



PGDESIGN | Programa de Pós-Graduação
Mestrado | Doutorado



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
FACULDADE DE ARQUITETURA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESIGN**

Gabriela Cerveira Sallenave

Análise da degradação do PLA em ambiente marinho simulado

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre

2022

GABRIELA CERVEIRA SALLENAVE

Análise da degradação do PLA em ambiente marinho simulado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Design.
Orientador: Prof. Dr. Luís Henrique Alves Cândido

Porto Alegre

2022

CIP - Catalogação na Publicação

Cerveira Sallenave, Gabriela
Análise da degradação do PLA em ambiente marinho
simulado / Gabriela Cerveira Sallenave. -- 2022.
100 f.
Orientador: Luis Henrique Alves Cândido.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Faculdade de Arquitetura, Programa
de Pós-Graduação em Design, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Degradação. 2. Ambiente Marinho Simulado. 3.
PLA. I. Alves Cândido, Luis Henrique, orient. II.
Título.

Gabriela Cerveira Sallenave

Análise da degradação do PLA em ambiente marinho simulado

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Design, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS.

Porto Alegre, 20 de julho de 2022.

Prof. Dr. Fabio Pinto da Silva

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS

Banca Examinadora:

Orientador: **Prof. Dr. Luís Henrique Alves Cândido**

Departamento de Design e Expressão Gráfica (PGDESIGN/DEG/UFRGS)

Prof. Dr. Douglas Simon

Coordenador do Mestrado Profissional em Materiais - PPGTEM/IFRS
Examinador Externo

Prof.^a Dr^a Jocelise Jacques de Jacques

Departamento de Design e Expressão Gráfica - DEG
Examinador Interno

Prof. Dr. Fabio Pinto da Silva

Departamento de Design e Expressão Gráfica (PGDESIGN/DEG/UFRGS)
Examinador Interno

*“Não somos radicalmente livres para construir a nós mesmos,
mas temos a possibilidade de lutar contra
as histórias que nos constroem.”*
(Judith Butler)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, em especial ao meu pai adotado, Fernando Gorelik, sem o qual essa dissertação nunca teria se tornado realidade. Ao meu companheiro de trajetória Víctor Geuer pelo apoio e amor durante esta longa e tortuosa caminhada.

Aos meus colegas e professores, em particular ao Prof. Dr. Fabio Pinto, um profissional íntegro e ético que sempre me aconselhou e com o qual tive a grande oportunidade realizar meu estágio de docência.

Ao Prof. Dr. Douglas Simon, que com sua enorme generosidade e paciência, me recebeu na IFRS e foi o principal responsável por viabilizar a realização dos experimentos mesmo durante a pandemia de Covid-19.

Por fim, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Cândido e a Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela oportunidade e pela concessão da bolsa de estudos durante a realização do mestrado.

- Em memória do meu querido amigo Charlie e daqueles que aqui permanecem -

RESUMO

SALLENAVE, C. G. **Análise da degradação do PLA em ambiente marinho simulado.** 2022. 100 f. Dissertação (Mestrado em Design) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

O uso do polímero biodegradável Ácido Polilático (PLA) tem crescido nas últimas décadas e uma de suas muitas aplicações se dá na produção de peças por impressão 3D. Porém, ainda existem relativamente poucos estudos que investiguem como objetos impressos em PLA se comportam em ambiente marinho, um destino comum para o lixo polimérico. Portanto, o objetivo do presente estudo era investigar as propriedades de corpos de prova impressos em PLA imersos em um ambiente marinho simulado por 30, 60 e 90 dias. Os resultados dos ensaios de FTIR, confirmados pelos resultados de TGA e DSC demonstraram que o material sofreu degradação hidrolítica acompanhada de um aumento no grau de cristalinidade. Em decorrência dessa mudança foi observado, nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), o surgimento de microfissuras na superfície dos corpos de prova após 90 dias em ambiente marinho simulado. Por conseguinte, estas alterações implicaram na perda de propriedades mecânicas evidenciadas tanto nos ensaios de tração quanto nos ensaios de impacto. Esses resultados indicaram um processo lento de degradação em condições marinhas simuladas em conformidade com os baixos níveis de CO₂ registrados nos ensaios respirométricos.

Palavras-chave: Ácido Polilático (PLA), impressão 3D, ambiente marinho, lixo polimérico, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

SALLENAVE, C. G **Analysis of PLA degradation in a simulated marine environment.** 2022. 100 f. Dissertação (Mestrado em Design) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

The use of biodegradable polylactic acid (PLA) has been increasing rapidly in the last decades and among a range of applications is the production of 3D printed products. However, relatively few studies have investigated how PLA-printed objects behave in a marine environment, which is a common destination for polymeric waste. Therefore, the purpose of the present study was to investigate the properties of 3D printed PLA specimens immersed in a simulated marine environment for 30, 60 and 90 days. Spectroscopic data (FT-IR) confirmed by thermal analysis (TGA and DSC) indicated that the material underwent hydrolytic degradation accompanied by an increase on crystallinity degree. These changes led to the appearance of micro-cracks on the surface of specimens after 90 days in a simulated marine environment evaluated by SEM and consequent loss of mechanical properties were found in tensile and impact tests. These results indicated a slow process of degradation under simulated marine conditions in compliance with the low levels of CO₂ recorded in the respirometry tests.

Keywords: Polylactic acid, 3D printing, marine environment, polymeric waste, mechanical properties

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Amostra de água coletada na costa do Havaí mostra como os microplásticos estão entrelaçados no cotidiano dos animais marinhos	18
Figura 2 – Estruturas moleculares dos polímeros	29
Figura 3 – Os caminhos pelos quais os plásticos entram nos oceanos	32
Figura 4 – Tendências históricas no desenvolvimento de polímeros até o presente.....	33
Figura 5 – Classificação cruzada dos polímeros.....	36
Figura 6 – Diagrama esquemático da biodegradação de um produto polimérico sólido mostrando os dois estágios principais de degradação.....	39
Figura 7 – Mecanismos de degradação hidrolítica.....	41
Figura 8 – Estruturas químicas: (a) L-ácido láctico; (b) D-ácido láctico; (c) poli (L-ácido láctico); (d) poli (D-ácido láctico)	47
Figura 9 – Processos de fabricação para produzir PLA de alto peso molecular.....	48
Figura 10 – Vias de descarte de biopolímeros	53
Figura 11 – Fluxograma e cronograma da pesquisa experimental.....	60
Figura 12 – Fluxograma detalhado da pesquisa experimental.....	63
Figura 13 – Corpos de prova do teste de tração durante o processo de impressão.....	65
Figura 14 – Aquário desenvolvido para simulação do ambiente marinho.....	66
Figura 15 – Vista superior dos aquários.....	66
Figura 16 – Sensor de CO ₂ utilizado em conjunto com o Arduino.....	67
Figura 17 – Recipiente para transporte dos corpos de prova com a água coletada no litoral do estado do Rio Grande do Sul.....	68
Figura 18 – Aparelho PerkinElmer® 6000 pertencente ao Instituto Federal do Rio Grande do Sul em Farroupilha.....	70
Figura 19 – Teste de tração realizado no Instituto Federal do Rio Grande do Sul.....	71
Figura 20 – Corpo de prova para teste de impacto Izod.....	71
Figura 21 – Quantidade total de CO ₂ produzido pelo PLA após 30, 60 e 90 dias em comparação ao material de referência após 45 dias.....	72
Figura 22 – Corte transversal das camadas (1A, 2A, 1B e 2B), vista de topo (3A, 3B, 4A e 4B).....	73

Figura 23 – Imagens obtidas pelo EDS para as amostras de PLA virgem e PLA após 90 dias.....	74
Figura 24 – Curvas de absorvência para o PLA virgem e após 90 dias.....	76
Figura 25 – Curvas das amostras de PLA virgem.....	79
Figura 26 – Curvas das amostras de PLA após 90 dias.....	79
Figura 27 – Curvas de TGA para amostras de PLA virgem e após 90 dias.....	81
Figura 28 – Ensaio de tração em amostras de PLA após 00 (A), 30 (B), 60 (C) e 90 dias (D).....	83
Figura 29 – Resistência ao impacto PLA 00, 30, 60 e 90 dias.....	85

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	— Produção global de plásticos de 1950 a 2015.....	28
Gráfico 2	— Número de artigos publicados a respeito dos diferentes aspectos da poluição marinha entre 1965 e 2013.....	30

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	— Indicações para a escolha dos materiais e dos processos de baixo impacto	25
Quadro 2	— Classes de polímeros	29
Quadro 3	— Recomendações da IUPAC sobre terminologias relacionadas a polímeros e suas aplicações	34
Quadro 4	— Principais ambientes onde os resíduos plásticos são encontrados	40
Quadro 5	— Normas de biodegradação em ambiente marinho	44
Quadro 6	— Artigos selecionados para leitura na íntegra	56
Quadro 7	— Classificação Qualis dos artigos selecionados para leitura na íntegra	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	— Parâmetros para impressão dos corpos de prova.....	65
Tabela 2	— Elementos encontrados nas amostras de PLA virgem e PLA após 90 dias.....	75
Tabela 3	— Principais bandas observadas e seus grupos funcionais correspondentes.....	77
Tabela 4	— Propriedades térmicas do PLA antes e depois de 90 dias em ambiente marinho simulado.....	80
Tabela 5	— Dados resultantes dos ensaios de TGA para amostras de PLA virgem e após 90 dias em ambiente marinho simulado.....	82
Tabela 6	— Propriedades de resistência a tração para amostras de PLA	84
Tabela 7	— Resultados do teste de impacto Izod.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS

- AMRF** – *Algalita Marine Research Foundation*
- ASTM** – *American Society for Testing and Materials*
- ATP** – *Adenosine Triphosphate*
- DfE** – *Design for Environment*
- DSC** – *Differential Scanning Calorimetry*
- FFF** – *Fused Filament Fabrication*
- FTIR** – *Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier*
- GPGP** – *Great Pacific Garbage Patch*
- ISO** – *International Organization for Standardization*
- IUPAC** – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- MEV** – *Microscopia Eletrônica de Varredura*
- PET** – *Polietileno tereftalato*
- PLA** – *Poli (ácido láctico)*
- PP** – *Polipropileno*
- PS** – *Poliestireno*
- PCL** – *Policaprolactona*
- ROP** – *Ring-opening polymerization*
- SCCWRP** – *Southern California Coastal Water Research Project*
- T_c** – *Temperatura de cristalização a frio*
- T_g** – *Temperatura de transição vítrea*
- T_m** – *Temperatura de fusão*
- UNEP** – *United Nations Environment Programme*
- X_c** – *Grau de cristalinidade*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA	21
1.2 OBJETIVOS	21
1.2.1 Objetivo geral	21
1.2.2 Objetivos específicos	22
1.3 JUSTIFICATIVA	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 DESIGN E SUSTENTABILIDADE	24
2.2 POLÍMEROS	27
2.2.1 Polímeros e a poluição dos oceanos	30
2.2.2 Polímeros biorrelacionados.....	33
2.2.3 Polímeros biodegradáveis	37
2.2.3.1 Contexto	37
2.2.3.2 Conceito	38
2.2.3.3 Normas e parâmetros para medir a biodegradabilidade.....	42
2.2.3.4 Normas para biodegradação em ambiente marinho	43
2.2.4 Poli (ácido láctico)	45
2.2.4.1 Origem e desenvolvimento	45
2.2.4.2 Mercado	46
2.2.4.3 Estrutura molecular e síntese	47
2.2.4.4 Propriedades e aplicações	49
2.2.4.5 Descarte	50
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 REVISÃO SISTEMÁTICA	55
3.2 MÉTODOS	60
3.2.1 Primeira etapa: caracterização do PLA	61
3.2.2 Segunda etapa: ensaio de biodegradação – Norma ASTM D6691–17	61
3.2.3 Terceira etapa: análise dos resultados	62
3.3 MATERIAIS	64
3.3.1 Impressão dos corpos de prova	64

3.3.1.1 Secagem	64
3.3.1.2 Filamento para Impressão 3D	64
3.3.1.3 Impressão 3D	64
3.3.2 Ensaio de biodegradação em ambiente marinho simulado.....	65
3.3.2.1 Aquários	65
3.3.2.2 Agitador linear	67
3.3.2.3 Sensor de CO ₂	67
3.3.2.4 Água e reagentes.....	68
3.3.2.5 Materiais de referência.....	68
3.3.3 Caracterização físico-química.....	69
3.3.3.1 MEV.....	69
3.3.3.2 FTIR	69
3.3.3.3 DSC.....	69
3.3.3.4 TGA.....	70
3.3.3.5 Teste de Tração.....	70
3.3.3.6 Teste de Impacto Izod.....	71
4 RESULTADOS.....	72
4.1 Ensaio de degradação em ambiente marinho simulado.....	72
4.2 MEV.....	73
4.3 FTIR.....	76
4.4 DSC.....	78
4.5 TGA.....	81
4.6 Teste de resistência à tração.....	83
4.7 Ensaio de Impacto Izod.....	84
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
6 TRABALHOS FUTUROS.....	88
7 REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

A ideia de que a água é um agente de limpeza natural que serve a todos os fins existe há tanto tempo quanto nós, seres humanos. Durante nossa curta existência, a humanidade tem acreditado, insistentemente, que os oceanos e as vias fluviais têm o poder de absorver o nosso lixo e que essa capacidade é infinita (MOORE, 2011, p. 49). Porém, uma série de fenômenos tem deixado cada vez mais claro que estamos mais perto do que nunca de atingir a saturação desses ecossistemas. Entre todos os agentes que têm contribuído para esse desequilíbrio, o Programa para o Meio Ambiente das Nações Unidas (UNEP) avalia que os resíduos plásticos são o principal problema a ser combatido (UNEP, 2020).

Detritos marinhos, ou lixo marinho, é o termo usado para designar “qualquer material sólido persistente, fabricado ou processado que é descartado ou abandonado no ambiente marinho ou costeiro” (GALGANI et al., 2010). Esses materiais podem ser transportados para os oceanos por rios, pelos sistemas de drenagem e esgoto ou pelos ventos. Dentre todos os detritos marinhos, os plásticos são considerados os mais persistentes, os mais abundantes e os mais problemáticos (GESAMP, 2015).

Figura 1 — Amostra de água coletada na costa do Havaí mostra como os microplásticos estão entrelaçados no cotidiano dos animais marinhos



Fonte: **National Geographic** (2020)
<https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/microplastics/>

O lixo marinho antropogênico causa danos a aves marinhas, peixes, tartarugas e mamíferos marinhos, que sofrem por estrangulamento e pela ingestão de resíduos plásticos. Já partículas menores, designadas como microplásticos, estão disponíveis para ingestão por uma gama ainda mais ampla de organismos e há indícios de que os microplásticos possam se propagar por todos os níveis tróficos da cadeia alimentar marinha (FARRELL; NELSON, 2013; SETÄLÄ et al., 2014). No entanto, apenas recentemente os cientistas começaram a investigar como a contaminação de organismos marinhos por plásticos e pelos produtos químicos associados a eles estão causando danos aos ecossistemas e à saúde humana (BROWNE et al., 2013; BAKIR et al., 2014; DE WITTE et al., 2014; VAN CAUWENBERGHE e JANSSEN, 2014). Estudos mais atuais indicam ainda que a atual pandemia de Covid-19 pode agravar rapidamente essa situação, tendo em vista que máscaras descartáveis à base de tecidos poliméricos não-biodegradáveis já foram encontradas no litoral de diversos países (FADARE; OKOFFO, 2020).

Apesar do destaque recente que a mídia tem dado ao aumento do volume de lixo nos oceanos e ao crescimento das chamadas “ilhas de lixo”, ou em inglês, “*garbage patches*”, os primeiros registros sobre o assunto por parte da comunidade científica datam do final da década de 1960. Em 1972, após duas publicações históricas da revista *Science* (CARPENTER; SMITH, 1972; e CARPENTER et al., 1972), reportarem a presença de grandes densidades de *pellets* e fragmentos de plástico, o interesse pelo tema se consolidou. No final da década de 1980, a maioria dos impactos ambientais causados pelos detritos em ambiente marinho já era bastante investigado, e os esforços dos pesquisadores começaram a se voltar para as possíveis soluções do problema (RYAN, 2015, p. 1).

Uma das respostas à conscientização sobre a necessidade de buscarmos substitutos para matérias-primas poliméricas de origem fóssil foi o desenvolvimento dos polímeros de fontes renováveis e dos polímeros biodegradáveis. Assim, na década de 1990, ocorre o início da produção em escala para fins comerciais do Poli(ácido láctico), também conhecido como PLA (KABASCI, 2014, p. 4). Devido a sua crescente disponibilidade comercial e seu custo acessível em diversos países, o PLA tem sido extensivamente estudado e usado em diversas aplicações, como uma alternativa sustentável inclusive para itens descartáveis, como embalagens (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016).

Presumir, todavia, que polímeros considerados "biodegradáveis" podem desempenhar um papel importante na redução dos impactos ambientais gerados pelos resíduos plásticos presentes nos oceanos, sem uma avaliação minuciosa das suas possíveis consequências, pode ser um erro.

Segundo Mohanty et al. (2002), a biodegradação diz respeito ao processo de decomposição parcial ou completa de materiais pela ação combinada da hidrólise, fotodegradação e ação microbiana que tem como resultado CO₂, água e biomassa. Desta forma, um material pode ser rotulado como "biodegradável" se estiver em conformidade com certos padrões nacionais ou regionais de compostagem industriais, mas essas características não são replicáveis na compostagem doméstica ou para o lixo descartado no oceano. Segundo relatório da UNEP (2015), igualmente importante é o tempo necessário para a biodegradação acontecer, pois o impacto ambiental de um polímero está diretamente relacionado ao tempo que o mesmo demora para se degradar. Esse período é, em parte, determinado pelas condições ambientais, assim como pelas características do polímero. A cada estágio, haverá o potencial do impacto aumentar, tanto no caso de um objeto grande ou por partículas de tamanho nanométrico. Logo, embora a biodegradabilidade seja uma propriedade atraente, é fundamental avaliar o potencial impacto ambiental dos plásticos biodegradáveis no meio marinho, antes de incentivar o uso mais amplo (UNEP, 2015).

Assim sendo, este trabalho se propõe a avaliar a degradação do PLA em ambiente marinho simulado, para que essas informações possam contribuir com a tomada de decisões de designers e engenheiros e, conseqüentemente, ajudar na seleção das aplicações mais adequadas desse polímero. A metodologia desta pesquisa caracteriza-se como quantitativa e foi realizada a partir do método experimental, que permitiu verificar a degradação do PLA em ambiente marinho simulado. A primeira etapa do estudo caracterizou as qualidades físico-químicas do material através de testes de FTIR, DSC, TGA, MEV, teste de impacto e tração.

Já na segunda etapa foi investigada a degradação das amostras produzidas por uma impressora 3D de tecnologia FFF (*Fused Filament Fabrication*). As amostras foram submersas em água do mar e passaram por avaliações em intervalos fixos de 30 dias durante três meses. No decorrer desse período, o principal indicador de acompanhamento para determinar as taxas de biodegradação eram os índices de CO₂ liberado pelas reações químicas geradas pelo experimento. Esse indicador foi selecionado por sua confiabilidade e precisão (SHAH et al., 2008). As amostras foram

ensaiadas em aquários projetados especificamente para este experimento, que eram equipados com termostatos e agitadores lineares, além de sensores de CO₂, propiciando assim um ambiente controlado e, dentro do possível, de acordo com a norma vigente ASTM D6691-17. Com base nesta metodologia, emergiu a presente pesquisa, cujas delimitações serão apresentadas a seguir.

