa *et al.*, 2015).

### **3.1.3 Fatores que afetam o processo de degradação**

A degradação biológica e não-biológica de polímeros pode ser afetada por condições de exposição e características dos polímeros. As condições de exposição referem-se a fatores como temperatura, pH, teor de umidade, oxigênio, luminosidade, radiação UV, presença de microrganismos, entre outros. As características dos polímeros são relativas à estrutura química, hidrofobicidade, cristalinidade, morfologia, peso molecular, flexibilidade entre outros. Quaisquer destes fatores desempenham um importante papel no processo de degradação (Devi *et al.*, 2015).

O ambiente de disposição final do polímero – compostagem, água doce ou do mar, aterro, esgoto ou outros – determinará, em grande parte, a cinética de degradação do

polímero, ou seja, se ele irá se degradar e se acontecer, o tempo/rapidez de degradação no qual irá ocorrer. Cada ambiente tem seu perfil característico e com fatores importantes (Devi *et al.*, 2015).

Os fatores ambientais de maior relevância que iniciam o processo de degradação são a presença de oxigênio, a quantidade de radiação UV e a presença de enzimas ao redor dos materiais (Luyt; Malik, 2018). Sabe-se que enzimas específicas, como as esterases, lipases, proteases, entre outras, aceleram o processo de degradação de poliésteres (Costa *et al.*, 2015; Ginjupalli *et al.*, 2017). Outros fatores que afetam o processo de degradação são a temperatura, o pH e a umidade. O aumento da temperatura e da umidade aumentam a atividade microbiana, degradando o polímero mais facilmente (Tokiwa *et al.*, 2009). Os polímeros imersos em meio de degradação de pH ácido e alcalino degradam mais rapidamente do que em pH neutro (Ginjupalli *et al.*, 2017). A salinidade, outro parâmetro ambiental, também afeta a velocidade de degradação do polímero. Se o teor de salinidade diminuir para níveis baixos, muitos polímeros não se degradam (Luyt; Malik, 2018).

A degradação também depende da estrutura química em conjunto da simplicidade ou complexidade da cadeia polimérica. As cadeias mais curtas de polímeros resultam em degradação mais rápida, enquanto estruturas químicas complexas necessitam de trabalho enzimático extra ou coenzimas complexas (Luyt; Malik, 2018). Nos monômeros contendo ligações hidrolisáveis ou hidroliticamente fracas, como anidrido, a degradação ocorre de maneira mais rápida do que os polímeros com ligações éster. A ordem de degradação dos diferentes grupos químicos é Anidrido > Éster > Amida (Ginjupalli *et al.*, 2017). Os polímeros hidrofílicos apresentam degradação mais rápida devido à maior absorção de água ou difusão no polímero (Ginjupalli *et al.*, 2017).

Em relação a flexibilidade e a massa molar, ambos desempenham uma relevante participação na biodegradação de um material polimérico. Quanto mais flexibilidade um polímero apresentar, mais acessível ele será para os microrganismos (Tokiwa *et al.*, 2009). Da mesma maneira, a baixa massa molar é favorável para a biodegradação e, em contrapartida, os polímeros com alta massa molar sofrem degradação lenta (Ginjupalli *et al.*, 2017; Kale *et al.*, 2015).

A morfologia dos polímeros desempenha um importante papel na efetividade de sua degradação (Luyt; Malik, 2018). Vale salientar que a morfologia relacionada ao grau de cristalinidade é um fator crucial que afeta a degradabilidade, uma vez que, as enzimas atacam principalmente os domínios amorfos de um polímero. Isto se deve ao fato de que as moléculas na região amorfa são fracamente empacotadas, tornando-se mais suscetíveis à degradação

(Tokiwa *et al.*, 2009). A fração cristalina é mais resistente do que a fração amorfa (Ginjupalli *et al.*, 2017).

De acordo com Bastioli (2005), muitas tentativas foram feitas para correlacionar a estrutura do polímero à degradabilidade. No entanto, isso provou ser bastante desafiador devido à complexidade das interações entre os diferentes fatores que, em muitos casos, ocorrem ao mesmo tempo. Portanto, é desafiador identificar com precisão os efeitos e correlações, uma vez que, apesar da influência de certos fatores gerais na biodegradabilidade, a complexidade do processo pode levar a casos excepcionais.

Por conseguinte, a degradação do polímero também depende do seu histórico de armazenamento antes de ser disposto para degradação. A susceptibilidade à degradação é mais efetiva se o polímero foi utilizado ou mantido em condições úmidas ou exposto à luz UV. Também, salienta-se que polímeros com estruturas como grupos metil, hidroxila e carboxila têm uma taxa de degradabilidade mais alta, e polímeros com locais ativos flexíveis são mais fáceis de degradar, uma vez que, se encaixam no local ativo enzimático mais rapidamente que polímeros rígidos (Luyt; Malik, 2018).

### 3.2 POLÍMEROS OBTIDOS DE FONTES RENOVÁVEIS

Uma subclasse de polímeros que vêm se destacando nos últimos anos são os polímeros obtidos de recursos renováveis (polímeros de base biológica). Eles evidenciam-se por serem uma alternativa ambientalmente correta aos polímeros à base petrolífera, devido a sua renovabilidade e suas características ecológicas de interação com o meio ambiente (Ojogbo; Ogunsona; Mekonnen, 2020; Yoshimura *et al.*, 2015; Zhong *et al.*, 2020).

Cabe ressaltar que nem todos os polímeros de base biológica são considerados biodegradáveis e, em contraste, alguns dos polímeros biodegradáveis podem ser produzidos a partir de matérias-primas baseadas em recursos fósseis (RameshKumar *et al.*, 2020). Da mesma maneira, alguns polímeros sintéticos são renováveis porque são feitos de matérias-primas com tal característica (Brito *et al.*, 2011).

Os polímeros de fontes renováveis são classificados em três grupos: polímeros naturais (ex: amido, proteína, celulose, etc.), polímeros sintéticos de monômeros naturais (ex: poli(ácido lático) – PLA, outros) e polímeros de fermentação microbiana (ex: polihidroxibutirato – PHB, outros) (Yu; Dean; Li, 2006). Neste trabalho, os polímeros sintéticos de monômeros naturais são estudados, pois de acordo com Kabir *et al.*, (2020), eles apresentam potencial de biodegradabilidade

Os polímeros sintéticos de base biológica são materiais poliméricos cujos monômeros derivam de recursos renováveis, mas que requerem uma transformação química para serem convertidos em polímeros. Embora sua origem seja renovável, o polímero não pode ser considerado "natural", pois é sintetizado a partir de produtos químicos (Briassoulis; Dejean, 2010). O poli(ácido lático) (PLA) e o tereftalato de etileno de base biológica (Bio-Pet) são exemplos destes polímeros (Kiruthika, 2020; Walker; Rothman, 2020).

A produção de polímeros obtidos de recursos renováveis mostra-se competitivo no mercado, por se preocupar com as consequências ambientais dos produtos petroquímicos que são recursos fósseis limitados. Por este motivo, existe um interesse significativo no uso da biomassa natural como recurso bruto para o desenvolvimento de materiais poliméricos (Wang; Ganewatta; Tang, 2020).

O uso de matéria-prima renovável para a produção de polímeros apresenta-se como uma inovação versátil e desejável do ponto de vista ambiental (Birajdar *et al.*, 2021; Kabir *et al.*, 2020). Desse modo, a expansão da pesquisa utilizando matéria-prima renovável para aplicações poliméricas é de suma importância, uma vez que contribui significativamente para sustentabilidade ambiental (Ojogbo; Ogunsona; Mekonnen, 2020).

Muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento destes polímeros devido a sua disponibilidade em abundância, capacidade de renovação e potencialidade para produção de biomateriais (Birajdar *et al.*, 2021; Wang; Zhang; Chu, 2021). Na indústria de biomateriais, eles podem ser amplamente empregados em diversas áreas, como a biomédica, farmacêutica, alimentícia, embalagens e outras (Zinge; Kandasubramanian, 2020).

Todavia, existem desafios relacionados a produção destes polímeros, visto que ainda envolvem custos de produção relativamente altos e, frequentemente, mostram propriedades de baixo desempenho para cada aplicação, em contraste com os de petróleo. A vista disso, existe um engajamento que visa embasar as pesquisas em fluxos apropriados de gerenciamento de serviços (produção e resíduos) em conformidade com a sustentabilidade (Badia; Gil-Castell; Ribes-Greus, 2017).

### **3.2.1 Polímeros obtidos por polimerização tiol-eno**

A polimerização tiol-eno é considerada uma técnica versátil e promissora para a síntese de materiais poliméricos a partir de monômeros renováveis. Os polímeros obtidos de tiol-eno podem ser utilizados em uma variedade de aplicações em medicina, odontologia e engenharia, como a produção de próteses, materiais para nanomedicina, adesivos,

revestimentos, embalagens, entre outros (Beyazkilic *et al.*, 2012). Na indústria química, as matérias-primas renováveis mais amplamente utilizadas são os óleos vegetais, polissacarídeos (principalmente celulose e amido), açúcares, entre outros. Elas se destacam devido sua abundância, baixo custo e potencial de biodegradação (Machado *et al.*, 2017; Meier; Metzger; Schubert, 2007).

Esta técnica é comumente referida como uma reação de clique químico, sendo caracterizada pelo alto rendimento sob condições moderadas e pela geração de subprodutos não tóxicos (Murphy *et al.*, 2013; Raj Kumar Roy; Ramakrishnan, 2011; Xie; Hu; Shi, 2011). Através desta técnica é possível obter novos biomateriais com estrutura de reticulação exclusiva e propriedades mecânicas aprimoradas. Além disso, ela é caracterizada por sua natureza de reação limpa e ambientalmente inofensiva, polimerização rápida e regioseletiva e com melhoria da degradabilidade (Machado; Sayer; Araujo, 2017).

A polimerização tiol-eno baseia-se fundamentalmente nas reações de radicais livres de crescimento gradual (Beyazkilic *et al.*, 2012; Esfandiari *et al.*, 2013). Este processo ocorre em três etapas, sendo a iniciação, propagação e terminação, além de uma etapa de transferência de cadeia. Na reação de transferência de cadeia, um radical centrado no carbono transfere seu elétron para um grupo tiol, dando característica a esse procedimento (Machado; Sayer; Araujo, 2017).

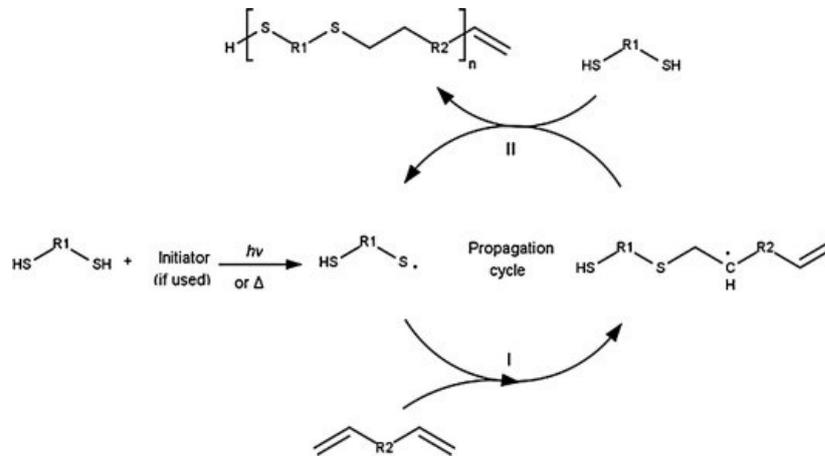
Os polímeros de tiol-eno representam uma área pouco explorado na literatura, com falta de informações sobre o seu uso e descarte final (Machado; Sayer; Araujo, 2017). No entanto, sabe-se que muitos materiais poliméricos são descartados inadequadamente ou em aterros sanitários, impactando do mesmo modo o meio ambiente. Dessa forma, o desenvolvimento de estudos nesta área, incluindo a avaliação da biodegradabilidade e do ciclo de vida destes materiais, que também carecem de informações, torna-se crucial para a preservação do meio ambiente, além de proporcionar um impulso significativo na mudança deste cenário (Capitain *et al.*, 2020).

Neste trabalho, foram investigados dois materiais poliméricos produzidos via polimerização tiol-eno, no entanto, um deles foi sintetizado por miniemulsão, enquanto o outro por polimerização em massa. A principal vantagem da polimerização em massa é sua abordagem simplificada, embora possa apresentar maiores limitações no controle e obtenção de determinadas propriedades. Em contrapartida, a miniemulsão se destaca por oferecer um maior controle sobre determinadas propriedades, sendo útil para a produção de nanopartículas e polímeros com características específicas (Machado; Lima; Pinto, 2007). Além disso, os

monômeros de fonte renovável empregados nas polimerizações foram o isosorbídeo e 1,3 propanodiol, sendo o primeiro derivado do amido e o segundo derivado do bioglicerol.

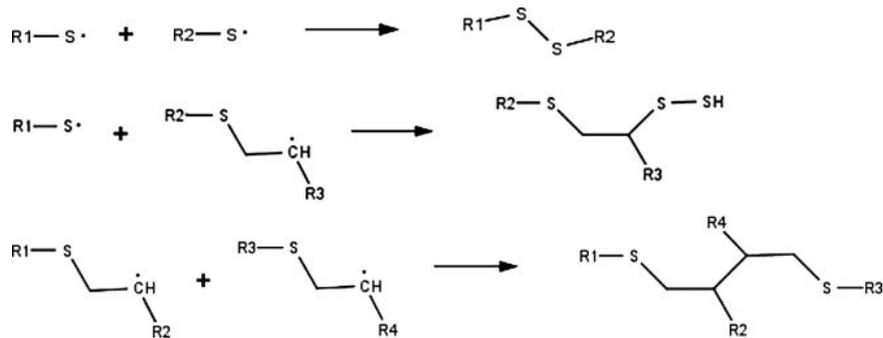
Por conseguinte, as Figuras 3 e 4 mostram um esquema simplificado da polimerização de tiol-eno. Todavia, o mecanismo completo de reação de síntese é explicado em Machado et al. (2017).

Figura 3 - (I) Polimerização de crescimento por etapas: adição de um radical tiol através da ligação dupla. (II) Transferência em cadeia de um radical centrado no carbono para um grupo tiol.



Fonte: Machado *et al.* (2017).

Figura 4 - Mecanismos de terminação presentes na polimerização de tiol-eno.



Fonte: Machado *et al.* (2017).

### 3.3 METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO DE BIODEGRADABILIDADE

Os testes de simulação de laboratório para medir a biodegradabilidade de polímeros são alternativas eficazes e mais reprodutíveis comparados aos testes de campo, uma vez que possuem propriedades de ajuste e controle de parâmetros como temperatura, pH ou umidade. Neste cenário, a degradação pode ocorrer em composto, solo ou água do mar. Estes testes

utilizam meios definidos (na maioria dos casos, meios sintéticos) e inoculados com uma população microbiana mista (por exemplo, a partir de águas residuais), entre outros meios (Mahalakshmi, 2014).

As principais metodologias utilizadas baseiam-se em medições de perda de massa, alterações nas propriedades mecânicas e na massa molar, evolução de CO<sub>2</sub>/consumo de O<sub>2</sub>, formação de zona clara, degradação enzimática e teste de compostagem controlada. A Tabela 1 apresenta as definições destas principais metodologias utilizadas para avaliar a biodegradabilidade de materiais poliméricos (Mahalakshmi, 2014).

Tabela 1 - Metodologias principais utilizadas para avaliar a biodegradabilidade de polímeros

Metodologias Principais	Características
Observações Visuais	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pode ser realizada na maioria dos testes;</li> <li>- Podem ser observadas algumas variantes como: rugosidade da superfície, formação de furos ou rachaduras, desfragmentação, alterações de cor ou formação de biofilmes na superfície;</li> <li>- Pode ser utilizado como uma indicação prévia de qualquer ataque microbiano;</li> <li>- Podem ser feitas observações mais sofisticadas utilizando diferentes técnicas de avaliação.</li> </ul>
Medições de Perda de Massa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- É amplamente investigada em testes de biodegradabilidade;</li> <li>- Possibilita a obtenção de informações detalhadas sobre o processo de degradação.</li> </ul>
Mudanças nas Propriedades Mecânicas e na Massa Molar	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alterações nas propriedades mecânicas são frequentemente usadas quando apenas pequenas alterações na massa do corpo de prova são observadas;</li> <li>- Propriedades como resistência à tração são muito sensíveis a mudanças na massa molar dos polímeros.</li> </ul>
Evolução de CO <sub>2</sub> /Consumo De O <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- É um bom indicador de degradação de polímeros;</li> <li>- É o método mais utilizado para medir biodegradabilidade em laboratório;</li> <li>- Os microrganismos, em condições aeróbias, utilizam oxigênio pra oxidar carbono e formar dióxido de carbono, como um dos principais produtos metabólicos finais.</li> </ul>
Formação de Zona Clara	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Compreende um teste de placa de ágar em que o polímero é disperso como partículas muito finas no ágar com meio sintético (inoculação com microrganismos);</li> <li>- A formação de cor clara ao redor da colônia indica que os organismos são capazes de despolimerizar o polímero, que é o primeiro passo da biodegradação.</li> </ul>
Degradação Enzimática	<ul style="list-style-type: none"> <li>- É um processo que ocorre em duas etapas: na primeira, a enzima se liga ao substrato polimérico que</li> </ul>

	na segunda, ela catalisa uma clivagem hidrolítica.
Teste de Compostagem Controlada	- O método de teste é baseado na determinação da evolução de CO <sub>2</sub> , onde o resultado é proveniente da diferença entre CO <sub>2</sub> evoluído da mistura de composto e polímero e o CO <sub>2</sub> evoluído do composto puro (branco) testados em reatores distintos.

Fonte: Mahalakshmi (2014)

### 3.3.1 Princípios dos ensaios para avaliação da biodegradabilidade

Abaixo são descritos os princípios dos ensaios de avaliação da biodegradabilidade utilizados neste trabalho, sendo o sistema Oxitop e degradação enzimática e hidrolítica.

#### 3.3.1.1 Sistema Oxitop

O Oxitop é um sistema de medição manométrica disponível comercialmente e amplamente conhecido por sua confiabilidade e precisão ao medir os dados para avaliar a biodegradação de uma ampla gama de materiais (Devlin *et al.*, 2011; Va, 2005). Na avaliação de materiais poliméricos, geralmente este sistema baseia-se na normativa OECD 301 F que trata sobre as “Diretrizes para o ensaio de produtos químicos: ensaio de respirometria manométrica”. O Oxitop mede a quantidade de oxigênio consumido na biodegradação de um material polimérico, registrando automaticamente a pressão respirométrica dos frascos fechados a uma temperatura controlada (Vidmar; Oberlintner, 2023).

Para conduzir o método de teste, são estabelecidas condições favoráveis em escala laboratorial que simulam ambientes propícios ao processo de biodegradação (Va, 2005). Estas condições são criadas utilizando um volume de meio mineral inoculado com substâncias químicas. Neste meio, uma concentração conhecida da substância em teste é adicionada como fonte nominal de carbono orgânico. Depois disso, o conteúdo é agitado em frasco fechado a uma temperatura constante durante 28 dias (OECD, 1992)

Dessa forma, o sistema Oxitop se fundamenta na medição da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), onde a partir do oxigênio consumido pela mudança de pressão no aparelho, a DBO pode ser mensurada. Durante o processo de degradação da matéria orgânica, à medida que o oxigênio é consumido pelos microrganismos, o dióxido de carbono que é liberado e absorvido simultaneamente pelos pellets de hidróxido de sódio (NaOH) alocados na superfície do aparelho, não afetando a pressão medida (Vidmar; Oberlintner, 2023). Além disso, por

meio deste teste é possível determinar o percentual de biodegradação dos materiais avaliados (OECD, 1992).

### 3.3.1.2 Degradação enzimática

É a degradação causada pela ação catalítica de enzimas em condições experimentais abióticas (Laycock *et al.*, 2017). O ensaio de degradação enzimática é um método teoricamente mais rápido e pode fornecer informações qualitativas. Além disso, é possível determinar a perda de massa durante o processo. Neste ensaio, o substrato de polímero é adicionado a um sistema tamponado ou com pH controlado, contendo um ou vários tipos de enzimas purificadas, como exemplo, a protease, esterase, lipase etc. Seu efeito é bastante útil no exame da cinética de despolimerização ou liberação de oligômero ou monômero de uma cadeia de polímero em diferentes condições de ensaio. Entretanto, as taxas de mineralização não podem ser determinadas neste tipo de ensaio (Bastioli, 2005).

## 3.4 AVALIAÇÃO DA DEGRADABILIDADE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS SINTÉTICOS OBTIDOS DE FONTES RENOVÁVEIS POR DIFERENTES MÉTODOS – ESTADO DA ARTE

A degradabilidade de materiais poliméricos pode ser avaliada por diferentes métodos. Os principais métodos encontrados na literatura são: degradação *in vitro* em diferentes meios, enterro no solo, biodegradabilidade em lodo ativado e compostagem controlada. Os polímeros sintéticos obtidos de fontes renováveis, em especial, são materiais bastante explorados, porém existe uma carência de trabalhos relatando sua biodegradabilidade.

Na Tabela 2 pode ser observada uma relação de trabalhos realizados na área de avaliação da degradabilidade de materiais poliméricos sintéticos, obtidos de fontes renováveis, entre o período de 2010 a 2021. Foram encontrados 10 trabalhos relatando a biodegradabilidade destes materiais. Quanto ao uso do método de compostagem controlada, não foi encontrado nenhum estudo sobre a avaliação de polímeros renováveis.

Recentemente, Guindani *et al.* (2020) avaliaram a biodegradabilidade em lodo ativado de copolímeros de poli(globalide-*co* - $\epsilon$ -caprolactona) (PGI<sub>CL</sub>), medindo a DBO através de um respirômetro fechado Oxitop. O método foi baseado na normativa OECD 301 F. Os resultados obtidos confirmaram uma alta biodegradação do material, o qual apresentou uma

curva de biodegradação muito semelhante ao controle com amido, atingindo o mesmo percentual de 75 %.

Noutro recente trabalho, os autores Hoelscher *et al.* (2021) avaliaram a degradabilidade *in vitro* do polímero poli(tioéter-éster). O teste foi realizado em três diferentes meios: solução tampão, ácida e enzimática. A principal característica de avaliação foi a redução da massa molar. Os resultados confirmaram a degradação em meio ácido e enzimático, com redução de 90 % e 51 % da massa molar, respectivamente. No meio tamponado, nenhuma alteração foi observada.

De acordo com a Tabela 2, as principais metodologias de avaliação empregadas para avaliação da biodegradabilidade de polímeros sintéticos foram a degradação *in vitro*, enterro no solo e biodegradabilidade em lodo ativado. Além disso, nenhum teste de biodegradabilidade referindo o polímero poli(tioéter-éster) foi estudado. Esta investigação também motivou o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 2 - Trabalhos sobre avaliação da biodegradabilidade de polímeros de fontes renováveis

Referência	Material polimérico	Monômero renovável	Metodologia de avaliação	Resultados
Kasetaitė <i>et al.</i> , (2013)	copolímero de glicerol e éteres diglicídilicos de propilenoglicol com ditióis aromáticos	éter diglicídilicos de glicerol e propilenoglicol	enterro no solo: análise da colonização de fungos e perda de massa	é biodegradável; perda de massa na faixa de 4,24% a 20,49%; foram encontrados cinco gêneros de fungos
Chen <i>et al.</i> , (2020)	resina MVA-AESO (álcool vanílico metacrilato e óleo de soja epoxidado acrilado)	álcool vanílico com anidrido metacrilato (MMA)	enterro no solo: perda de massa	é biodegradável; perda de massa de 14,2%;
Hoelscher <i>et al.</i> , (2018)	poli(tioéter-éster)	$\alpha,\omega$ -dieno diéster, diundec-10-enoato de dianidro-D-glucitila (DGU)	degradação <i>in vitro</i> em três meios: solução tampão, ácida e enzimática	é degradável em meio enzimático; redução de 90% e 37% da massa molar na solução enzimática e solução ácida, respectivamente; nenhuma alteração na solução tampão
Hoelscher <i>et</i>	poli(tioéter-	$\alpha,\omega$ -dieno	degradação <i>in</i>	é degradável em

<i>al.</i> , (2021)	éster)	diéster e 1,3 -propileno diundeca-10-polenato	<i>vitro</i> em três meios: solução tampão, ácida e enzimática	meio enzimático e ácido; redução de 90% e 51% da massa molar na solução enzimática e solução ácida, respectivamente; nenhuma alteração na solução tampão
Guindani <i>et al.</i> , (2020)	copolímero de poli(globalide-co-ε-caprolactona) (PGICL)	globalide/ε-caprolactona	degradação em dois meios: solução tampão e enzimática biodegradação em lodo ativado: teste de DBO (Oxítóp)	é degradável e biodegradável; a degradação em solução tampão atingiu 50% da perda de peso e a degradação em solução enzimática atingiu 80% da perda de peso; a biodegradação atingiu 75%
Tachibana <i>et al.</i> , (2017)	polioxabicitlato s (POBCs)	anidrido oxabicitlodicarbonílico (OBCA), derivado de furfural	método de formação de zona clara: análise da colonização de microrganismos biodegradação em solo úmido: teste de DBO (reator)	é biodegradável; a biodegradação atingiu 85%; duas bactérias formaram zona clara no meio
Badía <i>et al.</i> , (2020)	revestimento à base de água	ecomer: éster de ácido maleico de alquil poliglucosídeo	biodegradabilidade em lodo ativado: teste de DBO	pouco biodegradável; 7,4% de biodegradação
Lim <i>et al.</i> , (2013)	poliuretana	isomanida e poli(ε-caprolactona) diol	degradação <i>in vitro</i> em meio PBS: perda de massa	é degradável; 12% de degradação
Yong <i>et al.</i> , (2020)	resina epóxi	borracha natural e ácido tânico	enterro no solo: perda de massa	é biodegradável; percentual de 62% de biodegradação
Soccio <i>et al.</i> , (2016)	copolímeros de poli(butileno 2,5-furanoato/diglicolato)	ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido diglicólico e 1,4-butanodiol	compostagem: perda de massa	é degradável; 40% de degradação

Fonte: Autor.

### 3.5 AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DE POLÍMEROS

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é uma ferramenta de gerenciamento ambiental que foi desenvolvida para avaliar os impactos de um produto durante seu ciclo de vida (Mazzi *et al.*, 2017; Moore *et al.*, 2017; Walker; Rothman, 2020). Ela considera o impacto ambiental ao longo de todo ciclo de vida de um produto, que vai desde a extração das matérias-primas utilizadas na produção, até o uso e a disposição final do produto (Chehebe, 1998; La Rosa, 2016). Este método é considerado valioso para melhorar o perfil ambiental de diferentes produtos ou processos (Kiruthika, 2020; Mazzi *et al.*, 2017).

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, (2001), a ACV também é definida como:

“Uma técnica para avaliar aspectos ambientais e impactos potenciais associados a um produto mediante a compilação de um inventário de entradas e saídas pertinentes de um sistema de produto, a avaliação dos impactos ambientais potenciais associados a essas entradas e saídas e a interpretação dos resultados das fases de análise de inventário e de avaliação de impactos em relação aos objetivos dos estudos.”

Esta técnica permite estimar os impactos ambientais cumulativos de todos os estágios do ciclo de vida de um produto (Curran, 2006). Ela também identifica quais estágios deste ciclo tem contribuição mais significativa para o impacto ambiental do produto (Coutro, 2007). Entretanto, para realizar esta avaliação é necessário reunir muitas informações fundamentais sobre os processos de fabricação, materiais e uso de energia para calcular a quantidade de emissões e resíduos gerados durante seu ciclo de vida (La Rosa, 2016).

De maneira geral, o termo “ciclo de vida” está relacionado com as principais atividades no curso da vida útil do produto, desde a aquisição de matéria-prima, fabricação, uso e manutenção até sua disposição final (Curran, 2006). A Figura 5 mostra a relação entre os estágios do ciclo de vida e as entradas e saídas do sistema que são as variáveis mensuráveis ou informações fundamentais.

Figura 5 - Entradas e saídas do sistema.



Fonte: Adaptado de Curran (2006).

Nos últimos anos, os polímeros de base biológica estão sendo investigados com a finalidade de identificar e desenvolver alternativas renováveis aos polímeros tradicionais a base de petróleo. Estes estudos são de grande importância para a mitigação dos impactos ambientais, principalmente os relacionados as mudanças climáticas, impulsionando o avanço de tecnologias verdes e renováveis. O desenvolvimento e a avaliação de polímeros de base biológica podem contribuir para a redução destes impactos ambientais (Isola *et al.*, 2017).

Todavia, os polímeros derivados de fontes renováveis não garantem necessariamente um processo ambientalmente favorável. Nesse contexto, a ACV que é uma ferramenta utilizada para quantificar o impacto ambiental e identificar as contribuições de processos e materiais, torna-se útil para avaliar as etapas do ciclo de vida de um material polimérico, desde a extração das matérias-primas, síntese, aplicação e disposição final (Isola *et al.*, 2017).

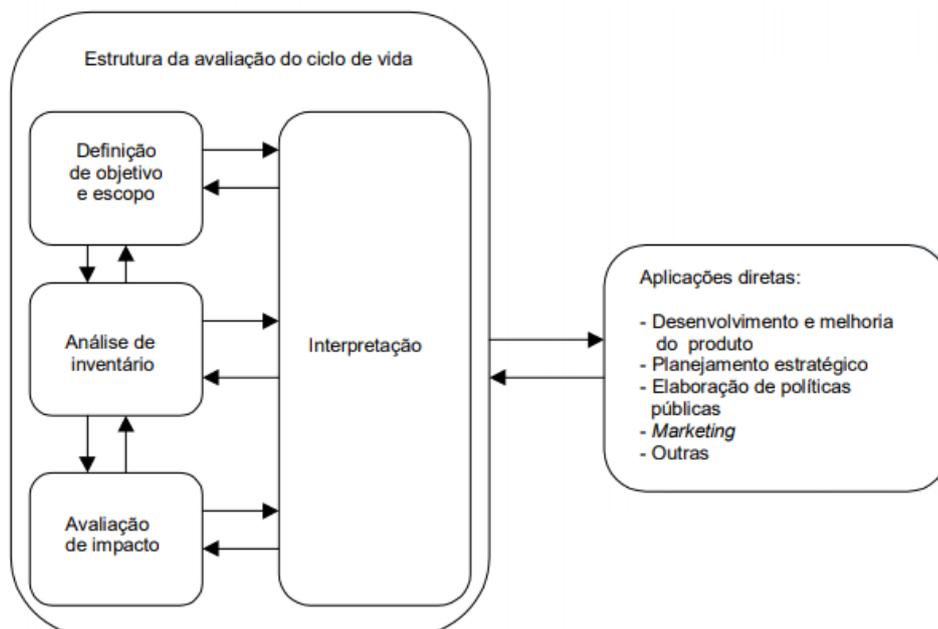
Os estudos de ACV de polímeros sintéticos de base biológica também têm uma relevância significativa do ponto de vista ambiental. No entanto, eles ainda estão em desenvolvimento, existindo uma carência de trabalhos disponíveis na literatura sobre o assunto. Neste estudo, é importante destacar que as dificuldades da condução relacionam-se a quantificação ou mensuração das variáveis envolvidas no processo.

### 3.5.1 Fases da ACV

O processo para realização de um estudo de ACV é representado por uma abordagem sistemática descrita pela ISO 14040 e sua correspondente brasileira (Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 2001), sendo composta por quatro fases (Figura 6):

- Objetivo e Escopo;
- Análise do Inventário do Ciclo de Vida (ICV);
- Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida (AICV);
- Interpretação dos Resultados.

Figura 6 - Fases da ACV definidas pela NBR 14040.



Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT (2001).

### 3.5.2 Definição de Objetivo e Escopo

O objetivo e escopo referem-se à finalidade do estudo e as condições para a realização da ACV (Kikuchi; Kanematsu, 2020). O objetivo de um estudo de ACV deve estabelecer as razões para conduzir o estudo e o público-alvo. Já o escopo do estudo deve definir alguns pontos relevantes, como as fronteiras do sistema, a unidade funcional, as categorias de impacto, entre outros (Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 2001; Tapper *et al.*, 2020). O escopo deve ser bem definido para assegurar que o estudo atenda o objetivo declarado (Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 2001).

A Unidade Funcional (UF) é a quantificação das funções identificadas para o estudo, ou em outras palavras, é uma unidade de referência. Seu propósito inicial é fornecer uma

referência à qual as entradas e saídas são relacionadas qualitativamente e quantitativamente. Esta referência é necessária para assegurar a comparabilidade dos resultados de ACV. A Fronteira do Sistema (FS) compreende os processos elementares a serem incluídos no sistema, ou seja, onde a análise inicia e termina (Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 2001).

### **3.5.3 Análise do Inventário do Ciclo de Vida**

Na Análise do Inventário do Ciclo de Vida ou ICV, as variáveis envolvidas ou a carga ambiental total gerada nos estágios do ciclo de vida de um produto ou processo são coletadas e quantificadas (Kikuchi; Kanematsu, 2020). Estas variáveis podem ser: matéria-prima, energia, transporte, emissões para o ar, efluentes, resíduos sólidos, entre outros. Além disso, são realizados os procedimentos de cálculo para quantificar as entradas e saídas relevantes de um sistema de produto (Chehebe, 1998).

### **3.5.4 Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida**

De acordo com Widheden; Ringdtrom (2007), a Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida (AICV) objetiva avaliar as consequências ambientais das cargas ambientais quantificadas na etapa anterior (ICV). Este processo associa/classifica as cargas ambientais ou dados do inventário com categorias de impacto específicas através de métodos de avaliação de impacto, para melhor entendimento de tais consequências ambientais. Algumas categorias de impacto podem ser citadas: energia e recursos materiais, aquecimento global, toxicidade, destruição do ozônio, acidificação, eutrofização.