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Este estudo destinou-se a acompanhar e avaliar as propriedades do PLA em ambiente marinho simulado. Os ensaios tiveram como base a norma técnica ASTM D6691-17. A norma tem como subtítulo “Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Marine Environment by a Defined Microbial Consortium or Natural Sea Water Inoculum” e usa o termo biodegradação de forma ampla para referenciar o processo de degradação de polímeros no ambiente marinho. Todavia, como este trabalho não aborda o papel dos microrganismos durante seus experimentos, nem acompanhou a mineralização completa do material, o termo aqui adotado foi a degradação.

Além disso este estudo se dedicou, única e exclusivamente, a avaliar a degradação do PLA, em ambiente marinho simulado e, assim sendo, não fazem parte do trabalho tópicos como: toxicidade, biocompatibilidade, micro fragmentação das amostras, interferência específica de determinados micro-organismos na degradação, fotodegradação, correlação entre os parâmetros de impressão e a taxa de degradação das amostras ou outras variáveis que estejam fora do escopo estipulado pela norma técnica ASTM D6691-17.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a degradação do PLA em ambiente marinho simulado, visando melhor compreender os possíveis impactos ambientais deste polímero no oceano.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar, através de revisão sistemática e revisão bibliográfica, o estado da arte sobre os principais métodos de avaliação da biodegradação de materiais poliméricos em ambiente marinho simulado;
- Identificar, por meio de ensaios, as propriedades físico-químicas do PLA;
- Discutir os resultados obtidos em relação às taxas de biodegradação do PLA em ambiente marinho simulado, no contexto da seleção de materiais para o design de produto, com foco no Ecodesign;
- Apresentar informações obtidas pelos ensaios de biodegradação, que possam ser agregadas à análise do ciclo de vida de produtos à base de PLA.

1.3 JUSTIFICATIVA

A vida na Terra só é possível graças aos oceanos (BEAUMONT et al., 2008), pois são eles os responsáveis pela regulação do carbono, pela ciclagem de nutrientes, pela regulação climática, entre outros. Portanto, ter um sistema oceânico saudável, vibrante e funcional é fundamental para a sustentabilidade da vida no planeta. Mas, lamentavelmente, a saúde dos oceanos já foi seriamente comprometida e continua se deteriorando rapidamente. Atualmente, um dos principais problemas enfrentados por estes ecossistemas é o influxo de resíduos plásticos (UNEP, 2015; COPELLO e QUINTANA, 2003; DERRAIK, 2002; MOORE, 2008; MOORE et al., 2001; MORET-FERGUSON et al., 2010).

Uma das propriedades mais atrativas em muitos plásticos é a sua durabilidade. Infelizmente, a má-gestão dos resíduos plásticos pós-uso faz com que essa característica se torne um problema significativo na mitigação de seu impacto no meio ambiente (RYAN, 2015, p. 2). Além disso, em razão de sua baixa densidade estes materiais são facilmente dispersos pela água e pelo vento, às vezes viajando milhares de quilômetros do seu local de origem (RYAN et al., 2009). Como resultado, os resíduos plásticos são hoje poluentes onipresentes, mesmo nas áreas mais remotas do mundo (BARNES et al., 2009).

A conseguinte conscientização global a respeito dos impactos ambientais gerados pelos resíduos plásticos aumentou a demanda por polímeros de fontes renováveis e biodegradáveis, como o PLA (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016). Hoje,

esses materiais são vistos como uma alternativa desejável, pois o uso de matéria-prima de fonte renovável resulta em uma economia significativa de energia primária e nas emissões de CO₂, ocasionando assim um impacto ambiental reduzido (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016). Além disso, as características de biodegradabilidade, quando em ambientes apropriados, podem contribuir para a diminuição do acúmulo de resíduos. Porém, o mesmo sistema, que gerencia de forma ineficiente os resíduos plásticos de origem fóssil, também não está preparado para gerenciar de maneira adequada materiais como o PLA, condenando-os dessa maneira ao mesmo fim impróprio dos demais (ROSSI et al., 2015).

Além disso, grande parte do mercado de polímeros biodegradáveis concentra-se em embalagens e produtos de consumo descartáveis. Isso sugere que, com o passar do tempo, a entrada deste material no oceano será amplamente semelhante à entrada geral de plásticos (TSUJI; SUZUYOSHI, 2002). Sendo o PLA um dos principais polímeros biodegradáveis, e tendo como seu maior fabricante, mas não o único, a NatureWorks, com produção anual de 150.000 toneladas (VINK; DAVIES, 2015), é possível supor que, em um futuro próximo, esse material irá adentrar os ecossistemas marinhos em grandes quantidades, se já não o fez.

Todavia os plásticos biodegradáveis se comportam de maneira bastante diferente no ambiente marinho se comparado ao ambiente terrestre (ex: solo, aterro, composteira), pois é improvável que ocorram as condições necessárias para uma biodegradação rápida (TSUJI; SUZUYOSHI, 2002). Ainda segundo Tsuji e Suzuyoshi (2002), estudos experimentais de biodegradação de polímeros na água do mar são bastante limitados em número, e os resultados dependem do contexto e das condições naturais, bem como das características do polímero. Além disso, existem poucos estudos abrangentes sobre a biodegradação marinha que utilizem vários métodos de monitoramento, incluindo testes mecânicos. Mais reduzido ainda é o número de estudos brasileiros com esse perfil.

Conclui-se, assim, que o desenvolvimento de pesquisas sobre os possíveis impactos dos polímeros biodegradáveis em diferentes ecossistemas é vital para que designers e engenheiros possam avaliar quais as melhores aplicações para esses materiais. Para isso, a biodegradabilidade em ambiente marinho brasileiro precisa ser investigada através de métodos abrangentes, e é exatamente esse o objetivo desta pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica serão vistos os conceitos que fundamentam em termos e conteúdo o método e discussão posterior.

2.1 DESIGN E SUSTENTABILIDADE

O envolvimento do design em relação ao discurso e às práticas da sustentabilidade começa em meados do século XX graças a pioneiros como Buckminster Fuller (1969) e Victor Papanek (1985). A partir do início dos anos 1980, esse engajamento passa a ser sistemático devido ao interesse ativo da indústria em questões ambientais e sociais (CESCHIN; GAZIULUSOY, 2016). Nas décadas seguintes, o design para sustentabilidade (representado em inglês pela expressão *Design for Environment* ou DfE) ganhou diversas vertentes, cada uma preocupada em alcançar a sustentabilidade em diferentes níveis. Segundo Ceschin e Gaziulusoy (2016), seriam elas: *inovação de produtos*; *inovação dos sistemas de produto-serviço*; *inovação espaço-social* e *inovação dos sistemas sociotécnicos*.

Devido ao caráter técnico-científico desta pesquisa e à delimitação do tema, a vertente que mais converge com as questões aqui investigadas é a de *inovação de produtos*. Essa é a vertente do Ecodesign que foca precisamente no ciclo de vida completo dos produtos, da extração de matérias-primas até o descarte final (BORKS e MCALOONE, 2009; PIGOSSO et al., 2015; TISCHNER e CHARTER, 2001). A análise do ciclo de vida ajuda na quantificação dos impactos ambientais, permitindo uma comparação significativa entre diferentes conceitos de produtos da mesma categoria e, portanto, ajudando na tomada de decisões dos designers (ANDERSSON et al., 1998; EEA, 1997; MILLET, 2006).

Na perspectiva do Ecodesign, o meio ambiente recebe o mesmo *status* de valores industriais tradicionais, como lucro, funcionalidade, estética, ergonomia, imagem e qualidade em geral (BREZET e VAN HEMEL, 1997; BINSWANGER, 2001). A definição mais usada para *desenvolvimento sustentável*, por vários autores, remete ao famoso Relatório Brundtland, que, em 1987, cunhou o termo para indicar “desenvolvimento que atende às necessidades do presente, sem comprometer a capacidade de gerações futuras para atender às suas próprias necessidades” (Comissão Mundial de Meio Ambiente e Desenvolvimento - WCED, 1987, p. 43). Essa

ideia vai ao encontro dos preceitos defendidos pelos autores Manzini e Vezzoli (2016), que, nesse contexto, atribuem aos designers a capacidade de proporcionar alternativas de baixo impacto ambiental, por meio de projetos de design que considerem determinados requisitos de sustentabilidade, desde a etapa de seleção dos materiais passando por todas as fases de produção e distribuição.

Quadro 1 – Indicações para a escolha dos materiais e de processos de baixo impacto.

REQUISITOS DE PROJETO: MANZINI E VEZZOLI
1. Evitar inserir materiais tóxicos e danosos no produto
2. Minimizar os riscos de materiais tóxicos e danosos
3. Evitar aditivos que causam emissões tóxicas e danosas
4. Evitar acabamentos tóxicos e danosos
5. Escolher os materiais com menor conteúdo tóxico de emissões na pré-produção
6. Projetar os produtos de maneira a evitar o uso de materiais de consumo tóxicos e danosos
7. Minimizar a dispersão dos resíduos tóxicos e nocivos durante o uso
8. Usar materiais renováveis
9. Evitar usar materiais que estão para se exaurir
10. Usar materiais que provenham de refugos de processos produtivos
11. Usar componentes que provenham de refugos de produtos já eliminados
12. Usar materiais reciclados em separado ou junto com outros materiais virgens
13. Escolher tecnologias de transformação dos materiais de baixo impacto
14. Usar materiais biodegradáveis

Fonte: Adaptado de Manzini e Vezzoli (2016)

Porém, segundo Platcheck (2012), recorrer somente às tecnologias destinadas ao fim do ciclo de vida dos produtos tende a ser uma solução ultrapassada. A autora ainda reforça que é justamente na fase de projeto que são tomadas decisões importantes sobre as principais características do produto e, conseqüentemente, os impactos ambientais que serão gerados ao longo do seu ciclo de vida. Assim sendo, podemos destacar a relevância do processo de seleção de materiais na prática projetual, pois o impacto ambiental a ser gerado pelo produto final recebe conseqüências diretas das decisões tomadas nessa etapa (KINDLEIN JÚNIOR et al., 2002).

Todavia, é necessário levar em consideração que todos os materiais apresentam algum impacto ambiental, seja em maior ou menor grau. Não existe, portanto, um material que seja inerentemente “ruim para o meio ambiente”, o que existe de fato são aplicações equivocadas. Por exemplo, vimos uma grande mudança na percepção em torno do uso de plásticos nos últimos 60 anos, especialmente em aplicações de produtos descartáveis. No início, esses materiais eram vistos como os salvadores da dona de casa americana (*Life Magazine*, 1955), mas, agora, com o acúmulo de lixo plástico, existem até mesmo pedidos para tratar esses resíduos como materiais com alto teor de periculosidade (ROCHMAN et al., 2013). Assim sendo, de acordo com Platcheck (2012), a seleção de materiais deve priorizar o uso de matérias-primas renováveis e recicladas, haja visto o aumento do resíduo gerado por materiais poliméricos e compósitos.

Um conjunto bastante completo de princípios, diretrizes e ferramentas foi desenvolvido por vários autores, como Bhamra e Lofthouse, 2007; Tischner e Charter, 2001; e Manzini e Vezzoli, 2016. Com a intenção de orientar o processo de seleção de materiais para projetos de design de baixo impacto ambiental, Manzini e Vezzoli (2016) estabelecem de forma prática os requisitos reunidos no Quadro 1.

A partir do conceito de Ecodesign, Manzini e Vezzoli (2016) afirmam que o designer se torna responsável pela geração de alternativas conscientes que contribuam para que a sociedade possa escolher por opções de produtos que conduzam a um consumo sustentável. Todavia, para que os designers sejam capazes de preencher esses requisitos e assim implementar os preceitos do Ecodesign através de decisões éticas e coerentes, é essencial que disponham do maior número de informações possíveis sobre materiais, processos e suas possíveis destinações ao fim da vida útil. Assim sendo, esta pesquisa busca gerar informações técnico-

científicas sobre as taxas de biodegradação do PLA em ambiente marinho simulado, para que os resultados possam ajudar na tomada de decisão de designers, projetistas e engenheiros.

2.2 POLÍMEROS

Historicamente, os primeiros objetos poliméricos fabricados pelo ser humano eram de matéria-prima renovável, e, segundo os registros do Museu Alemão de Plásticos, datam de 1530 (KABASCI, 2014, p. 4). Ao contrário da lógica popular somente a partir do início do século XX, foram desenvolvidos os polímeros sintéticos. Foi através do desenvolvimento da baquelite e do náilon, que o mundo descobriu as imensas possibilidades de aplicação desses materiais (SPERLING, 2005, p. 1). A partir da Segunda Guerra Mundial, os polímeros tiveram ampla disseminação e, desde então, exercem grande influência sobre o design, nos processos de fabricação e, também, nos padrões de consumo (ASHTON, 2017, p. 44). O presente capítulo aborda alguns conceitos introdutórios e informações técnicas pertinentes a respeito dos materiais poliméricos.

A origem etimológica da palavra plástico é o termo grego *plastikós*, cujo significado é modelável. Polímero também é uma palavra de origem grega, significando muitas partes (PAINTER; COLEMAN, 2009). Mas é importante esclarecer que o grupo dos polímeros é muito vasto, e inclui, além dos plásticos, borrachas e fibras (ANDRADY, 2015), portanto esses termos na realidade não são sinônimos. O termo polímero foi usado pela primeira vez por Berthelot na publicação *Chemical Society of France* em 1866 (TYLKOWSKI et al., 2017). O significado atribuído à palavra polímero faz alusão a sua estrutura, que tem como característica longas cadeias de moléculas, por isso é chamada de macromolécula.

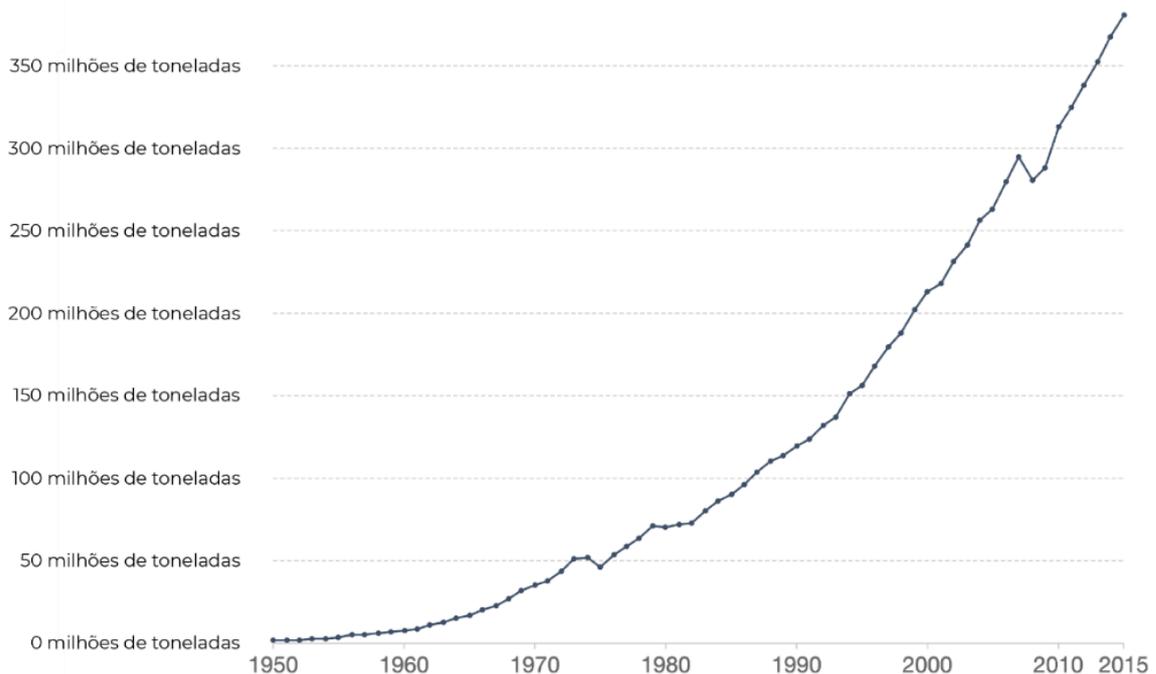
A história da ciência dos polímeros começou basicamente na década de 1920 quando Hermann Staudinger introduziu esse conceito (BAG, 2012). Cada macromolécula é formada por unidades chamadas de “-meros”, que, como o nome sugere, se repetem sucessivamente (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Um polímero, segundo Canevarolo Jr. (2006), pode ser um “material orgânico (ou inorgânico) de alta massa molar, cuja estrutura consiste na repetição de pequenas unidades (meros)” (CANEVAROLO JR., 2006, p. 23). Quanto à nomenclatura,

normalmente o termo “Poli” é usado como prefixo precedendo parêntesis e identificando a unidade que se repete, ex.: Poli (ácido láctico).

Gráfico 1— Produção global de plásticos de 1950 a 2015

PRODUÇÃO GLOBAL DE PLÁSTICOS DE 1950 A 2015

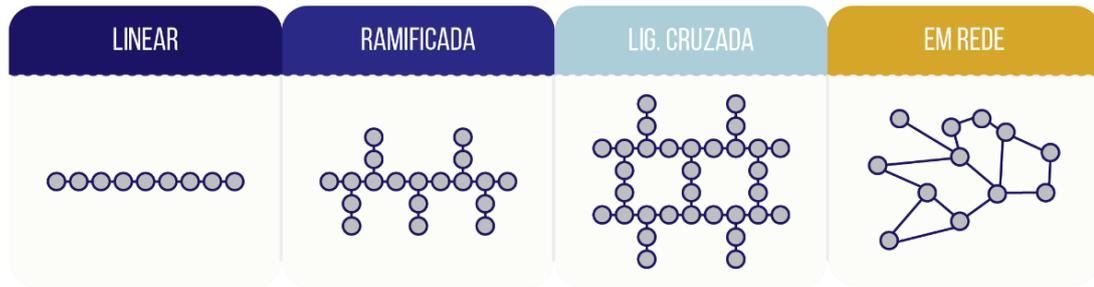
Produção global anual de resinas e fibras poliméricas em toneladas métricas por ano



Fonte: Adaptado e traduzido de Geyer (2017)

Segundo Bag (2012), não existe um sistema de classificação único e inequívoco para os polímeros. No entanto, é comum as estruturas moleculares das cadeias poliméricas serem divididas em quatro tipos: linear, ramificada, cruzada e em rede (CALLISTER; RETHWISCH, 2012), conforme representado na Figura 2. As atrativas propriedades mecânicas dos plásticos são, primeiramente, uma consequência de sua geometria molecular única, onde a proximidade dos átomos faz com que ocorra uma grande atração segundo as forças de Van der Waals (ANDRADY, 2015, p. 56). Além disso, as diferentes propriedades apresentadas pelos polímeros, em decorrência de cada tipo de cadeia, têm especial ligação com a sua fusibilidade e a sua solubilidade (MANO; MENDES, 1999).

Figura 2 – Estruturas moleculares dos polímeros



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012)

Além da classificação segundo sua estrutura molecular, os plásticos também são divididos em dois grandes grupos: termofixos, termoplásticos (YOUNG; LOVELL, 2011). Os termoplásticos geralmente possuem estruturas lineares ou algumas estruturas ramificadas com cadeias flexíveis. Esses materiais amolecem quando se eleva a temperatura e ficam rígidos quando resfriados. Tal processo é reversível e passível de repetição um certo número de vezes, sem troca significativa de suas propriedades mecânicas (SMITH; HASHEMI, 2012). Já os termofixos quando desenvolvidos em formas permanentes não podem ser remoldados. Esse tipo de polímero tem estrutura em rede; e eles são de forma geral mais duros e resistentes que os termoplásticos (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Quadro 2 – Classes de polímeros

BASE DE CLASSIFICAÇÃO	CLASSES DE POLÍMEROS
Origem	Natural, semi-sintético e sintético
Método de fabricação	Adição e condensação
Composição química	Homopolímero e copolímero
Tática	Isotático, sindiotático e atático
Fusibilidade	Termoplásticos e termofixos
Morfologia	Plásticos, fibras, borrachas e revestimentos
Estados físicos	Amorfo, cristalino, semicristalino e cristal-líquido
Aplicação	Commodity, engenharia e funcional

Fonte: Adaptado de Bag (2012)

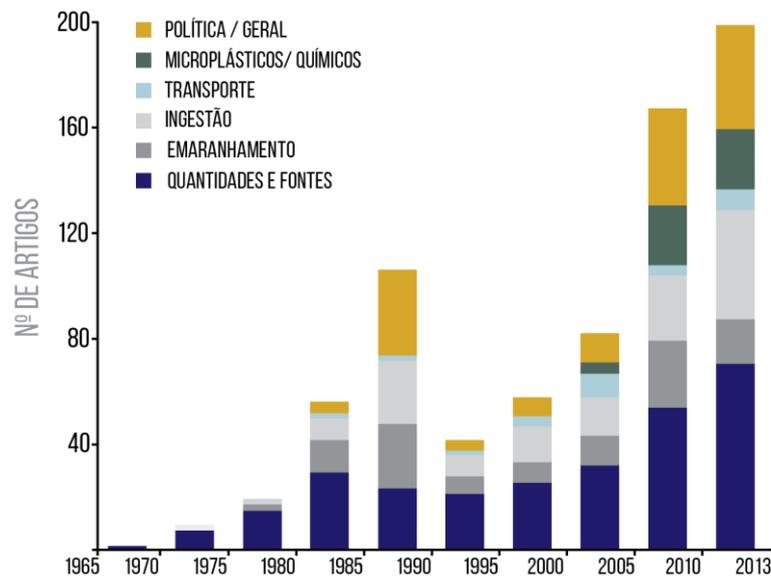
Atualmente são conhecidos inúmeros polímeros com diferentes formas, origens e comportamentos. No Quadro 2, são apresentadas outras classes de polímeros, juntamente com suas bases de classificação, tais como: Origem, método de fabricação, composição química, tática, fusibilidade, morfologia, estados físicos e aplicações.

A universalidade dos polímeros está agora bem estabelecida. Eles estão presentes em todos os campos da produção industrial desde aditivos até materiais estruturais e são impossíveis de evitar. O aprimoramento de suas propriedades removeu gradualmente sua má-reputação, e, atualmente, pode-se dizer que: “Não existem polímeros ruins, apenas aplicações ruins deles” (TYLKOWSKI et al., 2017).

2.2.1 Polímeros e a poluição dos oceanos

A contribuição dos polímeros para a poluição dos oceanos é um tema complexo e que já foi amplamente pesquisado no meio acadêmico desde a década de 1960 (KENYON; KRIDLER, 1969), quando foram publicados os primeiros estudos de caso sobre o assunto. As principais áreas de pesquisa abordadas dentro desse tema são: a quantificação dos resíduos plásticos nos oceanos; o transporte; os impactos na fauna e flora dos ecossistemas marinhos; micro plásticos; toxicidade e políticas públicas.

Gráfico 2 – Número de artigos publicados a respeito dos diferentes aspectos da poluição marinha entre 1965 e 2013



Fonte: Adaptado de Ryan (2015)

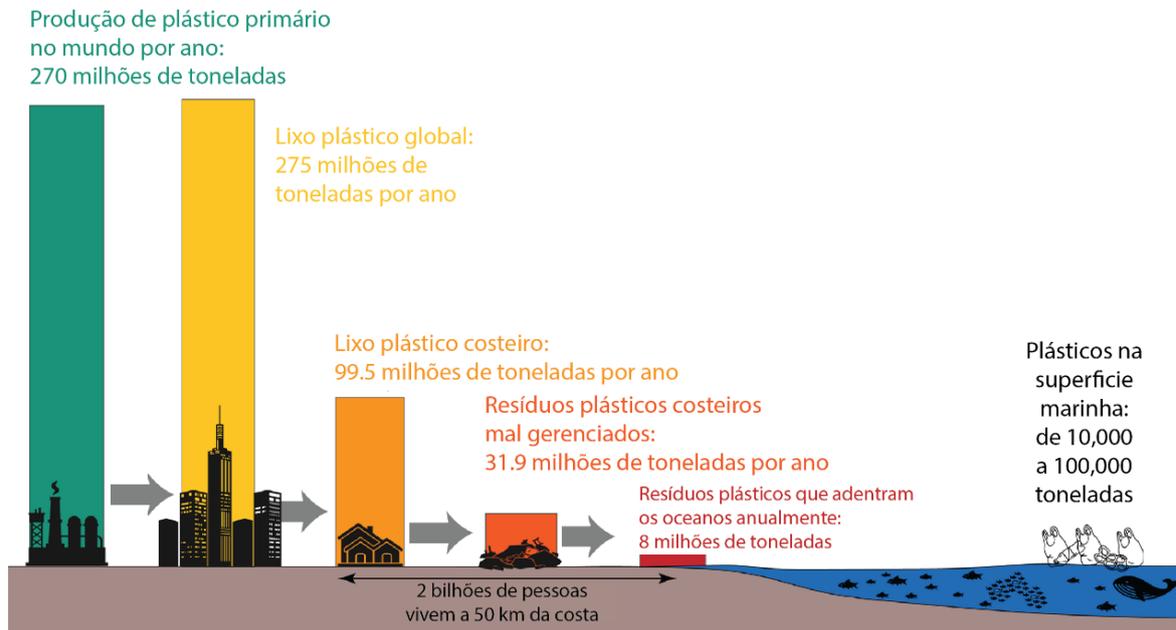
Estima-se que, apenas no ano 2010, a produção primária global de plástico foi de 270 milhões de toneladas (JAMBECK et al, 2015). Desse valor, pelo menos 8 milhões de toneladas ou 3% do lixo plástico anual entraram no oceano. Algumas estimativas sugerem que, aproximadamente, 80% dos plásticos presentes nos oceanos são provenientes de fontes terrestres e os 20% restantes de fontes marinhas (Li et al., 2016). Em sua maioria, esses detritos são provenientes de produtos descartados em terra, lixo de embarcações ou produtos de pesca industrial. Com a frota pesqueira do mundo utilizando equipamentos quase que exclusivamente feitos com base em polímeros, essa última contribui significativamente para poluição marinha e a pesca fantasma por itens abandonados é uma grande preocupação (MATSUOKA et al., 2005). Atualmente, os plásticos compõem de fato a maior porcentagem de lixo marinho, representando mais de 99,9% dos detritos de algumas regiões e a poluição causada por eles continua crescendo todos os dias (LEBRETON et al., 2018).

Nos últimos anos, o Projeto de Pesquisa de Água Costeira do Sul da Califórnia (SCCWRP) e a *Algalita Marine Research Foundation (AMRF)* realizaram estudos com a complexa tarefa de identificar e quantificar o lixo marinho em seus quatro *habitats*: praias, fundo do oceano, coluna de água do oceano e superfície do oceano (GREENE, p. 24, 2014). Segundo os autores, os plásticos podem se acumular em cada uma dessas quatro áreas. O fundo do oceano normalmente acumula itens maiores, como equipamentos de pesca e objetos mais pesados. Todavia, um estudo recente também descobriu que micro plásticos eram até quatro ordens de magnitude mais abundantes (por unidade de volume) em sedimentos do fundo do Oceano Atlântico, Mar Mediterrâneo e Oceano Índico do que na superfície das águas poluídas (WOODALL et al., 2014). Já a coluna de água coleta fragmentos de plástico que são suspensos pelas correntes oceânicas. Por sua vez, a superfície do oceano reúne fragmentos de plástico, lixo flutuante e *pellets* de pré-produção. Já as praias e regiões costeiras recebem todos os tipos de detritos e muitos dos resíduos “desaparecem”, pois acabam, na verdade, enterrados na areia (LEBRETON et al., 2019).

Outro fenômeno importante que está relacionado ao acúmulo de plásticos nos oceanos são “os grandes depósitos de lixo”. Eles são formados por correntes oceânicas rotativas chamadas de “giros”. Existem hoje pelo menos cinco giros em todo o mundo que agrupam detritos marinhos. São eles os giros do Pacífico Norte e Sul, os giros do Atlântico Norte e Sul e o giro do Oceano Índico (GREENE, 2014, p.

23), sendo o do Pacífico Norte um dos mais conhecidos e também designado em inglês pelo termo “*The Great Pacific Garbage Patch (GPGP)*”. Um artigo da revista *Nature*, de 2018, traz uma estimativa de que, somente no GPGP, existam 79 mil toneladas de plástico flutuando em uma área 1,6 milhão de km² (LEBRETON et al., 2018).

Figura 3 – Os caminhos pelos quais os plásticos entram nos oceanos



Fonte: Adaptado do site **Our World in Data** – Universidade de Oxford

Tanto os macros plásticos quanto os micros plásticos, independente da profundidade em que se encontrem, representam risco para a flora e a fauna marinhas. Os artigos mais recentes reportam que 701 espécies foram documentadas tendo ingerido plásticos e 354 espécies sofreram por emaranhamento. Os plásticos grandes degradam-se continuamente em fragmentos menores. As menores partículas são potencialmente capazes de atravessar paredes de tecidos ou membranas celulares e, assim, infiltrar-se em toda a cadeia alimentar (KÜHN; VAN FRANEKER, 2020). Além disso, muitos estudos investigaram a potencial captação de contaminantes hidrofóbicos, que podem se acumular na cadeia alimentar dos organismos, a partir de resíduos plásticos, apresentando riscos à saúde humana (LI et al., 2016).

Por esses motivos, os detritos marinhos, e principalmente o lixo plástico, são uma grande preocupação para o público em geral, assim como para cientistas e formuladores de políticas públicas em todo o mundo. Os custos socioeconômicos, de saúde para

humanos e animais causados por detritos nas costas e no mar são substanciais (MOUAT et al., 2010; NEWMAN et al., 2015) e, conseqüentemente, a busca por alternativas mais sustentáveis tende a crescer.

2.2.2 Polímeros biorrelacionados

Os polímeros de matéria-prima renovável foram amplamente utilizados durante centenas de anos, porém da Segunda Guerra Mundial até a década de 1980, esses materiais passaram a ser pouco explorados, tendo, segundo Osswald et al. (2011), ressurgido recentemente. Foram as preocupações ambientais, por parte de desenvolvedores e consumidores, associadas aos plásticos petroquímicos que aumentaram o interesse por alternativas com menor impacto ambiental, apesar do custo ser mais elevado quando em comparação com os materiais sintéticos já estabelecidos.

Figura 4 – Tendências históricas no desenvolvimento de polímeros até o presente



Fonte: Adaptado de Sin (2013)

Além disso, grandes avanços nas pesquisas biomédicas têm direcionado muita atenção aos polímeros de matéria-prima renovável, biocompatíveis e biodegradáveis. Esses avanços também permitiram o desenvolvimento e o crescimento das indústrias produtoras de matérias-primas, que substituem os insumos derivados do petróleo (OSSWALD et al., 2011).

Quadro 3 – Recomendações da IUPAC sobre terminologias relacionadas a polímeros e suas aplicações

TERMO	SIGNIFICADO
Macromolécula	Molécula de alta massa molar constituída de longas cadeias moleculares
Biomacromolécula	Macromolécula produzida por organismos vivos
Polímero	Material composto de macromoléculas
Biopolímero	Material composto de biomacromoléculas
Biopolímero Sintético	Cópia de um biopolímero, feita pelo homem por rotas abióticas
Polímero Artificial	Polímero feito pelo homem que não seja um biopolímero
Biomassa	Coleções de substâncias orgânicas produzidas por sistemas vivos, exploráveis como materiais aplicados
Polímero Biobaseado	Composto ou derivado, total ou em parte, de produtos biotecnológicos derivados de biomassa.
Bioplástico	Polímero biobaseado que pode ser moldado em alguma parte do processo
Polímero Biodegradável	Polímero que pode ser degradado pela ação do ambiente, através do ar, luz, calor ou micro-organismos

Fonte: Adaptado de IUPAC (2012)

Com o desenvolvimento de novos materiais de origem biológica, novos termos foram cunhados. *Bioplásticos*, *biopolímeros*, *polímeros bioderivados* e *polímeros*

biobaseados são as expressões comumente utilizadas para designar esses materiais, mas, muitas vezes, esses conceitos são aplicados de forma equivocada. O prefixo “bio-“, comum em alguns deles, causa confusão, pois, às vezes, é usado não para indicar a origem do material (no inglês “*biobased*”), mas para expressar uma “bio” funcionalidade do material, em geral a biodegradabilidade ou biocompatibilidade, comumente referenciada nas áreas médicas (VAN DER ZEE, 2011, p. 263). Com a intenção de manter o rigor científico desta pesquisa, os conceitos adotados aqui seguem as recomendações da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), conforme resumido no Quadro 3.

A IUPAC, segundo Vert et al. (2012, p. 382) faz ainda algumas ressalvas, indicando que (1) “a palavra bioplástico é geralmente usada como um oposto de polímeros derivados de recursos fósseis; (2) o termo bioplástico pode ser enganador, por sugerir que qualquer polímero derivado da biomassa é ecologicamente correto; (3) o uso do termo “bioplástico”, conforme os autores, é desencorajado pela IUPAC, que recomenda a expressão “polímero biobaseado”; e, por fim, (4) “se um polímero biobaseado for similar a um polímero petrobbaseado, isso implica que não há qualquer superioridade no que diz respeito ao meio ambiente, a menos que a comparação da avaliação do ciclo de vida seja favorável”.

Nesse sentido atualmente existem diversas normas, de acordo com diferentes países, para classificar quando um polímero atende aos padrões mínimos de conteúdo de base biológica e passa, então, a ser considerado um polímero biobaseado (*bio-based Polymer*). No entanto, identificar e quantificar a proporção de matéria-prima de origem biológica/ biomassa é uma tarefa tecnicamente possível, porém complexa, principalmente quando há a aplicação de modificações químicas em polímeros bioderivados ou o uso de monômeros de base biológica juntamente com monômeros petroquímicos em uma reação de policondensação.

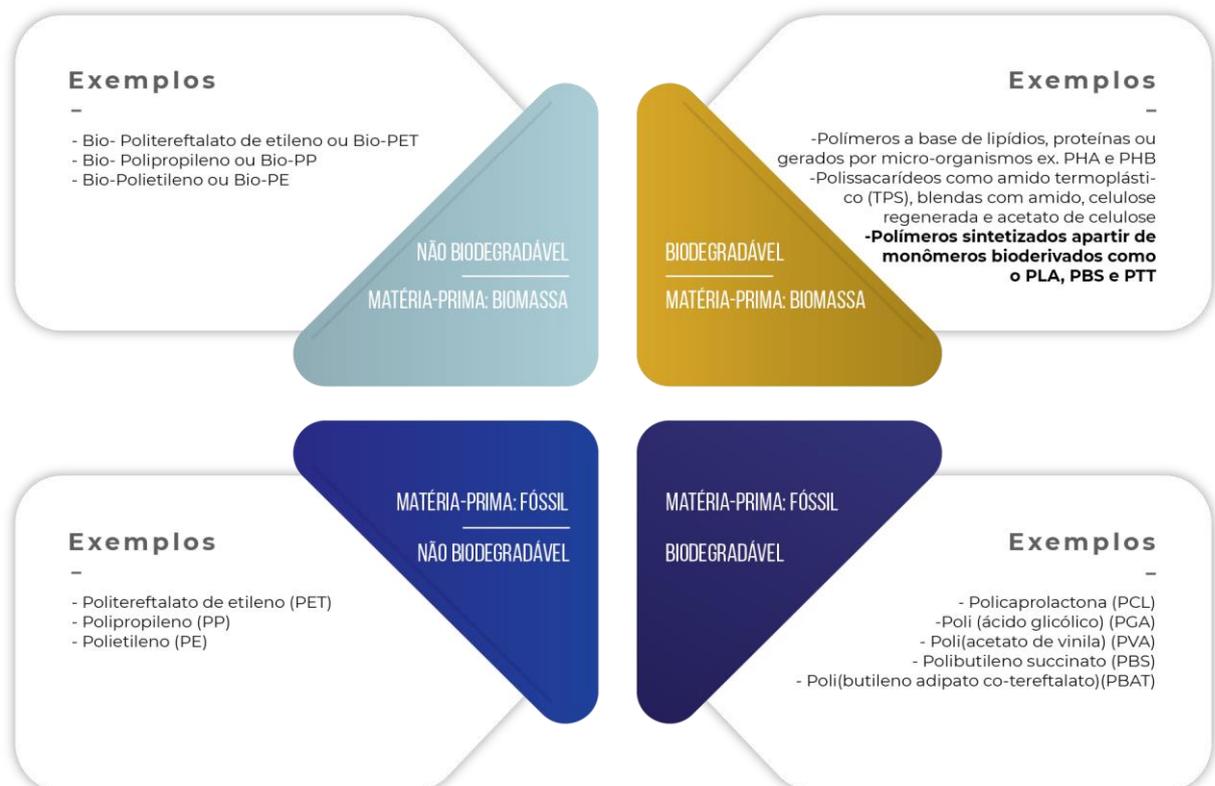
Uma das formas de diferenciar materiais petrobbaseados e biobaseados quimicamente idênticos é através de seus isótopos de CO₂. Polímeros derivados de fontes vegetais terão, ambos isótopos, ¹²CO₂ e ¹⁴CO₂, enquanto os materiais petrobbaseados apresentam apenas o isótopo ¹²CO₂ (ANDRADY et al., 2015). Assim sendo, os plásticos de base biológica que são fabricados com recursos renováveis podem oferecer impactos ambientais mais baixos que os plásticos à base de petróleo (BASTIOLI et al., 2005). Pois, tomando como referência as avaliações do ciclo de vida,

substituir carbono baseado em petróleo por carbono orgânico pode reduzir a pegada de carbono do material plástico (NARAYAN, 2006 e NARAYAN, 2011).