Os métodos de avaliação de impactos têm elementos obrigatórios, como a classificação e a caracterização dos impactos e elementos não-obrigatórios, como a normalização e a ponderação dos impactos (ISO 14.044:2006). Na classificação, os dados do inventário são classificados e/ou atribuídos a cada uma das categorias selecionadas. Já na caracterização, os dados do inventário classificados ou atribuídos na etapa anterior são expressos na forma de um indicador numérico para aquela categoria (Pré Consultants, 2023).

### **3.5.5 Interpretação dos Resultados**

A Interpretação é a última fase na condução de uma ACV, embora ela possa ocorrer em todos os estágios da mesma (Kikuchi, 2016; Tillman, 2010). Esta fase tem como objetivo analisar os resultados e tirar conclusões, ou em outras palavras, identificar as questões ambientalmente significativas no ciclo de vida do produto estudado. Por fim, as conclusões são explanadas e as limitações e recomendações são apresentadas (Chehebe, 1998; Tillman, 2010).

### 3.6 AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DE POLÍMEROS SINTÉTICOS OBTIDOS DE FONTES RENOVÁVEIS – ESTADO DA ARTE

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) de materiais poliméricos pode ser realizada considerando diferentes etapas do seu ciclo de vida. O limite do sistema mais estudado é do berço-ao-portão que abrange desde a etapa de extração da matéria-prima até a etapa de produção industrial. Os polímeros sintéticos renováveis são materiais bastante sintetizados, porém pouco reportados na literatura quando associados à ACV. Em contraste, a ACV de polímeros do tipo poli(tioéter-éster) que são materiais de fontes renováveis, ainda não foram abordados na literatura. Estas informações motivaram o desenvolvimento desta pesquisa.

Até o presente momento, poucos trabalhos sobre ACV de polímeros sintéticos de fontes renováveis foram estudados. Na Tabela 3 pode ser observada uma relação de trabalhos realizados na área de Avaliação do Ciclo de Vida de polímeros obtidos de fontes renováveis entre o período de 2010 a 2021. Neste período, foram encontrados apenas 6 trabalhos relatando a ACV destes materiais.

Isola *et al.*, (2017) realizaram a ACV do berço-ao-portão do polímero ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) obtido de fonte renovável, usando o software SimaPro 8.5.0. Os resultados mostraram que 38-49% dos impactos ambientais foram atribuídos a conversão do FDCA em polímero e os materiais que mais contribuíram para isso foram o consumo de eletricidade e uso de produtos químicos.

Chen; Pelton; Smith, (2016) realizaram a ACV comparativa de duas garrafas de tereftalato de polietileno, uma de origem renovável (PET-Bio) e outra fóssil (PET). Esta avaliação foi realizada por meio do software GaBi, tendo início a partir da extração da matéria-prima até a fabricação, ou seja, do berço-ao-portão. Os resultados mostram que a PET-Bio apresentou melhores resultados nas categorias de potencial aquecimento global e combustíveis fósseis, com redução de 21% e 22%, respectivamente, em relação a PET.

Tabela 3 - Trabalhos sobre avaliação do ciclo de vida de polímeros de fontes renováveis

Referência	Material polimérico	Metodologia de avaliação	Resultados
Isola <i>et al.</i> , (2017)	ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA)	Berço-ao-portão; Extração da matéria-prima até a polimerização	38-49% dos impactos ambientais foram atribuídos à conversão de FDCA em polímero; o consumo de eletricidade e uso de produtos químicos contribuíram para isso
Chen; Pelton; Smith, (2016)	tereftalato de polietileno (PET-Bio)	Berço-ao-portão; Extração da matéria-prima até a fabricação	a PET-Bio apresentou melhores resultados (menores impactos) nas categorias de impacto potencial de aquecimento global e combustíveis fósseis, em relação ao PET fóssil
Zhang <i>et al.</i> , (2018)	Carbonato de polilimoneno (PLC)	Berço-ao-portão; Extração da matéria-prima até a produção	os maiores impactos foram atribuídos a etapa de síntese, limitada pelo uso de hidroperóxido de terc-butila
Groot; Borén, (2010)	poli-L-láctico (PLLA)	Berço-ao-portão; Extração da matéria-prima até a produção	emissões mais baixas de gases do efeito estufa e menor uso de recursos materiais e energia não renovável, em comparação com polímeros de base fóssil
Belboom; Léonard, (2016)	polietileno de alta densidade (PEAD-Bio)	Berço-ao-túmulo Extração da matéria-prima até o fim da vida	redução do impacto de 60% para as categorias de mudança climática e esgotamento de combustível fóssil
Gintia; Janssen, (2016)	poliacrilato de sódio (Na-PA)	Berço-ao-portão; Extração da matéria-prima até a polimerização	menor potencial de aquecimento global, mas todos os outros impactos considerados (potencial de eutrofização, acidificação e criação fotoquímica de ozônio) foram maiores, em relação ao Na-Pa fóssil

Fonte: Autor.

Os trabalhos apresentados na seção 3.4 e nesta seção são de imprescindível importância para identificar as lacunas e pontos cruciais que estão sendo discutidos nos últimos anos. Além disso, foi possível identificar uma escassez de conteúdos relacionados a estes temas, o que motivou o desenvolvimento deste trabalho.

De modo geral, este trabalho relacionado a avaliação da biodegradabilidade e do ciclo de vida de diferentes materiais poliméricos possui essencial importância, uma vez que,

contribui para o conhecimento das particularidades dos polímeros sintetizados a partir de monômeros renováveis. Embora a síntese e o desenvolvimento destes materiais sejam bastante explorados na literatura, ainda existe uma carência de estudos relatando sobre biodegradabilidade e ACV.

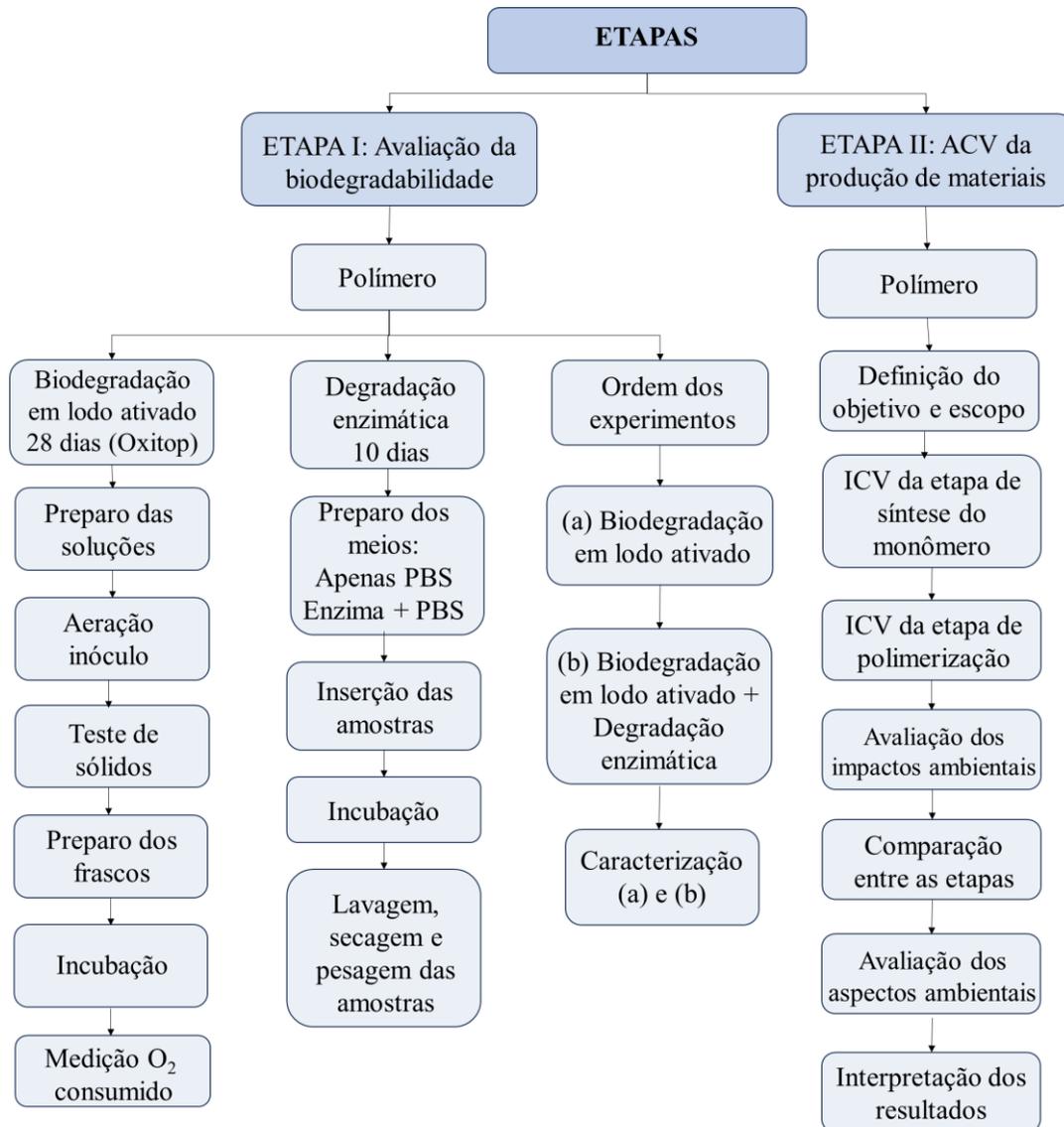
Em específico, os polímeros de tiol-eno derivados de monômeros renováveis são materiais ainda pouco estudados. Também, não foi encontrado nenhum estudo sobre biodegradabilidade e ACV deste material. Portanto, esta pesquisa poderá contribuir de maneira significativa, pois além de apresentar novos resultados, poderá reproduzir respostas aos fatores que influenciam a biodegradabilidade desses polímeros.

## 4 METODOLOGIA

A metodologia adotada neste estudo é dividida em duas etapas principais de desenvolvimento. Na etapa I são apresentadas as etapas experimentais dos métodos de avaliação da biodegradabilidade ((a) biodegradação em lodo ativado/Oxitop e (b) degradação enzimática seguido de biodegradação em lodo ativado/Oxitop) para avaliar dois materiais poliméricos sintéticos de monômeros renováveis, sendo o poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT). A etapa II está relacionada com as etapas do método de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) para avaliar individualmente os impactos e aspectos ambientais das etapas de síntese monomérica (i) e polimerização (ii) e comparar estes materiais poliméricos.

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP I e II), Laboratório de Transferência de Massa (LABMSSA) e Laboratório de Biotecnologia Ambiental (e-biotech), pertencentes ao Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). E no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), o qual pertence ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC. A Figura 7 apresenta o fluxograma das etapas propostas nesta pesquisa.

Figura 7 - Fluxograma da pesquisa.



Fonte: Autor.

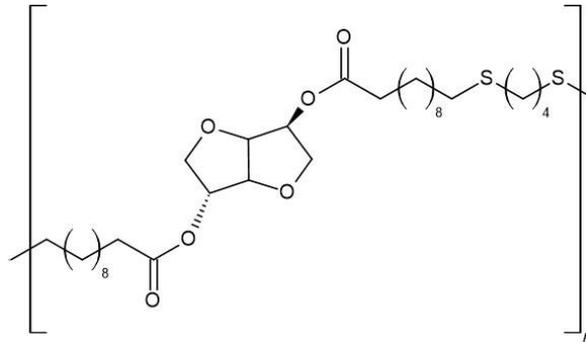
#### 4.1 MATERIAIS

Os polímeros avaliados são do tipo poli(tioéter-éster) produzidos via polimerização tiol-eno. Eles foram selecionados dentre os polímeros sintetizados pelo grupo de pesquisa (LCP I) a partir de fontes renováveis (óleos vegetais, amido, etc) e por possuir potencial para biodegradabilidade no meio ambiente (Machado *et al.*, 2017).

O poli(DGU-BDT) foi sintetizado por Machado *et al.*, (2017) a partir do monômero  $\alpha,\omega$ -dieno diéster, diundec-10-enoato de dianidro-D-glucitila (DGU), produzido a partir do ácido 10-undecenóico (derivado do óleo de mamona) e isosorbídeo (derivado do amido). O

DGU foi copolimerizado com 1,4-butanoditiol ( $\text{Bu}(\text{SH})_2$ ) através da polimerização tiol-eno em massa para produzir poli(tioéter-éster) linear e semicristalino (Figuras 8 e 9).

Figura 8 - Poli(tioéter-éster), poli(DGU-BDT).



Fonte: Machado *et al.*, (2017).

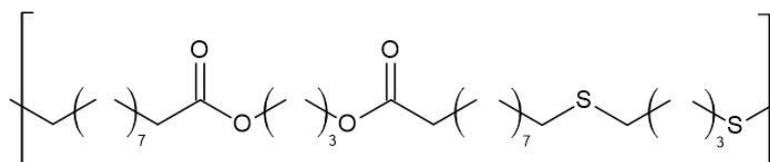
Figura 9 - Amostra de poli(tioéter-éster), poli(DGU-BDT).



Fonte: Autor.

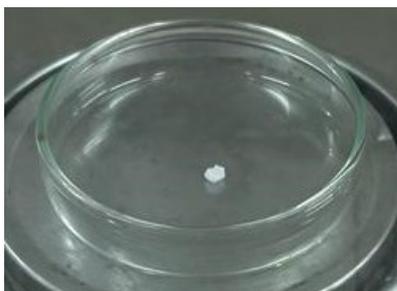
O poli(PDE-BDT) foi sintetizado por Freire *et al.*, (2020) a partir do monômero  $\alpha,\omega$ -dieno diéster de base biológica, 1,3-propileno diundec-10-enoato (PDE), produzido a partir do ácido 10-undecenóico (derivado do óleo de mamona) e 1,3 propanodiol (derivado do bioglicerol). O PDE foi copolimerizado com 1,4-butanoditiol através da polimerização tiol-eno em miniemulsão para produzir poli(tioéter-éster) linear semicristalino (Figuras 10 e 11).

Figura 10 - Poli(tioéter-éster), poli(PDE-BDT).



Fonte: Freire *et al.* (2020).

Figura 11 - Amostra de poli(tioéter-éster), poli(PDE-BDT).



Fonte: Autor.

Neste trabalho, as amostras de poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT) encontram-se na forma sólida. Para condução dos ensaios de biodegradação, foram utilizados os seguintes reagentes elencados na Tabela 4.

Tabela 4 - Reagentes utilizados

Reagente	Sigla	Marca	Pureza
Ortofosfato dihidrogênio potássio	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Neon	98%
Ortofosfato hidrogênio dipotássio	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	Neon	98%
Hidrogênio disódio ortofosfato dihidratado	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Neon	99%
Cloreto de amônio	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Synth	99%
Cloreto de cálcio, anidro	$\text{CaCl}_2$	Alphatic	74-78%
Sulfato de magnésio heptahidratado	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Neon	99%
Cloreto de ferro (III) hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	97%
Hidróxido de potássio	$\text{KOH}$	Proquimios	-
Amido	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	Vetec	-
Enzima Lipase B	<i>Calb</i>		-

Fonte: Autor.

## ETAPA I

### 4.2 AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

A avaliação da biodegradabilidade de materiais poliméricos foi realizada por meio do método respirométrico Oxitop, através da determinação indireta de  $\text{O}_2$  consumido, utilizando inóculo de lodo ativado; e um método baseado na degradação enzimática por catalização de enzimas e perda de massa, respectivamente. O primeiro e segundo experimento baseiam-se apenas na biodegradação em lodo ativado e o terceiro é baseado em uma sequência entre a degradação enzimática utilizando a enzima *Calb* e a biodegradação em lodo ativado.

#### 4.2.1 Sistema Oxitop

O método de teste é baseado nas diretrizes da OECD para o ensaio de substâncias químicas/ensaio de respirometria manométrica 301 F (OECD, 1992). Para tanto, foi utilizado o respirômetro Oxitop IS 6 (Figura 12) que é um dispositivo de monitoramento de pressão desenvolvido para medir a demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Ele foi desenvolvido na Alemanha, pela empresa WTW e é amplamente utilizado em diversas áreas da pesquisa, principalmente para indicação da qualidade da água e efluentes (Borrego, 2018).

O sistema consiste em um conjunto de seis sensores de pressão acoplados a garrafas/frascos de vidro fechadas de 500 ml, onde a amostra é suspensa, através de bandeja agitadora, em um meio com nutrientes essenciais para a degradação biológica (Silveira *et al.*, 2019). Este sistema é inserido em uma estufa incubadora DBO (marca SP Labor, modelo SP-500) para controlar a temperatura a 20° C durante 28 dias.

Durante o processo de biodegradação, os microrganismos do meio aquoso consomem o O<sub>2</sub> disponível na atmosfera do sistema e liberam CO<sub>2</sub> para fase gasosa, o qual é capturado por uma armadilha de NaOH disponível no topo das garrafas (Belkhir *et al.*, 2017). Assim, devido à redução na quantidade de oxigênio, a pressão na garrafa diminui e a mudança de pressão é continuamente registrada via sensores eletrônicos piezoresistentes de pressão em um cabeçote de medição (Laubie *et al.*, 2012; Oxitop; Silveira *et al.*, 2019).

Figura 12 - Sistema Oxitop.



Fonte: Clarkson Laboratory (2020).

O método de teste tem como principal fundamento de cálculo para determinação da biodegradabilidade, a Demanda Teórica de Oxigênio (ThOD) necessária para biodegradação

do composto de teste. O ThOD representa a quantidade total de oxigênio necessária para oxidar completamente um composto químico. Ele é expresso em miligrama de oxigênio necessário por miligrama de composto de teste (mg O<sub>2</sub>/mg de polímero) (OECD, 1992).

A quantidade de ThOD pode ser calculada a partir da fórmula da substância em estudo previamente conhecida e/ou por meio de uma reação química balanceada. Assim, havendo conhecimento dos elementos químicos envolvidos (C – carbono; H – hidrogênio, Cl – Cloro, N – nitrogênio, Na – sódio, O – oxigênio, P – fósforo, S – enxofre) e suas respectivas massas molares (MW), aplica-se a Equação 1 (OECD, 1992):

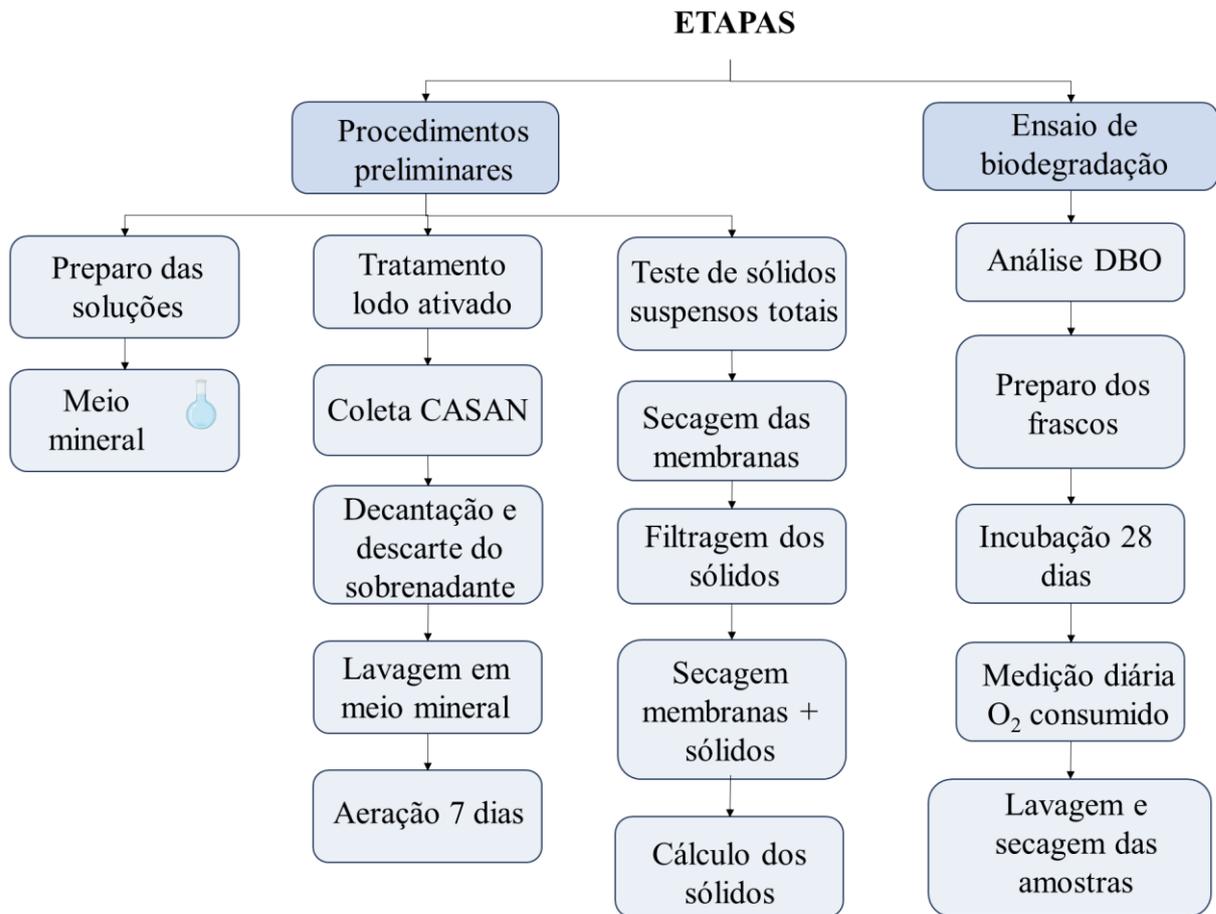
Onde:

$$ThOD = \frac{16 \left[ 2C + \frac{1}{2(H-Cl-3N)} + 3S + \frac{5}{2P} + \frac{1}{2Na} - O \right]}{MW} \quad (\text{Equação 1})$$

#### 4.2.1.1 Procedimento experimental

A Figura 13 mostra as principais etapas do procedimento experimental do sistema Oxitop, sendo elas: procedimentos preliminares e ensaio de biodegradação. Na etapa de procedimentos preliminares, foi realizado o preparo das soluções, o tratamento prévio do lodo ativado e o teste de sólidos. Já na etapa de ensaio de biodegradação, foi realizado o preparo dos frascos, a incubação, a medição de O<sub>2</sub> consumido e a lavagem e secagem de amostras.

Figura 13 - Etapas do Oxitop.



Fonte: Autor.

Inicialmente, foram preparadas quatro soluções de estoque (a), (b), (c) e (d) conforme mostrado na Tabela 5, para preparar um litro de solução de meio mineral que é um meio de nutrientes essenciais para a degradação biológica. Os reagentes foram dissolvidos em água até completar 1 litro e o pH da solução fixado em 7,4. O meio mineral foi preparado misturando 10 ml da solução (a) com 800 ml de água, e adicionando 1 ml das soluções (b), (c) e (d) até completar 1 litro com água (OECD, 1992).

Tabela 5 - Quantidades de reagentes para o preparo da solução de meio mineral

	Reagentes	Quantidades
Solução (a)	Ortofosfato dihidrogênio potássio	8,5 g
	Ortofosfato hidrogênio dipotássio	0,21 g
	Hidrogênio disódio ortofosfato dihidratado	33 g
	Cloreto de amônio	0,50 g
Solução (b)	Cloreto de cálcio, anidro	27,50 g
Solução (c)	Sulfato de magnésio heptahidratado	22,50 g

Solução (d)	Cloreto de ferro (III) hexahidrato	0,25 g
Fonte: Adaptado de OECD (1992)		

O inóculo de lodo ativado foi coletado na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) – Sistema Insular, da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN) do centro da cidade de Florianópolis/SC, cujo tipo de tratamento utilizado é o Lodo Ativado Aeração Prolongada (LAAP). As coletas foram realizadas 8 dias antecedentes ao início de cada teste. Após esta etapa, o lodo fresco foi decantado no próprio recipiente por 24 horas e o sobrenadante foi descartado. O lodo ativado foi lavado em meio mineral por três vezes, decantando-o a cada adição desta solução.

Na etapa de pré-condicionamento, foi realizado o processo de aeração de inóculo que consiste em colocar o lodo ativado em meio mineral para aerar durante o período de 7 dias. A aeração do lodo foi realizada em um Erlenmeyer de 500 ml com um aerador acoplado (marca Big Air, modelo A420) e um agitador magnético (marca IKA, Color squid white) (Figura 14). Por último, foram retiradas alíquotas de lodo para posterior realização do teste de sólidos suspensos (OECD, 1992).

Figura 14 - Aeração do inóculo



Fonte: Autor.

A determinação de sólidos suspensos totais do lodo foi realizada em duplicata, retirando duas alíquotas de 5 ml de lodo aerado. Foram utilizadas duas membranas de acetado previamente secas (15 minutos) no micro-ondas e uma bomba a vácuo (marca Shimadzu, modelo ATY224) para filtrar os sólidos contidos nas amostras. Após a filtração, as

membranas foram novamente secas no micro-ondas (15 minutos). A massa do filtro foi pesada antes e após a filtração (Zdradek; Schmidell; Soares, 2006). A diferença entre a massa inicial e final, dividida pelo volume da amostra, originou o resultado da média dos sólidos suspensos contidos nas amostras, conforme a Equação 2 (Standart Methods, 2005):

$$SST = \frac{\text{média massa final} - \text{média massa inicial}}{\text{volume da alíquota}} \quad (\text{Equação 2})$$

Para a realização dos ensaios de biodegradabilidade, foram preparados seis frascos, sendo dois deles contendo amostra do polímero analisado (suspensão de teste), um frasco contendo amido (controle positivo), um frasco contendo a amostra polimérica mais amido (controle de toxicidade), e dois frascos sem amostra (branco), conforme apresentado nas Tabelas 6 e 7. No entanto, no ensaio de biodegradabilidade realizado após a degradação enzimática, o conteúdo dos frascos foram distribuídos da seguinte maneira: frascos 1 e 2 (P1), 3 e 4 (P2), 5 (controle positivo) e 6 (branco). Destaca-se que as quantidades de solução mineral, solução de lodo e amostra foram previamente calculadas de acordo com o cálculo da quantidade de sólidos.

Logo após, o Oxitop foi inserido na estufa incubadora DBO a uma temperatura controlada de 20° C durante 28 dias. Após estes procedimentos, foram realizadas as leituras diárias de teor de oxigênio consumido (mg/L) seguido das verificações diárias de temperatura e agitação adequadas durante todo experimento em intervalos de 24 horas (OECD, 1992). Por fim, as amostras foram retiradas, lavadas e secas para posterior caracterização.

Tabela 6 - Número de frascos, descrição, conteúdo, concentração e quantidade de amostras do Poli(DGU-BDT) no Oxitop

Frascos/Descrição	Poli(DGU-BDT)	Amido	Solução mineral	Lodo	Volume total
1 e 2/Suspensão de teste	16 mg	-	163 mL	1 mL	164 mL
3 e 4/Branco do inóculo	-	-	163 mL	1 mL	164 mL
5/Controle de procedimento	-	35 mg	163 mL	1 mL	164 mL
6/Controle de toxicidade	8 mg	17,5 mg	163 mL	1 mL	164 mL

Fonte: Autor.

Tabela 7 - Número de frascos, descrição, conteúdo, concentração e quantidade de amostras do Poli(PDE-BDT) no Oxitop

Frascos/Descrição	Poli(PDE-BDT)	Amido	Solução mineral	Lodo	Volume total
1 e 2/Suspensão de teste	16 mg	-	160 mL	3,5 mL	164 mL
3 e 4/Branco do inóculo	-	-	160 mL	3,5 mL	164 mL
5/Controle de procedimento	-	35 mg	160 mL	3,5 mL	164 mL
6/Controle de toxicidade	8 mg	17,5 mg	160 mL	3,5 mL	164 mL

Fonte: Autor.

A DBO, em mg O<sub>2</sub>/mg da substância química, foi calculada após cada período de tempo, dividindo o consumo de oxigênio (mg) da substância em teste, corrigido pelo controle do inóculo (branco), pela massa do composto químico em estudo, de acordo com a Equação 3.

$$DBO = \frac{\text{mg O}_2 \text{ da substância de teste} - \text{mg O}_2 \text{ do branco}}{\text{mg de substância de teste no recipiente}} \quad (\text{Equação 3})$$

Em seguida, a porcentagem de biodegradação foi calculada, dividindo a DBO específica pela ThOD específico, de acordo com a Equação 4.

$$\% \text{ degradação} = \frac{DBO \text{ (mg O}_2\text{/mg substância de teste)}}{ThOD \text{ (mg O}_2\text{/mg substância de teste)}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

É válido destacar que o controle de toxicidade está relacionado com a inibição de degradação, ou seja, caso a substância em estudo atingir menos de 25% de degradação até o 14º dia de teste, ela é considerada inibidora de degradação (OECD, 1992).

#### 4.2.2 Degradação enzimática

A degradação enzimática é um método de teste baseado na catalisação de enzimas e perda de massa, conforme proposto por Hoelscher *et al.*, (2018). Para isso, foram utilizados tubos de Eppendorf de 2 ml para testar dois meios de degradação: solução tampão PBS e solução enzimática de Lipase B. Estes tubos foram inseridos em estufa bacteriológica (marca SP-Labor, modelo SP-101/42) a 37° C durante 10 dias (Figura 15). O período do experimento

foi definido conforme os melhores resultados da perda de massa observados no estudo de Hoelscher *et al.*, (2018). Posto isto, a perda de massa é obtida após a lavagem e secagem das amostras.

Figura 15 - Experimento de degradação

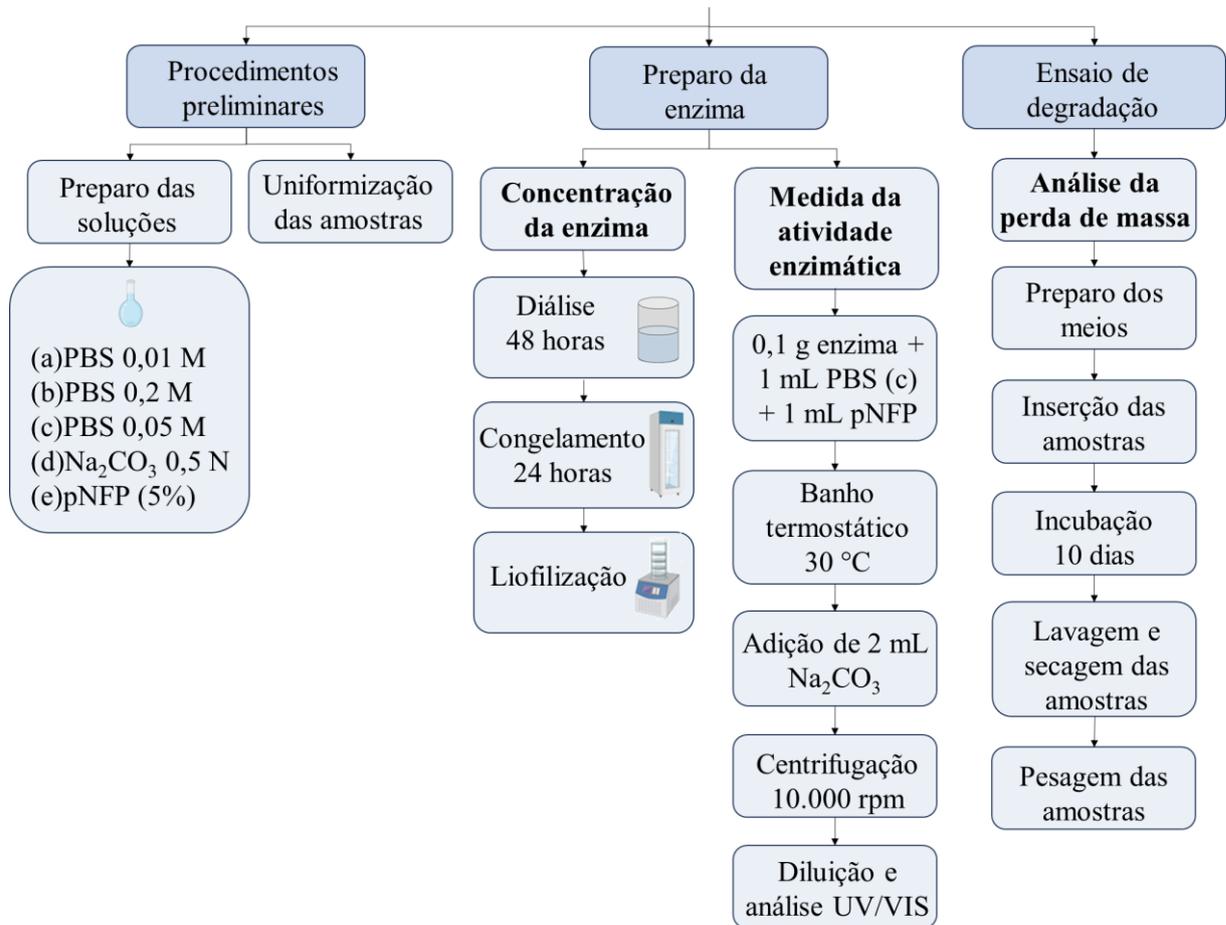


Fonte: Autor.

#### 4.2.2.1 Procedimento experimental

A Figura 16 mostra as principais etapas do procedimento experimental da degradação enzimática, sendo: procedimentos preliminares, preparo da enzima e ensaio de degradação. Na etapa de procedimentos preliminares, foi realizado o preparo das soluções e a uniformização das amostras. Já na etapa de preparo da enzima, foram realizados os seguintes procedimentos: diálise, congelamento e liofilização. Na última etapa, o preparo dos meios, a inserção de amostras, a incubação, a lavagem e secagem das amostras, e a pesagem das amostras foram realizados.

Figura 16 - Etapas da degradação enzimática



Fonte: Autor.

Inicialmente, as amostras de polímero foram solubilizadas em Tetrahydrofurano (THF) e secas na capela a temperatura ambiente durante 24 horas, para serem uniformizadas. Em paralelo, a solução tampão fosfato (PBS, pH 7,4; 0,01 M) foi preparada utilizando água destilada, fosfato de sódio monobásico anidro ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) e fosfato de sódio dibásico anidro ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). A enzima utilizada neste experimento foi a Lipase B de *Candida Antarctica* (*CalB*), a qual foi preparada em duas etapas principais: Concentração da Enzima *CalB* e Medida da Atividade Enzimática.

A Concentração da Enzima *CalB* foi realizada seguindo o método descrito por Chiaradia (2015), o qual prepara a enzima por meio da diálise, congelamento e liofilização. Devido a enzima estar disponível na forma líquida, em um caldo contendo sorbitol, foi necessária a realização de um processo de diálise durante 48 horas. Para isso, foram utilizadas membranas de celulose para armazenar este líquido e, em seguida, emergir em uma solução tampão fosfato (PBS, pH 7,4; 0,2 M) de 5 litros que foi previamente preparada em um béquer

(Figura 17). A solução PBS foi trocada três vezes no 1º dia, duas vezes no 2º dia e uma vez no 4º, 5º e 6º dia de imersão. No último dia (6º dia), o líquido foi transferido das membranas para tubos Falcon para serem congelados a  $-80^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas. Após este processo, a solução enzimática foi submetida ao processo de liofilização para remoção de toda água livre. O resultado foi a enzima na forma de pó para ser utilizada no experimento de degradação.

Figura 17 - Preparo da enzima



Fonte: Autor.

Quanto a Medida da Atividade Enzimática, ela foi baseada na metodologia descrita por Chiou e Wu, (2004). De antemão, 0,1 g da enzima *CalB* foi adicionada em uma mistura contendo 1 mL de solução tampão (PBS, pH 7; 0,05 M;) e 1 mL de uma solução de *p*-nitrofenil palmitato (pNFP) (5%). Após este procedimento, a amostra foi incubada em banho termostático a  $30^{\circ}\text{C}$  durante 5 minutos. Em seguida, foram adicionados 2 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5 N na solução. A solução foi inserida na centrífuga por 10 minutos a 10.000 rpm. Depois disso, 0,5 do sobrenadante foi diluído 10 vezes em água destilada e analisado em 400 nm em um espectrofotômetro UV/VIS (marca HITACHI, modelo U-1900). O valor da atividade da enzima foi realizado em triplicata e o desvio padrão entre as medidas foi calculado. Uma unidade (U) da enzima foi definida como a quantidade de enzima capaz de catalisar 1 de *p*-nitrofenol por minuto, nas condições experimentais.

Por conseguinte, os materiais poliméricos foram inseridos nos meios de degradação, em triplicata, sendo: 2 ml de PBS com adição de 10 mg de enzima (5 mg enzima/ml PBS) e 2

ml de PBS puro. No último dia (10º dia) de experimento, as amostras foram retiradas, lavadas com água destilada e secas na capela durante 24 horas para pesagem da perda de massa. A perda de massa foi calculada utilizando uma balança analítica (marca MARTE, modelo AY 220) através da diferença de massa entre o polímero inicial e final, após o processo de degradação, conforme a Equação 5.

*Perda de massa = massa do polímero inicial – massa do polímero final* (Equação 5)

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os polímeros foram caracterizados antes e após os ensaios de biodegradação por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) para determinação da massa molar, Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para determinação de grupamentos químicos e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para determinação das propriedades térmicas.

A análise térmica foi realizada na Central de Análises do EQA/UFSC utilizando o equipamento DSC, modelo Jade-DSC (Perkin Elmer), o qual é equipado com um Sistema Intracooler 2P. Foram necessários 5 mg de amostra para realizar esta análise. A primeira análise DSC, referente ao polímero poli(DGU-BDT), foi operada na faixa de temperatura de -20 a 150 °C com taxa de aquecimento de 20 °C/min na primeira corrida, e na segunda corrida, ele foi operado na temperatura de -20 a 150 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A taxa de resfriamento foi de 20 °C/min.

Para análise de DSC do polímero poli(PDE-BDT), na primeira corrida ele foi operado na faixa de temperatura de -30 a 90 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, e na segunda corrida, ele foi operado na temperatura de -30 a 120 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A taxa de resfriamento foi de -30 °C/min.

Em relação a análise dos grupamentos químicos, ela foi realizada no LCP I do EQA/UFSC, com o equipamento de FTIR, modelo SHIMADZU IR prestige 21, em pastilhas de KBr e análise de transmitância na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. As amostras secas foram analisadas em uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> com 32 varreduras. Nesta análise, utilizou-se pouca quantidade de amostra.

A determinação de massa molar também foi realizada no LCP I do EQA/UFSC, com o equipamento de GPC, modelo LC-20<sup>a</sup> da Shimadzu. Este equipamento foi calibrado utilizando padrões de poliestireno com massas molares de 580 até 9,8 x 10<sup>6</sup> g/mol. Nesta

análise, 20 mg de amostras secas foram diluídas em 4 ml de tetrahydrofurano (THF). Após, a amostra foi filtrada com filtro de nylon (0,45µm de diâmetro de poro e 33 mm de diâmetro). E por fim, as amostras foram inseridas no equipamento, a uma temperatura de 40 °C, utilizando o THF como eluente, com uma vazão volumétrica de 1 ml/min.

## ETAPA II

### 4.4 AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DA PRODUÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Neste trabalho, foi realizada uma Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) da produção de dois materiais poliméricos de base biológica do tipo poli(tioéter-éster), o poli(DGU-BDT) e o poli(PDE-BDT) obtidos de monômeros renováveis, incluindo as seguintes etapas: síntese de monômero e polimerização. Os impactos e aspectos ambientais destas etapas foram avaliados de acordo com a Organização Internacional para Padronização (ISO 14040 a 14044). O software e o banco de dados utilizado foi o OpenLCA (versão 2.0.3) e o Ecoinvent, respectivamente. O método utilizado foi o Recipe Midpoint (H). Os protocolos da ISO definem cinco etapas de ACV: definição de objetivo e escopo, inventário do ciclo de vida, avaliação do impacto do ciclo de vida e interpretação dos resultados (NBR ISO 14040, 2009).

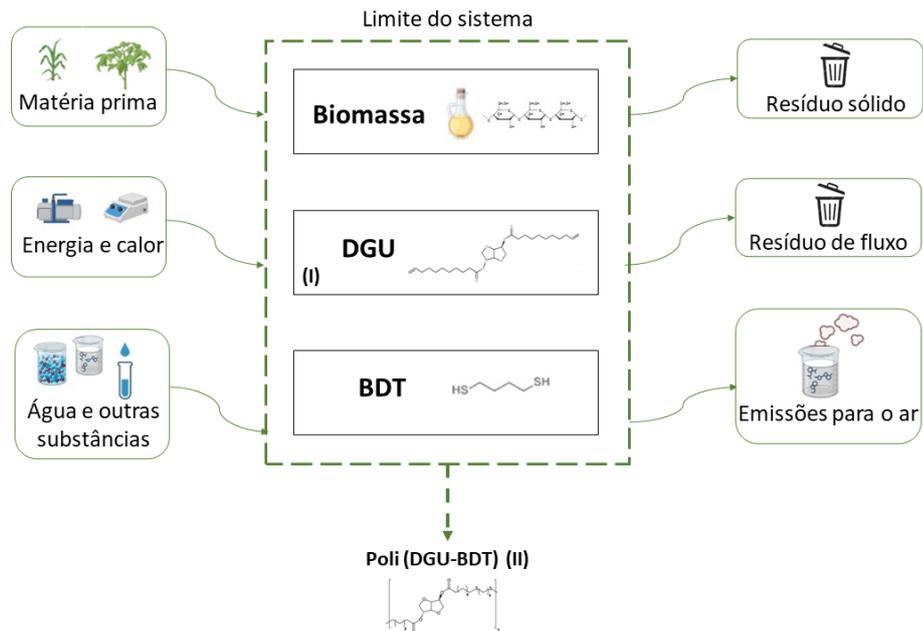
O método Recipe foi escolhido como método de avaliação de impacto devido a sua ampla utilização em estudos de ACV de materiais poliméricos. Além disso, os autores Isola *et al.*, (2017) avaliaram um polímero de base biológica e utilizaram este método, além de ser comumente utilizado e recomendado pela Comissão Européia. Este método foi escolhido porque oferece uma documentação bem detalhada desta análise.

#### 4.4.1 Definição de objetivo e escopo

O objetivo principal foi avaliar de forma individual e comparativa os impactos potenciais e aspectos ambientais da etapa de síntese de monômero e polimerização em massa e em miniemulsão de dois polímeros do tipo poli(tioéter-éster) poli(DGU-BDT) (P1) e poli(PDE-BDT) (P2), utilizando a metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV). Os limites do sistema deste estudo abrangem todos os processos de produção em escala de laboratório dos materiais poliméricos, sendo a matéria-prima, energia, calor, água e

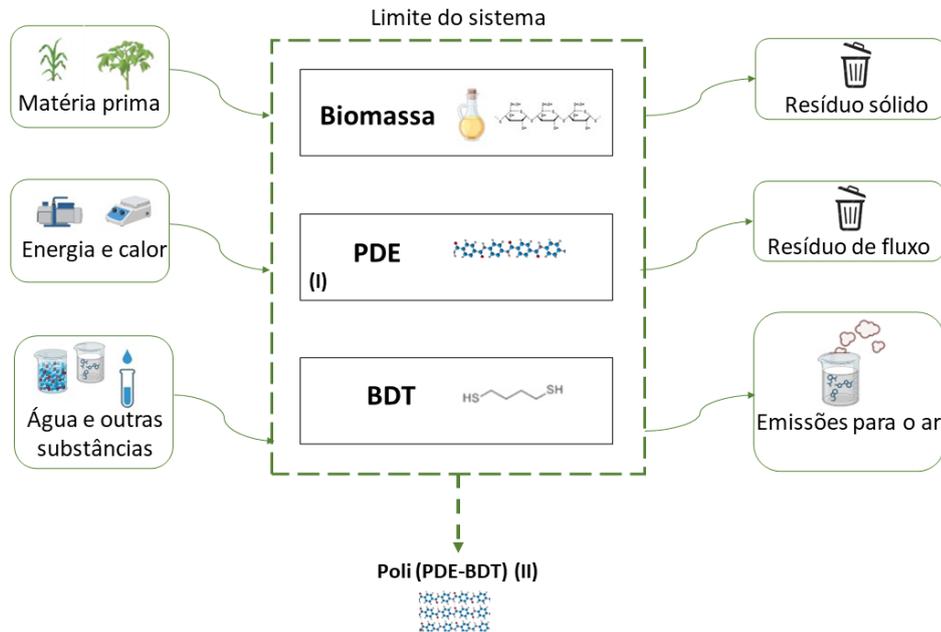
substâncias químicas. O limite ou fronteira do sistema e as entradas e saídas detalhadas para cada estágio da produção dos polímeros são fornecidas nas Figuras 18 e 19.

Figura 18 - Limite do sistema e as entradas e saídas consideradas no estudo do poli(DGU-BDT). O processo estudado inclui duas etapas: conversão de biomassa em diundec-10-enoato de dianidro-D-glucitila (DGU) (I) e processo de polimerização em massa (II).



Fonte: Autor.

Figura 19 - Limite do sistema e as entradas e saídas consideradas no estudo do poli(PDE-BDT). O processo estudado inclui duas etapas: conversão de biomassa em 1,3-propileno diundec-10-enoato (PDE) (I) e processo de polimerização em miniemulsão (II).



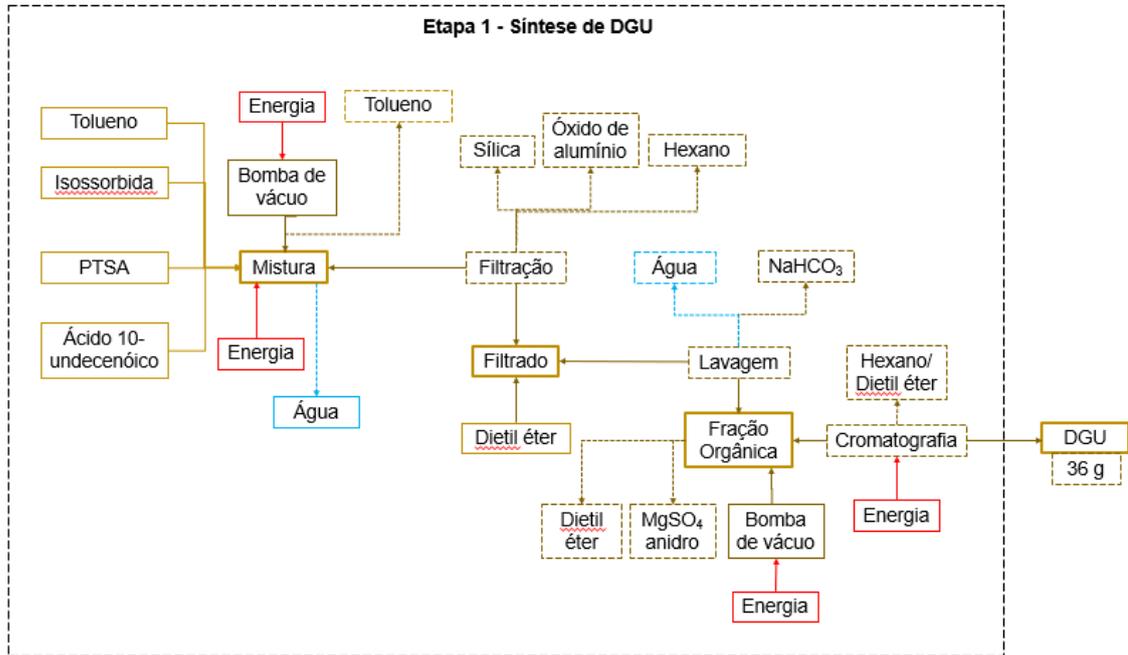
Fonte: Autor.

#### 4.4.2 Inventário do Ciclo de Vida

Para a elaboração do Inventário de Ciclo de Vida (ICV) foi realizado um levantamento de dados dos fluxos de entrada e saída da etapa de síntese monomérica e polimerização em massa e em miniemulsão do poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT), respectivamente. Estes dados foram obtidos de Machado *et al.*, (2017) e Freire *et al.*, (2020). Adicionalmente, as perdas de processo foram calculadas com base nas estimativas apresentadas no estudo de Isola *et al.*, (2017). Contudo, é importante destacar que a produção destes materiais foi realizada no Laboratório de Controle e Processo de Polimerização (LCP I) da UFSC, sendo conduzida por pesquisadores que integram o grupo de pesquisa vinculado a esse laboratório. Este nível de sensibilidade corrobora com a confiabilidade dos dados.

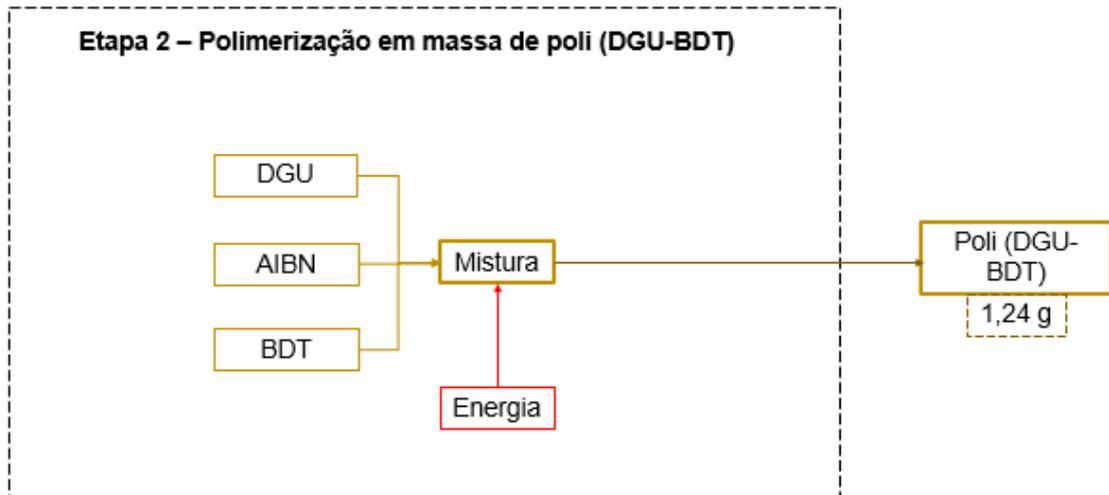
Para melhor compreensão e a fim de proporcionar uma visão mais completa do processo de produção dos materiais poliméricos, incluindo a síntese do monômero e a polimerização, foram elaboradas as Figuras 20, 21, 22 e 23. Essas figuras mostram com detalhes cada um desses processos.

Figura 20 - Síntese do DGU



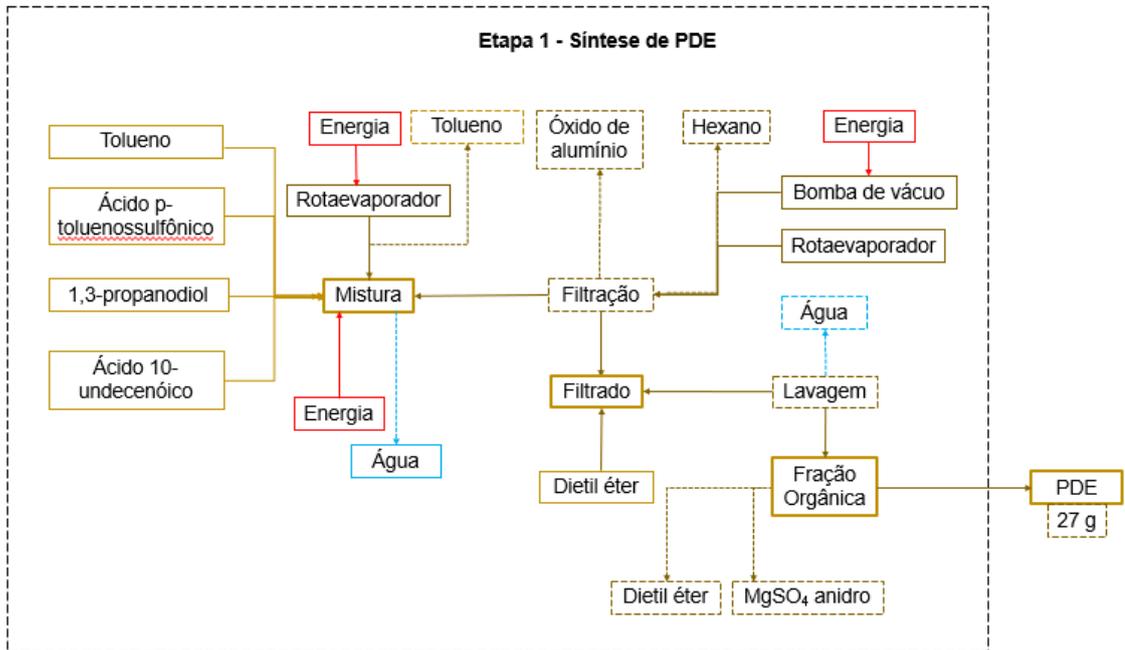
Fonte: Adaptado de Machado *et al.*, (2017).

Figura 21 - Polimerização em massa do poli(DGU-BDT)



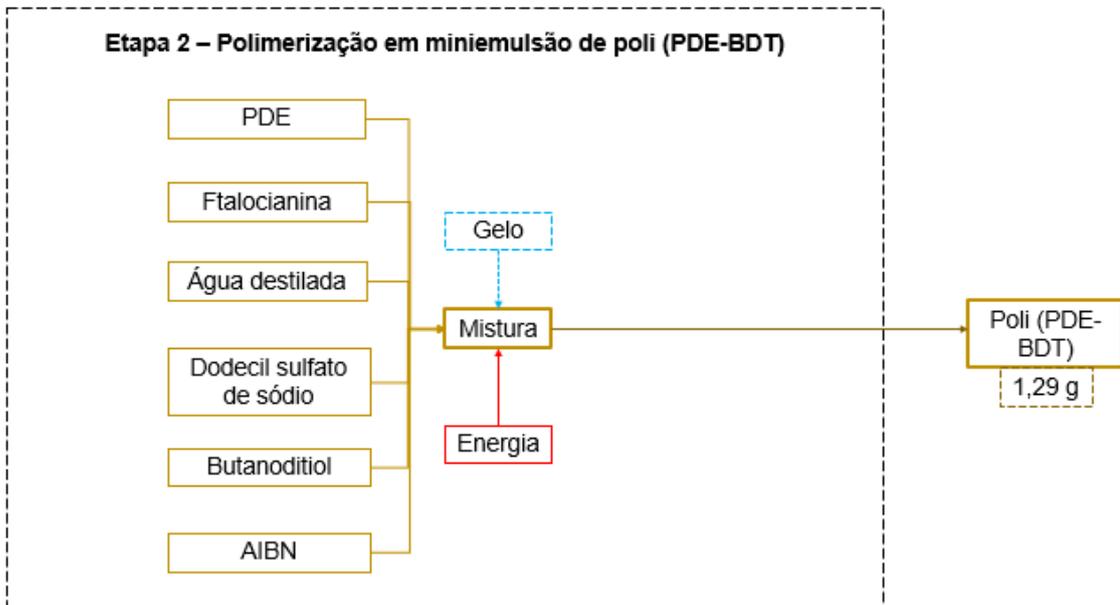
Fonte: Adaptado de Machado *et al.*, (2017).

Figura 22 - Síntese do PDE



Fonte: Adaptado de Freire *et al.*, (2020).

Figura 23 - Polimerização em miniemulsão do poli(PDE-BDT).



Fonte: Adaptado de Freire *et al.*, (2020).

#### 4.4.3 Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida

As categorias de impacto avaliadas foram selecionadas em função da intensidade dos impactos quantificados dentre as simulações realizada no software OpenLCA. Elas estão descritas em cada item e subitem dos resultados deste estudo. Além disso, o método Recipe Midpoint (H) foi empregado para avaliar os impactos ambientais em termos de categorias de impacto.

#### **4.4.4 Interpretação dos resultados**

A interpretação da ACV foi realizada com base nos resultados obtidos das simulações no software OpenLCA. Estas simulações têm como propósito identificar os pontos mais relevantes de todo o processo. As simulações foram realizadas por meio dos dados do ICV das etapas de síntese monomérica e polimerização em massa e miniemulsão dos polímeros avaliados, com a finalidade de avaliar os dados que mais interferem na ocorrência dos impactos ambientais.

## 5 RESULTADOS

ETAPA I: Nesta seção estão descritos os resultados que correspondem à Etapa I da metodologia.

Nesta etapa, foi realizada a avaliação da biodegradabilidade e degradabilidade dos polímeros poli(DGU-BDT) (P1) e poli(PDE-BDT) (P2) em um ambiente simulado de tratamento de águas residuais e em um ambiente enzimático, respectivamente. Foi estudada a biodegradabilidade em lodo ativado proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da CASAN de Florianópolis e a degradabilidade enzimática utilizando a enzima *Calb*. Para isso, o ensaio de respirometria manométrica, denominado de sistema Oxitop, foi empregado para determinar o consumo de oxigênio, bem como a porcentagem de biodegradação. O ensaio de degradação enzimática foi empregado para analisar a perda de massa. Sendo assim, foram realizados três ensaios experimentais empregando estas metodologias, sendo eles: biodegradação em lodo ativado do P1, biodegradação em lodo ativado do P2 e degradação enzimática seguido de biodegradação em lodo ativado de P1 e P2.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS E DO INÓCULO

A Demanda Teórica de Oxigênio (ThOD) calculada para os polímeros avaliados e o amido, usado como controle positivo, são apresentados na Tabela 8. A unidade de repetição dos polímeros poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT) foi determinada a partir de Machado *et al.*, (2017) e Freire *et al.*, (2020), respectivamente.

Tabela 8 - Demanda Teórica de Oxigênio dos polímeros e controle positivo

Polímero	Unidade de repetição	Massa molar da unidade repetitiva (g/mol)	ThOD (mgO <sub>2</sub> /mg substância)
Poli(DGU-BDT)	C <sub>33</sub> H <sub>58</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	646	2,3034
Poli(PDE-BDT)	C <sub>29</sub> H <sub>54</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	530	2,6264
Amido	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	162	1,1851

Fonte: Autor.

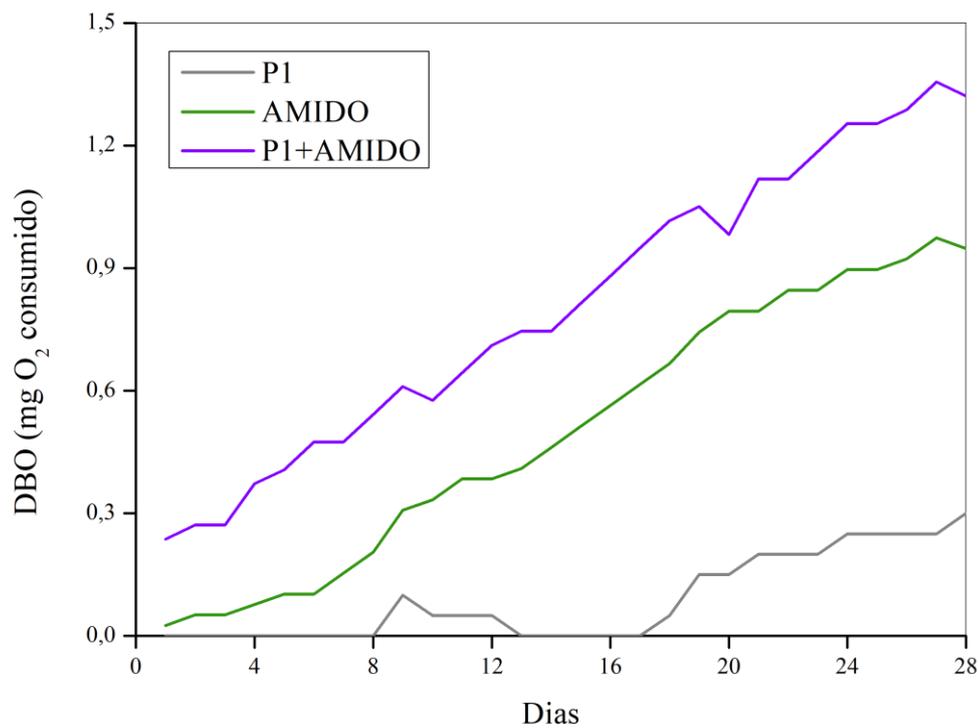
A determinação de sólidos suspensos totais do lodo ativado foi realizada em duplicata, após 7 dias de aeração antecedentes ao início de cada experimento, resultando em um conteúdo de sólidos de 4800 ±70 mg/L para o primeiro ensaio (P1) e 1600 mg/L para o

segundo ensaio (P2), sendo que o resultado das duplicadas foi o mesmo. O resultado do teste de sólidos do terceiro ensaio (P1 e P2) foi de 1760 mg/L.

## 5.2 BIODEGRADAÇÃO DO POLI(DGU-BDT)

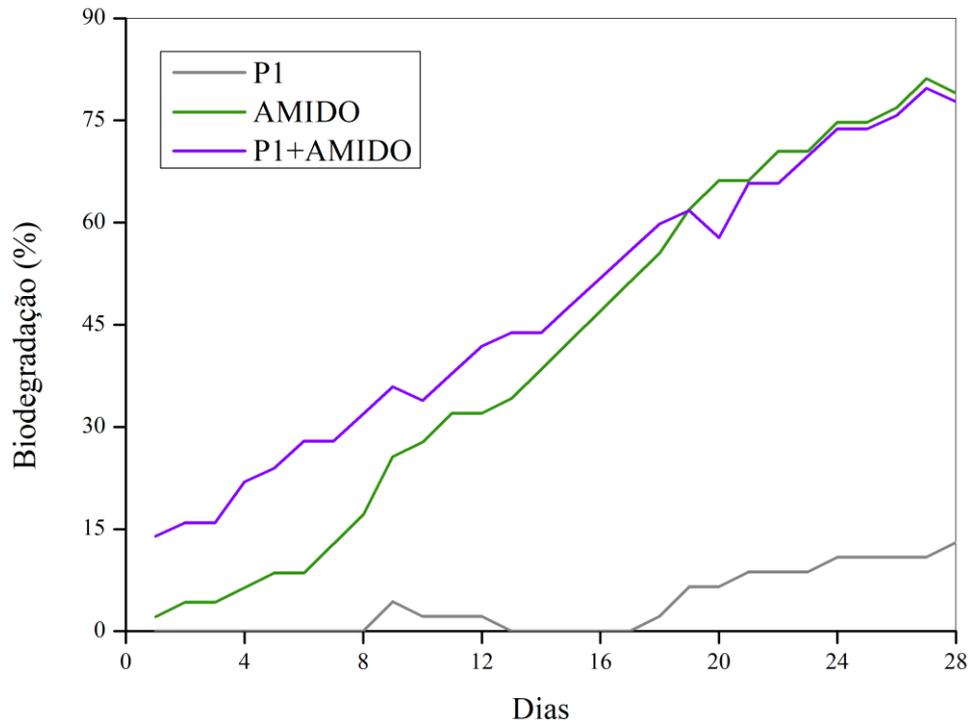
Os principais resultados dos ensaios de biodegradação em lodo ativado são a DBO e o percentual de biodegradação. Sendo assim, as Figuras 24 e 25 mostram a DBO e a porcentagem de biodegradação do P1 e dos controles do procedimento, respectivamente.

Figura 24 - Demanda Bioquímica de Oxigênio do poli(DGU-BDT) e dos controles do procedimento, após a biodegradação em lodo ativado.



Fonte: Autor.

Figura 25 - Percentual de biodegradação do poli(DGU-BDT) e dos controles do procedimento, após a biodegradação em lodo ativado.



Fonte: Autor.

Os resultados mostraram a baixa biodegradabilidade do polímero poli(DGU-BDT) em lodo ativado, uma vez que biodegradou apenas 13% em relação ao controle/amido do procedimento que atingiu 79 % de biodegradação, após 28 dias. O frasco contendo polímero mais amido biodegradou 77 %. Estes elevados percentuais alcançados pelos controles do procedimento se devem ao fato do amido ser um material altamente biodegradável. No teste de respirometria realizado por Guindani *et al.*, (2020), o controle do procedimento (amido) apresentou biodegradabilidade em torno de 75 %, corroborando com os resultados deste estudo.

Hoelscher *et al.*, (2018) realizaram um estudo de degradação *in vitro* em três diferentes meios para avaliar a mudança na massa molar, tamanho e distribuição de partícula, morfologia e grupos funcionais do polímero poli(DGU-BDT). Os equipamentos utilizados para avaliar estas propriedades foram o GPC, MEV, FTIR e DLS. O teste foi realizado a 37° C, em solução ácida, contendo ácido clorídrico (HCl) (0,01 M, pH 2,8), solução tampão fosfato (PBS) (0,2 M, pH 7,4), e solução enzimática, contendo *Candida Antarctica*. As

amostras foram retiradas em diferentes tempos de incubação durante 3 meses. O principal resultado deste estudo foi a rápida degradação do polímero em meio enzimático, a qual foi evidenciada pela hidrólise da ligação éster, identificada pela análise de FTIR. A degradação resultou na redução de 90 % da massa molar em 240h, enquanto que na solução ácida essa redução foi de apenas 37 % após 3 meses de degradação. Na solução PBS, nenhuma alteração foi observada durante o período de teste (Hoelscher *et al.*, 2018).

A degradação *in vitro* realizada por Hoelscher *et al.*, (2018) confirmou a degradabilidade do polímero poli(DGU-BDT) em meio enzimático. Este resultado pode ser justificado pela afinidade da enzima Candida Antarctica Lipase B com as ligações éster. De acordo com Lopes *et al.*, (2011), essa enzima se caracteriza por quebrar as ligações éster da cadeia polimérica durante o processo de degradação. Em geral, os poliésteres são materiais que se destacam devido às suas ligações éster hidrolisáveis (Vassiliou *et al.*, 2011).

Além disso, os autores Vroman; Tighzert, (2009) enfatizam que os copolímeros com grupos amida e éster são facilmente degradáveis e sua taxa de degradação aumenta de acordo com a quantidade de grupos éster na cadeia polimérica. Isto significa que o número de ligações ésteres contidos nos segmentos poliméricos influencia diretamente a probabilidade de clivagem das ligações (Rydholm; Anseth; Bowman, 2007).

Outros estudos relataram a biodegradabilidade de materiais poliméricos obtidos de fontes renováveis, utilizando a metodologia de enterro no solo. Os copolímeros de glicerol e éteres diglicídicos de propilenoglicol com ditíóis aromáticos foram investigados, avaliando a colonização de fungos e perda de massa do material. O teste foi realizado em câmaras contendo solo de agricultura durante 3 meses. Os resultados confirmaram a biodegradabilidade, obtendo perda de massa de 20,49 %, além de encontrarem 5 gêneros de fungos no material (Kasetaite *et al.*, 2013).

Chen *et al.*, (2020) também avaliou perda de massa na resina álcool vanílico metacrilato e óleo de soja epoxidado acrilado (MVA-AESO). As amostras foram enterradas no solo a cerca de 30 cm de profundidade durante 3 meses. A perda de massa e morfologia foram avaliadas. Após o teste, mudanças visíveis na microestrutura das superfícies foram observadas, pois sua estrutura estava corroída e danificada. No teste de biodegradação, foi observada a perda de massa de 14,2 %.