As atuais certificações existentes para materiais dessa natureza baseiam-se nas seguintes normas: Norma europeia EN 16785-1 "Produtos de base biológica – Conteúdo de base biológica – Parte 1: Determinação do conteúdo de base biológica usando a análise de radiocarbono e análise elementar", pela Norma Americana ASTM 6866 – "Métodos de teste padrão para determinar o conteúdo de base biológica de sólidos, líquidos, e amostras gasosas usando análise de radiocarbono", que estabelece que um material pode ser certificado como biobaseado se ele tiver mais de 99% do carbono da amostra produzida a partir de fontes orgânicas e caracterizado por um isótopo ^{14}C . E também a norma CEN TS 16137 – "Plastics - Determinação do teor de carbono de base biológica" (STICHNOTHE et al., 2019).

Existem ainda autores que diferenciam os polímeros biobaseados dos polímeros bioderivados, sendo o primeiro um polímero sintetizado pelo ser humano a partir de biomassa, já o segundo designa um polímero sintetizado por um ser vivo que passa por processos químicos para melhoria de suas características (ANDRADY et al., 2015).

Figura 5 – Classificação cruzada dos polímeros



Fonte: Elaborado pela autora

É essencial ressaltar que muitos polímeros biobaseados são biodegradáveis, mas nem todos os polímeros biodegradáveis são produtos de base biológica e vice-versa (Figura 5). Dessa maneira, para que todas as qualidades desses materiais sejam aproveitadas é muito importante que eles recebam o descarte correto de acordo com as suas características.

2.2.3 Polímeros biodegradáveis

2.2.3.1 Contexto

Segundo Maarten van der Zee (2011), no livro *Handbook of Biodegradable Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*, até o final do século XX as iniciativas mundiais para desenvolvimento de polímeros biodegradáveis focaram principalmente na síntese desses materiais. Até então, pouco havia sido investido em testá-los e em entender quais eram os pré-requisitos ambientais que os mesmos deveriam suprir. Consequentemente, foram feitas muitas alegações infundadas quanto à biodegradabilidade destes polímeros, dificultando assim sua aceitação geral.

Outro fator importante, que Zee (2011) traz à tona, se refere ao fato de que o termo biodegradável foi usado de forma inconsistente por muito tempo, sendo utilizado como sinônimo de fragmentação, perda de propriedades ou, às vezes, degradação pela ação de organismos vivos (ALBERTSSON; KARLSSON, 1990). A deterioração ou perda da integridade física (degradação) também são conceitos frequentemente confundidos com a biodegradação (PALMISANO; PETTIGREW, 1992). Entre os principais motivos que dificultaram que grupos e organizações chegassem a um consenso sobre qual seria a definição mais adequada estavam:

- 1) a variabilidade de uma definição pretendida, dado os diferentes ambientes no qual o material deve ser introduzido e seu impacto relacionado naqueles ambientes, 2) as diferenças de opinião com relação à abordagem ou pontos de referência científico utilizados para determinar a biodegradabilidade, 3) a divergência de opinião sobre as implicações políticas das várias definições e 4) os desafios impostos pelas diferenças linguísticas ao redor do mundo (VAN DER ZEE, 2011, p. 264).

No contexto histórico em 1992, nos Estados Unidos, ocorre o *workshop* internacional sobre biodegradabilidade, que reuniu fabricantes, autoridades legislativas,

laboratórios, ambientalistas e organizações de padronização na Europa, nos Estados Unidos e no Japão, com o intuito de alcançar um acordo sobre definições, padrões e metodologias de teste (ZIEGAHN, 1993). A partir de então, existe um consenso sobre os seguintes itens:

1) Para todos os fins práticos de aplicação de uma definição, o material fabricado para ser biodegradável deve estar relacionado a uma via específica de descarte, como por exemplo a compostagem industrial, o tratamento de esgoto, a desnitrificação e o tratamento anaeróbico de lodo. 2) A taxa de biodegradação de um material fabricado para ser biodegradável tem de ser coerente com o método de descarte e outros componentes do ambiente em que é introduzido, de modo que sua acumulação seja controlada. 3) Os produtos finais da biodegradação aeróbica de um material fabricado para ser biodegradável são CO₂, água e minerais e os produtos intermediários incluem biomassa e materiais húmicos (A biodegradação anaeróbica foi discutida em menos detalhes pelos participantes). 4) Os materiais devem biodegradar com segurança e não impactar negativamente o processo de descarte ou o uso do produto que será descartado (VAN DER ZEE, 2011, p. 261, tradução nossa).

Desde então, instituições regulamentadoras como CEN, ISO e ASTM desenvolveram normas específicas para testes de biodegradação. Mesmo assim segundo Andradý (2015), um dos maiores pesquisadores nessa área, o termo biodegradável ainda é usado “na literatura técnica e comercial de forma inconsistente e confusa”.

Hoje em dia, é recomendado ser o mais transparente possível e aconselhado que seja especificado em que ambiente o material é biodegradável e em quanto tempo, por exemplo: "O PLA é 90% biodegradável sob condições de compostagem em 1,5 meses", e, se possível, também citar de acordo com qual norma foram feitas as testagens. Mesmo assim, é necessário levar em consideração que os ambientes aos quais esses polímeros são expostos são complexos, sendo definidos pela disponibilidade de oxigênio, temperatura, umidade, consórcios de biomassa, pré-adaptação dos micróbios, bem como outros fatores. Devemos levar em consideração que por esses ambientes serem altamente inconstantes eles podem produzir resultados de teste variáveis (MEZZANOTTE et al., 2005).

2.2.3.2 Conceito

Atualmente, polímeros biodegradáveis são conceituados como polímeros nos quais a biodegradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural como

bactérias, fungos e algas (Norma ASTM D6400-04), podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (MOHANTY et al., 2005). O processo ocorre em duas etapas: o primeiro passo é a despolimerização ou clivagem da cadeia e o segundo, a mineralização.

Normalmente, os microrganismos primeiro aderem à superfície do material na forma de um biofilme (LUCAS et al., 2008) e secretam exoenzimas para quebrá-lo. Durante a degradação enzimática causada pelos agentes biológicos, o material é degradado gradualmente da superfície para dentro, principalmente porque enzimas macromoleculares não podem se difundir no interior do material. Como os polímeros mais comuns são insolúveis e com moléculas muito grandes para se difundirem na célula microbiana, a biodegradação heterogênea ocorre fora da célula através das enzimas secretadas pelos organismos (VAN DER ZEE, 2011).

Figura 6 – Diagrama esquemático da biodegradação de um produto polimérico sólido, mostrando os dois estágios principais de degradação



Fonte: Adaptado de Krzan et al. (2006)

Uma vez formados fragmentos oligoméricos ou monoméricos pequenos o suficiente, eles são transportados para a célula onde são mineralizados. Nessa fase, a célula geralmente gera energia metabólica através do processo de mineralização. Os subprodutos do processo de biodegradação, além do ATP, são gases (por exemplo, CO₂, CH₄, N₂ e H₂), água, sais, minerais e biomassa. A decomposição deve prosseguir até o estágio final resultando em pequenas moléculas como metano (CH₄) e / ou dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e sais minerais.

A biodegradação completa ocorre quando não há nenhum resíduo além de gases, água, sais, minerais e biomassa. Por outro lado, mineralização completa só é estabelecida quando o substrato original é completamente convertido em produtos gasosos e sais. Esse é um processo muito lento sob condições naturais, porque parte do polímero em biodegradação precisa ser convertido novamente em biomassa (ANDRADY, 1994 e ANDRADY, 2000). Portanto, a biodegradação completa, e não a mineralização, é o objetivo mensurável quando estamos fazendo uma avaliação fora do ambiente real.

Quadro 4 – Principais ambientes onde os resíduos plásticos são encontrados

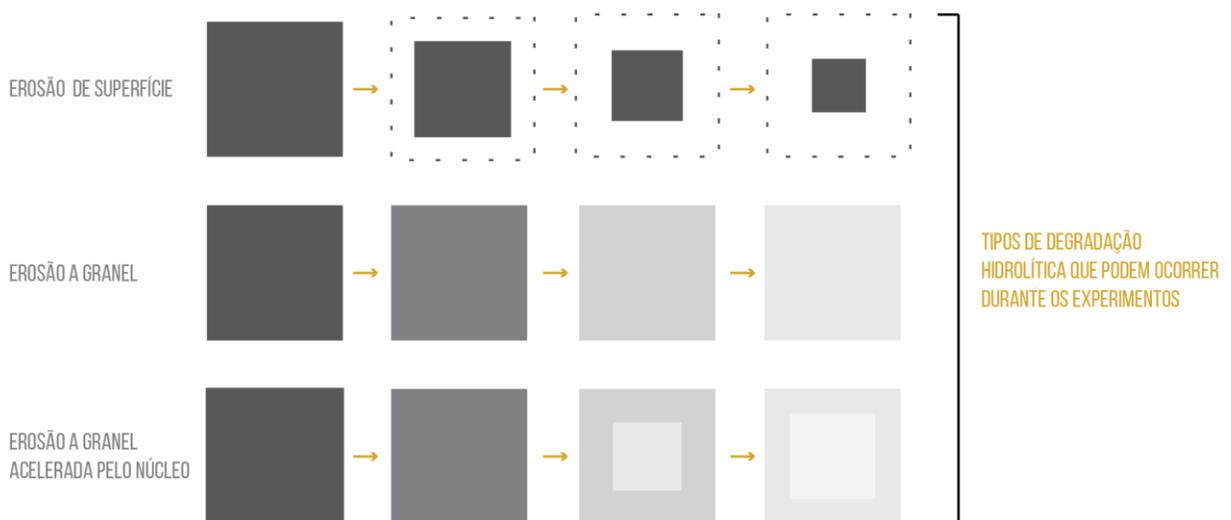
AMBIENTE	AERÓBICA	TEMPERATURA	OUTROS MEIOS DE DEGRADAÇÃO
Superfície do solo	Sim	Ambiente (T)	Oxidação fototérmica
Subsuperfície do solo	Sim	Ambiente (T)	Oxidação térmica
Praia marinha	Sim	» T	Oxidação fototérmica
Superfície da água marinha	Sim	um pouco > T	Oxidação fototérmica
Sedimento da costa marinha	Sim	um pouco > T	Hidrólise e biodegradação
Sedimento do fundo do mar	Não	« Ambiente (T)	Hidrólise
Aterro sanitário	Não	um pouco > T	Hidrólise e biodegradação
Centro de compostagem	Sim	muito maior > T	Oxidação térmica
Digestor Anaeróbico	Não	um pouco > T	Hidrólise e biodegradação

Fonte: Adaptado de Andrady (2015)

Um fator que pode acelerar o processo de biodegradação, assim como em outras reações, é o aumento da temperatura. Mas, independentemente dos fatores variáveis, a biodegradação requer um nível mínimo de umidade que é essencial para a existência de consórcios microbianos e esse é, portanto, um pré-requisito para que a reação ocorra (ANDRADY, 2015).

Embora a biodegradação seja, em geral, definida como a degradação causada por fatores biológicos, especialmente a ação enzimática, ela normalmente ocorre simultaneamente com outras reações como, por exemplo, quando é iniciada por processos de degradação abiótica, como a fotodegradação e a hidrólise (Figura 7). Em contraste com a degradação enzimática, a hidrólise de um material sólido pode ocorrer em toda a sua seção transversal. No caso do PLA, por exemplo, que pertence à família dos poliésteres alifáticos, seus grupos éster são degradados na presença de água. Outras características importantes que afetam a degradação e a erosão dos polímeros incluem o tipo de ligação química, o pH, a temperatura, a composição do copolímero e a captação de água (GÖPFERICH, 1996).

Figura 7 - Mecanismos de degradação hidrolítica



Fonte: Adaptado de Tsuji (2014)

Muitas variações do processo de biodegradação podem ocorrer dependendo do polímero, dos organismos e do meio ambiente. A biodegradação pode ser oxidativa (aeróbica) ou redutiva (anaeróbica), dependendo do ambiente em que o polímero é colocado. No entanto sempre haverá, em um estágio ou outro, o envolvimento de

enzimas (ANDRADY, 2015). É importante notar também que um polímero que é facilmente biodegradável por via aeróbica, como o Policaprolactona (PCL), não é necessariamente biodegradável em condições anaeróbicas (MOHEE et al., 2008).

Podemos concluir, então, que com relação ao comportamento de biodegradação de um produto, tão importante quanto as suas propriedades são as condições do ambiente onde o mesmo será descartado. Por essa razão, é imprescindível que materiais biodegradáveis sejam submetidos a estudos que simulem, em ambiente controlado, todas suas possíveis destinações incluindo o ambiente marinho, sendo exatamente este o objetivo desta pesquisa.

2.2.3.3 Normas e parâmetros para medir a biodegradabilidade

Segundo Andraday (1994, 2000) e Van Der Zee (2011), existem quatro vias para se medir a biodegradabilidade de um material polimérico. São elas:

- 1) monitoramento do acúmulo de biomassa;
- 2) monitoramento do esgotamento de substratos, através da simples perda de peso (TSUJI; SUZUYOSHI, 2002), ou seguindo as normas vigentes, no caso de biodegradação oxidativa, baseada na demanda de oxigênio;
- 3) monitoramento dos produtos das reações como o dióxido de carbono ou metano no caso biodegradação anaeróbica;
- 4) monitoramento de alterações nas propriedades mecânicas ou outras propriedades do substrato.

Assim sendo, existem diferentes ensaios para avaliar a biodegradabilidade, e suas medições são baseadas em um ou mais dos quatro tópicos supracitados. Antes de escolher o tipo de ensaio é essencial considerar a relação que ele fornecerá entre substrato, microrganismos ou enzimas e a aplicação ou ambiente em que a biodegradação deve ocorrer (VAN DER ZEE, 2011).

Os seguintes tipos de ensaios são os mais comuns:

- 1) ensaios enzimáticos para avaliar a despolimerização;
- 2) testes de placa em ágar para avaliar a resistência dos plásticos à degradação microbiana;
- 3) testes de respiração para medir o grau de biodegradação;
- 4) teste de evolução dos níveis de CO₂ ou CH₄ para avaliar o grau de mineralização dos polímeros;

- 5) testes de biodegradação acelerada em “ambientes simulados” onde os meios bióticos podem ser projetados especificamente em escala laboratorial para simular sistemas naturais, mas com um controle máximo de variáveis;
- 6) testes *in situ*, ou seja, testes que avaliam o comportamento de biodegradação no exato local onde o fenômeno acontece.

Como podemos ver não há um único método para determinar a biodegradação de materiais poliméricos. Como já foi dito, a biodegradação de um material não é determinada apenas pela composição química e pelas propriedades físicas correspondentes. O ambiente ao qual o material está exposto também afeta a taxa e o grau de biodegradação, todavia testar e quantificar a biodegradação de polímeros é difícil porque ambientes bióticos simulados são difíceis de serem emulados em laboratório de maneira consistente (VAN DER ZEE, 2001). Logo, o método ou teste a ser usado depende de quais informações são requeridas. É relevante notar ainda que o uso de testes de campo ou testes *in situ* não supera essas dificuldades devido ao seu alto grau de variabilidade.

Ao longo do tempo diferentes normas nacionais e internacionais (por exemplo, ASTM D6400, EN 13432, ISO 17088) foram desenvolvidas, nas quais são detalhados os critérios para os procedimentos e os métodos de teste para a análise da degradação dos polímeros. Nos Estados Unidos e na Europa, os testes de biodegradação se dividem nos seguintes grupos de acordo com a destinação: compostagem industrial, compostagem doméstica, digestão anaeróbica e ambientes marinhos. O desempenho da biodegradação é definido pelas normas ASTM para ambientes industriais de compostagem e água marinha nos Estados Unidos, e padrões ISO de compostagem industrial e compostagem doméstica são empregados na Europa (GREENE, 2014).

2.2.3.4 Normas para biodegradação em ambiente marinho

Considerando o escopo deste trabalho, as normas investigadas em profundidade foram aquelas específicas para o ambiente marinho. Segundo Joseph P. Greene (2014), existem dois tipos de normas que regulamentam a biodegradação de plásticos em ambientes marinhos: a primeira, designa métodos padrões para os próprios testes e a segunda, indica testes de desempenho para materiais, assim sendo o segundo nível é o

mais adequado para o objetivo deste trabalho. O quadro 5, abaixo, resume as principais informações sobre as normas vigentes.

Quadro 5 – Normas de biodegradação em ambiente marinho

REGIÃO	ESPECIFICAÇÃO DA PERFORMANCE	MÉTODO DE TESTE	MÉTODO DE MEDIÇÃO	OUTROS REQUISITOS
Austrália	Não especificada	ISO 14851, ISO 14852	Medição de CO ²	Não
Europa	Não especificada	ISO 14851, ISO 14852	Medição de CO ²	Não
Japão	Não especificada	ISO 14851, ISO 14852	Medição de CO ²	Não
USA	ASTM D7081 (não é mais válida)	ASTM D6691 - 17	Medição de CO ²	ASTM D6400

Fonte: Adaptado de Greene (2014)

As normas de biodegradação supracitadas abrangem produtos não-flutuantes, feitos de plásticos que foram testados em relação a sua capacidade de biodegradar no ambiente marinho aeróbico, e se aplicam à água do mar profunda, água do mar rasa e águas salobras de estuários. Segundo as normas, os materiais plásticos devem demonstrar desintegração e biodegradação inerente durante a exposição à água marinha e não exibir impactos ambientais adversos à sobrevivência de organismos marinhos.

Para a obtenção de certificações, as amostras de plástico devem passar ainda por testes de toxicidade marinha, tais como: teste de Polytox (absorção de oxigênio microbiano), teste de Microtox (bioluminescência microbiana), teste de toxicidade aguda em peixes (condições estáticas): OPPTS 850.1075; toxicidade aguda de invertebrados aquáticos (condições estáticas); OPPTS 850.1010; ou toxicidade de algas (condições estáticas) teste: OPPTS 850.5400. Apesar de relevantes, este estudo não investigará questões relacionadas à toxicidade.

Além desses requisitos, as amostras de plástico devem ter menos de 25% das concentrações máximas de metais pesados permitidos. Os padrões de biodegradação marinha também podem ser associados, para termos de comparação, à norma ASTM D-6400 para biodegradação em condições industriais de compostagem aeróbica. O padrão ASTM D-6400 requer que as amostras de plástico transformem 90% do carbono da amostra em CO₂ após 180 dias, a 58°C (GREENE, 2014, p. 211).

2.2.4 Poli (ácido láctico)

O Poli (ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático biodegradável e de base biológica de fontes renováveis, como milho, batata e cana-de-açúcar (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016). Esse material teve um papel central na substituição de polímeros petro-baseados para certas aplicações (LIM et al., 2008 e AURAS et al., 2004). Por ser um polímero compostável industrialmente, o PLA é considerado também uma alternativa promissora para reduzir o problema municipal de resíduos sólidos (REN, 2011). Devido à sua grande penetração no mercado e ao aumento de sua produção (MIRABAL et al., 2013), o número de pesquisas publicadas, estudos e relatórios sobre PLA aumentou exponencialmente nos últimos 25 anos (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016). Os tópicos a seguir pretendem abordar os aspectos mais relevantes desse polímero para com o problema proposto por essa pesquisa.

2.2.4.1 Origem e desenvolvimento

O Poli (ácido láctico) foi descoberto em 1845, através de uma rota sintética para o dímero linear do ácido láctico. Théophile-Jules Pelouze partiu da esterificação e remoção da água em alta temperatura (130 °C), sob pressão atmosférica, para, então, obter um PLA de baixa massa molar, além do seu dímero cíclico conhecido como lactídeo (TSUJI, 2014, p. 173). Mas como mencionado anteriormente, uma reviravolta histórica fez com que, nas décadas de 1920 e 1930, a atenção e as pesquisas se voltassem para o petróleo, que se tornou uma matéria-prima acessível, com preços baixos. Naquela época, foi desenvolvida e disseminada a maioria dos plásticos que conhecemos hoje.

Apesar das primeiras sintetizações do PLA não terem gerado aplicações, Wallace Carothers deu sequência às pesquisas entre 1913 e 1932 e seu método veio a ser patenteado posteriormente em 1954, pela empresa Du Pont, na qual ele era responsável pelo departamento de química orgânica. Inventor e químico estadunidense, ele também ficou conhecido como o criador do náilon e do Neoprene. Posteriormente em 1966, as características de biocompatibilidade e de reabsorção no corpo humano chamaram a atenção de Kulkarni (KULKARNI et al., 1966) para as possíveis aplicações em próteses e suturas, o que viria a ser um dos principais campos de aplicação dessa matéria-prima. Já na década de 1970, foi a vez da

indústria farmacêutica investigar a possibilidade de usar o PLA e seus copolímeros na liberação de fármacos e, na década seguinte, os principais dados sobre a sua síntese, cristalização e propriedades mecânicas já estavam consolidados (KABASCI et al., 2014).

A partir da segunda metade da década de 1990, a Cargill Inc. efetua com sucesso a polimerização do Poli (ácido L-láctico) de alto peso molecular (PLLA) através polimerização de abertura de anel (ROP - Ring-opening polymerization) do L-lactídeo em escala industrial, e assim o PLA ganha novas aplicações (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016). Graças às suas boas características mecânicas, ao aumento da produção e de seu preço mais atrativo em alguns países (>\$4/kg), o PLA se tornou uma opção para a indústria, viabilizando assim suprir uma demanda de mercado por produtos mais ecológicos e de matéria-prima renovável (KABASCI et al., 2014, p. 173).

Atualmente, o principal fornecedor mundial é a NatureWorks LLC, subsidiária da Cargill, que atua sob o nome de Ingeo™, com uma produção anual de 150.000 toneladas/ano (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016). Desde o início do século XXI, as principais tendências para o PLA são o aprimoramento de suas propriedades com o intuito de suprimir sua degradabilidade hidrolítica/térmica e melhorar seu desempenho mecânico, mantendo-se assim como uma matéria-prima relevante no mercado internacional diante dos demais biomateriais de alta performance que têm sido desenvolvidos (TSUJI, 2005).

2.2.4.2 Mercado

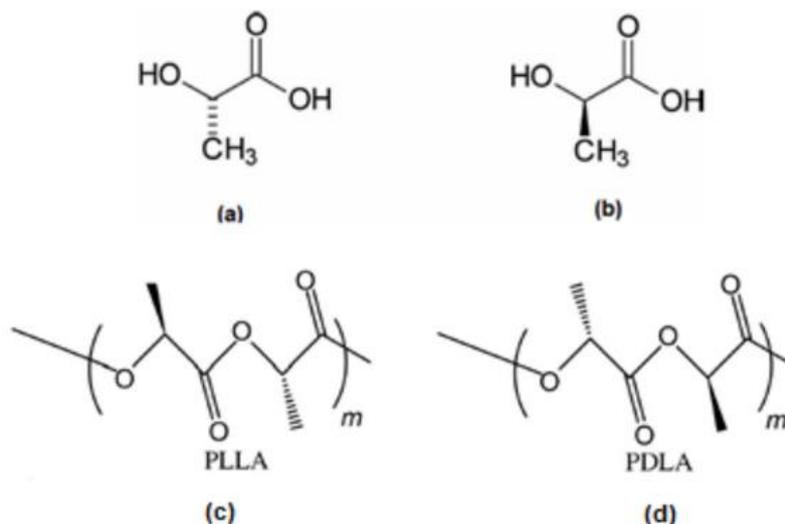
Muitos estudos de mercado têm investigado os termoplásticos de base biológica, tanto em relação ao *status* desses materiais perante à sociedade, quanto na previsão de taxas de crescimento futuro. Atualmente, os polímeros à base de amido equivalem à maior demanda dentre os plásticos biodegradáveis e seu uso ainda tende a aumentar (TOLINSKI, 2012). No entanto, o PLA parece superá-los em termos de volume (*Plastic News*, 2008, p. 3). Segundo a empresa de consultoria americana Grand View Research, o mercado global de PLA deverá atingir US\$ 4,1 bilhões até 2025 e um dos principais fatores que impulsionarão o crescimento desse setor é a ampla utilização desse polímero em vários ramos, incluindo embalagens, agricultura,

transporte, eletrônicos e têxteis principalmente em economias emergentes, como China, Índia e Indonésia (*Grand View Research*, acesso em 23 jun. 2020).

2.2.4.3 Estrutura molecular e síntese

O PLA é um poliéster alifático no qual o ácido láctico é o monômero básico para a sua produção. Por sua vez, o ácido láctico é obtido através da fermentação do amido em glicose (BORDES et al., 2009; JEM et al., 2010). O monômero, cujo nome IUPAC é ácido 2-hidroxiopropanóico, existe na forma dos enantiômeros opticamente ativos, L- e D- ácido láctico (PETERSSON et al., 2007). É a proporção em massa dessas duas moléculas que determina as propriedades do PLA, sendo possível encontrar comercialmente materiais amorfos e vítreos, com temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 60 °C até produtos semicristalinos, com temperaturas de cristalização entre 130 e 180 °C (RASAL et al., 2010).

Figura 8 — Estruturas químicas: (a) L-ácido láctico; (b) D-ácido láctico; (c) poli (L-ácido láctico); (d) poli (D-ácido láctico)

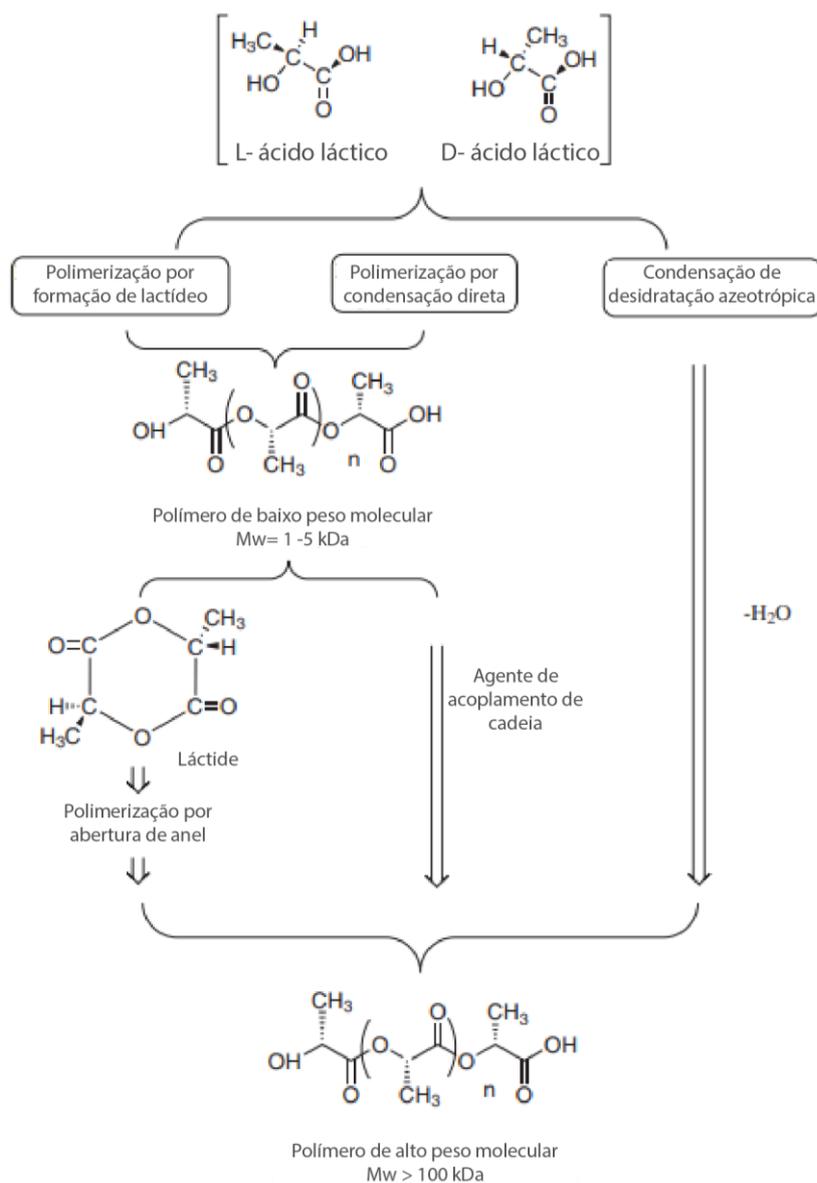


Fonte: Auras et al. (2010, p. 4)

É interessante notar também que o ácido láctico é uma das menores moléculas opticamente ativas e é caracterizado por ser um composto orgânico (PEIXOTO, 2015, p. 15). Existem dois métodos principais para a obtenção do ácido láctico: a fermentação bacteriana de carboidratos e a síntese química. No primeiro tipo, a

maioria das bactérias usadas na fermentação gera o L-ácido láctico, mas algumas também conseguem produzir D- e o DL- ácido láctico (KAZUNARI e YOSHIHARU, 2014, p. 7). Após a sua fermentação, o ácido láctico precisa ser isolado e purificado, para assim se obter a matéria-prima de alta qualidade necessária para a síntese do PLA (KAZUNARI e YOSHIHARU, 2014). “A fermentação bacteriana é o processo industrial usado pela NatureWorks LLC e Corbion®, os dois maiores produtores mundiais de PLA” (TAFLICK, 2017, p. 12).

Figura 9 – Processos de fabricação para produzir PLA de alto peso molecular



Fonte: Adaptado de Hartmann (1998)

A síntese química, por sua vez, consiste na obtenção do ácido láctico através da hidrólise da lacto-nitrila, geralmente formada pela reação de adição de acetaldeído e cianeto de hidrogênio. Industrialmente, a lacto-nitrila é obtida como subproduto da produção de acrilonitrila também conhecido como processo de Sohio. Durante o processo de síntese química, o ácido láctico passa por um processo de purificação através da destilação de seu éster (KAZUNARI e YOSHIHARU, 2014, p. 7). Esse processo é menos utilizado, pois tem capacidade de produção limitada, incapacidade de produzir apenas o isômero L-ácido láctico (que é preferido pela indústria) e elevados custos de fabricação (DATTA; HENRY, 2006).

Uma vez obtido, o ácido láctico pode ser usado para produzir PLA de pesos moleculares variáveis. A Figura 9 mostra os três principais métodos disponíveis para produzir PLA de alto peso molecular a partir de ácido láctico: (1) polimerização por condensação direta; (2) policondensação direta em uma solução azeotrópica; e (3) polimerização por formação de lactídeo (HARTMANN, 1998). Normalmente, o PLA produzido por condensação resulta em um polímero vítreo, quebradiço e de peso molecular menor e, conseqüentemente, com aplicações mais limitadas (STRIDSBERG et al., 2002). Como o PLA de alto peso molecular tem mais valor comercial para as indústrias de fibra, têxtil, plasticultura e embalagem, em geral sua produção em escala industrial se dá através da polimerização por abertura de anel.

NatureWorks LLC, por exemplo, combina em um único sistema de várias etapas processos sem solventes e destilação para produzir PLA com pesos moleculares controlados. Primeiramente, o ácido láctico é condensado para formar um pré-polímero de baixo peso molecular. Então, através da despolimerização controlada, o dímero cíclico, também conhecido como lactídeo, é produzido a partir do pré-polímero. Posteriormente, o mesmo líquido é purificado por destilação. Por fim, o PLA com peso molecular controlado é produzido pela abertura do anel do lactídeo e, depois, polimerizado com a ajuda de um catalisador (KHARAS et al., 1994; HARTMANN, 1998; DRUMRIGHT et al., 2000; JACOBSEN et al., 2000).

2.2.4.4 Propriedades e aplicações

Do ponto de vista do design, o PLA é um material extremamente versátil. Apesar de inicialmente esse polímero ter sido utilizado quase que exclusivamente para aplicações médicas e farmacêuticas, em decorrência da sua biocompatibilidade, do seu

alto custo e baixa acessibilidade, hoje em dia ele é compatível com todos os métodos tradicionais de produção (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016). Atualmente, os principais métodos de processamento do PLA são os mesmos utilizados em outros polímeros comerciais, como PS e PET (JAMSHIDIAN et al., 2010), entre eles temos a moldagem por injeção, extrusão de chapas e filmes, moldagem por sopro, fiação e termoformagem.

Além disso, o PLA tem boas propriedades ópticas, mecânicas, térmicas e de barreira, mais especificamente ele apresenta temperatura de fusão em torno de 175 °C e temperatura de transição vítrea entre 55 e 60 °C, módulo de elasticidade próximo de 3 GPa e resistência a tração entre 50 e 70 Mpa (RAQUEZ et al., 2013). Características essas que são comparáveis a de polímeros amplamente aceitos comercialmente, como polipropileno (PP), poli (tereftalato de etileno) (PET) e poliestireno (PS), expandindo assim sua gama comercial de aplicações (AURAS et al., 2004; VINK, 2015). Alguns dos produtos feitos com PLA são: fibras, produtos têxteis, embalagens (para produtos de vida curta), filmes de remediação ambiental, interiores de veículos, chassis de eletrônicos, filamentos para impressoras 3D, entre outros (AURA et al., 2010).

Todavia, os fatores limitantes para o processamento do PLA também são semelhantes aos dos polímeros de origem fóssil: cisalhamento e degradação com o aumento demasiado da temperatura e baixa homogeneidade de seus limites inferiores (JAMSHIDIAN et al., 2010). Além disso, o PLA é um material higroscópico, muito sensível à alta umidade relativa (UR) (JAMSHIDIAN et al., 2010), e apresenta também baixa resistência ao impacto (LIM et al., 2008), bem como permeabilidade moderada ao oxigênio e a água (VAN TUILL et al., 2000), fatores esses que podem limitar seu uso em algumas aplicações. Por essas razões, atualmente existem diversas pesquisas focadas em aprimorar as propriedades deste material.

2.2.4.5 Descarte

Para que novas aplicações entrem no mercado, é importante analisar com mais detalhes os possíveis cenários do fim da vida útil dos produtos feitos a partir do PLA. Segundo as diretrizes do Programa para o Meio Ambiente da UNEP (*UN Environment Programme*), a seguinte hierarquia deveria ser seguida quando tratamos de resíduos sólidos: 1º, prevenção; 2º, reuso; 3º, reciclagem; 4º, outros meios de recuperação e

5º, descarte. Considerando que a prevenção é uma etapa que pode acontecer em qualquer momento, iremos explorar as outras etapas.

a) Reuso

De modo geral, um sistema de reutilização de materiais em larga escala tem um potencial restrito devido aos altos custos e à logística (THOMPSON et al., 2009). Entretanto, em uma escala muito menor, produtos e embalagens PLA podem ser reutilizados (seja para seu objetivo inicial ou não), assumindo que os produtos mantenham as propriedades desejadas.

b) Reciclagem

A segunda rota preferencial de descarte do PLA seria a reciclagem, que pode ser química ou mecânica (CHARIYACHOTILERT et al., 2012; JARERAT, 2006). No entanto, a falta de infraestrutura para coletar o PLA e a logística necessária para a sua recuperação tornam difícil que esse cenário se concretize. Além disso, o custo econômico envolvido nesse processo geralmente não favorece plásticos que não sejam HDPE e PET (CHARIYACHOTILERT et al., 2012).

Além disso, segundo Tolinski (2012), infelizmente a sensibilidade à temperatura e à umidade do PLA o torna incompatível com os métodos convencionais de reciclagem mecânica usados para termoplásticos tradicionais. Segundo o autor, ele é “considerado por alguns como um contaminante em fluxos de reciclagem de plásticos, porque é difícil de distinguir uma embalagem clara e rígida de PLA de embalagens semelhantes de poliestireno reciclável ou PET”. Como consequência, alguns fabricantes de PLA estão tentando desenvolver uma infraestrutura que resolva esse problema.

Uma iniciativa possível seria melhorar a identificação do material, estabelecendo um novo código de identificação de resina exclusivo para o PLA, pois, atualmente, ele se enquadra na categoria “7- outros”, de acordo com a norma ASTM D7611. Atualmente, essa categoria é compartilhada com outros materiais muito distintos do PLA e não codificados, como o policarbonato, álcool etileno vinil, entre outros. Essa restrição faz com que o material acabe muitas vezes não sendo encaminhado nem para um centro de reciclagem, nem para uma usina de compostagem.

c) Compostagem

De forma geral, os produtos feitos de PLA são projetados para serem totalmente biodegradáveis via compostagem. No entanto, o PLA biodegradável exige condições controladas de compostagem com temperaturas acima de 60 °C e umidade relativa de 50% (CHEN, 2010). Caso contrário, o PLA não se degradará, especialmente quando estiver em ambientes externos comuns como o ambiente de compostagem doméstica, por exemplo. Portanto, se os produtos feitos a partir do PLA que não forem devidamente descartados existe o potencial de permanecerem um bom tempo no meio ambiente (CASTRO-AGUIRRE, 2016).

A compostagem seria a opção ideal de descarte para itens feitos de PLA que não estejam contaminados. No entanto, existem poucas instalações de compostagem que aceitam materiais plásticos biodegradáveis, pois, assim como nos processos de reciclagem, os plásticos biodegradáveis não são facilmente distinguíveis dos plásticos convencionais e esse controle de qualidade se torna difícil (ROSSI et al., 2015). Portanto, o benefício proporcionado pelo PLA ao oferecer uma rota de descarte adicional (nesse caso a compostagem industrial) só vai se concretizar se o PLA for descartado em um sistema de gerenciamento de resíduos apropriado, que utilize suas características biodegradáveis (THOMPSON et al., 2009); caso contrário, ele irá se acumular assim como outros materiais plásticos nos aterros sanitários.

d) Incineração de resíduos para recuperação de energia

A incineração de resíduos não é apenas uma prática para a redução de volume, mas também pode ser utilizada para produzir calor ou eletricidade. Essa prática reduz a dependência do uso de recursos fósseis e outras fontes de combustível. Embora a poluição do ar seja frequentemente a principal preocupação relacionada ao tema, já existem tecnologias de limpeza de gás que permite a redução dos poluentes liberados na atmosfera (GROSSO et al., 2010; DAMGAARD, 2010).

O PLA também pode ser incinerado e convertido em dióxido de carbono. Teoricamente essa reação seria neutra, porque o carbono que existe no PLA veio da atmosfera. Já os plásticos tradicionais liberam carbono fossilizado criando um ganho líquido de carbono para a atmosfera quando incinerados.