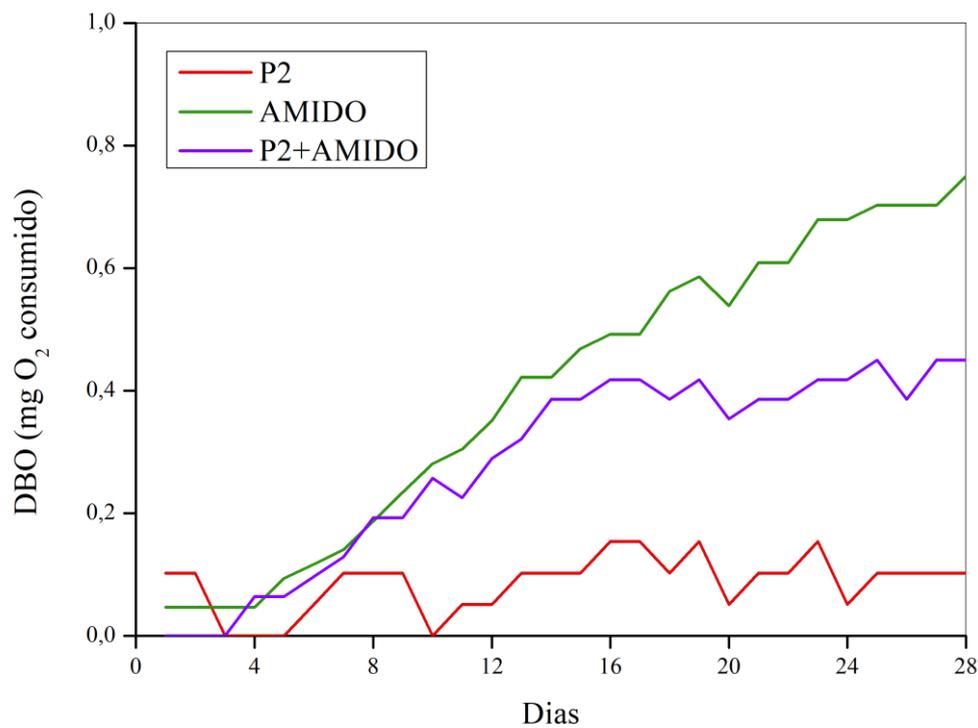
Os trabalhos encontrados na literatura sobre a degradação por meio de enzimas e microrganismos são de fundamental importância, uma vez que, contribuem para o conhecimento dos mecanismos de degradação em diferentes meios. De modo geral, estes estudos associam a compatibilidade do meio de reprodutibilidade que é diferenciado pelas

suas particularidades, com a estrutura química do material polimérico. Além disso, o entendimento destes processos contribui para o desenvolvimento de materiais ambientalmente corretos e/ou que possuam interação com o meio ambiente.

### 5.3 BIODEGRADAÇÃO DO POLI(PDE-BDT)

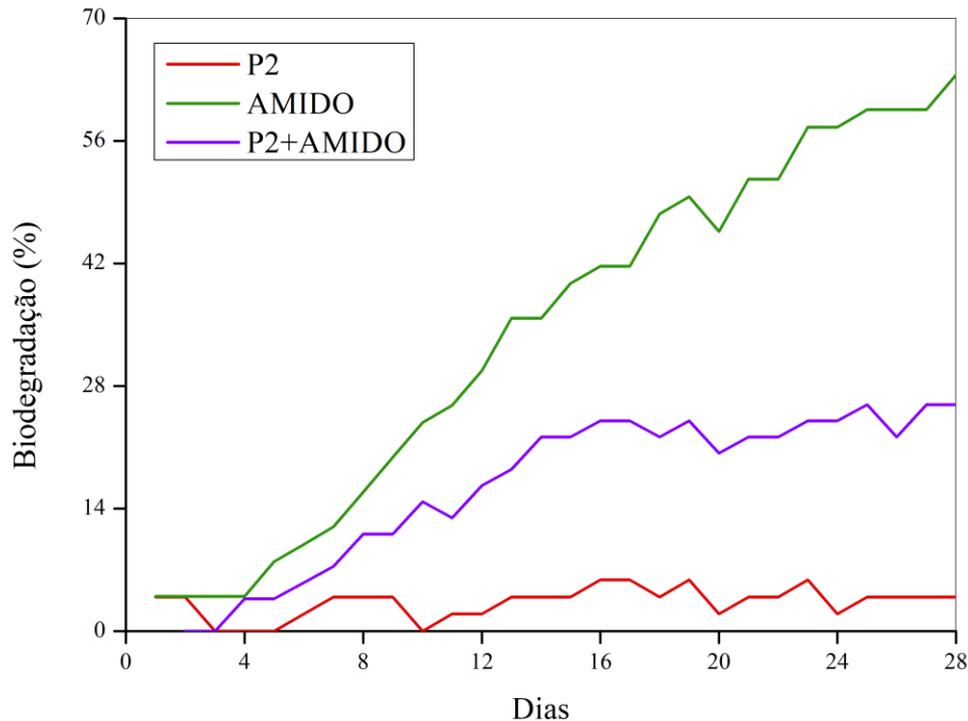
As Figuras 26 e 27 mostram a DBO e o percentual de biodegradação do P2 e dos controles do procedimento, respectivamente.

Figura 26 - Demanda Bioquímica de Oxigênio do poli(PDE-BDT) e dos controles do procedimento, após a biodegradação em lodo ativado.



Fonte: Autor.

Figura 27 - Percentual de biodegradação do poli(PDE-BDT) e os controles do procedimento, após a biodegradação em lodo ativado.



Fonte: Autor.

Neste teste de biodegradabilidade, após 28 dias, os resultados mostraram a baixa biodegradabilidade do polímero poli(PDE-BDT) em lodo ativado. O percentual de biodegradação deste material atingiu apenas 4 %, enquanto que o controle do procedimento (amido), que é um material altamente biodegradável, atingiu 64 %. O frasco com polímero mais amido atingiu 26 % de biodegradação. Este último resultado está diretamente relacionado com a interação entre as substâncias de teste e controle, e os microrganismos. É relevante salientar que diversos estudos sobre polímeros sintéticos com amido indicam que o amido pode acelerar o processo de degradação do polímero (Sales; Schlemmer; Resck, 2010).

De acordo com a normativa OECD 301 F, na condição do frasco contendo a substância em estudo e o composto de referência alcançar menos de 25 % de biodegradação até o 14º dia de teste, a substância em estudo deve ser considerada inibidora de degradação. Neste caso, o percentual de biodegradação atingiu 22 % no 14º dia, confirmando que o polímero poli(PDE-BDT) inibiu o processo de biodegradação. Diferentemente do resultado de

controle toxicidade do teste anterior que também avaliou um polímero do tipo poli(tioéter-éster).

Em comparação aos resultados obtidos no primeiro teste, que avaliou a biodegradabilidade em lodo ativado do poli(DGU-BDT) e seus controles, os percentuais de biodegradação das substâncias químicas envolvidas foram parecidos, exceto no teste de toxicidade. Ambos os materiais do tipo poli(tioéter-éster) apresentaram baixa biodegradabilidade, com percentuais de 13 % para o poli(DGU-BDT) e 4 % para o poli(PDE-BDT). O controle contendo amido alcançou 79 % no primeiro teste, enquanto que no segundo, alcançou 64 % de biodegradação. De modo desigual, no frasco contendo poli(DGU-BDT) mais amido, o percentual foi de 77 % e no frasco com poli(PDE-BDT) mais amido foi de 26 %. Este último resultado considera o poli(PDE-BDT) uma substância inibidora de biodegradação.

Os autores Tachibana *et al.*, (2017) realizaram um estudo de avaliação da biodegradabilidade de quatro diferentes polioxabicyclatos (POBC) de base biológica, utilizando um reator que mede DBO e o método de formação de zona clara que determina a perda de massa. O teste foi baseado na normativa ISO 14.851. No teste de DBO, os resultados mostraram que os POBC (1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol) atingiram percentuais altos de biodegradação, 86 % e 89 %, respectivamente, enquanto que o 1,2-etanodiol e o 1,6-hexadiol atingiram 12 % e 19 %, respectivamente. No segundo teste, duas bactérias formaram zona clara no meio POBC com 1,4-butanodiol.

Segundo o mesmo autor, as propriedades físicas e de biodegradabilidade dos poliésteres geralmente dependem do número de unidade de metileno no mesmo. Entretanto, a biodegradabilidade por DBO não seguiu esta tendência, uma vez que, o POBC-1,2-etanodiol que possui uma única unidade de monometileno apresentou a menor taxa de biodegradabilidade. Isto pode ser explicado pelas suas estruturas irregulares e com crosslinking. O POBC-1,3-propanodiol e POBC-1,4-butanodiol que possui uma unidade de dimetileno e trimetileno, respectivamente, e estruturas menos irregulares, foram os que apresentaram maiores índices de biodegradabilidade. As estruturas menos irregulares explicam o alto índice de biodegradação (Tachibana *et al.*, 2017).

No campo dos plásticos biodegradáveis, os poliésteres são materiais que desempenham um papel dominante, devido as suas ligações éster hidrolisáveis. Geralmente, eles podem ser decompostos em meios apropriados, por meio de reações de clivagem macromolecular em cadeias mais curtas, formando subprodutos simples e não tóxicos. Entretanto, esta decomposição pode ser afetada ou retardada pela conjugação das estruturas

do polímero e pelos efeitos estéricos decorrentes do meio. Estes efeitos provocam a inacessibilidade as ligações químicas, atrasando a degradação hidrolítica, uma vez que a interação da água com as ligações hidrolisáveis é dificultada (Larrañaga; Lizundia, 2019).

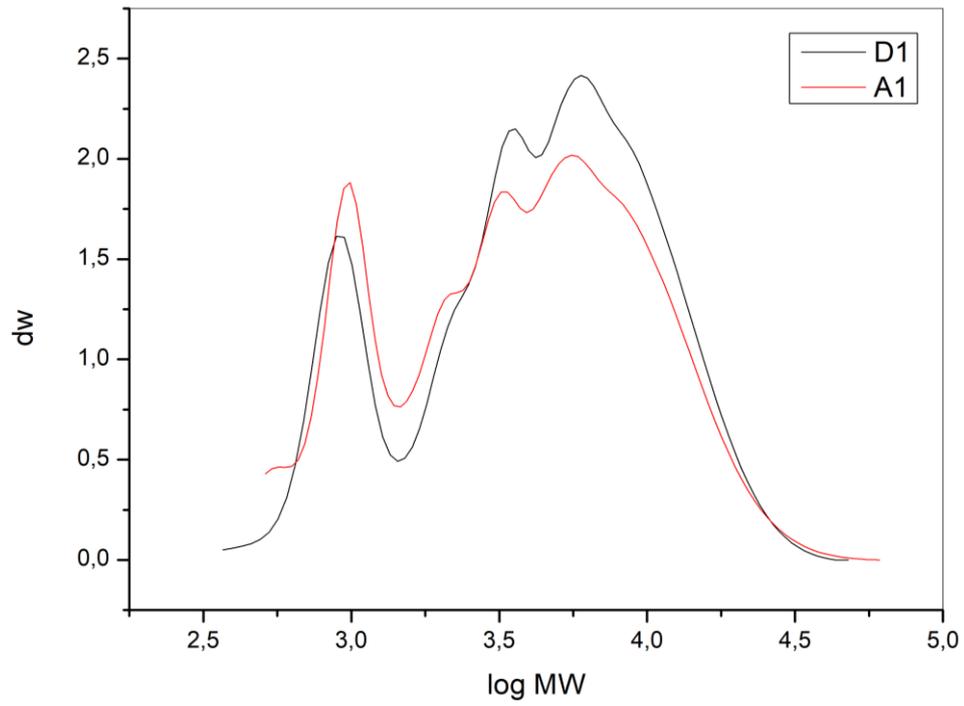
#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS APÓS BIODEGRADAÇÃO

Para caracterização e avaliação dos experimentos, as amostras poliméricas foram retiradas, lavadas e secas no último dia de experimento e foram determinadas suas massas molares para analisar se houve redução da massa molar, seus grupamentos químicos para verificar se ocorreu novas composições químicas e suas propriedades térmicas. Além disso, as amostras iniciais também foram avaliadas para comparar os resultados antes e após o processo de biodegradação. Os resultados abaixo se referem aos experimentos de biodegradação em lodo ativado dos polímeros poli(DGU-BDT) que corresponde ao P1 e do poli(PDE-BDT) que corresponde ao P2.

Os materiais poliméricos de poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT) apresentaram massa molar média ( $M_w$ ) de 6 e 8 kDa, respectivamente. Nessa análise, é relevante destacar que os resultados do GPC estão inteiramente associados à fração solúvel do material avaliado. Portanto, as Figuras 28 e 29 mostram a evolução da distribuição da massa molar de ambos os materiais poliméricos. Observou-se que não houve mudança significativa na massa molar do poli(DGU-BDT) antes (A1) e após do processo de biodegradação (D1), ou seja, não ocorreu a redução da massa molar. Além disso, a Figura 28 mostra a presença de dois picos, indicando uma distribuição bimodal (Iqbal *et al.*, 2013). Na Figura 29, é possível observar uma alteração na massa molar do poli(PDE-BDT) antes (A2) e após o processo de biodegradação (D2), uma vez que a distribuição dos picos, sendo um pico grande e outro pequeno (bimodal), se torna monomodal após o processo de biodegradação. Esta mudança pode estar relacionada com a degradação das moléculas menores.

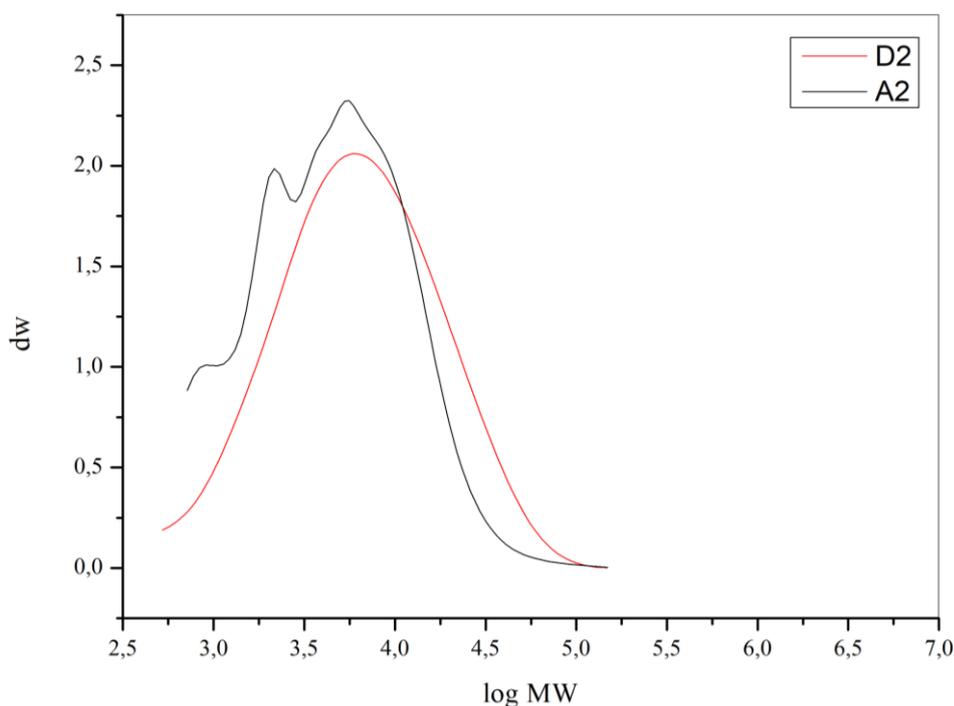
Em um estudo realizado por Hermanová *et al.*, (2013), uma poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) foi exposta a *Bacillus subtilis* (BS) em meio nutritivo contendo 1 % azeite, 2 % glicose e água destilada a 30 °C. Os resultados da curva da massa molar mostraram uma mudança de distribuição bimodal para monomodal após o processo de degradação. Os autores ressaltam que ocorreu a difusão das espécies no meio com a ocorrência de perda de massa. Além disso, eles sugerem a ocorrência de um processo sinérgico de despolimerização da extremidade da cadeia e cisão aleatória de ligações éster ao longo das cadeias PCL, independentemente de seus comprimentos.

Figura 28 - Evolução da distribuição da massa molar do poli(DGU-BDT) antes e após o processo de biodegradação em lodo ativado.



Fonte: Autor.

Figura 29 - Evolução da distribuição da massa molar do poli(PDE-BDT) antes e após o processo de biodegradação em lodo ativado.



Fonte: Autor.

O FTIR foi utilizado para avaliar a possível mudança dos grupamentos químicos presentes no processo de biodegradação do poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT). Os espectros do poli(DGU-BDT) apresentaram uma visível modificação química entre o polímero inicial e final relativo ao processo de biodegradação, mostrando o surgimento de novas bandas. Considerando que o éster é um grupo vulnerável a clivagem química das cadeias por meio do processo de hidrólise, pode-se observar o aparecimento de produtos de hidrólise semelhantes ao deste grupo. O aparecimento de ácido carboxílico, cetona ou aldeído na banda  $1722\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionado com a hidrólise das ligações éster. Além disso, foram encontrados CH ( $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_4$ ) na banda  $1421\text{ cm}^{-1}$  e C-O-C nas bandas  $1286$  e  $1226\text{ cm}^{-1}$  que também podem estar relacionadas com outros produtos de degradação. Após a degradação foi possível observar um pico em  $719\text{ cm}^{-1}$  referente as ligações S-C de sulfeto (Figura 30).

Houve o deslocamento da primeira banda,  $2891\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a C-H de alifáticos. As bandas  $2922$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  também de C-H alifáticos,  $1741\text{ cm}^{-1}$  identificada como C=O e  $906\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  de  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), conservaram-se praticamente iguais, em relação a D1, que correspondem as novas medidas de  $2920$ ,  $2848$ ,  $1741$  e  $914\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. O C-O-C da banda  $1163\text{ cm}^{-1}$  aumentou para  $1176\text{ cm}^{-1}$  e o C-O-C da banda  $1093\text{ cm}^{-1}$  diminuiu

para  $1041\text{ cm}^{-1}$ , sem sofrer qualquer alteração estrutural, pois os valores ainda estão na faixa correspondente a este grupamento químico. Nitidamente, foi possível observar o surgimento de novas bandas, sendo a 1722, 1421, 1286, 1226, e 719, as quais foram citadas no parágrafo anterior. As bandas de A1 estão de acordo com os espectros de FTIR de Machado *et al.*, (2017).

No espectro do poli(PDE-BDT) foi possível observar que não houve mudança significativa antes e após o processo de biodegradação em lodo ativado do poli(PDE-BDT). Conforme mostrado na Figura 31, pode-se observar a similaridade das bandas identificadas. No pico  $3440\text{ cm}^{-1}$  pode-se observar a presença da banda forte e larga O-H que pode estar relacionada a associação polimérica, água ou 10-undecenóico. Na região correspondente as bandas  $2916$ ,  $2850$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$ , foi identificado a presença de carbonos com hibridização  $sp^3$  (alcanos) na estrutura química do polímero. Já na região  $1724\text{ cm}^{-1}$  verifica-se a existência da carbonila. Nas bandas  $1176$  e  $1109\text{ cm}^{-1}$  foram verificados grupos funcionais do tipo éter.

Além disso, a banda  $710\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a presença de estiramento C-S-C, corroborando com o processo de adição de radicais tiil no monômero 1,3-propileno diundec-10-enoato (PDE) (Freire *et al.*, 2020).

A partir destes resultados, é possível observar que o poli(DGU-BDT) que teve um percentual de biodegradação (13%) maior que o poli(PDE-BDT), apresentou uma visível modificação química na sua estrutura molecular, enquanto que o poli(PDE-BDT) não apresentou nenhuma aparente modificação química estrutural. Este efeito está em conformidade com seu baixo percentual de biodegradação (4%), identificado no experimento de biodegradação em lodo ativado.

No estudo realizado por Massardier-Nageotte *et al.*, (2006), quatro tipos de materiais poliméricos foram testados (ácido polilático, policaprolactona, uma mistura de amido/policaprolactona e o poli(butadieno adipato-*co*-tereftalato) quantitativamente por meio da medição do consumo de oxigênio utilizando o Oxitop e qualitativamente avaliando algumas caracterizações físico-química, como o FTIR. Os resultados do FTIR mostraram que os espectros dos materiais após o processo de biodegradação correspondiam com as estruturas químicas dos materiais iniciais. Neste estudo, assim como nos resultados do poli(PDE-BDT), não foi possível observar nenhuma diferença significativa na estrutura química dos materiais.

Figura 30 – Espectro de FTIR do poli(DGU-BDT) antes e após o processo de biodegradação em lodo ativado.

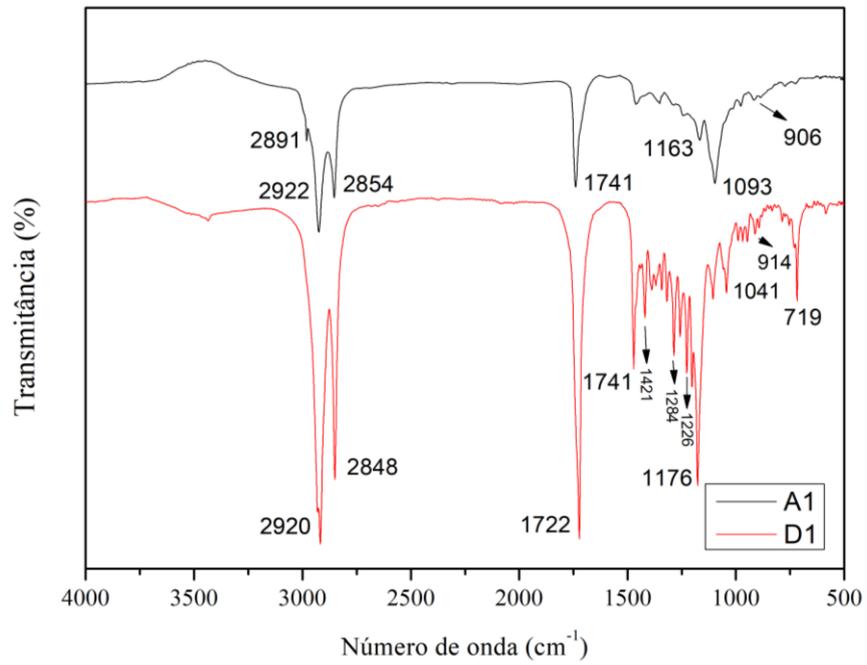
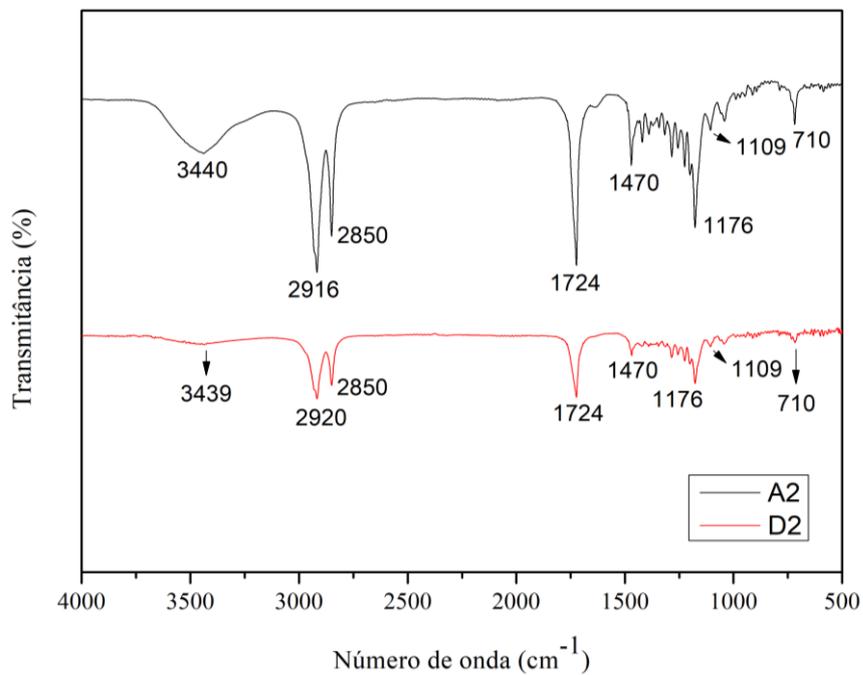


Figura 31 - Espectro de FTIR do poli(PDE-BDT) antes e após o processo de biodegradação em lodo ativado.



As amostras poliméricas foram submetidas à análise térmica por calorimetria de varredura diferencial e os resultados são apresentados nas Figuras 32 e 33. As temperaturas de fusão do poli(DGU-BDT) foram de 35 e 47 °C e o do poli(PDE-BDT) foram de 61 e 67 °C. As temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>) dos materiais através do DSC não puderam ser observadas, provavelmente devido às suas cristalinidades.

O poli(DGU-BDT) antes da biodegradação (A1) apresentou um comportamento de dupla fusão, cujo espectro mostra um pico de alta temperatura e outro de baixa temperatura. Este tipo de comportamento geralmente é observado em polímeros semicristalinos (Yasuniwa *et al.*, 2004). O pico de temperatura mais baixo está relacionado com a fusão parcial e recristalização do cristalito imperfeito, enquanto o pico de temperatura mais alto corresponde à fusão do cristalito mais bem organizado (Holdsworth; Turner-Jones, 1971; Machado *et al.*, 2017).

Já a amostra D1 que se refere ao material depois do processo de biodegradação, mostrou apenas a presença do pico de temperatura mais baixo correspondente à fusão parcial e recristalização do cristalito imperfeito. O pico de temperatura mais alto correspondente à fusão do cristalito mais bem organizado desapareceu após o processo de biodegradação, podendo estar relacionado com a clivagem das ligações e a consequente reorganização química das moléculas. Os microrganismos tendem a atacar os grupos funcionais susceptíveis a hidrólise (Bismarck; Carlos; López, 2019). Além disso, acredita-se que a maioria dos grupos químicos que reagem com a água, contém O, N, S, P e outros átomos que não são de carbono (Lyu; Untereker, 2009).

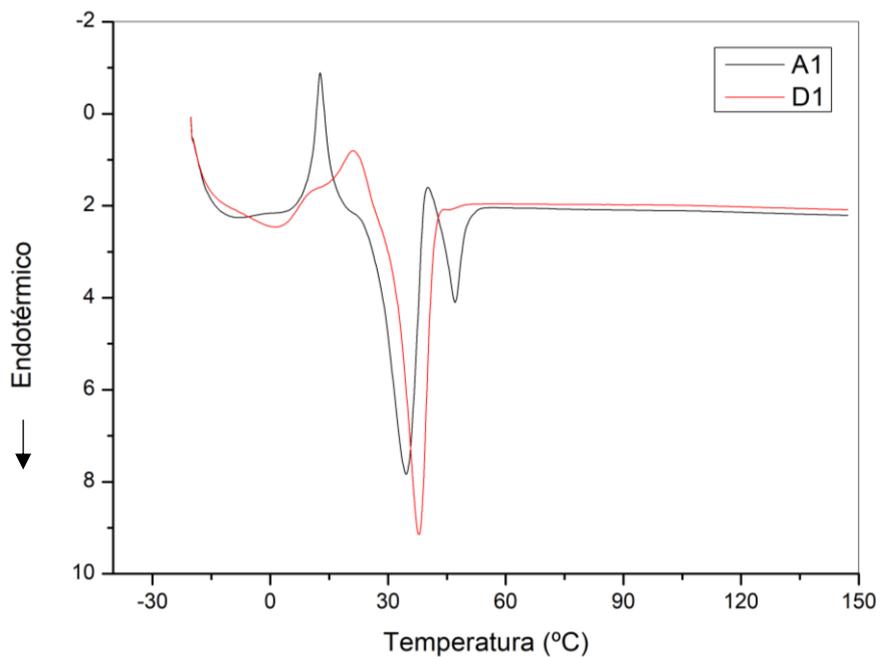
De acordo com Bismarck, Carlos e López, (2019), as frações amorfa, semicristalina e/ou cristalina de um polímero não se degradam necessariamente na mesma taxa. Em tempos de degradação mais longos, uma maior atividade de degradação pode ocorrer nas regiões mais cristalinas das diferentes ramificações. Isso explica o desaparecimento do pico de temperatura mais alto correspondente à fusão do cristalito mais bem organizado. As zonas cristalinas de cristais mais finos são geralmente mais afetadas no início de processo de biodegradação, enquanto as zonas de cristais mais espessos são afetadas em tempos de degradação mais longos (Bismarck; Carlos; López, 2019).

O poli(PDE-BDT) antes da biodegradação (A2) apresentou um comportamento similar ao A1, sendo o comportamento de dupla fusão, como algumas vezes observado em polímeros semicristalinos (Furushima *et al.*, 2017; Holdsworth; Turner-Jones, 1971; Machado *et al.*, 2017; Yasuniwa *et al.*, 2004). De acordo com Freire *et al.*, (2020), os picos endotérmicos de dupla fusão revelam que os materiais poliméricos devem ter sofrido um processo de fusão

causando um aumento da mobilidade da cadeia, levando a recristalização que é seguida de uma segunda fusão.

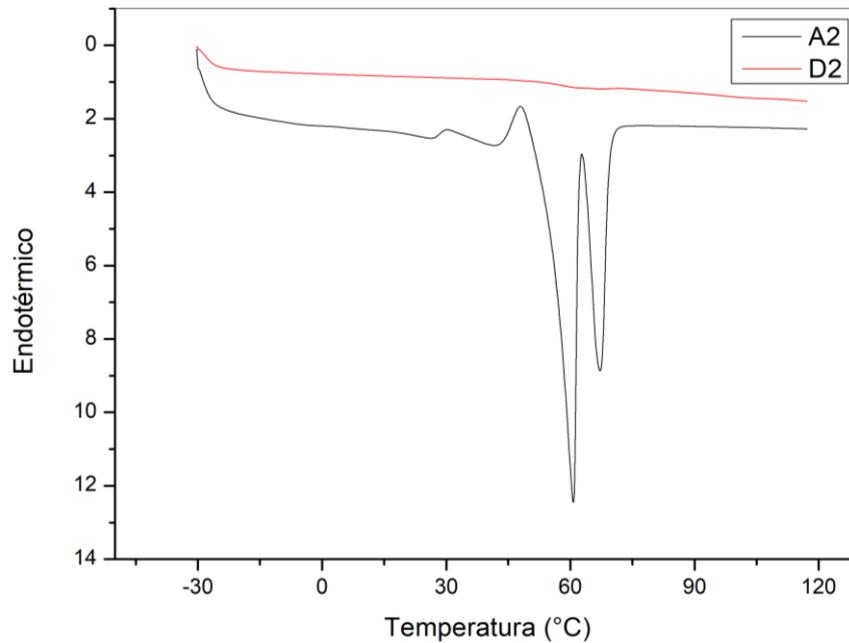
Alguns autores explicam o comportamento de dupla fusão com um modelo de fusão-recristalização. Esse modelo sugere que os picos de baixa e alta temperatura na curva DSC são atribuíveis à fusão de alguma quantidade de cristais originais e à fusão de cristais formados pelo processo de recristalização de fusão durante uma varredura de aquecimento, respectivamente (Yasuniwa *et al.*, 2015). Em relação ao D2, que se refere ao material após o processo de biodegradação, foi possível observar o desaparecimento dos dois picos de temperatura de fusão. Este efeito pode estar relacionado com a modificação das interações moleculares e reorganização das moléculas.

Figura 32 - DSC do poli(DGU-BDT) antes e após o processo de biodegradação em lodo ativado.



Fonte: Autor.

Figura 33 - DSC do poli(PDE-BDT) antes e após o processo de biodegradação em lodo ativado.



Fonte: Autor.

### 5.5 DEGRADAÇÃO ENZIMÁTICA SEGUIDO DE BIODEGRADAÇÃO DO POLI(DGU-BDT) E POLI(PDE-BDT)

Os resultados da perda de massa do poli(DGU-BDT) (P1) e poli(PDE-BDT) (P2) provenientes do processo de degradação enzimática são apresentados na Tabela 9. Neste experimento, dois cenários foram avaliados, sendo eles: meio enzimático contendo enzima *Calb* mais solução PBS (cenário 1: com enzima) e meio aquoso contendo apenas solução PBS (cenário 2: sem enzima). Dessa forma, as amostras foram inseridas nos meios em triplicata e a média da perda massa foi determinada após o processo de lavagem e secagem no décimo (10<sup>o</sup>) e último dia de experimento. É importante destacar que após este experimento, uma das amostras da triplicata foi introduzida no sistema Oxitop para avaliar sua biodegradabilidade em lodo ativado.

Tabela 9 - Média da perda de massa de P1 e P2

Polímero	Amostra (N <sup>o</sup> )	Massa de polímero inicial (g)	Massa de polímero final (g)	Perda de massa (%)	Média da perda de massa (%)
----------	---------------------------	-------------------------------	-----------------------------	--------------------	-----------------------------

P1	Com enzima	1	0,0308	0,0214	43,9252	32,00±10,53
P1	Com enzima	2	0,0295	0,0238	23,9496	
P1	Com enzima	3	0,0305	0,0238	28,1513	
P2	Com enzima	4	0,0290	0,0257	12,8405	12,32±0,69
P2	Com enzima	5	0,0290	0,0260	11,5385	
P2	Com enzima	6	0,0304	0,0270	12,5926	
P1	Sem enzima	7	0,0173	0,0173	0,0000	0,55±0,96
P1	Sem enzima	8	0,0183	0,0180	1,6667	
P1	Sem enzima	9	0,0301	0,0301	0,0000	
P2	Sem enzima	10	0,0153	0,0153	0,0000	1,04±1,80
P2	Sem enzima	11	0,0142	0,0142	0,0000	
P2	Sem enzima	12	0,0099	0,0096	3,1250	

Fonte: Autor.

A média da perda de massa em meio enzimático de P1 e P2 foi de 32 % e 12 %, enquanto a perda de massa em meio PBS sem enzima foi de 0,5 % e 1 % no décimo (10º) e último dia de exposição, respectivamente. Com base nestes resultados, é possível observar uma considerável perda de massa do P1 e P2 em meio enzimático, cujo percentual de degradação enzimática alcançou efeito relevante em relação ao meio sem enzima. No meio PBS sem enzima, não foi possível observar perda de massa considerável para estes materiais. No entanto, o P1 obteve perda de massa aproximadamente 3 vezes maior que P2 no ensaio enzimático.