No entanto, se considerarmos a energia dos combustíveis fósseis e os fertilizantes usados na produção do PLA, essa reação não pode ser considerada neutra. Ainda assim o impacto seria menos de um terço do impacto do CO₂ proveniente produção de resina PET virgem, que produz mais de 3 kg de CO₂ por kg produzido (AURAS, 2007).

e) Aterros sanitários

Apesar de os aterros serem a opção mais econômica de gerenciamento de resíduos sólidos, há muitos impactos ambientais diretamente relacionados a essa prática, entre eles a liberação de gases, a formação de lixiviado, incêndios e explosões, danos à vegetação, odores desagradáveis, poluição das águas subterrâneas, poluição do ar e aquecimento global entre outros (EL-FADEL et al., 1997).

Figura 10 – Vias de descarte de biopolímeros



Fonte: Adaptado de Niaounakis (2013)

Segundo Niaounakis (2013), nos aterros os resíduos sólidos são isolados dos lençóis freáticos e da chuva. A umidade é baixa, a temperatura é a do solo circundante ou do ar ambiente e as condições são tipicamente anaeróbicas, o que previne a degradação por ação microbiana e resulta em um colapso relativamente lento. No caso do PLA, sob

condições de um aterro e em temperaturas mesófilas (entre 20 °C e 45 °C), observa-se pouca ou nenhuma degradação (KOLSTAD et al., 2012). Polímeros biodegradáveis, como poliésteres alifáticos, podem ser degradados espontaneamente em um aterro, mas o tempo necessário para que isso ocorra é muito longo, não colaborando assim para a redução do volume dos resíduos do local (NIAOUNAKIS, 2013, p. 107).

Os métodos supracitados representam somente uma parcela dos possíveis cenários já que abordam apenas o gerenciamento de forma controlada e, infelizmente, essas práticas não representam em sua totalidade a realidade da maioria dos países. Segundo Niaounakis (2013, p. 139), a prática comum de descarte de itens e acúmulo de detritos no meio ambiente não deve diminuir com o uso de polímeros biodegradáveis, já que a maioria deles não será exposta a condições adequadas de biodegradação em um curto período de tempo. Polímeros, como o PLA, tem na verdade o potencial de aumentar a poluição do meio ambiente, pois o consumidor pode erroneamente acreditar que esses materiais simplesmente “se desintegram e desaparecem” após o descarte. Por essa, e todas as demais razões que foram levantadas aqui anteriormente, é de suma importância que estudos como este sejam desenvolvidos para que materiais como o PLA possam ser empregados da melhor maneira possível tendo em vista a realidade do sistema de gerenciamento de resíduos atual.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, será detalhada a metodologia e os materiais escolhidos para conduzir esta pesquisa. A abordagem será quantitativa e será desenvolvida a partir do método experimental. Segundo Prodanov e Freitas (2009), essa abordagem é caracterizada pela quantificação das informações com o intuito de analisá-las e classificá-las. Para tal, é necessário formular hipóteses e classificar a relação entre as variáveis para assim assegurar a precisão dos resultados.

Por sua vez, o método experimental tem como objetivo demonstrar como e por que determinado fenômeno ocorre. Ele se baseia em submeter os objetos de estudo à influência de variáveis, sob condições controladas e conhecidas pelo pesquisador, que seriam capazes de alterá-lo e então observar os resultados produzidos pela variável no objeto (PRODANOV; FREITAS, 2009). Além disso, a pesquisa experimental deve ser realizada de forma sistemática, sob condições controladas e que, se possível, simulem a realidade em que os fenômenos ocorrem, possibilitando assim sua reprodutibilidade por outros pesquisadores (SAMPIERI; COLLADO; LUCIO, 2013).

3.1 REVISÃO SISTEMÁTICA

Além da revisão bibliográfica, foram pesquisadas técnicas de biodegradabilidade em ambiente marinho através de uma revisão sistemática de artigos científicos, com intuito de constatar o estado da arte dos testes vigentes. O método escolhido foi o uso de *strings*, segundo Conforto, Amaral e Silva (2011), que se resume na pesquisa por palavras-chave, além de filtros e de critérios que auxiliam no processo de seleção de trabalhos para análise.

A expressão em inglês "*biodegradability assessment*", que significa avaliação de biodegradação, foi a *string* escolhida para ser submetida ao banco de dados *Science Direct*, obtendo 11,669 resultados. Como primeiro filtro, foram selecionadas publicações do tipo "artigo" e, também, "de livre acesso". Com isso, obteve-se 502 artigos. O segundo filtro foi aplicado para limitar os resultados apenas aos trabalhos realizados entre 2015 e 2020, resultando em 373 publicações. No quarto, e último filtro, selecionaram-se as palavras-chave "ambiente marinho" ou "água do mar" como sendo obrigatórias nos títulos, palavras-chaves ou resumos. Assim, o número de resultados reduziu-se a 69 publicações.

Após a filtragem dos artigos, foram selecionados 14 trabalhos que estavam de acordo com a delimitação da pesquisa para a leitura na íntegra. Assim sendo, foram escolhidos aqueles que abordavam a biodegradação de polímeros na água do mar. Além desses, foram incluídos dois artigos de 2001 por se tratarem de estudos comparativos entre um ambiente marinho simulado com água estática e o outro em água dinâmica, comparação essa que é relevante para o trabalho. Os artigos foram então organizados no Quadro 6 por ordem cronológica, contemplando: título original da pesquisa, os autores, ano e país em que a pesquisa foi realizada e o fator de impacto. Além disso, na sequência, estão descritas as principais técnicas de caracterização empregadas em cada artigo.

Quadro 6 – Artigos selecionados para leitura na íntegra

Nº - TÍTULO	AUTORES/ANO/PAÍS	FATOR DE IMPACTO	TÉCNICA DE DEGRADAÇÃO
1. Aerobic biodegradation of bio-based plastics in the seawater/sediment interface (sublittoral) marine...	Briassoulis et al, 2020 (Grécia)	6.551	ISO 19679, teste de salinidade e metais na água, FTIR e análise de microorganismos
2. Behaviour of 3D printed PLA and PLA-PHA in marine environments	Montalvão et al., 2020 (Portugal e Reino Unido)	0.31	In situ, Cyclic Submersion in Salt Spray Chamber ASTM B117, teste de tração e MEV.
3. Environmentally safe bioadditive allows degradation of refractory poly(lactic acid)in seawater...	Oyama et al, 2020 (Japão)	4.032	Ambiente marinho simulado (SME), (MEV), cromatografia de permeação em gel (GPC) e (DSC)
4. Study on the degradation of biodegradable poly (glycerolmaleate) (PGM) microbeads	Hsieh et al., 2020 (China)	4.032	Testes de pH, em água desionizada, em água do mar e análise de carbono orgânico total (TOC) / espectrometria UV-Vis, (MEV).
5. Seawater degradable PVA/PCL blends with water-soluble polyvinyl alcohol as degradation accelerator.	Hang et al., 2019 (China)	4.032	In situ, teste de pH, salinidade, (UFC), perda de massa, TGA, DSC, MEV, (GPC) e teste de tração.

(Continua)

Nº - TÍTULO	AUTORES/ANO/PAÍS	FATOR DE IMPACTO	TÉCNICA DE DEGRADAÇÃO
6. Monitoring polymer degradation under different conditions in the marine environment	Beltran-Sanahuja et al, 2019 (Espanha)	6.792	Ambiente marinho simulado (SME), (FTIR), (DSC), análise de perda de peso e análise estatística.
7. Characterising the deterioration of different plastics in air and seawater	Biber et al., 2019 (Reino Unido)	4.049	In situ, ISO 5893 e FTIR
8. Biodegradation of polyamide 4 in seawater	Yamano et al., 2019 (Japão)	4.032	In situ e Ambiente marinho simulado (SME), ISO 14851, (UFC), perda de massa, Espectroscopia NMR.
9. Biodegradation in seawater of aliphatic polyesters	Nakayama et al., 2019 (Japão)	4.032	In situ, teste de consume de oxigênio (BOD) e (UFC)
10. Prediction studies of environment-friendly biodegradable polymeric packaging based on PLA...	Sikorska et al., 2018 (Polônia)	5.448	Teste de pH, Espectroscopia por ressonância magnética nuclear, cromatografia de permeação em gel (GPC) e Fotomicrografia.
11. Novel Sustainable Composites Based on Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Seagrass Beach-CAST Fibers...	Seggiani et al., 2018 (Itália)	-	ASTM D6691
12. Degradation of PLA and PLA in composites with triacetin and buriti fiber after 600 days...	Pelegrini et al, 2016 (Brasil)	1.09	Ambiente marinho simulado (SME), FTIR, DSC, MEV e análise de perda de massa
13. Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater	Deroiné et al, 2014 (França)	4.032	Gravimetria, ensaio de tração, cromatografia de exclusão estérica (SEC), DSC e MEV

(Continua)

Nº - TÍTULO	AUTORES/ANO/PAÍS	FATOR DE IMPACTO	TÉCNICA DE DEGRADAÇÃO
14. Long term immersion in natural seawater of Flax/PLA biocomposite	Le Duigou et al, 2014 (França)	3.068	In situ, comportamento de tração cíclica: análise de danos e (MEV)
15. Environmental degradation of biodegradable polyesters...	Tsuji, H.; Suzuyoshi K.; 2001 (Japão)	4.032	Ambiente marinho simulado (SME), (MEV), (DSC) e teste de tração.
16. Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly(e-caprolactone)...	Tsuji, H.; Suzuyoshi K.; 2001 (Japão)	4.032	Ambiente marinho simulado (SME), (MEV), (DSC) e teste de tração.

Fonte: Elaborado pela autora

A classificação dos artigos segundo o sistema Qualis também foi levada em consideração. Essa informação pode ser obtida a partir da Plataforma Sucupira que classifica os periódicos científicos com base em indicativos de qualidade que resultam nas categorias A1 (o mais elevado nível de qualidade), A2, B1, B2, B3, B4, B5 e C. A ferramenta é disponibilizada pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e funciona como base de referência do Sistema Nacional de Pós-Graduação (SNPG) (MEC, 2018), porém é importante ressaltar que esta era a classificação vigente até 2016, a partir de 2017 houveram uma série de alterações no sistema Qualis.

No Quadro 7, abaixo, que segue a mesma ordem dos artigos apresentados no Quadro 6, estão listados os periódicos dos artigos selecionados, as áreas de avaliação consideradas e as suas respectivas classificações Qualis (quadriênio 2013-2016). Cada periódico pode apresentar mais de uma “área de avaliação”, podendo assim receber diferentes classificações. Contudo, a área de “Arquitetura, Urbanismo e Design”, em que se enquadra esta pesquisa, não foi apresentada como opção em nenhum dos periódicos. Por essa razão foram consideradas outras áreas relacionadas com o tema de pesquisa como “Interdisciplinar” e “Engenharias II”, que se refere às engenharias Química, Minas, Nuclear, Metalúrgica e Materiais (PLATAFORMA SUCUPIRA, 2016).

Quadro 7—Classificação Qualis (quadriênio 2013-2016) dos artigos selecionados para leitura na íntegra

Nº - TÍTULO DO PERIÓDICO	ÁREA DE AVALIAÇÃO	QUALIS
1. Science of The Total Environment	INTERDISCIPLINAR	A1
2. IOP Conference Series Earth and Environmental Science	INTERDISCIPLINAR	-
3. Polymer Degradation and Stability	ENGENHARIAS II	A1
4. Polymer Degradation and Stability	ENGENHARIAS II	A1
5. Polymer Degradation and Stability	ENGENHARIAS II	A1
6. Environmental Pollution	INTERDISCIPLINAR	A1
7. Marine Pollution Bulletin	INTERDISCIPLINAR	A1
8. Polymer Degradation and Stability	ENGENHARIAS II	A1
9. Polymer Degradation and Stability	ENGENHARIAS II	A1
10. Waste Management	ENGENHARIAS II	A2
11. Materials (Basel)	ENGENHARIAS II	A1
12. Journal of Applied Polymer Science	ENGENHARIAS II	A1
13. Polymer Degradation and Stability	ENGENHARIAS II	A1
14. Ocean Engineering	INTERDISCIPLINAR	B1
15. Polymer Degradation and Stability	ENGENHARIAS II	A1
16. Polymer Degradation and Stability	ENGENHARIAS II	A1

Fonte: Elaborado pela autora

Após a leitura dos artigos, foi possível constatar que, em sua maioria, os autores não seguiram uma norma específica, mas se utilizaram de diferentes combinações de testes de acordo com o objetivo e com a infraestrutura disponível. Dos dezesseis artigos, por exemplo, seis foram feitos *in situ*, o que aumenta o número de variáveis e faz com que estes estudos não sejam passíveis de serem replicados. Além disso, como podemos notar, menos de um terço dos artigos inclui testes de tração e nenhum artigo inclui testes de impacto. Sendo assim, e com base nos

resultados da revisão sistemática e da revisão bibliográfica, estabeleceram-se quais experimentos seriam os mais adequados para os objetivos desta pesquisa, tendo sempre em vista produzir um estudo o mais completo possível.

3.2 MÉTODOS

Para detalhamento da etapa experimental, foi desenvolvido um fluxograma, Figura 11, que organiza e apresenta os procedimentos adotados e os materiais escolhidos, que foram estruturados em três etapas principais: Caracterização do PLA, avaliação da biodegradabilidade das amostras na água do mar e análise dos resultados.

Figura 11 – Fluxograma e cronograma da pesquisa experimental



Fonte: Elaborado pela autora

3.2.1 Primeira etapa: caracterização do PLA

A primeira etapa consistiu no preparo e fabricação dos corpos de prova, além de seis técnicas para a caracterização físico-química do PLA, entre elas: MEV (microscopia eletrônica de varredura), FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy), TGA (Thermogravimetric analysis), DSC (Differential Scanning Calorimetry), além dos testes de impacto e testes de tração. Segundo relatório da UNEP, é interessante incluir testes de resistência mecânica, pois mesmo após significativa perda de peso, as amostras ainda podem manter certas características mecânicas.

As demais técnicas podem contribuir respectivamente com a identificação e/ou determinação de características estruturais do polímero, principalmente no que se refere a grupos funcionais e de ligações presentes na amostra, e também, mas não somente, com a Temperatura de transição vítrea (T_g) e Temperatura de fusão (T_m). O motivo dessa escolha é o fato de a degradabilidade dos polímeros ser influenciada por uma variedade de fatores intrínsecos. Um peso molecular mais alto (EUBELER et al., 2010), uma temperatura de fusão mais alta ou um maior grau de cristalinidade são fatores que podem interferir na taxa de degradação de um polímero (TOKIWA et al., 2009), e, por essa razão, é importante incluir ensaios de caracterização do material antes de submetê-lo aos experimentos de degradação.

3.2.2 Segunda etapa: ensaio de degradação - Norma ASTM D6691-17

A segunda etapa foi baseada na norma ASTM D6691-17 (*Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Marine Environment by a Defined Microbial Consortium or Natural Sea Water Inoculum*). Segundo diversos autores (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016), esse método é um dos mais eficientes para avaliar a degradação de polímeros em um ambiente marinho simulado. A degradação pode ser avaliada por diferentes técnicas analíticas, seja de forma direta ou indireta (MITTAL, 2012), mas os métodos respirométricos, geralmente, são preferidos para avaliar de forma confiável a degradação de polímeros em laboratório (SHAH et al., 2008), pois eles medem diretamente o consumo de oxigênio ou a evolução das emissões de CO_2 , que são por sua vez dois dos principais indicadores desse fenômeno (MITTAL, 2012).

A norma ASTM D6691-17 tem como escopo os seguintes itens: 1) determinar o grau e a taxa de biodegradação de materiais plásticos (incluindo aditivos) expostos a uma população cultivada de pelo menos dez microrganismos marinhos aeróbicos já conhecidos ou aos microrganismos existentes na água natural coletada no mar; 2) conduzir o ensaio em laboratório sob condições controladas; 3) avaliar e indexar os materiais testados em relação a materiais que apresentam boas taxas de biodegradabilidade em ambiente aeróbico; 4) este ensaio é compatível com materiais poliméricos que contenham pelo menos 20% de carbono e que não sejam inibidores dos microrganismos presentes em um ambiente marinho.

As seguintes etapas básicas são necessárias para efetuar a avaliação de biodegradabilidade. Primeiramente, é preciso caracterizar o teor de carbono e o peso molecular dos materiais, seguido da preparação de um inóculo uniforme de vários microrganismos marinhos isolados ou obtenção de uma amostra natural de água do mar (com adição de nutrientes inorgânicos). Então, as amostras são expostas ao inóculo e um respirômetro é usado para medir o CO₂ produzido em função do tempo. Os ensaios devem ser realizados dentro de uma incubadora com agitador, capaz de manter as soluções aeradas e a temperatura dos frascos de digestão a 30 ± 2 °C. Por fim, a biodegradabilidade é avaliada determinando a proporção de polímero convertido em biogás em relação ao tempo de exposição.

Com o intuito de garantir o acesso aos insumos para a realização e conclusão da pesquisa assim como a produção mais eficiente, os corpos de prova foram produzidos através de impressão 3D. Segundo especificado na norma ASTM D6691-17, é possível incluir a amostra de teste em pó, filmes, peças, fragmentos, artigos formados ou soluções aquosas, portanto peças impressas se enquadram nesse pré-requisito.