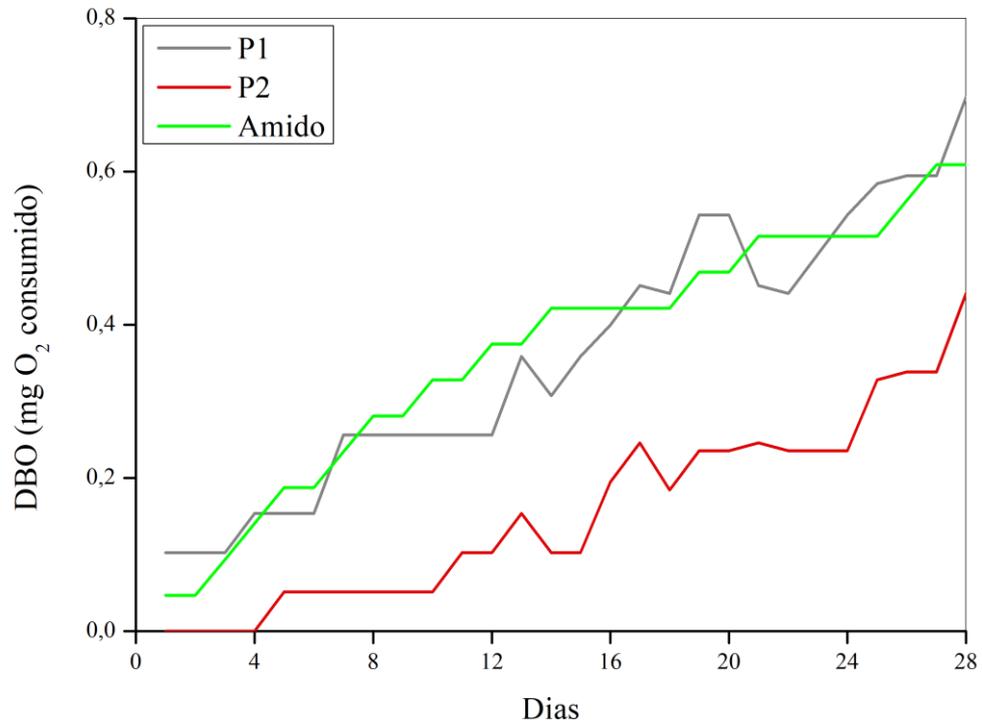
Em um estudo realizado por Han; Liao, (2023), foi possível observar resultados semelhantes relacionados a perda de massa de poliésteres. Neste estudo, o poli(etileno 2,5-furanodicarboxilato)/ácido poliglicolídeo (PEF/PGA) em diferentes concentrações, também de base biológica, foi submetido a degradação sob condições de lipase. Os resultados mostraram que a mistura de PEF com 40 % de PGA teve perda de massa superior a 18,5 % após 8 semanas de degradação em meio enzimático. Estes resultados corroboram com os resultados do ensaio de degradação, especialmente no caso do P1, onde a perda de massa também foi acima deste valor.

Destaca-se que estes autores realizaram o ensaio do PEF/PGA em meios com e sem enzima para serem passíveis de comparação. Dessa forma, o meio com enzima apresentou resultado de perda de massa superior ao meio sem enzima, podendo ser explicado pela ação característica da enzima na clivagem das ligações éster. A aceleração observada na perda de massa em meio enzimático deve-se principalmente ao fato de a lipase promover efetivamente a clivagem destas ligações. Estes autores afirmam ainda que resultados semelhantes foram amplamente relatados em outros poliésteres (Han; Liao, 2023).

Noutro estudo realizado por Jiang e Wang, (2022), diferentes copoliésteres de poli(succinato de butileno) (PBS) modificado por diferentes concentrações (0%, 5%, 10% e 15 %) de 2-metil-1,3-propanodiol (MPO) foram avaliados; isto é poli(succinato de butileno-co-metil propileno succinato) (PBMS) foram sintetizados e submetidos a degradação enzimática com Lipase de *Pseudomonas Cepacia* durante 25 dias. Todas as amostras apresentaram diferentes taxas de degradação, atingindo 38,18 %, 94,34 %, 98,11 % e 100 % de degradação. O copoliéster PBMS15 % degradou-se completamente durante o experimento. Assim, foi possível observar que quanto mais MPO for adicionado, mais rápida será a taxa de degradação. Contudo, após o teste de degradação enzimática, as propriedades cristalinas do PBMS foram caracterizadas por meio do Varredura Diferencial de Calorimetria (DSC) e do Difração de Raios X (XRD) e a hidrofiliçidade da superfície foi avaliada por meio do teste de ângulo dinâmico de contato com a água. Sendo assim, os resultados mostraram que existem duas razões principais para justificar o aumento da taxa de degradação, sendo a diminuição na cristalinidade do material e o aumento na hidrofiliçidade da superfície (Jiang; Wang, 2022).

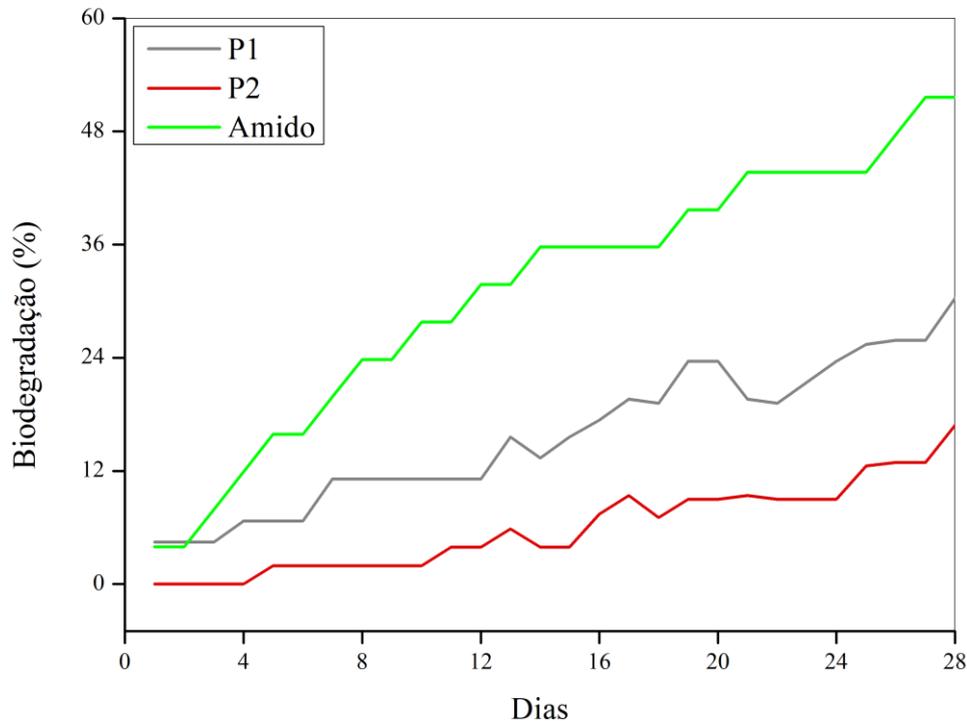
Por conseguinte, conforme estabelecido anteriormente, após a degradação enzimática, o P1 e P2 foram inseridos no sistema Oxitop que corresponde a segunda etapa do ensaio experimental. As Figuras 34 e 35 mostram os resultados de DBO, percentual de biodegradação dos materiais avaliados e do amido que é o controle do procedimento.

Figura 34 - Demanda Bioquímica de Oxigênio do P1, P2 e o amido, após a degradação enzimática seguido de biodegradação em lodo ativado.



Fonte: Autor.

Figura 35 - Percentual de biodegradação do P1, P2 e o amido, após a degradação enzimática seguida de biodegradação em lodo ativado.



Fonte: Autor.

Os resultados do teste de degradação enzimática usando a enzima *Calb*, seguido pela subsequente biodegradação em lodo ativado, revelaram que o poli(DGU-BDT) alcançou 30% de biodegradação, enquanto o poli(PDE-BDT) alcançou 17%, em comparação com o controle do procedimento que atingiu 52%. Estes resultados evidenciam uma biodegradabilidade intermediária para o poli(DGU-BDT) e uma baixa biodegradabilidade para o poli(PDE-BDT), já que o primeiro se aproxima do percentual alcançado pelo controle do procedimento e o segundo está consideravelmente distante desta referência. Além disso, este ensaio demonstrou resultados superiores em comparação com os ensaios iniciais de biodegradação em lodo ativado. Esses percentuais revelam que esta sequência experimental demonstrou maior eficácia e desempenho na biodegradação em comparação com os ensaios anteriores.

A Figura 35 mostra um considerável aumento da biodegradabilidade em lodo ativado de P1 e P2 em relação aos experimentos anteriores. Os resultados mostram um aumento significativo de 13 % para 30 % e de 4 % para 17 % de biodegradação, respectivamente. O frasco contendo o controle do procedimento atingiu 52 % de biodegradação, cujo percentual

está um pouco abaixo dos experimentos anteriores. Sendo assim, foi possível observar um aumento de 2,3 vezes para o P1 e 4,25 vezes para o P2, sendo justificado pela combinação da degradação enzimática seguida da biodegradação em lodo ativado. A Tabela 10 apresenta um resumo destas informações.

Tabela 10 - Resumo dos resultados dos ensaios

Biodegradação (%)	Experimento 1 – biodegradação P1	Experimento 2 – biodegradação P2	Experimento 3 – degradação enzimática seguida de biodegradação (P1 e P2)
P1	13 %	-	30 %
P2	-	4 %	17 %
Amido	79 %	64 %	52 %
Amido + Polímero	77 %	26 %	-

Fonte: Autor.

No terceiro experimento, os resultados mostraram uma biodegradabilidade intermediária para P1, uma vez que biodegradou 30 % em relação ao controle que atingiu 52 % de biodegradação no 28º dia de experimento. O frasco contendo solução mineral com lodo e amostra alcançou mais da metade do percentual do frasco contendo solução mineral com lodo e amido. Para P2, também houve um considerável aumento do percentual, em torno de 17 %. No entanto, apesar deste aumento, os resultados de P2 ainda mostraram uma baixa biodegradabilidade em relação ao controle do procedimento (52 %). O aumento dos percentuais de biodegradação pode estar relacionado ao experimento prévio de degradação enzimática realizado antes da incubação das amostras no Oxitop, já que nos experimentos anteriores as amostras não haviam sido submetidas ao processo de degradação enzimática.

Em teoria, os polímeros com propriedades suscetíveis a biodegradação como os que contêm grupos laterais do tipo éter e éster, são caracterizados por sua maior propensão a se decompor através da quebra hidrolítica de suas cadeias poliméricas. Nesse contexto, a presença destes grupos na cadeia polimérica dos materiais avaliados, podem ter tornado os polímeros mais vulneráveis à hidrólise. Esses grupos funcionais não apenas tornam os polímeros mais propensos à hidrólise, mas também contribuem para aumentar a flexibilidade das cadeias poliméricas. Portanto, essa flexibilidade também pode ter permitido que os polímeros tenham se reorganizado mais facilmente para se adaptarem aos locais ativos das enzimas envolvidas no processo de biodegradação (Kwee; Lim; Thian, 2022).

Richert e Dabrowska (2021) realizam um estudo de degradação enzimática e microbiana testando diferentes enzimas e meios de biodegradação, respectivamente. Três materiais foram avaliados, sendo o polilactídeo (PLA), poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e a mistura de PLA/PCL. Estes materiais foram avaliados devido ao fato de serem susceptíveis ao processo de degradação e biodegradação, além de promissores na substituição de polímeros tradicionais que não são biodegradáveis. A degradação foi realizada em oito diferentes meios, sendo quatro contendo soluções enzimáticas com proteinase K, protease, esterase e lipase e quatro contendo soluções microbianas com composto, lodo ativado, água do rio e água do mar. Na degradação microbiana foi determinada a quantidade de oxigênio consumido utilizando o Oxitop durante 7 dias a 20°C e na degradação enzimática foi determinada a perda de massa utilizando tubos de ensaio com 10 ml de solução tampão e 2 mg de enzima durante 7 dias a 37°C. Além disso, um microscópio eletrônico de varredura (SEM) foi utilizado para verificar se houve alteração da estrutura geométrica da superfície dos materiais poliméricos (Richert; Dąbrowska, 2021).

Os resultados do estudo mencionado acima mostraram que os meios com composto e lodo ativado tiveram maior consumo de oxigênio na presença de PCL e PCL/PLA, enquanto que os meios com água de rio e mar tiveram menor consumo de oxigênio. Além disso, houve alteração das superfícies de todos os materiais após a exposição em composto e lodo ativado. Em relação a influência das enzimas na degradação das amostras, pode-se observar uma maior perda de massa no meio com proteinase K na presença de PLA e PCL/PLA. A menor perda de massa foi observada no meio com lipase. Na análise SEM, foi possível notar maiores alterações no filme de PLA. Este estudo mostrou que meios microbianos em composto e lodo ativado são mais úteis do que em água de rio ou mar na biodegradação de materiais poliméricos (Richert; Dąbrowska, 2021).

Ao comparar os resultados da biodegradação em lodo ativado empregando o Oxitop deste estudo com os de Richert e Dabrowska, (2021), se observa distintos índices de DBO (mg O<sub>2</sub> consumido) entre os materiais poliméricos avaliados. No estudo destes autores, o índice do controle do procedimento e o percentual de biodegradação não são apresentados, inviabilizando a comparação. No entanto, o meio com lodo ativado apresentou melhores resultados, corroborando com o propósito deste estudo. Ao comparar os resultados de degradação enzimática utilizando Lipase com os de Richert e Dabrowska, (2021), podemos observar uma grande diferença de perda de massa, posto que, os polímeros avaliados neste trabalho tiveram uma elevada perda massa em relação aos resultados encontrados no estudo anterior. Dessa forma, a metodologia aplicada e os resultados deste estudo são de grande valia

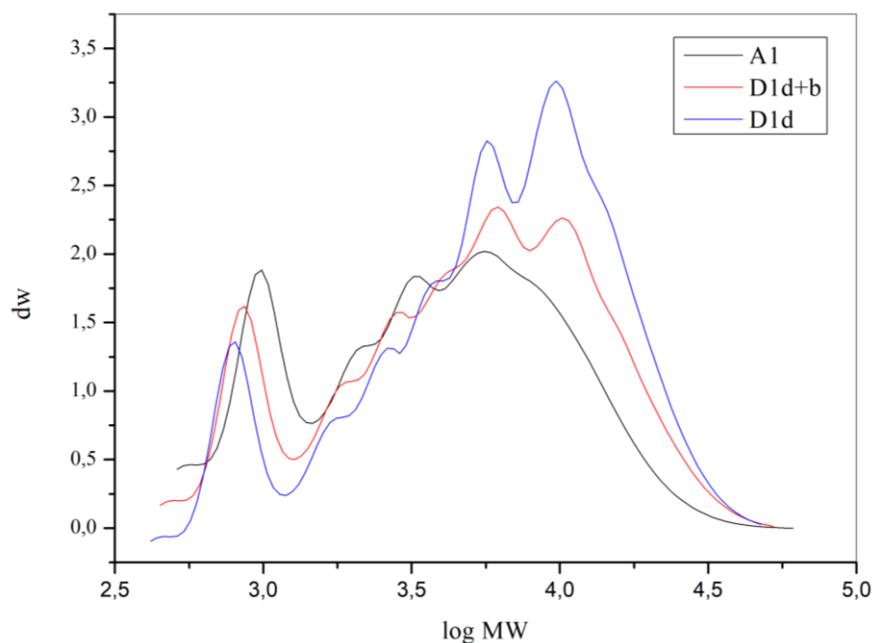
e relevância, pois houve uma melhor performance na junção dos ensaios de biodegradabilidade. De acordo com o autor, o processo de degradação de polímeros é integralmente dependente do tipo de material e microrganismos envolvidos.

## 5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS APÓS DEGRADAÇÃO ENZIMÁTICA SEGUIDO DE BIODEGRADAÇÃO

Por conseguinte, os resultados de GPC, FTIR e DSC a seguir se referem a caracterização dos polímeros poli(DGU-BDT) (P1) e poli(PDE-BDT) (P2) após degradação enzimática (D1d e D2d) e degradação enzimática seguido da biodegradação (D1d+b e D2d+b). Nestas Figuras, as caracterizações das amostras iniciais dos polímeros, antes da degradação (A1 e A2), foram utilizadas com a finalidade de comparar os resultados.

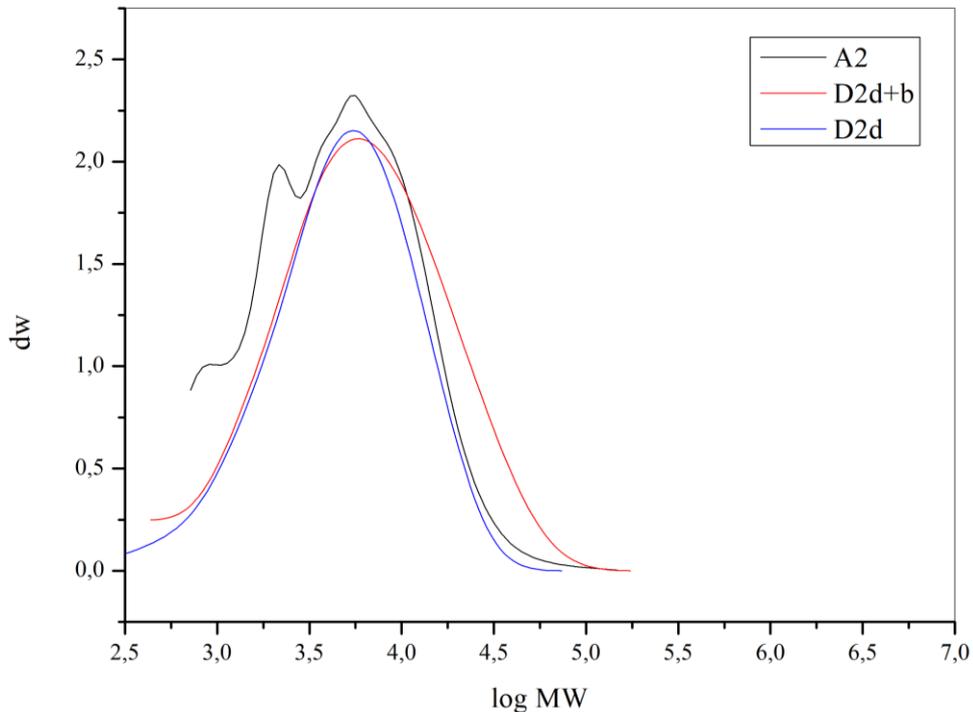
As Figuras 36 e 37 mostram a evolução da distribuição da massa molar dos polímeros P1 e P2 avaliados neste trabalho. É possível observar que não houve mudança considerável na massa molar do poli(DGU-BDT) antes (A1), após a degradação enzimática (D1d) e após a degradação enzimática seguido da biodegradação (D1d+b). Além disso, a Figura 36 mostra a presença de dois picos, indicando notoriamente uma distribuição bimodal.

Figura 36 - Evolução da distribuição da massa molar do poli(DGU-BDT) antes, após o processo de degradação enzimática e após o processo de degradação seguido de biodegradação.



Fonte: Autor.

Figura 37 - Evolução da distribuição da massa molar do poli(PDE-BDT) antes, após o processo de degradação enzimática e após o processo de degradação seguido de biodegradação.



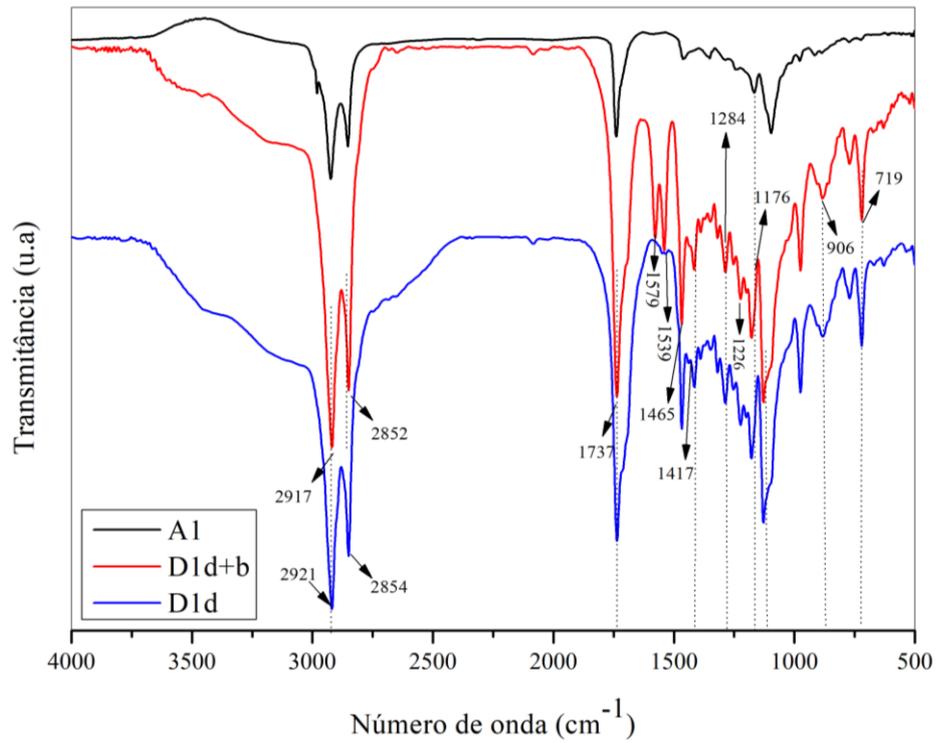
Fonte: Autor.

A Figura 37 revela uma diferença entre os picos de distribuição antes e após o processo de degradação e biodegradação do P2. A distribuição da massa molar que inicialmente apresenta um pico grande e um pico menor (bimodal), torna-se monomodal após a degradação enzimática e após a degradação seguido da biodegradação. As curvas D2d+b (degradação mais biodegradação) e D2d (apenas degradação enzimática) são parecidas e monomodais, não possuindo evidente diferença, podendo ser explicado pela degradação enzimática das moléculas menores.

Os resultados de FTIR relacionados a possível modificação nos grupamentos químicos dos materiais avaliados são apresentados nas Figuras 38 e 39. Em ambos os espectros do poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT) é possível verificar uma visível modificação química entre as estruturas iniciais (A1 e A2) e finais relativas ao efeito do processo de degradação enzimática e biodegradação em lodo ativado (D1d+b, D1d, D2d+b e D2d). Houve o surgimento de novas bandas e o deslocamento das bandas já existentes para valores próximos,

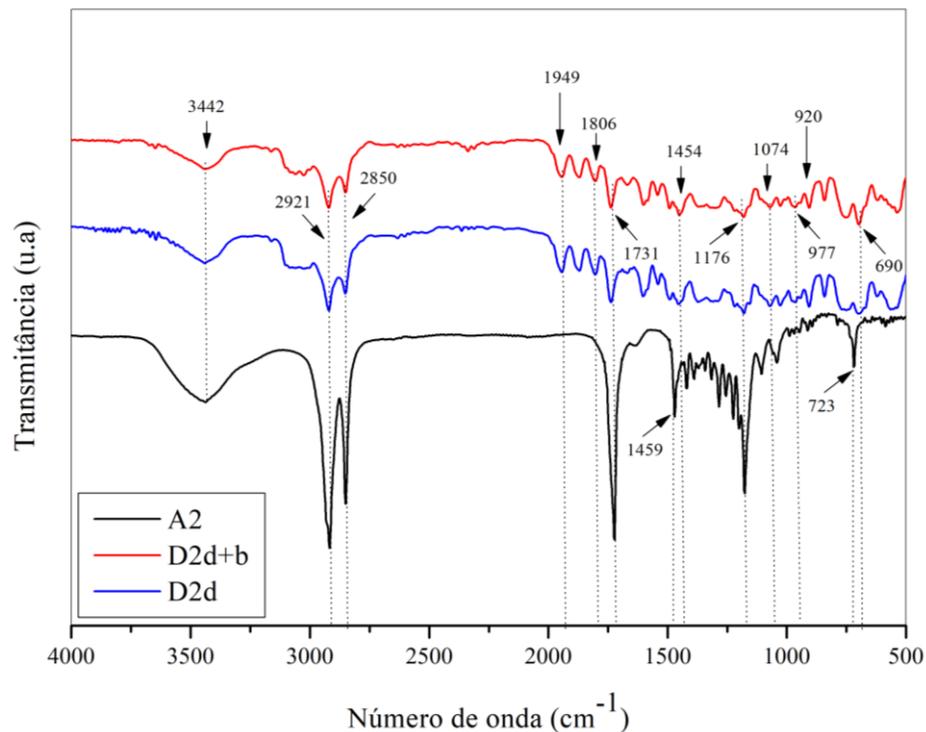
para mais ou para menos, que em sua maioria, continuaram representando a mesma faixa de grupamento químico.

Figura 38 - Grupamentos químicos do poli(DGU-BDT) antes, após o processo de degradação enzimática e após o processo de degradação seguido de biodegradação.



Fonte: Autor.

Figura 39 - Grupos químicos do poli(PDE-BDT) antes, após o processo de degradação enzimática e após o processo de degradação seguido de biodegradação.



Fonte: Autor.

A análise comparativa entre as curvas D1d+b e D1d do poli(DGU-BDT) mostra resultados próximos e semelhantes, tanto na disposição das curvas quanto nos valores das bandas. A primeira banda ( $2891\text{ cm}^{-1}$ ) da curva A1 deslocou nas curvas D1d+b e D1d. No entanto, as bandas  $2921$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  (D1d+b) e  $2917$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  (D1d) que correspondem a C-H de alifáticos continuam praticamente iguais, sem alteração evidente, mostrando que supostamente não houve mudança nestas estruturas. A banda  $1737\text{ cm}^{-1}$  de C=O de éster e a banda  $906\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a  $\text{CH}_2$  de  $\text{CH}=\text{CH}_2$  nas curvas D1d+b e D1d, também continuaram no espectro.

Ainda, para D1d+b, ocorreu o aparecimento da banda  $1579$  e  $1539\text{ cm}^{-1}$  que podem estar associados à presença de ligações duplas carbono-carbono (C=C) em anéis aromáticos e o deslocamento da banda inicial para  $1176\text{ cm}^{-1}$  de C-O-C ésteres (D1d+b e D1d). Além disso, houve o surgimento da banda  $1417\text{ cm}^{-1}$  que corresponde as ligações de ácido carboxílico e/ou álcool, o qual pode estar relacionado com a hidrólise das ligações éster. As bandas  $1465$ ,  $1284$ ,  $1226$  que correspondem as ligações  $\text{CH}_2$ , C-O-C e C-O-C, respectivamente, também surgiram após aos experimentos. Adicionalmente, após a degradação foi possível observar uma banda em  $719\text{ cm}^{-1}$  referente as ligações S-C de sulfeto.

Na literatura, sabe-se que a hidrólise é o processo mais importante para iniciar a biodegradação de polímeros sintéticos, como os poliésteres, que são os materiais estudados neste trabalho. No entanto, a degradação completa de uma cadeia polimérica longa pode ocorrer em um longo período de tempo, devido à rota de reação que ocorre em etapas: formação de oligômeros nas etapas iniciais e unidades monoméricas, como ácidos carboxílicos, álcoois e hidroxiácidos, ao longo de um processo mais prolongado (Costa *et al.*, 2015). Nesse sentido, considerando os novos grupos químicos que surgiram após o experimento, é possível que as estruturas menores tenham sofrido degradação, ainda que em pequena magnitude, como apontado nos resultados dos testes de degradação e biodegradação.

Em síntese, ao comparar a Figura 38 do ensaio 3 com a Figuras 30 do ensaio 1, os resultados do poli(DGU-BDT) são parecidos, dado que houve o surgimento das bandas com ligações bem parecidas. Entretanto, a Figura 38 relativa às curvas D1d+b e D1d mostram o surgimento de mais bandas, além das verificadas na curva A1 e D1 do experimento inicial. Mais uma vez, o grupo éster recebe destaque por ser um grupo susceptível à clivagem química das cadeias por meio da hidrólise, sendo o grupo que sofreu ruptura química no processo de degradação e biodegradação.

No espectro do poli(PDE-BDT) foi possível observar mudanças após o processo de degradação enzimática seguido de biodegradação em lodo ativado deste material (Figura 39). A primeira banda  $3442\text{ cm}^{-1}$ , cujos valores coincidem, das três curvas ilustradas no espectro, podem estar relacionadas com a presença da associação polimérica, água ou 10-undecenóico, pois refere-se ao grupo funcional composto por hidroxila (O-H). Destaca-se que ela continua no espectro após o processo experimental, mostrando que não houve alteração em relação a este grupo funcional.

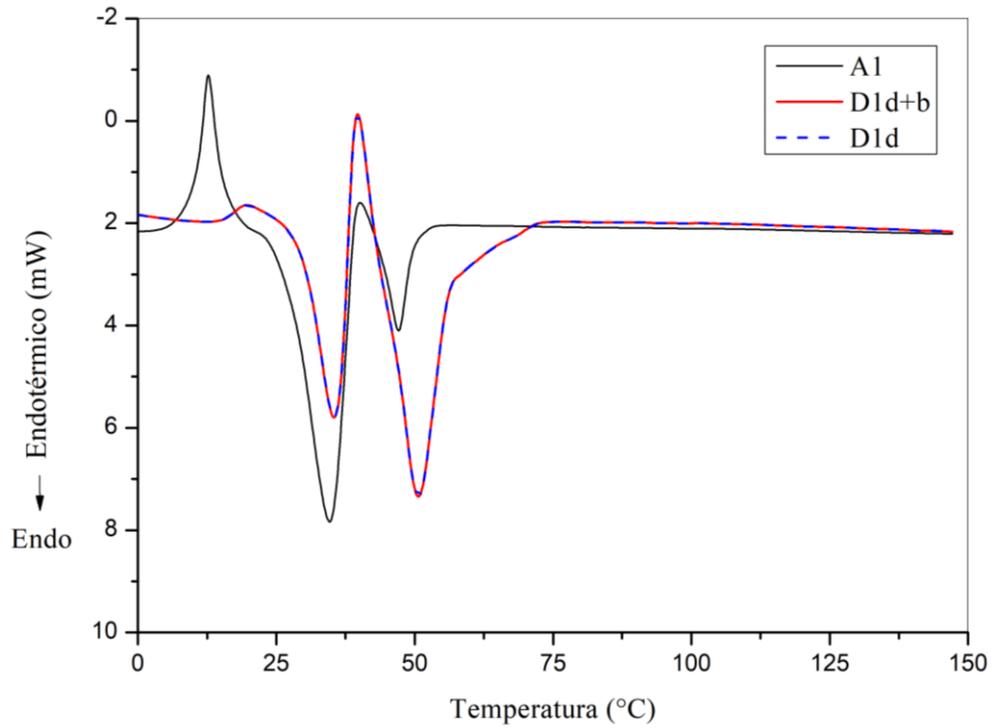
As bandas seguintes relacionadas a presença de carbono (C-H), cujos valores estão próximos de  $2921$ ,  $2850$  e  $1459\text{ cm}^{-1}$ , continuaram presentes nas curvas pós-experimentais D2d+b e D2d. Assim como, o pico  $1176\text{ cm}^{-1}$  relacionado as ligações éster e a  $710\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento C-S-C, também permaneceram presentes no espectro, sem indicar quaisquer alterações. Contudo, houve o surgimento de novas bandas  $1949$ ,  $1806$ ,  $977$  e  $920\text{ cm}^{-1}$  das curvas D2d+b e D2d, as quais correspondem aos grupos funcionais C=C=C, C=O, RCH=CH<sub>2</sub> e OH, respectivamente. Destaca-se que a presença de álcool pode estar relacionada com um dos principais produtos de hidrólise. Além disso, as bandas  $1724$  e  $1109\text{ cm}^{-1}$  (A2) que correspondem aos grupamentos carbonila e éter, deslocaram para  $1731$  e  $1074\text{ cm}^{-1}$  (D2d+b e D2d), sem alterar o intervalo de enquadramento químico.

Por fim, ao comparar a Figura 39 do terceiro ensaio com a Figura 31 do ensaio inicial, nota-se uma diferença significativa nos resultados do poli(PDE-BDT). No terceiro ensaio, observa-se a presença de novas bandas, possivelmente relacionados aos produtos de degradação e biodegradação que não foram identificados no ensaio inicial. No entanto, na Figura 39 há uma similaridade entre as curvas D2d+b e D2d, indicando o surgimento das mesmas bandas em ambas as curvas. Ademais, é relevante observar que as novas bandas surgiram após a D2d, sem uma contribuição significativa do ensaio D2d+b.

De maneira geral, pode-se observar que tanto o poli(DGU-BDT) quanto o poli(PDE-BDT) que atingiram aproximadamente 30% e 17% de biodegradação, respectivamente, durante o teste de degradação seguido de biodegradação, apresentaram uma notável alteração química em suas estruturas moleculares, evidenciada pelo surgimento de novas bandas no FTIR. No entanto, estes resultados ainda considerados intermediário e relativamente baixo, respectivamente, corroborados pelo FTIR, podem estar relacionados às características cristalinas observadas nestes materiais, os quais tendem a ser menos susceptíveis a degradação, visto que geralmente a degradação é iniciada em estruturas amorfas (Tan *et al.*, 2011).

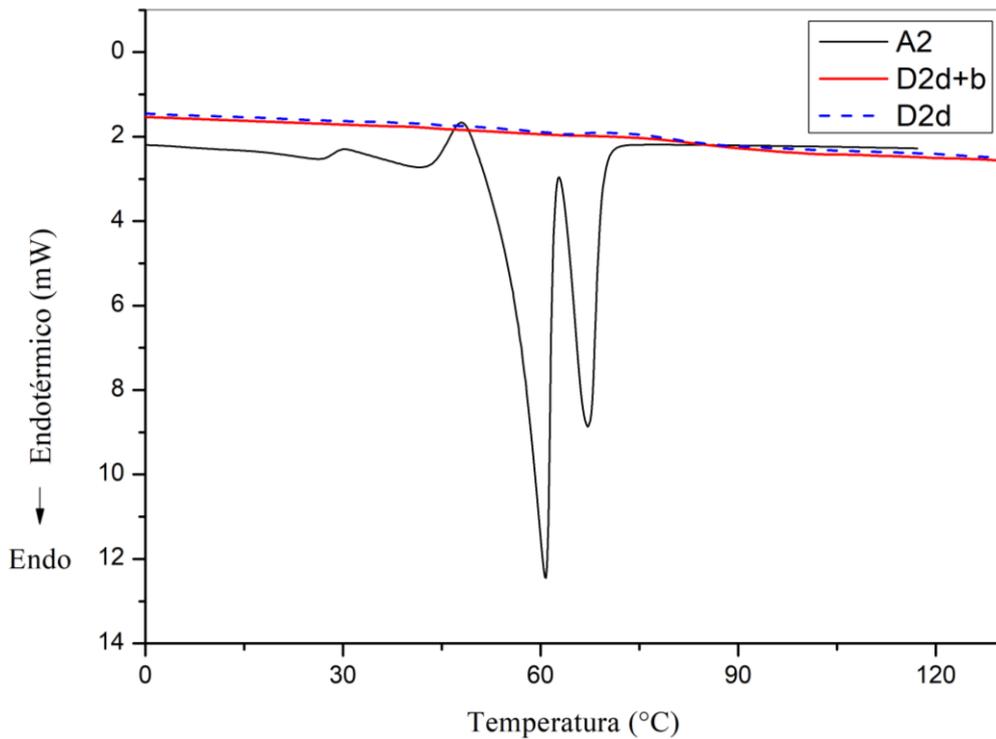
Os resultados de DSC do P1 e P2 relativos ao ensaio de degradação enzimática seguido de biodegradação em lodo ativado são apresentados nas Figuras 40 e 41. O poli(DGU-BDT) após o processo de degradação enzimática (D1d) e após a degradação enzimática seguida de biodegradação (D1d+b) apresentou o mesmo comportamento térmico com a presença de dois picos de temperatura (Figura 40). Estes resultados não se diferem do estado térmico do polímero inicial (A1) que revela um comportamento de dupla fusão (um pico de alta e outro de baixa temperatura) tipicamente encontrando em polímeros semicristalinos (Righetti; Laus, 2014). Como mencionado anteriormente, o pico de temperatura mais baixo relacionado com a fusão parcial e recristalização do cristalito imperfeito e o pico de temperatura mais alto relacionado à fusão do cristalito mais bem organizado continuaram presentes nos espectros após os ensaios (Holdsworth; Turner-Jones, 1971; Machado *et al.*, 2017). Isto mostra que não houve notória variação das propriedades térmicas do P1. Destaca-se que a complexidade do comportamento térmico de polímeros semicristalinos tem sido objeto de diversos estudos (Ivanov; Legras; Jonas, 2000).

Figura 40 - Comportamento térmico do poli(DGU-BDT) antes, após o processo de degradação enzimática e após o processo de degradação seguido de biodegradação.



Fonte: Autor.

Figura 41 - Comportamento térmico do poli(PDE-BDT) antes, após o processo de degradação enzimática e após o processo de degradação seguido de biodegradação.



Fonte: Autor.

O poli(PDE-BDT) apresentou também o mesmo comportamento térmico após o processo de degradação enzimática (D2d) e após a degradação enzimática seguida de biodegradação (D2d+b), cujos dois picos de temperatura iniciais desapareceram do espectro. No entanto, estes resultados diferem-se do estado térmico do polímero inicial que revela um comportamento de dupla fusão (um pico de alta e outro de baixa temperatura) (Figura 41). Novamente, este efeito pode estar relacionado com a modificação das interações moleculares e reorganização das moléculas.

Nesse contexto, é apropriado destacar que sob a circunstância de degradação hidrolítica, as ligações poliméricas que reagem com as moléculas de água são capazes de produzir novas extremidades de cadeia, cujas cadeias iniciais se dividem em segmentos menores. Estas informações corroboram com o comportamento térmico de degradação destes materiais poliméricos, apesar da combinação dos fatores envolvidos ainda ser um grande desafio (Lyu; Untereker, 2009). A investigação destes fatores envolve a aplicação de diversificadas caracterizações, sendo difícil sua aplicação, dado que a massa amostral dos materiais testados são padronizadas e dificultam a aplicação de múltiplos testes.

Em um estudo conduzido por Capitain *et al.*, (2020), utilizou-se a análise de DSC com o intuito de monitorar possíveis mudanças na estrutura de um polihidroxibutirato (PHB) durante o processo de biodegradação em um ambiente complexo. Nesse contexto, o polímero foi submetido ao processo por meio da incubação em dois meios, sendo um contendo composto e outro água (controle). Os resultados mostraram mudanças significativas durante a incubação microbiana (em composto) do PHB, dado que, as temperaturas diminuíram após o processo de biodegradação, em comparação com o PHB incubado em água. Também houve o aumento no tamanho de um dos dois picos. Tais resultados indicaram a sensibilidade do PHB à degradação microbiana, destacando alterações nas propriedades térmicas do material durante o processo de biodegradação em composto. Contudo, estes resultados diferem-se daqueles apresentados previamente (Figura 40 e 41), dado que, para P1 não foram observadas mudanças significativas, e no caso do P2, houve o desaparecimento dos picos do espectro, após o processo de biodegradação.

ETAPA II: Nesta seção estão descritos os resultados da Etapa II da metodologia que corresponde a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) das sínteses monomérica e polimérica.

## 5.7 AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA (ACV) DA PRODUÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Nesta etapa, foi realizada a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) das etapas de síntese monomérica e polimerização dos polímeros poli(DGU-BDT) (P1) e poli(PDE-BDT) (P2) utilizando o software OpenLCA versão 2.0.3 e o banco de dados da Ecoinvent versão 3.7. Este estudo foi realizado conforme a ISO 14040 e 14044 de 2009. Dessa forma, a ACV foi empregada para avaliar os impactos potenciais e aspectos ambientais das etapas reacionais destes materiais, envolvendo a adição de compostos químicos, e conseqüentemente a formação de estruturas poliméricas, além da entrada de energia e saída de resíduos. Com base nestes componentes, foram realizadas simulações no software para verificar sua causa e efeito potencial no meio ambiente.

### 5.7.1 Inventário do ciclo de vida

O Inventário do Ciclo de Vida (ICV) da etapa de síntese monomérica (i) e da polimerização em massa (ii) do poli(DGU-BDT) encontra-se na Tabela 11, enquanto o ICV da etapa monomérica (i) e polimerização em miniemulsão (ii) do poli(PDE-BDT) encontra-se na Tabela 12. As tabelas apresentam os materiais envolvidos, sendo as entradas (materiais e eletricidade) e saídas (resíduos) em cada etapa, sua nomenclatura, quantidade e unidade de material.

Tabela 11 - ICV da síntese monomérica (i) e polimerização em massa (ii) do poli(DGU-BDT)

Etapa i - Síntese DGU: 36 g				
	<b>Materiais</b>	<b>Nomenclatura OpenLCA</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Unidade</b>
1	Isossorbida	Starch	16,08	g
2	Ácido 10-undecenóico	10-Undecenoic Acid	60	g
3	p- toluenossulfônico (PTSA)	p-Toluenesulfonic acid	3	g
4	Tolueno	Toluene, liquid	173,4	g
5	Hexano	Hexane	413,12	g
6	Diétil-éter	Diethyl Ether	196,07	g
7	Água	Water	200	g
8	Bicarbonato de sódio	Sodium Bicarbonate	440	g
9	Filtro de sílica gel	Silica	200	g
10	Filtro de óxido de alumínio	Aluminium Oxide, non-metalurgical	200	g

11	Sulfato de Magnésio	Magnesium Sulfate	40	g
<b>Eletricidade</b>				
		<b>Nomenclatura OpenLCA</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Unidade</b>
12	Agitação e aquecimento	Electricity, low voltage	3,06	kWh
13	Bomba a vácuo	Electricity, low voltage	0,015	kWh
14	Cromatografia	Electricity, low voltage	6	kWh
<b>Resíduos</b>				
		<b>Nomenclatura OpenLCA</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Unidade</b>
15	Tolueno	Toluene, liquid	156	g
16	Água	Water	200	g
17	Filtro de sílica gel (silicone)	Silica	200	g
18	Filtro de óxido de alumínio	Aluminium Oxide, non-metalurgical	200	g
19	Hexano	Hexane	371,82	g
20	Água reação	Water	1,38	g
21	Bicarbonato de sódio	Sodium Bicarbonate	396	g
22	Dietil-éter	Diethyl Ether	172,46	g
23	Sulfato de Magnésio	Magnesium Sulfate	40	g
<b>Etapa ii - Polimerização em massa do Poli(DGU-BDT): 1,24 g</b>				
		<b>Nomenclatura OpenLCA</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Unidade</b>
1	DGU	DGU	36	g
2	AIBN	AIBN	3,4	mg
3	BDT	1,4-Butanedithiol	0,24	g
<b>Eletricidade</b>				
		<b>Nomenclatura OpenLCA</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Unidade</b>
4	Agitação e aquecimento	Electricity, low voltage	8,16	kWh

Fonte: Autor.

Tabela 12 - ICV da síntese monomérica (i) e polimerização em miniemulsão (ii) do poli(PDE-BDT)

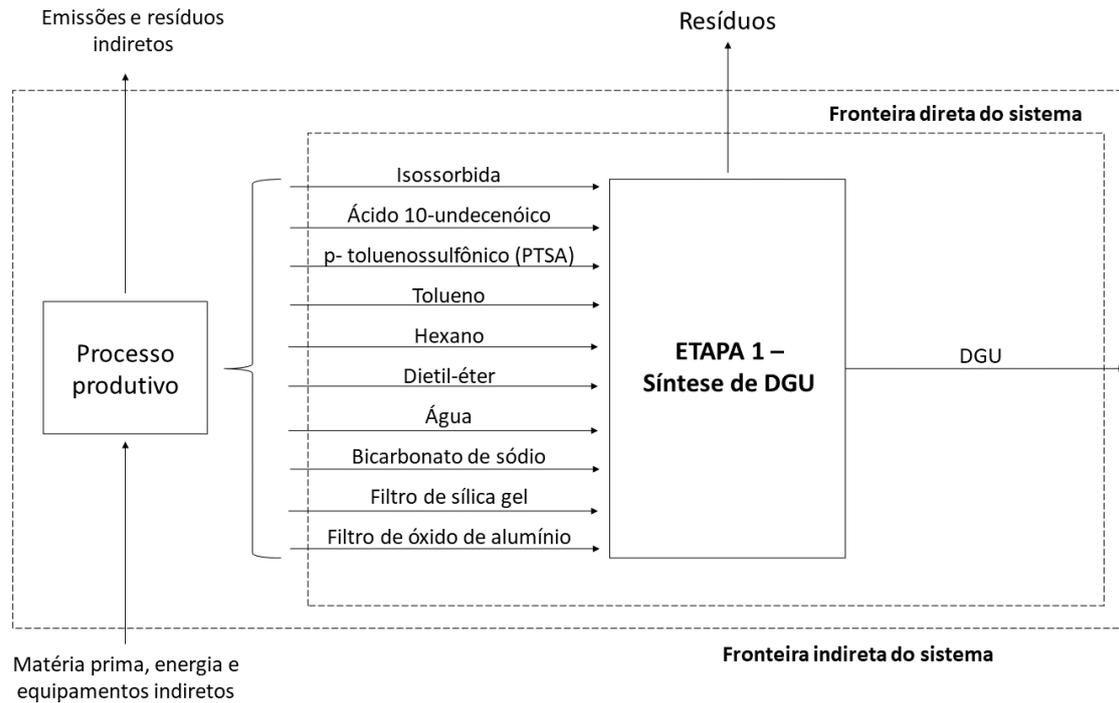
Etapa i - Síntese PDE: 27 g				
	<b>Materiais</b>	<b>Nomenclatura OpenLCA</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Unidade</b>
1	Tolueno	Toluene, liquid	173,4	g
2	Ácido 10-undecenoico	10-Undecenoic Acid	50	g
3	Ácido p-toluenossulfônico	p-Toluenesulfonic acid	3	g
4	1,3 Propanodiol	1,3-propanediol	8,4	g
5	Hexano	Hexane	66,1	g
6	Dietil éter	Diethyl Ether	142,6	g
7	Água de lavagem	Water	400	g
8	Filtro de óxido de alumínio	Aluminium Oxide, non-metalurgical	200	g
<b>Eletricidade</b>				
		<b>Nomenclatura OpenLCA</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Unidade</b>
9	Agitação e aquecimento	Electricity, low voltage	3,06	kWh
10	Bomba a vácuo	Electricity, low voltage	0,015	kWh

11	Rotaevaporador	Electricity, low voltage	3,6	kWh
<b>Resíduos</b>				
		<b>Nomenclatura OpenLCA</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Unidade</b>
12	Tolueno	Toluene, liquid	156,06	g
13	Água reação	Water	1,55	g
14	Hexano	Hexane	59,5	g
15	Água de lavagem	Water	400	g
16	Dietil éter	Diethyl Ether	128,34	g
17	Filtro de óxido de alumínio	Aluminium Oxide, non-metalurgical	200	g
18	Filtro de Sílica gel	Silica	200	g
19	Sulfato de Magnésio	Magnesium Sulfate	40	g
Etapa ii - Polimerização em miniemulsão do Poli(PDE-BDT): 1,29 g				
<b>Materiais</b>				
		<b>Nomenclatura OpenLCA</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Unidade</b>
1	PDE	PDE	27	g
2	Água destilada	Water	9,8	g
3	Dodecil sulfato de sódio	Sodium Dodecyl Sulfate	0,0304	g
4	Butanoditiol (BDT)	BDT	0,29	g
5	Banho de gelo (água)	Water	2500	g
6	AIBN	AIBN	0,0066	g
<b>Eletricidade</b>				
		<b>Nomenclatura OpenLCA</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Unidade</b>
7	Agitação	Electricity, low voltage	0,306	kWh
8	Sonicador	Electricity, low voltage	0,0165	kWh
9	Aquecimento em banho termostático	Electricity, low voltage	4,8	kWh
<b>Resíduos</b>				
		<b>Nomenclatura OpenLCA</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Unidade</b>
10	Banho de gelo (água)	Water	2500	g

Fonte: Autor.

A Figura 42 mostra a fronteira do sistema adotada para a etapa de síntese do monômero, onde os valores mássicos e energéticos das entradas e saídas foram utilizados para a produção de 36 gramas de DGU.

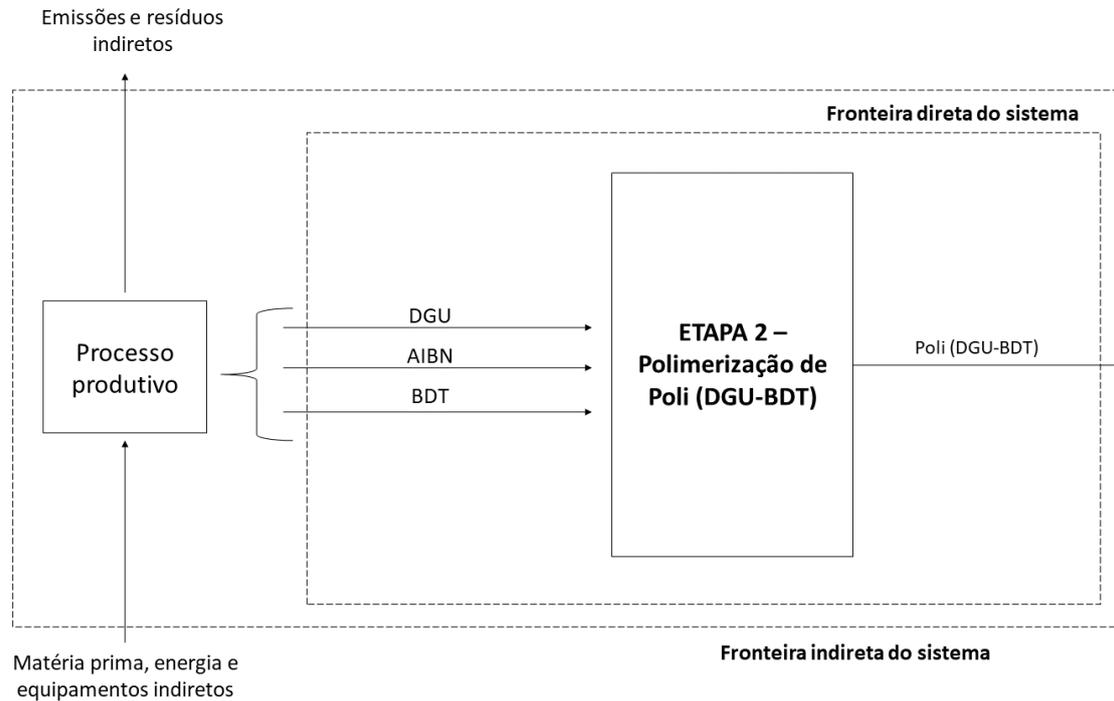
Figura 42 - Fronteira do sistema da etapa de síntese do DGU



Fonte: Autor.

A Figura 43 mostra a fronteira do sistema adotada para a etapa de polimerização do poli (DGU-BDT), onde os valores mássicos e energéticos foram das entradas e saídas foram utilizados para a produção de 1,24 gramas de polímero.

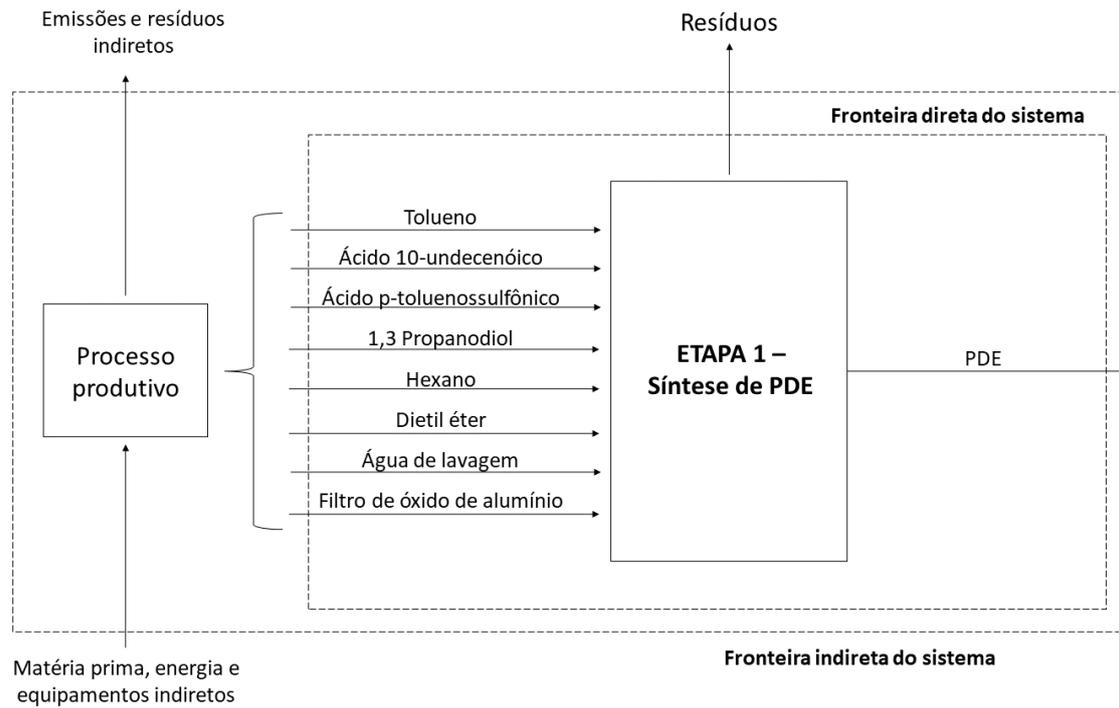
Figura 43 - Fronteira do sistema da etapa de polimerização do poli(DGU-BDT)



Fonte: Autor.

A Figura 44 mostra a fronteira do sistema adotada para a etapa de síntese do monômero, onde os valores mássicos e energéticos das entradas e saídas foram utilizados para a produção de 27 gramas de PDE.

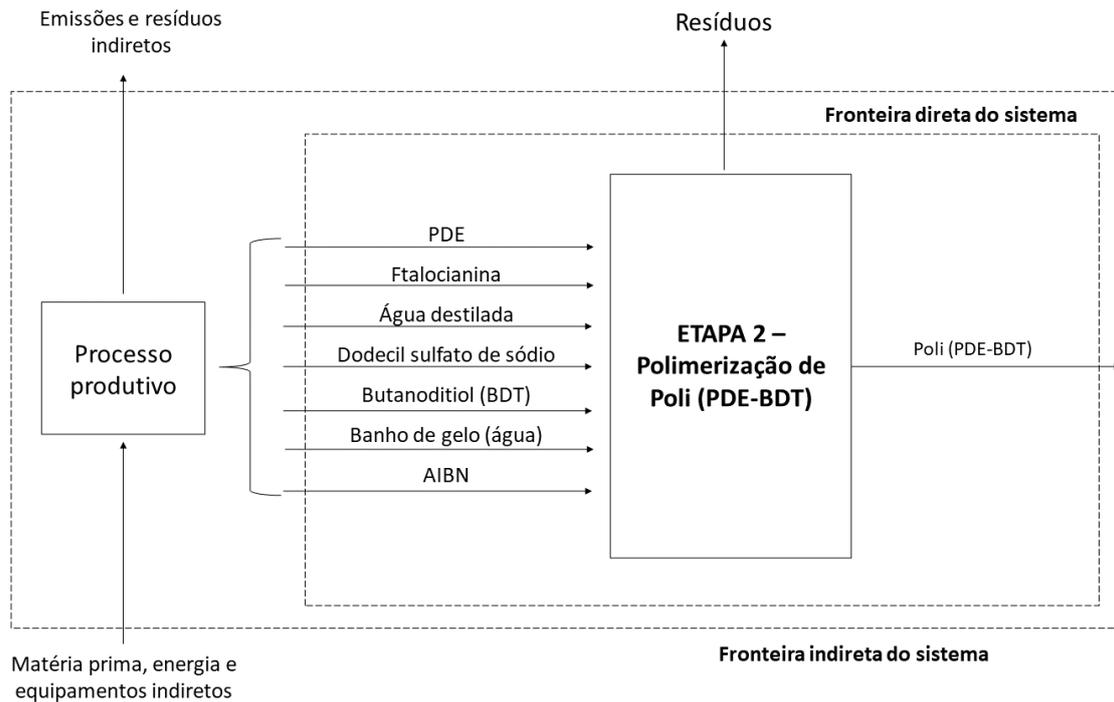
Figura 44 - Fronteira do sistema da etapa de síntese do PDE



Fonte: Autor.

A Figura 45 mostra a fronteira do sistema adotada para a etapa de polimerização do poli(PDE-BDT), onde os valores mássicos e energéticos foram das entradas e saídas foram utilizados para a produção de 1,29 gramas de polímero.

Figura 45 – Fronteira do sistema da etapa de polimerização do poli(PDE-BDT)



Fonte: Autor.

## 5.8 AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS E ASPECTOS AMBIENTAIS

Os impactos ambientais das etapas de produção dos polímeros poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT) foram avaliados individualmente e por meio da comparação entre si. A avaliação individual de cada material polimérico teve como propósito fundamental, identificar as categorias mais impactadas pelas etapas de sua produção, enquanto que a avaliação comparativa teve como propósito indicar qual polímero teve contribuição mais significativa dentre das categorias de impacto avaliadas.

Já os aspectos ambientais das etapas de produção dos polímeros foram avaliados individualmente com o intuito de identificar os fluxos de maior contribuição nas categorias de impacto avaliadas. Destaca-se que os processos relacionados a síntese monomérica e a polimerização (reações químicas) foram mensurados para produzir uma quantidade aproximada de material polimérico, a fim de equiparar/ponderar a comparação. De maneira resumida, as quantidades de monômero e polímero produzido foram: 36 g de DGU para produzir 1,24 g de poli(DGU-BDT) e 27 g de PDE para produzir 1,29 g de poli(PDE-BDT). Estas quantidades são as UF (Unidade Funcional) deste trabalho.

### 5.8.1 Resultados dos impactos ambientais da produção do poli(DGU-BDT)

Os impactos ambientais da produção de poli(DGU-BDT) (P1) foram mensurados por meio do método de caracterização que é uma etapa obrigatória para o desenvolvimento de um estudo de ACV. Dessa forma, os resultados da caracterização do P1 são apresentados nos itens 5.8.1.1 e 5.8.1.2.

#### 5.8.1.1 Impactos ambientais da etapa de síntese do DGU

A Figura 46 mostra os resultados da análise individual da etapa de síntese do DGU (Etapa 1), apresentando as dez categorias mais impactadas por esta etapa. Em ordem decrescente, as categorias de impacto mais impactadas são: ecotoxicidade terrestre, aquecimento global, toxicidade humana não carcinogênica, toxicidade carcinogênica humana, ecotoxicidade marinha, ecotoxicidade de água doce, utilização do solo, consumo de água, escassez de recursos minerais e radiação ionizante.

Visualmente, é possível observar que as três categorias de impacto mais relevantes foram a ecotoxicidade terrestre, aquecimento global, toxicidade humana não carcinogênica, as quais estão relacionadas com o aumento da concentração de agentes tóxicos, provocado pela disposição de rejeitos que podem ocasionar potenciais danos à litosfera, as mudanças climáticas resultantes das emissões de gases do efeito estufa (GEE) e aos possíveis danos à saúde humana causados por substâncias não cancerígenas liberadas no meio ambiente, respectivamente (Alejandre; van Bodegom; Guinée, 2019; Mazhandu *et al.*, 2023; Silva *et al.*, 2014).

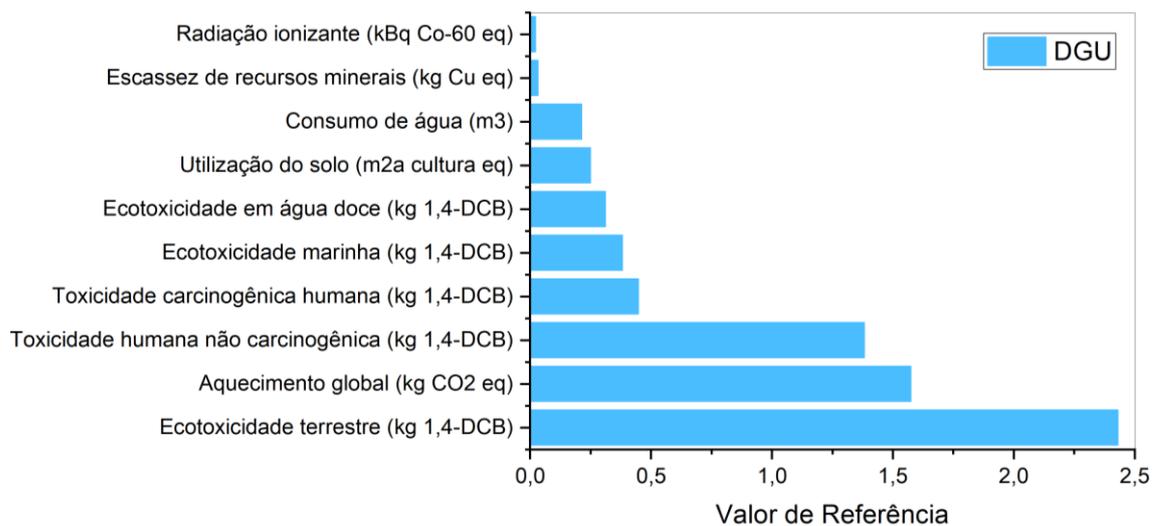
Também, pode-se observar que as quatro categorias de impacto intermediárias foram a toxicidade carcinogênica humana, a ecotoxicidade marinha, a ecotoxicidade de água e a utilização do solo. De acordo com Mazhandu *et al.*, (2023), a toxicidade carcinogênica humana relaciona-se aos possíveis danos à saúde humana que podem ser causados por substâncias cancerígenas (causadoras de câncer) liberadas no meio ambiente. Já a utilização do solo refere-se à perda relativa de espécies causada por um tipo específico de utilização do solo, como a agricultura, pastagens, silvicultura, entre outros (Huijbregts *et al.*, 2017).

Em relação a ecotoxicidade marinha e a ecotoxicidade de água doce, elas estão relacionadas com o aumento da concentração de agentes tóxicos nos corpos d'água de água doce e salgada, provocado pela disposição de rejeitos que podem ocasionar potenciais danos à hidrosfera (Silva *et al.*, 2014). Destaca-se que em ACV existe uma diferença entre toxicidade

e ecotoxicidade, sendo a primeira relacionada aos efeitos nocivos de substâncias químicas para a saúde humana e a segunda com a mensuração dos efeitos para os ecossistemas (ACV-BRASIL, 2022).

Em um estudo realizado por Chen; Pelton; Smith, (2016), cujos dois materiais poliméricos do tipo tereftalato de polietileno (PET), um de base fóssil e outro de base biológica, foram avaliados comparativamente por meio da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), pode-se observar que os impactos ambientais dos polímeros derivados de resíduos florestais atingiram de cerca de 4,14–4,92 kg de CO<sub>2</sub> equivalente por kg de garrafas PET na categoria de impacto relacionada ao potencial de aquecimento global. Em geral, este material apresentou um melhor desempenho ambiental em relação ao de base fóssil, especialmente nesta categoria. Esta análise corrobora com os resultados da análise individual do DGU deste estudo, que atingiu 1,6 kg de CO<sub>2</sub> equivalente por 36 g de monômero produzido.

Figura 46 - Análise individual da etapa de síntese do DGU



Fonte: Autor.

#### 5.8.1.2 Impactos ambientais da etapa de polimerização em massa do poli(DGU-BDT)

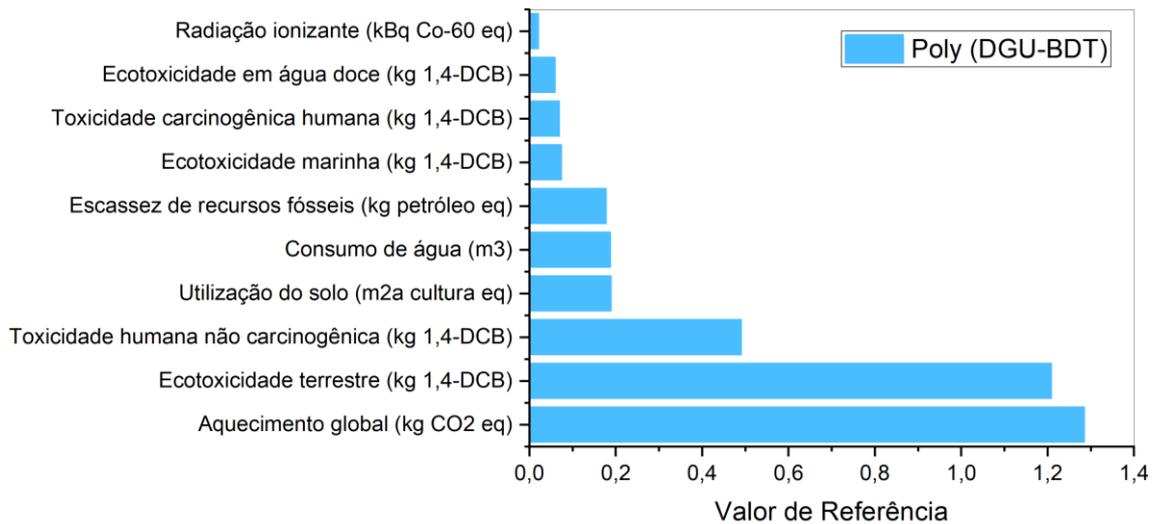
Na Figura 47 mostra os resultados da análise individual da etapa de polimerização em massa do poli(DGU-BDT) (Etapa 2), apresentando as dez categorias de impacto mais impactadas por esta etapa. Em ordem decrescente, as categorias de impacto mais impactadas são: aquecimento global, ecotoxicidade terrestre, toxicidade humana não carcinogênica,

utilização do solo, consumo de água, escassez de recursos fósseis, ecotoxicidade marinha, toxicidade carcinogênica humana, ecotoxicidade de água doce e radiação ionizante.

Na Figura 47, observa-se que as três categorias de impacto mais relevantes da etapa de polimerização foram as mesmas da etapa de síntese polimérica do DGU e contribuem com os potenciais danos à litosfera, o aquecimento global e os possíveis danos à saúde humana. No entanto, as quatro categorias de impacto intermediárias foram a utilização do solo, o consumo de água, escassez de recursos fósseis e a ecotoxicidade marinha. Conforme Alejandre; Van bodegom; Guinée, (2019), o consumo de água refere-se à disponibilidade de água doce e subterrânea, ou seja, o serviço ecossistêmico de abastecimento de água. Além disso, as categorias de impacto menos relevantes apresentadas na figura foram a toxicidade carcinogênica humana, ecotoxicidade de água doce e radiação ionizante.

Em um estudo conduzido por Walker; Rothman, (2020), foi realizada uma revisão abrangente e comparativa sobre o estado da arte da avaliação do ciclo de vida de polímeros de base fóssil e biológica. Dentre os trabalhos encontrados na literatura, 39 estavam relacionadas aos casos de base fóssil e 50 aos casos de base biológica. Dessa forma, foram comparados 7 polímeros de cada base em 7 categorias de impactos (consumo de energia, ecotoxicidade, acidificação, eutrofização, alterações climáticas, formação de partículas e destruição da camada de ozono). Os resultados mostraram uma variação significativa nos impactos destes polímeros, destacando uma ampla variação de resultados nas 7 categorias de impacto avaliadas. Além disso, os autores ressaltaram que a devido à variação de metodologia entre os estudos, é difícil determinar se estas diferenças indicam uma variação verdadeira nas características ambientais dos polímeros ou se são indicações dos diferentes métodos de avaliação utilizados. À vista disso, sabe-se que a comparação entre polímeros é desafiadora e a aplicação de metodologias confiáveis é de fundamental importância.

Figura 47 - Análise individual da etapa de polimerização do poli(DGU-BDT)



Fonte: Autor.