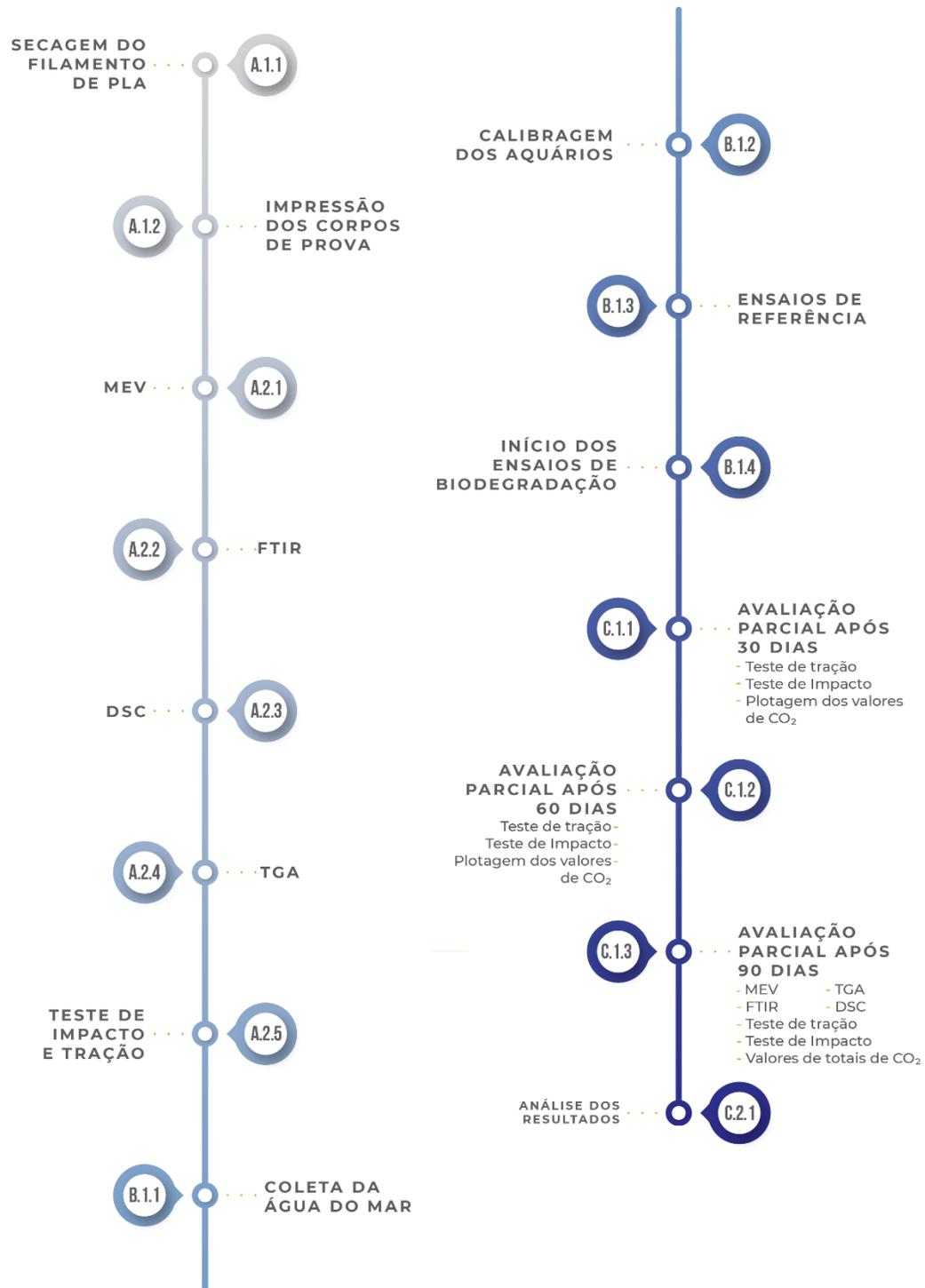
3.2.3 Terceira etapa: análise dos resultados

Concluída a segunda etapa, as curvas de CO₂ dos aquários 1, 2 e 3 foram comparadas criando assim um gráfico evolutivo que representa a degradação do PLA no ambiente marinho simulado. Além disso, um estudo comparativo foi realizado entre as imagens obtidas através do MEV com o intuito de esclarecer se houve alteração nas superfícies das amostras. Também foram comparados os resultados advindos dos testes

de impacto e tração para que fosse possível entender se houve ou não perda de propriedades mecânicas.

O fluxograma (figura 12) a seguir ilustra de forma mais detalhada todas as tarefas executadas para que as etapas supracitadas fossem concluídas.

Figura 12 – Fluxograma detalhado da pesquisa experimental



Fonte: Elaborado pela autora

3.3 MATERIAIS

A etapa de seleção de materiais limitou-se àqueles utilizados para a fabricação e testagem dos corpos de prova, foco desta pesquisa, e àqueles foram usados em conjunto com a água do mar ou para sua análise. A seguir, são detalhados os materiais empregados nas duas etapas por ordem cronológica.

3.3.1 Impressão dos corpos de prova

3.3.1.1 Secagem

Considerando as características higroscópicas do PLA e o fato de que resultados de ensaios térmicos e mecânicos são influenciados pela temperatura e umidade dos materiais (ASTM, 2013), as amostras passaram por um processo de secagem a cada nova etapa. O equipamento utilizado foi a estufa de Secagem e Esterilização da empresa DeLeo, do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (UFRGS). Todas as amostras foram condicionadas segunda a norma D618 - 13.

3.3.1.2 Filamento para Impressão 3D

Para a pesquisa, foi adquirido um rolo de filamento do fabricante Filamentos 3D Brasil, com espessura de 1,75mm na cor “natural” (sem corantes). Segundo os fabricantes, o material “pode ser compostado em instalações comerciais”, pois é biodegradável. Em geral, os objetos impressos ficam com aspecto brilhante (site Filamentos 3D Brasil, 2020).

3.3.1.3 Impressão 3D

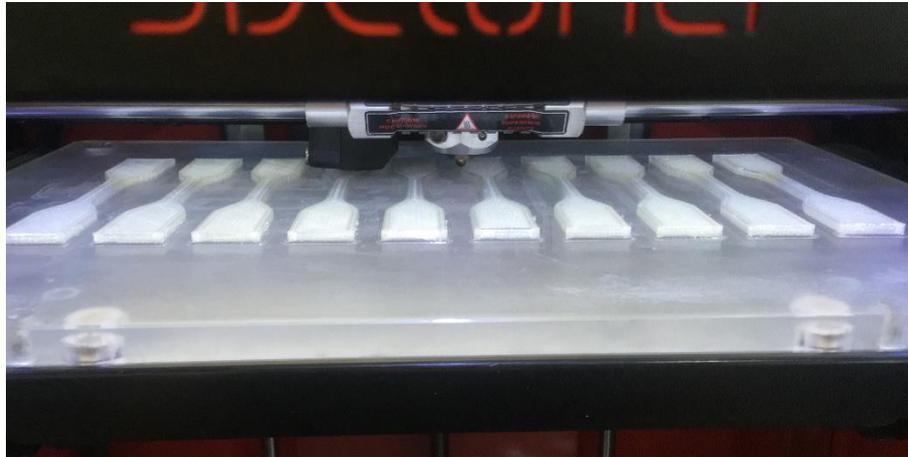
Como dito anteriormente, os corpos de prova foram produzidos através de impressão 3D de tecnologia FFF (*Fused Filament Fabrication*) em modelo DH da marca 3D Cloner®, pertencente à Oficina de Modelos e Protótipos da Faculdade de Arquitetura da UFRGS. As definições de impressão utilizadas neste trabalho estão apresentadas no quadro abaixo (Tabela 1).

Tabela 1: Parâmetros para impressão dos corpos de prova.

Espessura da camada	0,4 mm
Espessura do bico	0,4 mm
Número de camadas (base, contorno e topo)	3 camadas cada
Temperatura de impressão	230 °C
Preenchimento retilíneo	100%
Velocidade de impressão	6 mm/s

Fonte: Desenvolvido pela autora

Figura 13: Corpos de prova do teste de tração durante o processo de impressão.



Fonte: Desenvolvido pela autora

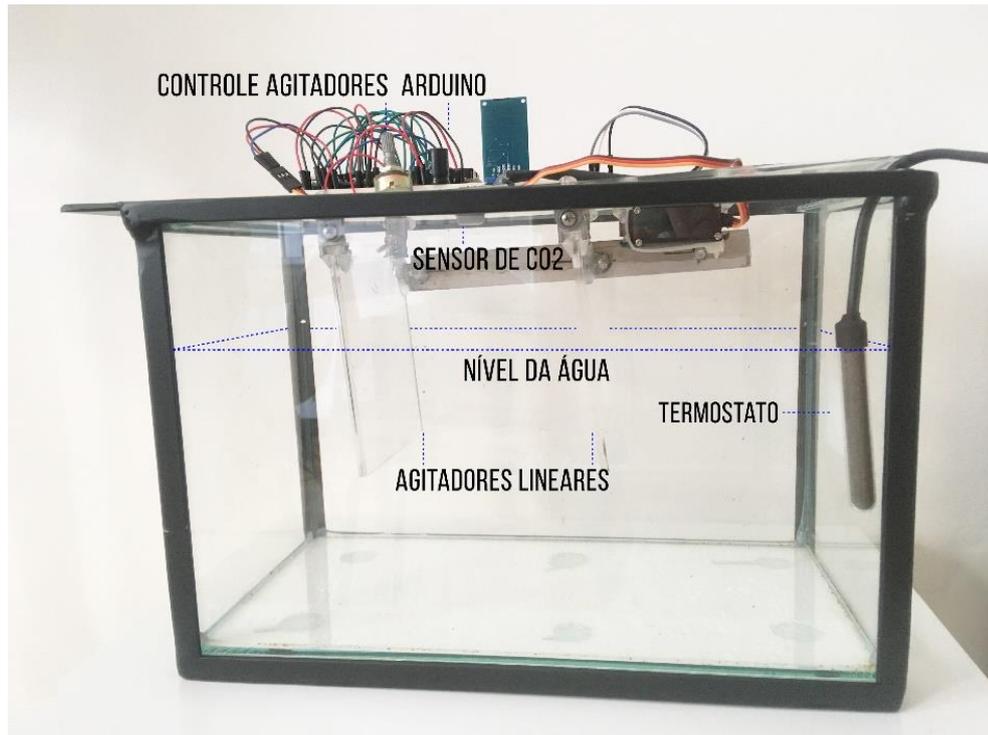
Para que se mantivesse a homogeneidade dos testes todos os corpos de prova foram impressos seguindo os mesmos parâmetros e a partir do mesmo rolo de filamento.

3.3.2 Ensaios de biodegradação em ambiente marinho simulado

3.3.2.1 Aquários

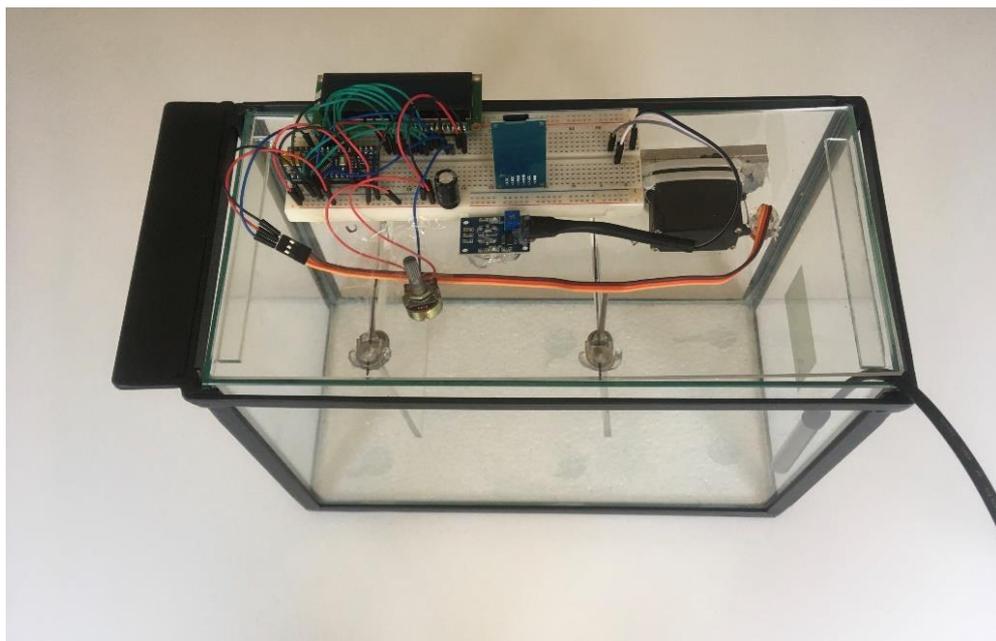
Os ensaios de biodegradação foram executados em aquários de vidro retangulares, com dimensões de 30 x 20 x 15 cm, esterilizados e não em garrafas de 125mL como especificado na norma ASTM D6691-17 em função da quantidade e tamanho das amostras que foram submetidas aos ensaios.

Figura 14 – Aquário desenvolvido para simulação do ambiente marinho



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 15 - Vista superior dos aquários.



Fonte: Elaborado pela autora

Esses recipientes foram vedados em todo seu perímetro e estavam equipados com termostatos para que a temperatura se mantivesse em $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme especificado na norma.

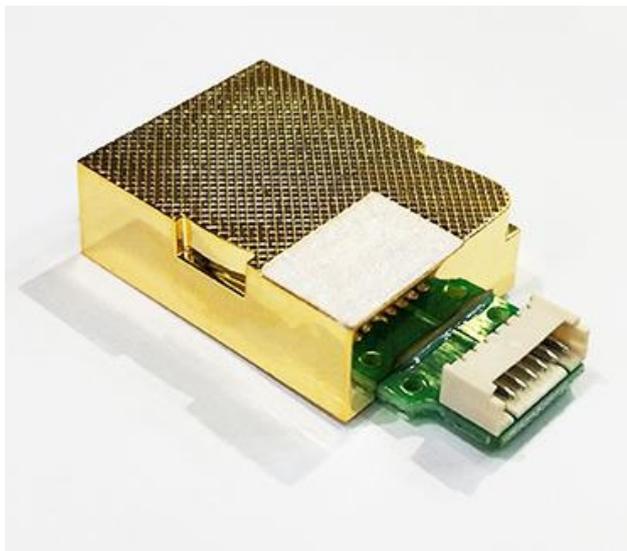
3.3.2.2 Agitador linear

Segundo Briassoulis et al. (2020) e Tsuji et al. (2002), os resultados dos seus experimentos indicam que a agitação da superfície da água melhora consideravelmente a precisão do ensaio, uma vez que a variabilidade dos resultados diminuiu e a reprodutibilidade melhorou. Assim sendo, um agitador linear com frequência de 0,2 Hz foi colocado na tampa dos aquários para que água se mantivesse em movimento e aerada.

3.3.2.3 Sensor de CO₂

Segundo a norma ASTM D6691-17, a produção de biogás pode ser monitorada através do uso de vários tipos de sistemas de respirometria, mas o mesmo deve ser capaz de detectar baixos níveis de produção de dióxido de carbono. Assim sendo, um módulo sensor infravermelho de Dióxido de Carbono para Arduino, da marca Winsen, foi empregado na medição das emissões de CO₂. O módulo de gás infravermelho NDIR MH-Z14A é um sensor de tamanho pequeno que utiliza infravermelho (NDIR) não-dispersivo para detectar a existência de dióxido de carbono no ar, com boa seletividade, não dependente de oxigênio. Para que as informações pudessem ser registradas e acessadas, foram utilizados módulos sd card Arduino e módulos Arduino V3 Atmega 328 Ch340.

Figura 16 – Sensor de CO₂ utilizado em conjunto com o Arduino.



Fonte: Elaborado pela autora

3.3.2.4 Água e reagentes

A água utilizada nos experimentos foi coletada no dia 11 de julho de 2021 nas coordenadas 30°8'59" S e 50°11'16" O, em Cidreira no litoral do estado do Rio Grande do Sul – Brasil. Após a coleta foi feito o devido preparo da água seguindo a norma ASTM D6691-17 que indica adicionar, para os testes em água marinha natural, 0,5 g / L de NH_4Cl e 0,1 g / L de $\text{KH}_2(\text{PO}_4)$. Além disso bicarbonato de sódio (100 mg) e sulfito de sódio (100 mg) em uma solução de água ácida (100 ml) foram empregados para garantir que os sensores de CO_2 do aparelho de respirometria estavam funcionando corretamente.

Figura 17 – Recipiente para transporte dos corpos de prova com a água coletada no litoral do estado do Rio Grande do Sul.



Fonte: Elaborado pela autora

3.3.2.5 Materiais de referência

Segundo a norma ASTM D6691-17 a celulose, a quitina ou papel Kraft podem atuar como controle positivo e o inóculo solitário como controle negativo. Neste caso foi utilizado como controle positivo o Papel Kraft em peso equivalente à dos corpos de prova, o mesmo foi avaliado por 45 dias em ambiente marinho simulado.

3.3.3 Caracterização físico-química

3.3.3.1 MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no equipamento Hitachi, modelo TM3000, localizado no LDSM/UFRGS, e possibilitou a obtenção de imagens da superfície das amostras antes e depois dos ensaios de biodegradação.

3.3.3.2 FTIR

A Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier é uma técnica amplamente utilizada para avaliar a conversão de grupos funcionais presentes em materiais poliméricos, sendo possível observar vários tipos de transformações dentro da estrutura química e física, como o envelhecimento dos polímeros, interações em polímeros compósitos, cristalinidade e cura de resinas. (RUBIO et al., 2016).

A caracterização física pelo espectro de absorção de infravermelho vibracional foi realizada em Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), modelo Frontier do fabricante PerkinElmer, acessório ATR, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal do Rio Grande do Sul, campus Farroupilha. O intervalo de bandas avaliado foi entre 4000 e 650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} ; foram realizadas 16 varreduras.

3.3.3.3 DSC

O ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizado no Instituto Federal do Rio Grande do Sul em Farroupilha – RS. O equipamento utilizado foi PerkinElmer® 6000. Foram analisadas amostras de PLA virgem e amostras de PLA após 90 dias de imersão. As amostras de aproximadamente 7 mg foram retiradas da seção central dos corpos de prova e seladas em painéis de alumínio e então submetidas a três ciclos térmicos com taxa de 20°C/ minuto em atmosfera gás nitrogênio com vazão de 20 ml/min. Sendo a primeira rampa de aquecimento de 30°C a 200°C, seguida pela rampa de resfriamento de 200°C a -40°C, 3 minutos a -40°C a fim de apagar o histórico térmico, finalizando com a segunda rampa de aquecimento

de -40°C a 200°C. Para análise dos resultados foi considerada a 2ª rampa de aquecimento.

Figura 18 – Aparelho PerkinElmer® 6000 pertencente ao Instituto Federal do Rio Grande do Sul em Farroupilha



Fonte: Elaborado pela autora

3.3.3.4 TGA

A análise termogravimétrica (TGA) registra as mudanças de massa que ocorrem durante o aquecimento de um material. Quando combinada à análise do produto, este método pode fornecer informações sobre a natureza da decomposição, como oxidação ou perda de voláteis, durante a degradação térmica. Neste caso a análise termogravimétrica (TGA) foi realizada pelo Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal do Rio Grande do Sul, campus Farroupilha. Foi utilizado o equipamento TGA 4000, fabricante PerkinElmer®, intervalo de temperatura entre 30 e 800 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera de nitrogênio.

3.3.3.5 Teste de Tração

O teste de resistência à tração foi realizado em um equipamento de ensaio universal da marca Emic, modelo DL20000. O equipamento pertence ao Instituto Federal do Rio Grande do Sul, campus Farroupilha. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D638-14, sendo o corpo de prova o modelo V especificado pela referida norma e a velocidade do ensaio 10 mm/min. Foram tracionados sete corpos de prova para cada um dos respectivos intervalos de imersão 00, 30, 60 e 90 dias.

Figura 19 – Teste de tração realizado no Instituto Federal do Rio Grande do Sul.

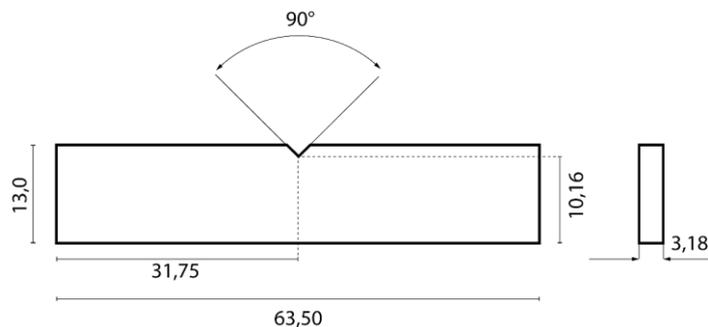


Fonte: Elaborado pela autora

3.3.3.6 Teste de Impacto Izod

O ensaio de impacto mede a resistência à falha do material quando submetido a uma força repentina, determinando a energia do impacto ou energia absorvida antes da fratura (DIVYATHEJ et al., 2016). O teste aplicado neste estudo foi o Izod, por ser o método mais comum para a avaliação de polímeros (DIVYATHEJ et al., 2016). Foram testados dez corpos de prova antes dos testes de biodegradação e mais dez a cada retirada.