### 5.8.2 Resultados dos impactos ambientais da produção de poli(PDE-BDT)

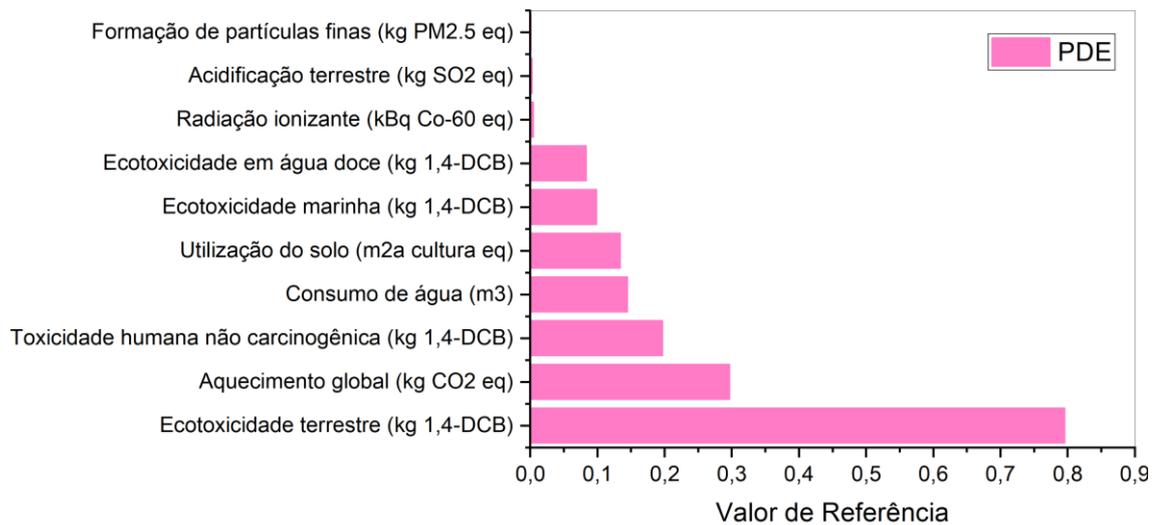
Os impactos ambientais da produção de poli(PDE-BDT) (P2) foram mensurados por meio do método de caracterização que é uma etapa obrigatória em um estudo de ACV. Dessa forma, os resultados da caracterização do P2 são apresentados nos itens 5.8.2.1 e 5.8.2.2.

#### 5.8.2.1 Impactos ambientais da etapa de síntese do PDE

A Figura 48 mostra os resultados da análise individual da etapa de síntese do PDE (Etapa 1), apresentando as dez categorias de impacto mais impactadas por esta etapa. Em ordem decrescente, as categorias de impacto mais impactadas são: ecotoxicidade terrestre, aquecimento global, toxicidade humana não carcinogênica, consumo de água, utilização do solo, ecotoxicidade marinha, ecotoxicidade de água doce, radiação ionizante, acidificação terrestre e formação de partículas finas.

Nesta etapa de síntese do PDE, as três categorias de impacto mais relevantes foram as mesmas da etapa 1 e 2 da produção de poli(DGU-BDT). No entanto, as quatro categorias de impacto intermediárias foram o consumo de água, a utilização do solo, a ecotoxicidade marinha e a ecotoxicidade de água. As demais categorias de impacto que se mostraram menos relevantes na escala de medição ou referência, foram a radiação ionizante, acidificação terrestre e formação de partículas finas.

Figura 48 - Análise individual da etapa de síntese do PDE



Fonte: Autor.

#### 5.8.2.2 Impactos ambientais da etapa de polimerização em miniemulsão do poli(PDE-BDT)

A Figura 49 mostra os resultados da análise individual da etapa de polimerização em miniemulsão do poli(PDE-BDT) (Etapa 2), apresentando as dez categorias de impacto mais impactadas por esta etapa. Em ordem decrescente, as categorias de impacto mais impactadas são: aquecimento global, ecotoxicidade terrestre, toxicidade humana não carcinogênica, consumo de água, utilização do solo, escassez de recursos fósseis, ecotoxicidade marinha, ecotoxicidade de água doce, toxicidade carcinogênica humana e radiação ionizante.

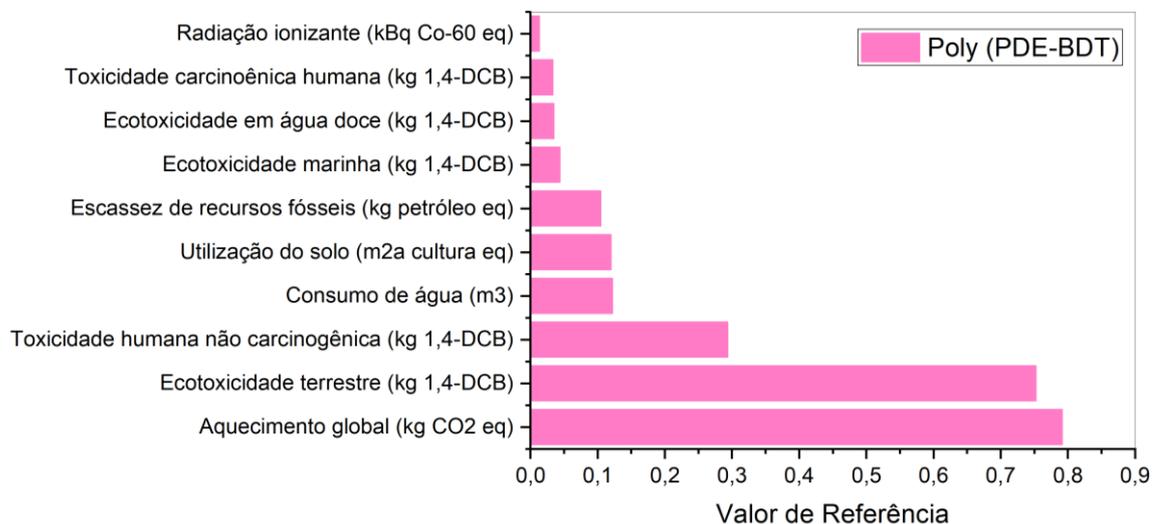
As três categorias de impacto mais relevantes apresentadas nesta figura são as mesmas da etapa anterior relativa à síntese de PDE e das etapas de produção de poli(DGU-BDT). As quatro categorias de impactos intermediárias também são semelhantes, exceto a ecotoxicidade de água doce apresentada na etapa anterior, a qual foi substituída pela. No entanto, estas categorias apresentadas são idênticas as da etapa 2 de polimerização do poli(DGU-BDT). A categoria escassez de recursos fósseis está diretamente relacionada com a disponibilidade e utilização de recursos minerais e não minerais, cujo aumento da extração diminui a disponibilidade destes recursos (Huijbregts *et al.*, 2017).

As demais categorias de impacto que são a ecotoxicidade em água doce, a toxicidade carcinogênica humana e radiação ionizante apresentaram menores valores na escala de

referência, porém não são menos importantes numa avaliação de impactos ambientais. Cada categoria de impacto tem sua importância num estudo de ACV.

Os autores Suriano *et al.*, (2021) realizaram uma ACV de dois poliésteres de base parcialmente e totalmente biológica respectivamente com boas propriedades térmicas, utilizando metacrilato de dimetila de 1,4-butanodiol (BDM) e itaconato de dimetila (DMI) como diluentes. Nesta análise, as resinas sintetizadas foram comparadas com uma terceira resina de referência de base fóssil, a partir de ácido isoftálico diluído em estireno. Apenas as categorias de impacto relacionadas com as emissões de gases de efeito estufa (GEE) e o uso total de energia não renovável (NREU) foram consideradas neste estudo. Sendo assim, os resultados confirmaram que os menores impactos ambientais em termos de emissão de GEE e NREU foram encontrados nos poliésteres de base biológica com maior temperatura de transição vítrea (Tg). A resina totalmente de base biológica apresentou o menor impacto ambiental, seguida pela resina de base parcialmente, e por último pela resina de referência. Os polímeros de base biológica apresentaram bons resultados em relação aos de base fóssil que geralmente são materiais não renováveis, reforçando assim, a importância da busca contínua por alternativas mais sustentáveis.

Figura 49 - Análise individual da etapa de polimerização do poli(PDE-BDT)



Fonte: Autor.

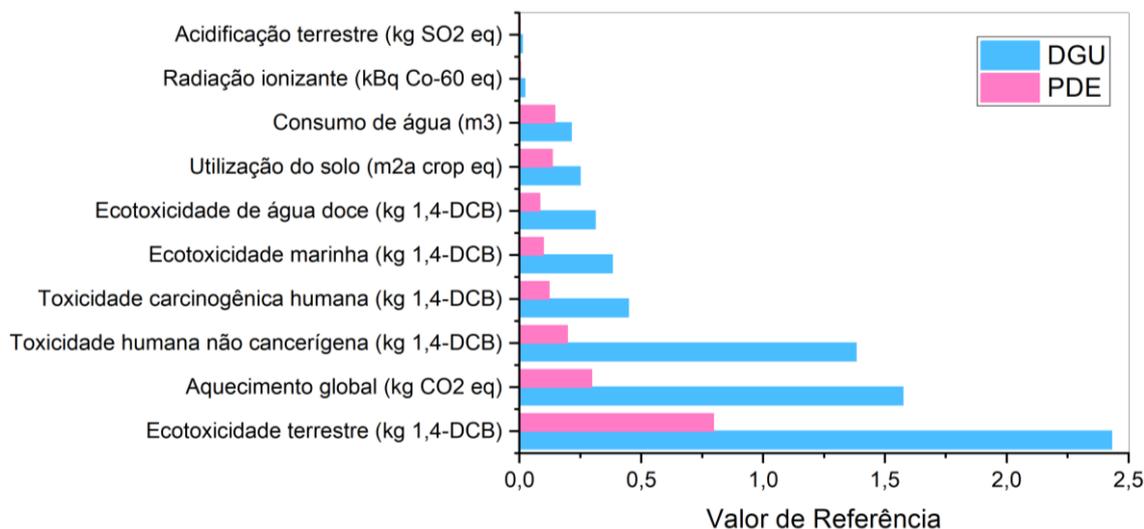
### 5.8.3 Resultados da comparação entre as etapas de produção dos polímeros

Os resultados da comparação entre as etapas de produção dos polímeros poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT), as quais são compostas pela síntese de monômero (i) e a polimerização do polímero (ii) são apresentadas nas Figuras 50 e 51 a seguir.

Os resultados da Figura 50 mostraram que a síntese de DGU apresentou maiores contribuições com pior desempenho em relação a síntese do PDE, dentre as categorias de impactos avaliadas. Das dez (10) categorias avaliadas, todas apresentaram maiores contribuições para o DGU. Sua maior contribuição foi 2,4 kg 1,4-DCB na categoria de impacto ecotoxicidade terrestre, enquanto a do PDE foi 0,8 kg 1,4-DCB. Nas categorias aquecimento global e toxicidade humana não carcinogênica, os valores foram de 1,6 e 0,3 kg CO<sub>2</sub> equivalente e 1,4 e 0,2 kg 1,4-DCB para DGU e PDE, respectivamente. De modo geral, em todas as categorias de impactos ambientais avaliadas, a síntese de PDE apresentou menores impactos em relação a síntese de DGU, garantido uma produção mais sustentável.

Em um estudo desenvolvido por Azolim *et al.*, 2023, realizou-se a comparação da etapa de construção de três sistemas de manejo de dejetos suínos, sendo a compostagem aeróbia, biodigestor anaeróbio e esterqueira anaeróbia utilizando a metodologia ACV. Nesta avaliação, o software SimaPro 8.2.3 e o método Recipe Midpoint (H) foi empregado para quantificar os impactos e aspectos ambientais destes sistemas. Os resultados mostraram que a construção da esterqueira apresentou o melhor desempenho ambiental, seguido do biodigestor e da compostagem. Já o aspecto de maior contribuição foi o aço e o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) que foram responsáveis pelos maiores impactos dentre as categorias avaliadas. Isso mostra a importância da produção de polímeros menos impactantes ao meio ambiente, ou seja, utilizando matérias-primas de fontes renováveis, tais como os avaliados nesse estudo.

Figura 50 - Comparação entre as etapas de síntese de DGU e PDE



Fonte: Autor.

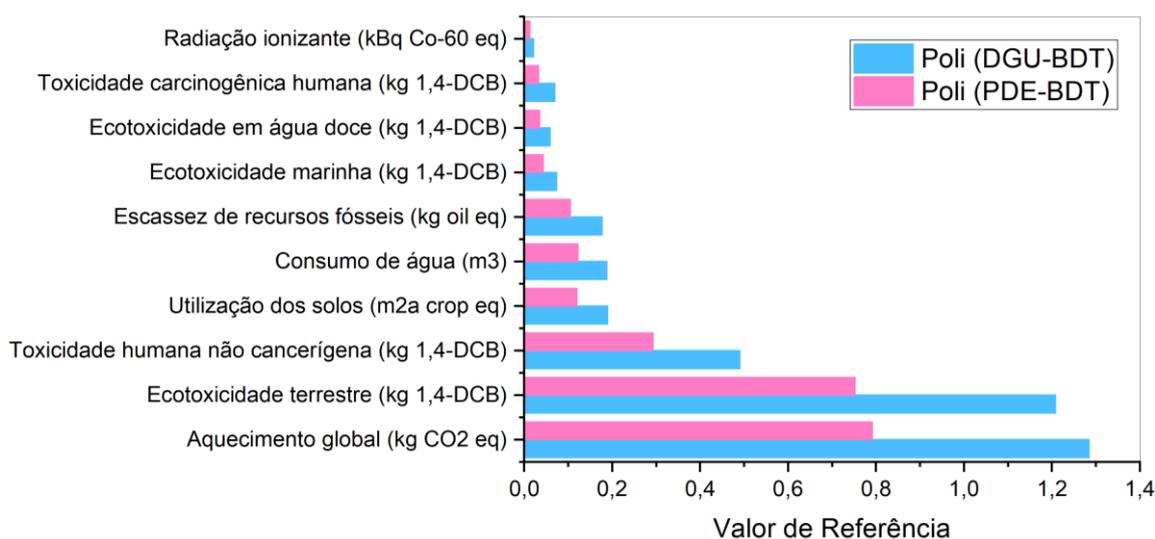
Na Figura 51 estão os resultados da comparação entre as etapas de polimerização do poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT). Dentre as categorias de impactos avaliadas, os resultados mostraram que a polimerização em massa do poli(DGU-BDT) apresentou maiores contribuições em relação a polimerização em miniemulsão do poli(PDE-BDT). Das dez (10) categorias de impactos avaliados, o poli(DGU-BDT) apresentou maiores contribuições em todas elas. As maiores contribuições do poli(DGU-BDT) foram nas categorias de impacto ecotoxicidade terrestre, aquecimento global e toxicidade humana não carcinogênica, alcançando valores em torno de 1,3 kg CO<sub>2</sub> eq., 1,2 kg 1,4-DCB e 0,5 kg 1,4-DCB, enquanto o poli(PDE-BDT) alcançou 0,8 kg CO<sub>2</sub> eq., 0,75 kg 1,4-DCB e 0,3 kg 1,4-DCB nestas categorias.

Em suma, a ecotoxicidade terrestre, o aquecimento global e a toxicidade humana não carcinogênica são menores produzindo o poli(PDE-BDT). Sua polimerização apresentou menores impactos em todas as categorias de impactos avaliadas como mostra a figura 51, garantido uma produção mais sustentável em relação ao poli(DGU-BDT).

Nesse contexto, vale acentuar que num estudo realizado por Ioannidou *et al.*, (2022), uma ACV foi realizada com o objetivo de avaliar o desempenho ambiental da produção de PBS e PLA, utilizando xarope de glicose de milho (glicose), palha de milho (CS) e polpa de beterraba sacarina (SBP). Neste estudo, o software GaBi foi utilizado juntamente com a metodologia CML 2001 para avaliar os impactos ambientais da produção destes materiais, considerando a abordagem “do berço ao portão”. A unidade funcional utilizada foi 1 kg de

produto final (polímero). Além disso, estes materiais foram comparados com equivalentes derivados de fósseis. Os resultados desta ACV mostraram que o potencial de acidificação, o potencial de eutrofização e o potencial de toxicidade humana são menores utilizando o SBP. Dessa forma, os autores enfatizaram que o desenvolvimento de biorrefinarias baseadas em SBP garante uma produção sustentável de PLA e PBS, em comparação com equivalentes derivados de fósseis e os demais bioprocessos utilizando xarope de glicose e CS (Ioannidou *et al.*, 2022). Contudo, ao comparar os resultados apresentados neste estudo com os resultados do estudo realizado por Ioannidou *et al.*, (2022), é possível observar que as categorias de impacto mais impactadas ou relevantes são diferentes, exceto o potencial de toxicidade humana que é semelhante a toxicidade humana não carcinogênica, as quais estão relacionadas aos possíveis danos à saúde humana.

Figura 51 - Comparação entre as etapas de polimerização do poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT)



Fonte: Autor.

#### 5.8.4 Resultados dos aspectos ambientais da produção do poli(DGU-BDT)

Os aspectos ambientais da produção de poli(DGU-BDT) foram mensurados por meio do método de caracterização que é uma etapa obrigatória para o desenvolvimento de um estudo de ACV.

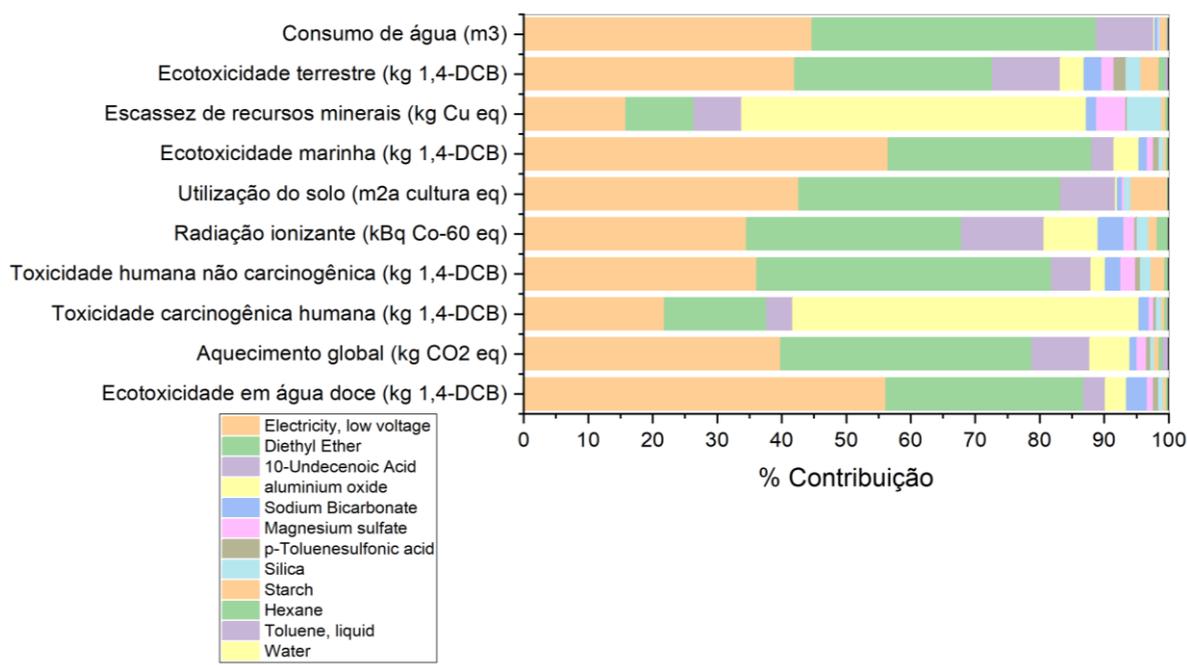
##### 5.8.4.1 Aspectos ambientais da etapa de síntese do DGU

Os resultados dos aspectos ambientais relacionados as categorias de impacto da etapa de síntese do DGU são apresentadas na Figura 52. As categorias de impacto avaliadas foram: ecotoxicidade em água doce, aquecimento global, toxicidade carcinogênica humana, toxicidade humana não carcinogênica, radiação ionizante, utilização do solo, ecotoxicidade marinha, escassez de recursos minerais, ecotoxicidade terrestre e consumo de água.

De modo geral, os fluxos de maior contribuição na etapa de síntese do DGU foram a eletricidade (15,88-56,52%), o dietil éter (10,55-45,66%), o ácido 10-undecenóico (3,47-12,81%), o óxido de alumínio (0,22-53,67%) que implicaram em impactos ambientais consideráveis na maioria das categorias de impacto avaliadas. Com exceção das categorias relacionadas a toxicidade humana não carcinogênica, utilização do solo e consumo de água, cujo quarto aspecto de contribuição não foi o óxido de alumínio e sim o bicarbonato de sódio (2,38%) e o amido (5,56% e 1,04%), respectivamente.

A utilização destes compostos químicos e o elevado consumo de eletricidade no processo de sintetização foram responsáveis por 86,91-98,74% dos impactos nas categorias avaliadas, enquanto que os demais fluxos (sulfato de magnésio, p-toluenosulfônico, sílica, hexano e tolueno), contribuíram com aproximadamente 1,26-13,09% do restante. Destaca-se que a água deionizada teve uma mínima contribuição dentre as categorias de impactos avaliadas.

Figura 52 - Aspectos ambientais da etapa de síntese do DGU



Fonte: Autor.

#### 5.8.4.2 Aspectos ambientais da etapa de polimerização em massa do poli(DGU-BDT)

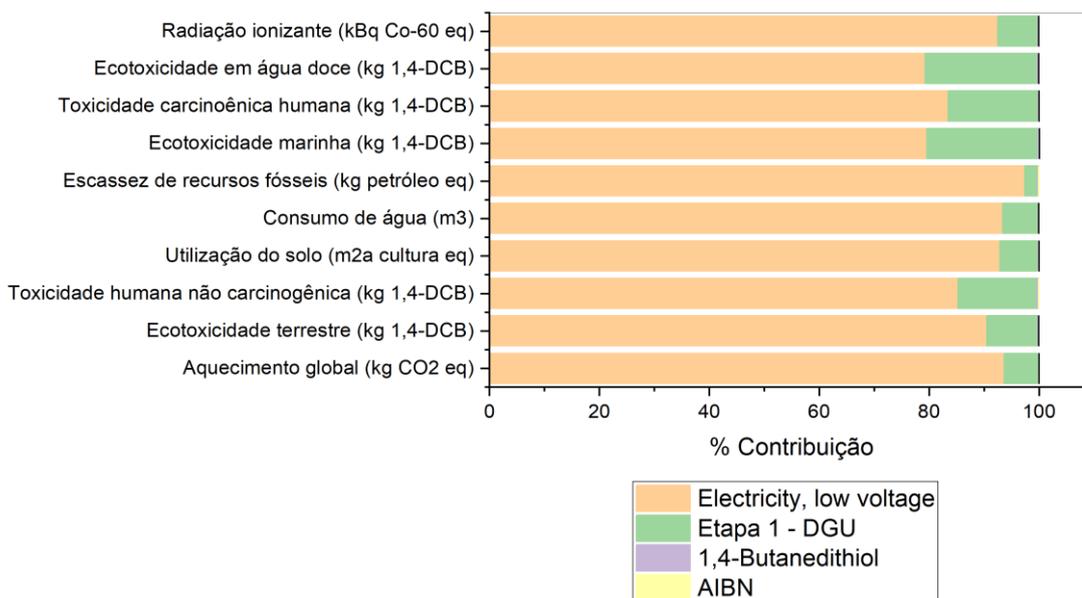
Os resultados dos aspectos ambientais relacionados as categorias de impacto da etapa de polimerização em massa do poli(DGU-BDT) são apresentadas na Figura 53. As categorias de impacto avaliadas foram: aquecimento global, ecotoxicidade terrestre, toxicidade humana não carcinogênica, utilização do solo, consumo de água, escassez de recursos fósseis, ecotoxicidade marinha, toxicidade carcinogênica humana, ecotoxicidade em água doce e radiação ionizante.

O fluxo de maior contribuição na etapa de polimerização em massa do poli(DGU-BDT) foi a eletricidade que implicou em impactos ambientais consideráveis em todas as categorias de impacto avaliadas. Em segundo lugar, ficou o monômero DGU (2,38-20,4%), seguido do 1,4-butanoditiol (0,06-0,38%) e do AIBN (0,001-0,005%). O elevado consumo de eletricidade no processo de polimerização foi responsável por cerca de 79,3-97,4% dos impactos nas categorias avaliadas, enquanto que os demais fluxos contribuíram com aproximadamente 2,6-20,7% do restante.

Em um estudo realizado por Souza Junior *et al.*, (2020), uma ACV foi empregada para avaliar o desempenho ambiental de um rodapé de poliestireno expandido (EPS) reciclado em comparação com um produto EPS virgem. Neste estudo, os potenciais impactos ambientais foram quantificados levando em consideração a circularidade do EPS reciclado (cenário I) e a linearidade do EPS virgem (cenário II). A unidade funcional considerada foi 1.000 kg de rodapés EPS e o software utilizado foi o OpenLCA. Além disso, o método aplicado foi o Recipe Midpoint (H), considerando a abordagem “do berço ao portão”. Nesse contexto, o ACV indicou o melhor desempenho para o Cenário I para 4 categorias de impacto, sendo a Demanda Cumulativa de Energia (CED), Escassez de Recursos Fósseis (RS), Aquecimento Global (GW) e Acidificação Terrestre (TA), enquanto o Cenário 2 indicou o melhor desempenho para as categorias Consumo de água (WC), Ecotoxicidade marinha (MEC), Eutrofização Marinha (MEU) e Utilização do Solo (LU). Neste estudo, as contribuições para as diferentes categorias de impacto da ACV analisadas foram atribuídas a aspectos ambientais semelhantes. Os aspectos mais significativos foram o consumo de eletricidade (representativo em ambos os cenários) e a produção de EPS virgem (no caso do Cenário II) e os com menor participação, mas ainda significativa, foram o transporte, aterro sanitário e o uso de GLP (todos para o Cenário I) (SOUZA JUNIOR *et al.*, 2020). O principal e mais significativo aspecto identificado neste estudo que é a eletricidade, foi o mesmo do poli(DGU-BDT), cuja

justificativa está relacionada com a produção destes polímeros, a qual demanda um elevado consumo de eletricidade.

Figura 53 - Aspectos ambientais da etapa de polimerização em massa do poli(DGU-BDT)



Fonte: Autor.

### 5.8.5 Resultados dos aspectos ambientais da produção do poli(PDE-BDT)

Os aspectos ambientais da produção de Poli(PDE-BDT) foram mensurados por meio do método de caracterização que é uma etapa obrigatória em um estudo de ACV.

#### 5.8.5.1 Aspectos ambientais da etapa de síntese do PDE

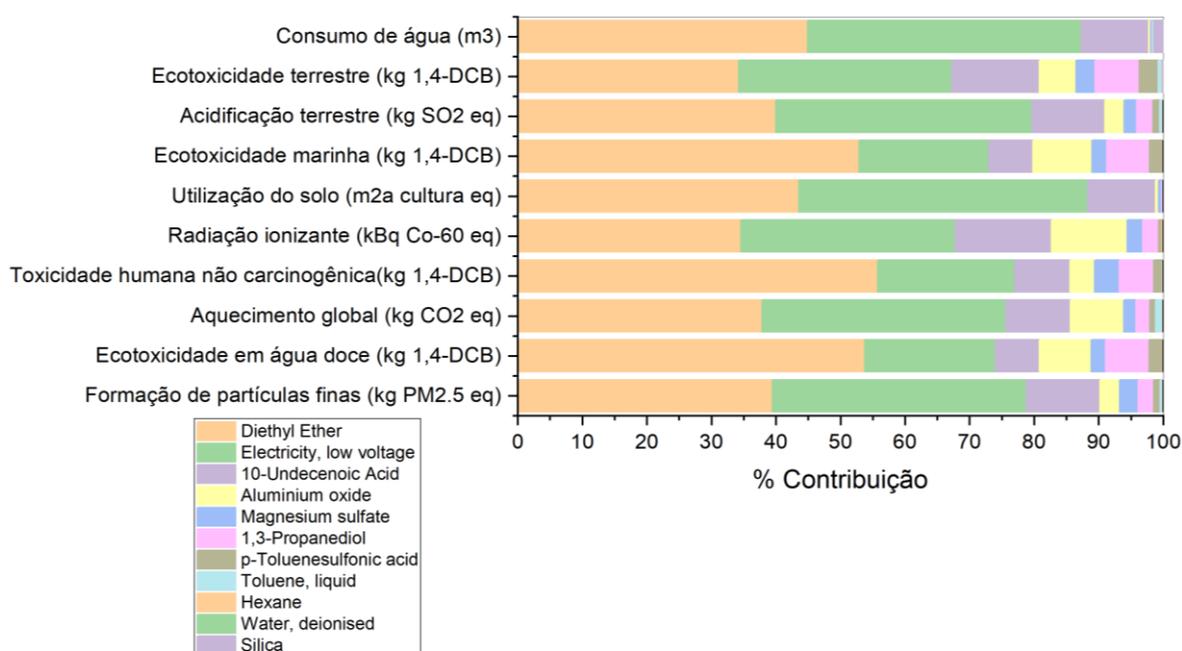
Os resultados dos aspectos ambientais relacionados as categorias de impacto da etapa de síntese do PDE são apresentadas na Figura 54. As categorias de impacto avaliadas foram: formação de partículas finas, ecotoxicidade em água doce, aquecimento global, toxicidade humana não carcinogênica, radiação ionizante, utilização do solo, ecotoxicidade marinha, acidificação terrestre, ecotoxicidade terrestre e consumo de água.

Os fluxos com maiores contribuições na etapa de síntese do PDE foram o dietil éter (34,25-55,75%), a eletricidade (20,12-44,77%), o ácido 10-undecenoico (6,8-14,90%) e o óxido de alumínio (0,3-11,74%) que resultaram em impactos ambientais consideráveis na maioria das categorias de impacto avaliadas. Exceto para as categorias toxicidade humana não

carcinogênica, utilização do solo e ecotoxicidade terrestre, onde o quarto aspecto de contribuição foi o 1,3-propanoditiol (5,31 e 6,88%) e o sulfato de magnésio (0,51%), invés do óxido de alumínio.

Novamente, a utilização destes compostos químicos e o elevado consumo de eletricidade no processo de sintetização foram responsáveis por cerca de 87,68-99,36% dos impactos nas categorias avaliadas, enquanto que os demais fluxos (p-toluenosulfônico, tolueno e hexano) contribuíram com 0,64-12,32% do restante. Destaca-se que a sílica e a água deionizada teve uma mínima contribuição dentre as categorias de impactos avaliadas.

Figura 54 - Aspectos ambientais da etapa de síntese do PDE



Fonte: Autor.

#### 5.8.5.2 Aspectos ambientais da etapa de polimerização em miniemulsão do poli(PDE-BDT)

Os resultados dos aspectos ambientais relacionados as categorias de impacto da etapa de polimerização em miniemulsão do poli(PDE-BDT) são apresentadas na Figura 55. As categorias de impacto avaliadas foram: escassez de recursos fósseis, ecotoxicidade em água doce, aquecimento global, toxicidade carcinogênica humana, radiação ionizante, utilização do solo, ecotoxicidade marinha, ecotoxicidade terrestre e consumo de água.

O fluxo de maior contribuição na etapa de polimerização em miniemulsão do poli(PDE-BDT) também foi a eletricidade, implicando em impactos ambientais entre 78,80-

98,40% em todas as categorias de impacto avaliadas. Os demais fluxos de construção foram o monômero PDE (1,18-20%), o 1,4-butanoditiol (0,11-0,71%), a água da torneira (0,08-3,84%) e o sulfato de sódio (0,12-0,26%). Vale destacar que o AIBN (0,004-0,016%) e água destilada (0,0005-0,09%) tiveram pouca contribuição. Eles totalizaram entre 1,6% e 21,2% dos impactos.

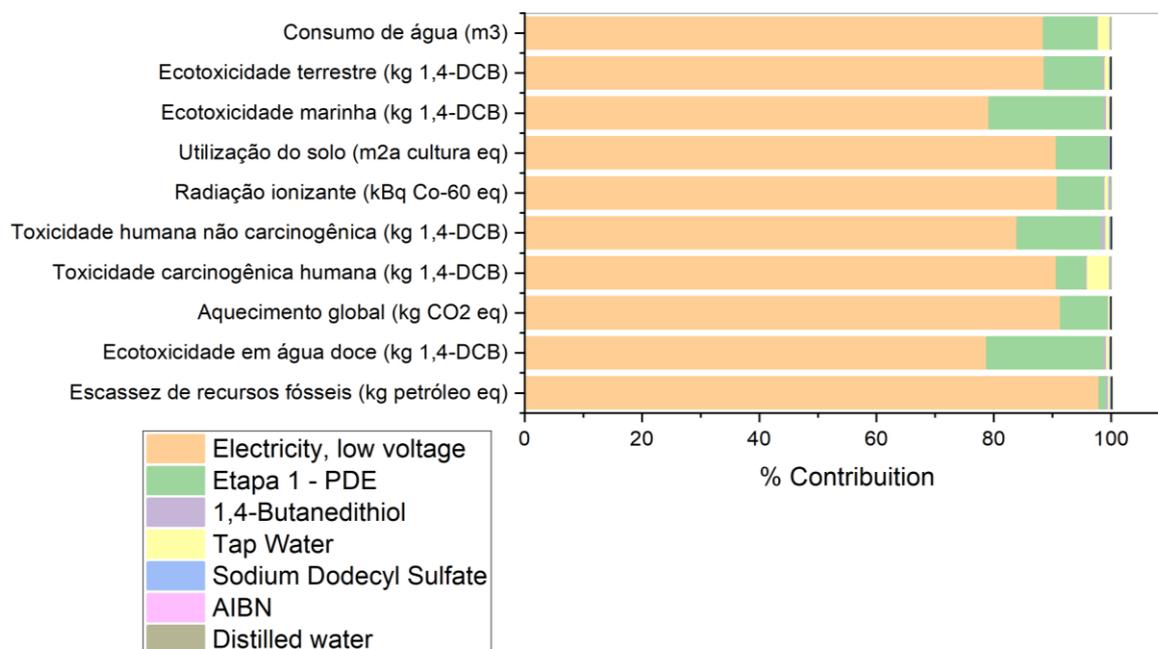
O elevado consumo de eletricidade no processo de polimerização em miniemulsão do poli(PDE-BDT) foi responsável pelos maiores impactos ambientais, devido a utilização de diversos equipamentos laboratoriais movidos a eletricidade, como a chapa de agitação e aquecimento, rotaevaporador, bomba a vácuo, entre outros. Estes impactos podem ser reduzidos por meio de uma matriz energética diversificada regional ou nacional que contempla energia de fonte renovável, invés da oriunda de recursos não renováveis, como o petróleo, carvão mineral e gás natural.

Conforme Isola *et al.*, (2017), um estudo sobre a produção em escala laboratorial de 1 grama de ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), a partir de 5- hidroximetilfurfural (HMF) derivado de frutose de recurso renovável foi realizado, utilizando a metodologia ACV e o software SimaPro 8.0.5. Os dados coletados foram modelados utilizando o método ReCiPe. Assim, os resultados deste estudo indicaram que 38 e 49% dos impactos ambientais foram atribuídos à conversão de FDCA em polímero, onde o consumo de eletricidade e a utilização de produtos químicos não renováveis, como o diclorometano e outros solventes, tiveram contribuições significativas.

Noutro estudo realizado por Warlin *et al.*, (2019), um novo espiro-diol à base de açúcar (Monômero S) e ecológico foi preparado por uma reação de duas moléculas de base biológica (HMF e pentaeritritol) em um solvente verde (2-propanol). A análise do ciclo de vida deste diol indicou que a sua produção pode gerar emissões de gases com efeito de estufa significativamente mais baixas, em comparação com o 1,3-propanodiol de base fóssil, que é um diol verde bem reconhecido para a produção de polímeros.

Isola *et al.*, (2017) apresenta resultados muitos semelhantes ao presente estudo, dado que a conversão de FDCA em polímero, a eletricidade e os produtos químicos foram responsáveis pelos maiores impactos ambientais, corroborando com os resultados apresentados nesta seção. O estudo de Warlin *et al.*, (2019), que também utilizou o 1,3-propanodiol de base biológica e o comparou com o de base fóssil, apresentou melhores resultados em relação a emissão de gases do efeito estufa (GEE), também corroborando com os resultados obtidos no presente estudo.

Figura 55 - Aspectos ambientais da etapa de polimerização em massa do poli(PDE-BDT)



Fonte: Autor.

De modo geral, os resultados da análise ACV mostraram que a síntese do monômero PDE e o processo de polimerização do P2 implicaram unanimemente em menores impactos ambientais em todas as categorias de impactos avaliadas, em relação a síntese do DGU e a polimerização do P1. Isto sugere que a preferência por um material com menores impactos ambientais reflete em uma escolha consciente em prol da sustentabilidade, indicando eficiência de recursos, emissões reduzidas e um compromisso com práticas mais amigáveis ao meio ambiente. Além disso, a busca por materiais com impactos ambientais reduzidos pode incentivar a inovação e o desenvolvimento de novas tecnologias e métodos de produção mais limpos e sustentáveis.

Por conseguinte, a abordagem adotada neste estudo indica uma necessidade de maior atenção as categorias de impacto que apresentaram maior relevância: ecotoxicidade terrestre, o aquecimento global e a toxicidade humana não carcinogênica; dado que elas contribuem diretamente com os potenciais danos à litosfera, o aquecimento global e os possíveis danos à saúde humana. É importante destacar que estas categorias apresentaram maior relevância em todas as análises de P1 e P2 realizadas (síntese monomérica e de polimerização). Ademais, o aspecto ambiental de maior contribuição para a produção, tanto de P1 quanto de P2, foi a eletricidade (79,3%-97,4% e 78,8%-98,40%), devido ao elevado consumo de energia elétrica na produção de uma quantidade reduzida de material polimérico. Subsequentemente, os

monômeros DGU e PDE contribuíram com 20,4% e 20%, enquanto o 1,4-butanoditiol contribuiu com 0,38% e 0,71%, respectivamente. Os demais aspectos contribuíram com aproximadamente 2,6%-20,7% e 1,6% -21,17% do restante, respectivamente.

Por fim, os resultados desta avaliação reforçam a importância da utilização da ACV para analisar o desempenho ambiental de diferentes materiais poliméricos. Nesse contexto, foram identificados os principais impactos e aspectos ambientais, apontando o poli(PDE-BDT) como o material que apresentou menores contribuições nas categorias de impacto avaliadas. Em suma, essa metodologia se destaca como uma ferramenta indispensável do ponto de vista ambiental, proporcionando conhecimentos valiosos para otimizar o desempenho ambiental, promover práticas sustentáveis e subsidiar decisões no processo de desenvolvimento de materiais.

## 6 CONCLUSÕES

Os materiais poliméricos do tipo poli(tioéter-éster) avaliados pelo sistema Oxitop, que simula um tratamento de águas residuais utilizando lodo ativado, apresentaram baixa DBO e percentual de biodegradação. O polímero poli(DGU-BDT) atingiu 13% de biodegradabilidade, enquanto o poli(PDE-BDT) atingiu apenas 4%, em relação aos controles do procedimento que alcançaram 79% e 64%, respectivamente. No controle de toxicidade, o poli(PDE-BDT) foi considerado como uma substância inibidora de biodegradação, uma vez, que resultou em uma taxa abaixo de 25% (22%) até o 14º dia de teste.

Nos testes de degradação enzimática, houve uma perda de massa considerável em meio enzimático, cujos percentuais do poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT) alcançaram 32% e 12%, em relação ao meio PBS sem enzima que atingiram 0,5% e 1%. Quanto ao ensaio de degradação enzimática com enzima *Calb* seguido de biodegradação em lodo ativado, os resultados mostraram uma biodegradabilidade intermediária para o poli(DGU-BDT), alcançando 30%, e uma baixa biodegradabilidade para o poli(PDE-BDT) atingindo 17%, ambos em relação ao controle do procedimento que atingiu 52% de biodegradação.

Os resultados das caracterizações do poli(DGU-BDT) mostraram que houve o surgimento de novos grupamentos químicos na análise FTIR de todos os ensaios realizados e o desaparecimento de um pico de temperatura relativo ao ensaio inicial de biodegradação (DSC). Já os resultados do poli(PDE-BDT) mostraram que houve mudança nas análises GPC, FTIR e DSC de todos os ensaios, com exceção dos resultados de FTIR do teste inicial de biodegradação que não apresentou mudança significativa. Estes resultados sugerem que ocorreram mudanças nas características dos materiais poliméricos estudados, ainda que sutis quando relacionados aos percentuais de biodegradação.

Em relação aos impactos ambientais mensurados pela Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), foi possível observar que as três categorias de impacto mais relevantes da etapa de polimerização do poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT) foram a ecotoxicidade terrestre, o aquecimento global e a toxicidade humana não carcinogênica, as quais contribuem com os potenciais danos à litosfera, o aquecimento global e os possíveis danos à saúde humana.

Já os aspectos ambientais de maior contribuição na etapa de polimerização foram a eletricidade, o monômero DGU e PDE (20,4% e 20%) e o 1,4-butanoditiol (0,38% e 0,71%). O elevado consumo de eletricidade no processo de polimerização do poli(DGU-BDT) e poli(PDE-BDT) foi responsável por cerca de 79,3%-97,4% e 78,8%-98,40% dos impactos nas categorias de impacto avaliadas, enquanto que os demais aspectos contribuíram com

aproximadamente 2,6%-20,7% e 1,6%-21,17% do restante, respectivamente. A utilização de métodos de síntese considerados verdes podem reduzir este aspecto, como por exemplo sínteses assistidas por ultrassom ou microondas.

Na comparação dos materiais, os resultados mostraram que a polimerização em massa do poli(DGU-BDT) apresentou maiores contribuições em todas as categorias de impactos avaliadas em relação a polimerização em miniemulsão do poli(PDE-BDT). Das dez (10) categorias de impactos avaliados, a etapa de polimerização do poli(PDE-BDT) apresentou menores impactos em todas nas categorias de impactos avaliadas, garantido uma produção mais sustentável em relação ao poli(DGU-BDT).

Por fim, os resultados da avaliação de biodegradabilidade de materiais poliméricos revelaram a necessidade e importância de executar testes após a síntese de novos materiais. Independente dos polímeros terem sido sintetizados a partir de matérias-primas renováveis e o meio inoculado tenha sido favorável para o processo, a biodegradabilidade em lodo ativado não foi confirmada, pois não ultrapassou 30%. No entanto, o ensaio de degradação enzimática seguido de biodegradação aumentou o percentual de biodegradação em relação ao experimento inicial. Adicionalmente, a aplicação da metodologia de ACV foi de suma importância para avaliar o desempenho ambiental de cada material polimérico, identificando os principais impactos e aspectos ambientais mais relevantes, e destacando o poli(PDE-BDT) como o material que contribuiu com menores impactos ambientais.

## REFERÊNCIAS

- ACV BRASIL. Desmistificando as Categorias de Impacto: Ecotoxicidade em ecossistemas aquáticos. Disponível em <<https://acvbrasil.com.br/artigo/ecotoxicidade>>. Acessado em: 10 de outubro de 2023.
- ALEJANDRE, Elizabeth M.; VAN BODEGOM, Peter M.; GUINÉE, Jeroen B. Towards an optimal coverage of ecosystem services in LCA. **Journal of Cleaner Production**,. v. 231, p. 714–722, 2019.
- ASHTER, Syed Ali. Fundamentals on Biodegradability. **Introduction to Bioplastics Engineering**,. p. 61–80, 2016.
- ASHTER, Syed Ali. Mechanisms of Polymer Degradation. **Introduction to Bioplastics Engineering**,. p. 31–59, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR ISO 14040 Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura. **ABNT**,. p. 1–22, 2001.
- AZOLIM, J. et al. Avaliação do ciclo de vida das emissões nas fases de construção e operação de tecnologias de manejo de dejetos líquidos de suínos. *Revista Internacional de Ciência e Tecnologia Ambiental* , v. 1, pág. 939-956, 2024.
- BADÍA, Adrián *et al.* Development of biobased waterborne coatings containing Ecomer®: An alkyl polyglucoside maleic acid ester monomer. **Progress in Organic Coatings**,. v. 147, n. February, p. 105708, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105708>.
- BADIA, J. D.; GIL-CASTELL, O.; RIBES-GREUS, A. Long-term properties and end-of-life of polymers from renewable resources. **Polymer Degradation and Stability**,. v. 137, p. 35–57, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.002>.
- BANDEHALI, Samaneh *et al.* Biodegradable polymers for membrane separation. **Separation and Purification Technology**,. v. 269, n. April, p. 118731, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118731>.
- BASTIOLI, Catia. **Handbook of Biodegradable Polymers**. [S. l.: s. n.], 2005-. ISSN 0003-4894.v. 120
- BELBOOM, Sandra; LÉONARD, Angélique. Does biobased polymer achieve better environmental impacts than fossil polymer? Comparison of fossil HDPE and biobased HDPE produced from sugar beet and wheat. **Biomass and Bioenergy**,. v. 85, p. 159–167, 2016.
- BELKHIR, Kedafi *et al.* Quaternary ammonium-functionalized polymers in biodegradable matrices: Physicochemical properties, morphology, and biodegradability. **Journal of Applied Polymer Science**,. v. 134, n. 37, p. 1–9, 2017.
- BEYAZKILIC, Zeynep *et al.* Synthesis of polybenzoxazine precursors using thiols: Simultaneous thiol-ene and ring-opening reactions. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**,. v. 50, n. 19, p. 4029–4036, 2012.

BIRAJDAR, Mallinath S. *et al.* Natural bio-based monomers for biomedical applications: a review. **Biomaterials Research**, v. 25, n. 1, p. 1–14, 2021.

BISMARCK, Arturo; CARLOS, Juan; LÓPEZ, Pedro. Biodegradability Study by FTIR and DSC of Polymers Films Based on Polypropylene and Cassava Starch.. v. 11, n. 2, 2019.

BORREGO, A M G dos S L. Biodegradabilidade de materiais têxteis – relação entre métodos respirométricos : instalação piloto de compostagem e sistema OxiTop®.. p. 87, 2018.

BORROWMAN, Cuyler K. *et al.* Environmental degradation and efficacy of a sprayable, biodegradable polymeric mulch. **Polymer Degradation and Stability**, v. 175, p. 109126, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109126>.

BRIASSOULIS, Demetres; DEJEAN, Cyril. Critical review of norms and standards for biodegradable agricultural plastics part I. Biodegradation in soil. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 3, p. 384–400, 2010.

BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 62, p. 127–139, 2011. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19998664>.

CAPITAIN, Charlotte *et al.* Differential scanning calorimetry for quantification of polymer biodegradability in compost. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 149, n. January, p. 104914, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.104914>.

CHEN, Junying *et al.* Thermosets resins prepared from soybean oil and lignin derivatives with high biocontent, superior thermal properties, and biodegradability. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 26, p. 1–11, 2020.

CHEN, Luyi; PELTON, Rylie E.O.; SMITH, Timothy M. Comparative life cycle assessment of fossil and bio-based polyethylene terephthalate (PET) bottles. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 667–676, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.094>.

CHIOU, Shao Hua; WU, Wen Teng. Immobilization of *Candida rugosa* lipase on chitosan with activation of the hydroxyl groups. **Biomaterials**, v. 25, n. 2, p. 197–204, 2004.

COSTA, Carolina Zanon *et al.* Microbial and enzymatic degradation of polymers: A review. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 259–267, 2015.

COUTRO, Leda. **Avaliação Do Ciclo De Vida Como Instrumento De Gestão Ambiental : Uma Abordagem Teórica**. [S. l.: s. n.], 2007.

CURRAN, Mary Ann. LIFE CYCLE ASSESSMENT: PRINCIPLES AND PRACTICE.. n. May, 2006.

DE SOUZA JUNIOR, Henrique Rogerio Antunes *et al.* Measuring the environmental performance of a circular system: Emergy and LCA approach on a recycle polystyrene system. **Science of the Total Environment**, v. 726, p. 138111, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138111>.

DEVI, Rajendran Sangeetha *et al.* **The Role of Microbes in Plastic Degradation**. [S. l.: s. n.], 2015.

DEVLIN, D C *et al.* Bioresource Technology The effect of acid pretreatment on the anaerobic digestion and dewatering of waste activated sludge. **Bioresource Technology**,. v. 102, n. 5, p. 4076–4082, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.043>.

ESFANDIARI, Paricher *et al.* Efficient stabilization of thiol-ene formulations in radical photopolymerization. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**,. v. 51, n. 20, p. 4261–4266, 2013.

FENG, Jinhui *et al.* Differential study of the biological degradation of polyamide-imides based on the amino acids. **Polymer Degradation and Stability**,. v. 129, p. 231–238, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.021>.

FREIRE, Nathália Freitas *et al.* Zinc phthalocyanine encapsulation via thiol-ene miniemulsion polymerization and in vitro phototoxicity studies. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**,. v. 0, n. 0, p. 1–10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00914037.2020.1838517>.

FURUSHIMA, Yoshitomo *et al.* Comment on “ Re-exploring the double-melting behavior of semirigid-chain polymers with an in-situ combination of synchrotron nanofocus X-ray scattering and nanocalorimetry ” by Ivanov et al . [ European Polymer Journal 81 ( 2016 ) 598 – 606 .]. **European Polymer Journal**,. v. 94, n. March, p. 511–516, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.006>.

GINJUPALLI, Kishore *et al.* Poly( $\alpha$ -hydroxy acid) based polymers: A review on material and degradation aspects. **Polymer Degradation and Stability**,. v. 144, p. 520–535, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.024>.

GONTIA, Paul; JANSSEN, Matty. Life cycle assessment of bio-based sodium polyacrylate production from pulp mill side streams: Case study of thermo-mechanical and sulfite pulp mills. **Journal of Cleaner Production**,. v. 131, p. 475–484, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.155>.

GRETHE, Thomas. Biodegradable synthetic polymers in textiles – what lies beyond pla and medical applications? A review. **Tekstilec**,. v. 64, n. 1, p. 32–46, 2021.

GROOT, Wim J.; BORÉN, Tobias. Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. **International Journal of Life Cycle Assessment**,. v. 15, n. 9, p. 970–984, 2010.

GUASTALA, Fábio Arielo. **Estudo do efeito da degradação térmica nas propriedades mecânicas de correias transportadoras operando em alta temperatura**. 2013. 78 f.. 2013.

GUINDANI, Camila *et al.* Controlling the biodegradation rates of poly(globalide-co- $\epsilon$ -caprolactone) copolymers by post polymerization modification. **Polymer Degradation and Stability**,. v. 179, 2020.

GURUNATHAN, T.; NAYAK, Sanjay K. The influence of reactive organoclay on a biorenewable castor oil-based polyurethane prepolymers toughened polylactide nanocomposites. **Polymers for Advanced Technologies**,. v. 27, n. 11, p. 1484–1493, 2016.

HAN, Weiqiang; LIAO, Xia. Degradation of biobased poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) and polyglycolide acid blends under lipase conditions. **Journal of Applied Polymer Science**,. v. 140, n. 14, p. 1–14, 2023.

HERMANOVÁ, Sona *et al.* Biodegradation study on poly( $\epsilon$ -caprolactone) with bimodal molecular weight distribution. **Journal of Applied Polymer Science**,. v. 127, n. 6, p. 4726–4735, 2013.

HOELSCHER, Fernanda *et al.* Enzymatically catalyzed degradation of poly (thioether-ester) nanoparticles. **Polymer Degradation and Stability**,. v. 156, p. 211–217, 2018.

HOELSCHER, Fernanda *et al.* In Vitro Degradation and Cytotoxicity Response of Biobased Nanoparticles Prepared by Thiol-ene Polymerization in Miniemulsion. **Journal of Polymers and the Environment**,. n. 0123456789, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02139-w>.

HOLDSWORTH, P. J.; TURNER-JONES, A. The melting behaviour of heat crystallized poly(ethylene terephthalate). **Polymer**,. v. 12, n. 3, p. 195–208, 1971.

HUIJBREGTS, Mark A.J. *et al.* ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. **International Journal of Life Cycle Assessment**,. v. 22, n. 2, p. 138–147, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11367-016-1246-y>.

IOANNIDOU, Sofia Maria *et al.* Techno-economic risk assessment, life cycle analysis and life cycle costing for poly(butylene succinate) and poly(lactic acid) production using renewable resources. **Science of the Total Environment**,. v. 806, 2022.

IQBAL, Tanveer *et al.* Nanoindentation response of poly(ether ether ketone) surfaces-A semicrystalline bimodal behavior. **Journal of Applied Polymer Science**,. v. 130, n. 6, p. 4401–4409, 2013.

ISOLA, Claudia *et al.* Life cycle assessment of photodegradable polymeric material derived from renewable bioresources. **Journal of Cleaner Production**,. v. 142, p. 2935–2944, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.177>.

IVANOV, D. A.; LEGRAS, R.; JONAS, A. M. The crystallization of poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK): Reorganization processes during gradual reheating of cold-crystallized samples. **Polymer**,. v. 41, n. 10, p. 3719–3727, 2000.

JIANG, Sen; WANG, Liyan. Crystallization property , mechanical performance and enzymatic degradation behavior of PBS copolyesters modified by 2-methyl-1 , 3-propanediol.. n. August, p. 3831–3840, 2022.

JR., Sebastião V. Canevarolo. **CIÊNCIA DOS POLÍMEROS**. [S. l.: s. n.], 2013. v. 3 ed Disponível em: [www.artliber.com.br](http://www.artliber.com.br).

KABIR, Ehsanul *et al.* Prospects of biopolymer technology as an alternative option for non-degradable plastics and sustainable management of plastic wastes. **Journal of Cleaner Production**,. v. 258, p. 120536, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120536>.

KALE, Swapnil K *et al.* Microbial degradation of plastic: a review Swapnil. **Journal of Biochemical Technology**,. v. 6, n. 2, p. 952–961, 2015.

KARAK, N. Biodegradable polymers. *In*: CHEMIST. [S. l.: s. n.], 2012. v. 74, p. 31–53.

KASETAITE, Sigita *et al.* Copolymers of glycerol and propylene glycol diglycidyl ethers with aromatic dithiols. **Journal of Applied Polymer Science**,. v. 130, n. 6, p. 4367–4374, 2013.

KIKUCHI, Yasunori. **Life Cycle Assessment**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-801775-3.00024-X>.

KIKUCHI, Yasunori; KANEMATSU, Yuichiro. **Life cycle assessment**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2020-. ISSN 0570-4480. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-816691-8.00027-3>.

KIRUTHIKA, A.V. **Properties and End-of-Life of Polymers From Renewable Resources**. [S. l.]: Elsevier Ltd., 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10603-4>.

KWEE, Berlinda; LIM, Hong; THIAN, Eng San. Science of the Total Environment Biodegradation of polymers in managing plastic waste — A review. **Science of the Total Environment**,. v. 813, p. 151880, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151880>.

LA ROSA, A. D. **Life cycle assessment of biopolymers**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100214-8.00004-X>.

LARRAÑAGA, Aitor; LIZUNDIA, Erlantz. A review on the thermomechanical properties and biodegradation behaviour of polyesters. **European Polymer Journal**,. v. 121, n. October, p. 109296, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109296>.

LAUBIE, Baptiste *et al.* Methodology to Assess Silicone (Bio)Degradation and its Effects on Microbial Diversity. **Journal of Polymers and the Environment**,. v. 20, n. 4, p. 1019–1026, 2012.

LAYCOCK, Bronwyn *et al.* Lifetime prediction of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**,. v. 71, p. 144–189, 2017.

LEJA, Katarzyna; LEWANDOWICZ, Grazyna. Polymer biodegradation and biodegradable polymers - A review. **Polish Journal of Environmental Studies**,. v. 19, n. 2, p. 255–266, 2010.

LIM, Dong In *et al.* Application of high-strength biodegradable polyurethanes containing different ratios of biobased isomannide and poly (̱-caprolactone) diol. **Journal of Bioactive**

**and Compatible Polymers**,. v. 28, n. 3, p. 274–288, 2013.

LOPES, Danielle Branta *et al.* Lipase and esterase - to what extent can this classification be applied accurately?. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**,. v. 31, n. 3, p. 608–613, 2011.

LUCAS, Nathalie *et al.* Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. **Chemosphere**,. v. 73, n. 4, p. 429–442, 2008.

LUYT, Adriaan S.; MALIK, Sarah S. **Can biodegradable plastics solve plastic solid waste accumulation?** [S. l.]: Elsevier Inc., 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813140-4.00016-9>.

LYU, Su Ping; UNTEREKER, Darrel. Degradability of polymers for implantable biomedical devices. **International Journal of Molecular Sciences**,. v. 10, n. 9, p. 4033–4065, 2009.

MACHADO, Thiago O. *et al.* Thiol-ene miniemulsion polymerization of a biobased monomer for biomedical applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**,. v. 159, p. 509–517, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.07.043>.

MACHADO, Fabricio; LIMA, Enrique L.; PINTO, José Carlos. A review on suspension polymerization processes. **Polimeros**,. v. 17, n. 2, p. 166–179, 2007.

MACHADO, Thiago O.; SAYER, Claudia; ARAUJO, Pedro H.H. Thiol-ene polymerisation: A promising technique to obtain novel biomaterials. **European Polymer Journal**,. v. 86, p. 200–215, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.02.025>.

MAGNIN, Audrey *et al.* Evaluation of biological degradation of polyurethanes. **Biotechnology Advances**,. v. 39, n. August 2019, p. 107457, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.107457>.

MAHALAKSHMI, V. Evaluation of Biodegradation of Plastics. **International Journal of Innovative Research & Development**,. v. 3, n. 7, p. 185–190, 2014. Disponível em: <http://www.ijird.com/index.php/ijird/article/view/51589>.

MASSARDIER-NAGEOTTE, V. *et al.* Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization. **Polymer Degradation and Stability**,. v. 91, n. 3, p. 620–627, 2006.

MAZHANDU, Zvanaka S. *et al.* Comparative assessment of life cycle impacts of various plastic waste management scenarios in Johannesburg, South Africa. **International Journal of Life Cycle Assessment**,. v. 28, n. 5, p. 536–553, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11367-023-02151-3>.

MAZZI, Anna *et al.* The combination of an Environmental Management System and Life Cycle Assessment at the territorial level. **Environmental Impact Assessment Review**,. v. 63, p. 59–71, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eiar.2016.11.004>.

MEIER, Michael A.R.; METZGER, Jürgen O.; SCHUBERT, Ulrich S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. **Chemical Society Reviews**,. v. 36, n. 11, p. 1788–1802, 2007.

MOORE, A. D. *et al.* Life cycle assessment of domestic hot water systems in Australia. **Renewable Energy**, v. 103, p. 187–196, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.09.062>.

MOURA, I. *et al.* Biobased grafted polyesters prepared by in situ ring-opening polymerization. **Reactive and Functional Polymers**, v. 71, n. 7, p. 694–703, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.03.012>.

MURPHY, Kate A. *et al.* Thiol-ene polymerizations using imide-based monomers. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 51, n. 21, p. 4637–4642, 2013. NBR ISO 14040. [S. l.: s. n.], 2009.

OECD. OECD 301 - Ready Biodegradability. **OECD Guidelines for the Testing of Chemicals**, v. 301, n. July, p. 1–62, 1992.

OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7–8, p. 100028, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028>.

OXITOP, Manual. OxiTop® IS 6 OxiTop® IS 12 OxiTop® IS 12-6..

PAGGA, Udo. Testing biodegradability with standardized methods. **Chemosphere**, v. 35, n. 12, p. 2953–2972, 1997.

PEÑA-BAHAMONDE, J. *et al.* Biological Degradation and Biostability of Nanocomposites Based on Polysulfone with Different Concentrations of Reduced Graphene Oxide. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 303, n. 2, p. 1–5, 2018.

RAJ KUMAR ROY; RAMAKRISHNAN, S. Thiol-ene Clickable Hyperscaffolds Bearing Peripheral Allyl Groups. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, p. 1735–1744, 2011.

RAMESHKUMAR, Saranya *et al.* Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, challenges and emerging trends. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 21, p. 75–81, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.005>.

RICHERT, Agnieszka; DĄBROWSKA, Grażyna B. Enzymatic degradation and biofilm formation during biodegradation of polylactide and polycaprolactone polymers in various environments. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 176, p. 226–232, 2021.

RIGHETTI, Maria Cristina; LAUS, Michele. Rigid amorphous fraction and melting behavior of poly ( ethylene terephthalate ). p. 1365–1374, 2014.

ROSA, Derval S. *et al.* The biodegradation of poly-  $\beta$  -(hydroxybutyrate), poly-  $\beta$  -(hydroxybutyrate-co-  $\beta$  -valerate) and poly(-caprolactone) in compost derived from municipal solid waste. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 2, p. 233–237, 2003.

RYDHOLM, Amber E.; ANSETH, Kristi S.; BOWMAN, Christopher N. Effects of

neighboring sulfides and pH on ester hydrolysis in thiol-acrylate photopolymers. **Acta Biomaterialia**, v. 3, n. 4, p. 449–455, 2007.

SALES, Maria J.A.; SCHLEMMER, Daniela; RESCK, Inês S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polimeros**, v. 20, n. 1, p. 6–13, 2010.

SCAFFARO, Roberto; BOTTA, Luigi. **Degradation Behavior of Nanocomposite Polymer Blends**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4557-3159-6.00012-2>.

SILVA, Gil Anderi *et al.* **Avaliação do Ciclo de Vida - terminologia ontológica**. [S. l.: s. n.], 2014. Disponível em: [http://www.ecoinvent.org/fileadmin/documents/en/presentation\\_papers/Presentation\\_2013/Introducao\\_a\\_ACV.pdf](http://www.ecoinvent.org/fileadmin/documents/en/presentation_papers/Presentation_2013/Introducao_a_ACV.pdf).

SILVEIRA, Ana *et al.* A method for the rapid evaluation of leather biodegradability during the production phase. **Waste Management**, v. 87, p. 661–671, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.003>.

SOCCIO, M. *et al.* Novel fully biobased poly(butylene 2,5-furanoate/diglycolate) copolymers containing ether linkages: Structure-property relationships. **European Polymer Journal**, v. 81, p. 397–412, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.06.022>.

SULLALTI, Simone *et al.* Photodegradation of TiO<sub>2</sub> composites based on polyesters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 321, p. 275–283, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.11.007>.

SURIANO, Raffaella *et al.* Environmental Profile and Technological Validation of New High - T<sub>g</sub> Unsaturated Polyesters from Fully Bio - Based Monomers and Reactive Diluents. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 4, p. 1122–1133, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01928-z>.

TACHIBANA, Yuya *et al.* Biodegradability of polyesters comprising a bio-based monomer derived from furfural. **Polymer Degradation and Stability**, v. 146, n. September, p. 121–125, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.10.001>.

TAN, Licheng *et al.* Characterization of the Mechanical Properties , Crystallization , and Enzymatic Degradation Behavior of Copolyesters.. 2011.

TAPPER, Rhys J. *et al.* An evaluation of life cycle assessment and its application to the closed-loop recycling of carbon fibre reinforced polymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 184, p. 107665, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107665>.

TILLMAN, A-M. **Methodology for Life cycle Assessment**. [S. l.]: Woodhead Publishing Limited, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1533/9780857090225.2.59>.

TOKIWA, Yutaka *et al.* Biodegradability of plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 9, p. 3722–3742, 2009.

VA, Pekka. Biodegradabilities of some chain oils in groundwater as determined by the respirometric BOD OxiTop method.. p. 445–450, 2005.

VASSILIOU, Alexandros A. *et al.* Effect of Evolved Interactions in Poly(butylene succinate)/Fumed Silica Biodegradable In Situ Prepared Nanocomposites on Molecular Weight, Material Properties, and Biodegradability. **Journal of Applied Polymer Science**,. v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 2011.

VIDMAR, Beti; OBERLINTNER, Ana. International Journal of Biological Macromolecules Biodegradation of polysaccharide-based biocomposites with acetylated cellulose nanocrystals , alginate and chitosan in aqueous environment.. v. 252, n. April, 2023.

VROMAN, Isabelle; TIGHZERT, Lan. Biodegradable polymers. **Materials**,. v. 2, n. 2, p. 307–344, 2009.

WALKER, S.; ROTHMAN, R. Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic: A review. **Journal of Cleaner Production**,. v. 261, p. 121158, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121158>.

WANG, Zhongkai; GANEWATTA, Mitra S.; TANG, Chuanbing. Sustainable polymers from biomass: Bridging chemistry with materials and processing. **Progress in Polymer Science**,. v. 101, p. 101197, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101197>.

WANG, Jifu; ZHANG, Daihui; CHU, Fuxiang. Wood-Derived Functional Polymeric Materials. **Advanced Materials**,. v. 33, n. 28, p. 1–21, 2021.

WARLIN, Niklas *et al.* A rigid spirocyclic diol from fructose-based 5-hydroxymethylfurfural: Synthesis, life-cycle assessment, and polymerization for renewable polyesters and poly(urethane-urea)s. **Green Chemistry**,. v. 21, n. 24, p. 6667–6684, 2019.

WIDHEDEN, Johan; RINGSTROM, Emma. Life cycle assessment. *In: HANDBOOK FOR CLEANING/DECONTAMINATION OF SURFACES. [S. l.: s. n.]*, 2007. v. 2, p. 695–720.

XIE, Han; HU, Lihua; SHI, Wenfang. Synthesis and Photoinitiating Activity Study of Polymeric Photoinitiators Bearing BP Moiety Based on Hyperbranched Poly(ester-amine) via Thiol-ene Click Reaction. **Journal of Applied Polymer Science**,. v. 123, p. 1494–1501, 2011.

YASUNIWA, Munehisa *et al.* Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**,. v. 42, n. 1, p. 25–32, 2004.

YASUNIWA, Munehisa *et al.* X-Ray Studies on the Double Melting Behavior of Poly (butylene terephthalate) .. p. 12–21, 2015.

YONG, Ming Yee *et al.* Biobased epoxy film derived from UV-treated epoxidised natural rubber and tannic acid: Impact on film properties and biodegradability. **Reactive and Functional Polymers**,. v. 156, n. March, p. 104745, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104745>.

YOSHIMURA, Tsubasa *et al.* Bio-based polymer networks by thiol-ene photopolymerizations of allyl-etherified eugenol derivatives. **European Polymer Journal**, v. 67, p. 397–408, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.013>.

YU, Long; DEAN, Katherine; LI, Lin. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 6, p. 576–602, 2006.

ZHONG, Yajie *et al.* Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 27–35, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.002>.

ZINGE, Chinmay; KANDASUBRAMANIAN, Balasubramanian. Nanocellulose based biodegradable polymers. **European Polymer Journal**, v. 133, n. April, p. 109758, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109758>.

CLARKSON LABORATORY. Equipamento Oxitop. Disponível em <<https://store.clarksonlab.com>>. Acessado em: 25 de maio de 2020.

FEDERATION, Water Environmental, et al. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA, 2005.

ZDRADEK, C.P.; SCHMIDELL, W. e SOARES, H.M. Determinação da concentração de sólidos totais: comparação entre os resultados obtidos em estufa convencional e em forno micro-ondas. XI MET - Encontro Nacional de Metodologias de Laboratório, SC Brasil. Anais p. 36, 2006.

CHEHEBE, José RB. O ciclo de vida dos produtos. **Revista CNI**, v. 305, p. 22-28, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14.040: Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida – Princípios e Estrutura. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14041: Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida–Objetivo, Escopo e Análise do Inventário. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14042: Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida–Avaliação de Impactos Ambientais. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14044: Gestão Ambiental–Avaliação do Ciclo de Vida – Requisitos e Orientações. Rio de Janeiro, 2009.