Figura 20 – Corpo de prova para teste de impacto Izod



Fonte: Elaborado pela autora

Para esse ensaio, foi utilizado um equipamento que pertence ao Instituto Federal do Rio Grande do Sul (campus Farroupilha), da marca Instron, CEAST 9050, com martelo de 5.5 J. Por sua vez, para o entalhamento foi utilizado o equipamento que pertence à oficina de modelos e protótipos da Faculdade de Arquitetura da UFRGS. Os corpos de prova seguiram a norma ASTM D256 (Figura 20).

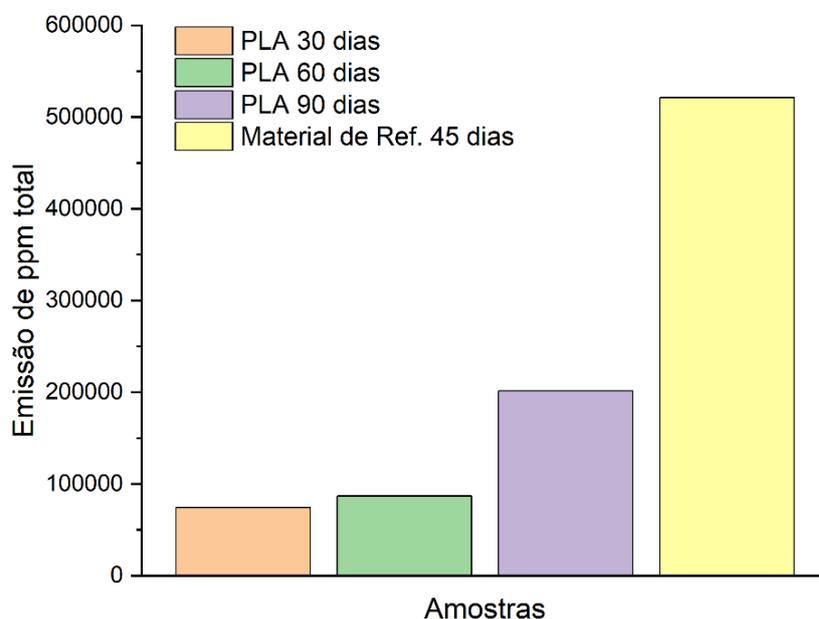
4 RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de degradação em ambiente marinho simulado, MEV e caracterização físico-química.

4.1 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO EM AMBIENTE MARINHO SIMULADO

Segundo o que foi registrado pelos sensores dos aquários a degradação hidrolítica das amostras iniciou logo após alguns dias do início do experimento, porém não ocorreu de forma contínua nos primeiros 30 dias. As amostras passaram e degradar mais rapidamente, e conseqüentemente liberaram mais CO₂, após 60 dias. Mas, mesmo após 90 dias os índices de degradação do PLA continuaram bastante reduzidos quando comparados ao material de referência estipulado pela norma, como podemos observar na Figura 21. Quando comparamos os valores totais de CO₂ produzido pelas amostras de PLA após 90 dias com os valores do material de referência após 45 dias podemos observar que o segundo gerou mais que o dobro de gás carbonico. Estes resultados são coerentes com os demais dados obtidos nos outros ensaios.

Figura 21- Quantidade total de CO₂ produzido pelo PLA após 30, 60 e 90 dias em comparação ao material de referência após 45 dias.

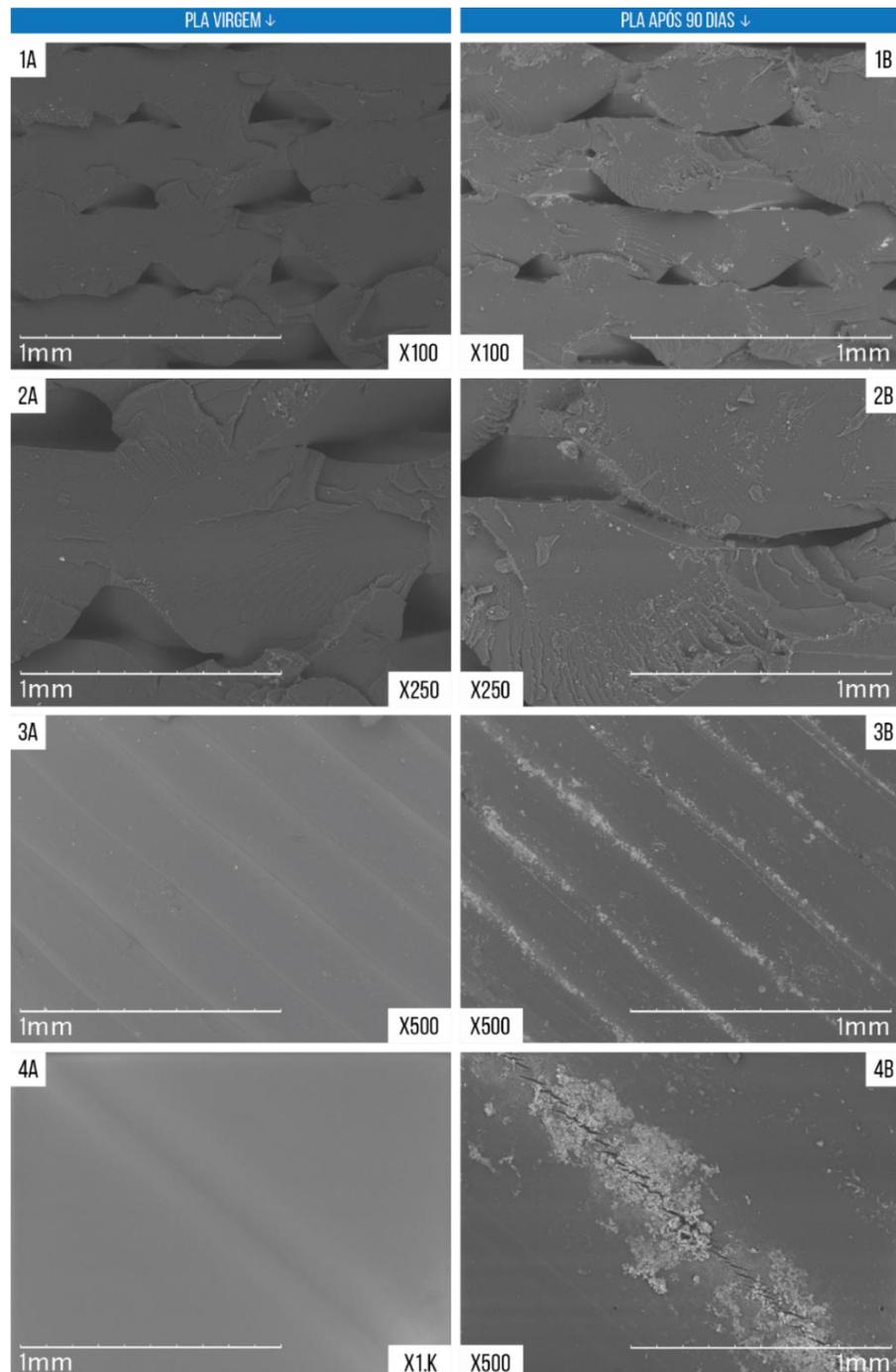


Fonte: Desenvolvido pela autora

4.2 MEV

Na coluna da esquerda (figuras 1A, 2A, 1B e 2B) temos os corpos de prova antes do experimento em ambiente marinho simulado e no lado direito após o experimento.

Figura 22: Corte transversal das camadas (1A, 2A, 1B e 2B), vista de topo (3A, 3B, 4A e 4B).



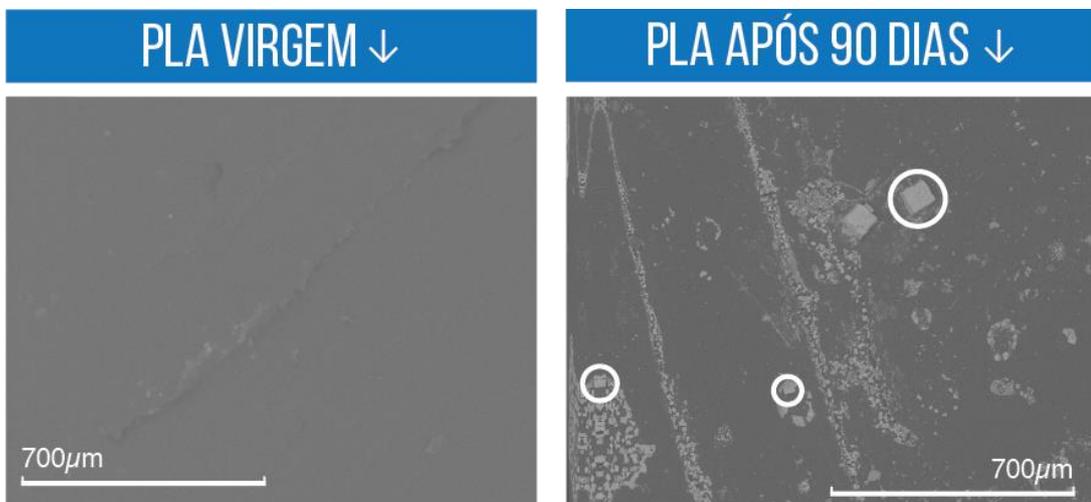
Fonte: Desenvolvido pela autora

Como podemos ver nas imagens da esquerda os corpos de prova produzidos por processo de impressão 3D apresentavam aspecto bastante homogêneo, com boa fusão entre as camadas. Já a geometria apresentava alguns canais entre os níveis, mas essa característica é inerente ao processo de FFF (Fused Filament Fabrication) e a mesma foi atenuada com uso de parâmetros de impressão que priorizassem o máximo de preenchimento possível.

Ao compararmos as colunas da esquerda e da direita, onde podemos observar o PLA após 90 dias de exposição à água do mar, fica claro que o material não saiu totalmente incólume deste ensaio. As imagens demonstram que as camadas internas dos corpos de prova apresentam ranhuras e sulcos, elementos estes ausentes nas amostras de PLA virgem. Além disso, nas figuras 3A, 3B, 4A e 4B podemos observar a aparição de microfissuras na superfície assim como relatado por Pelegrini et al. (2016). Este fenômeno pode ser um resultado da remoção de cadeias de PLA das regiões amorfas (Kaavessina et al., 2015). A modificação da superfície também está diretamente relacionada aos resultados dos ensaios de tração e impacto. Os dados aqui obtidos vão ao encontro com o estudo desenvolvido por Upadhyay et al. (2020).

Devido a presença de pontos esbranquiçados nas imagens do MEV foram realizados testes complementares de EDS para investigar a hipótese de que tais indícios fossem inclusões de cristais de sais marinhos.

Figura 23: Imagens obtidas pelo EDS para as amostras de PLA virgem e PLA após 90 dias.



Fonte: Desenvolvido pela autora

Tabela 2: Elementos encontrados nas amostras de PLA virgem e PLA após 90 dias.

PLA virgem			
Elemento	Peso (%)	Peso (% σ)	Peso atômico (%)
Carbono	51.057	0.525	58.151
Oxigênio	48.943	0.525	41.849
PLA após 90 dias			
Elemento	Peso (%)	Weight (% σ)	Peso atômico (%)
Oxigênio	17.972	0.652	30.868
Sódio	17.331	0.284	20.716
Cloro	62.005	0.603	48.059
Lead	2.692	0.409	0.357

Fonte: Desenvolvido pela autora

Como podemos observar a Tabela 2 resume os principais elementos encontrados neste ensaio e confirma a hipótese sugerida anteriormente. Enquanto os elementos encontrados para as amostras de PLA virgem indicam apenas carbono e oxigênio, o que demonstra que não houve nenhum tipo de contaminação nestas amostras, as amostras de PLA após 90 dias indicam a presença de sódio e cloro. Assim sendo podemos afirmar que o sódio existente é proveniente da água do mar e o cloro, por sua vez, advém do reagente NH_4Cl que foi adicionado seguindo a recomendação da norma adotada. A deposição destes sais aparece tanto na matriz do material quanto entre as camadas, sendo a segunda bem mais significativa. Neste sentido as imagens comparativas da face dos corpos de prova (figuras 3B e 4B) deixam este fenômeno ainda mais evidente.

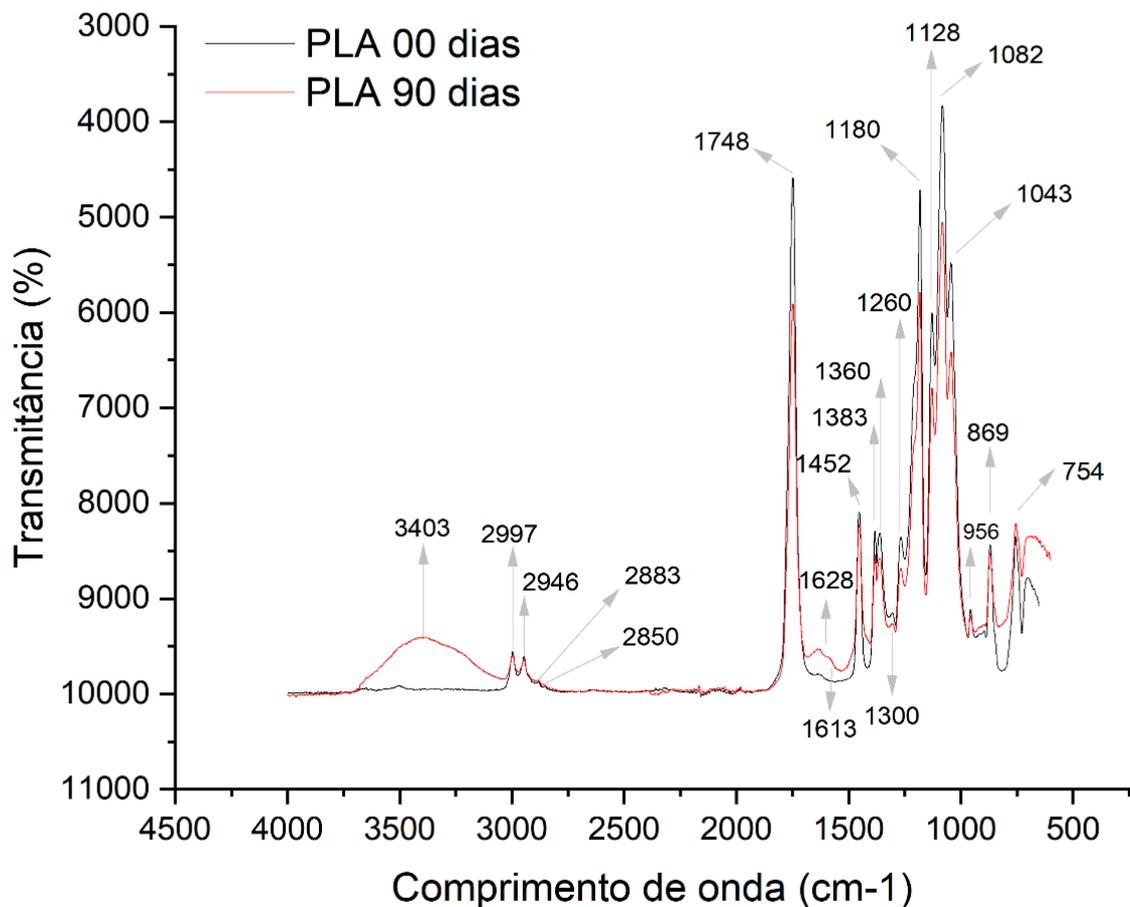
Apesar dos indícios de degradação, que podem ser observados nas imagens obtidas pelo MEV, não foi possível observar qualquer tipo de fragmentação ou mineralização na estrutura do material. Mesmo após 90 dias, as amostras mantiveram sua integridade estrutural, mas observou-se um amarelamento gradual com o passar do tempo. Segundo Deroiné et al. (2014), o mesmo pode ser causado por uma reorganização molecular induzida pela cisão das cadeias, esta hipótese converge com os resultados dos ensaios de DSC. Ademais se compararmos as imagens do PLA publicadas por Upadhyay et al. (2020), Deroiné et al. (2014) e Montalvão et al. (2020) somadas as evidências aqui apresentadas podemos conjecturar que os corpos de prova fabricados por impressão 3D, quando comparados aos fabricados por injeção, podem sofrer maior degradação de suas superfícies devido à difusão da água através

do espaçamento entre as camadas, e conseqüentemente um possível maior acúmulo de sais.

4.3 FTIR

Os espectros infravermelhos de PLA puro e PLA degradado após 90 dias estão representados na Figura 24 e resumidos Tabela 3. As principais bandas detectadas são aquelas que caracterizam a estrutura do PLA (Kister et al, 1998 e Meaurio et al, 2006), como por exemplo a banda 1747 cm^{-1} que é correspondente ao modo de estiramento C=O do grupo éster.

Figura 24 - Curvas de absorbância para o PLA virgem e após 90 dias



Fonte: Desenvolvido pela autora

Tabela 3 - Principais bandas observadas e seus grupos funcionais correspondentes

PLA virgem	PLA 90 dias	Grupo Funcional Correspondente	Referências
1747	1747	Estiramento C=O do grupo éster	Kister et al. (1998) and Meaurio et al. (2006)
1180, 1081	1180, 1081	C–O–C em alongamento simétrico e assimétrico	
1042	1042	Vibração de alongamento CC	
1130	1130	Modo de balanço CH ₃	
1455, 1380 e 1360	1455, 1380 e 1360	Deformação nos grupos CH ₃ e CH	
2997, 2946, 2883 e 2850	2997, 2946, 2883 e 2850	Alongamento dos grupos CH ₃ e CH	
1300	1300	Deformação CH	
1207, 920	1207, 920	Estrutura cristalina	Carrasco et al. (2010)
-	1611, 1613	Estiramento C=O	Atalay et al. (2021)
-	3000–3500	Ácido láctico	Pelegri et al. (2016)
-	3000	OH resultante da absorção da água	

Fonte: Desenvolvido pela autora

As bandas de absorção em 1207 (vibração da cadeia alquil-cetona) e 920 (vibração da ligação flexural C e H) são representativas da estrutura cristalina do PLA segundo Carrasco et al. (2010). Elas aparecem posicionadas na lateral do pico 1180 cm^{-1} , sendo levemente mais abertas no PLA após 90 dias. Este resultado reflete o aumento de cristalinidade de 0.001 para $\approx 1\%$ descrito com mais detalhes no ensaio de DSC.

De maneira geral foi observada uma diminuição do grau de transmitância dos picos mais característicos do PLA, devido à degradação por hidrólise que levou ao desaparecimento aleatório da ligação éster na cadeia e à formação correspondente de grupos carboxílicos em oligômeros e monômeros, como notado nas bandas de 1747 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} (Moliner et al., 2020). Porém, algumas bandas apresentaram o comportamento contrário, devido à presença de subprodutos da hidrólise. Assim

sendo, foi possível identificar as vibrações de estiramento C=O correspondentes as cadeias curtas recém-formadas como resultado da degradação hidrolítica nas bandas de 1611 e 1613 cm^{-1} nas amostras de PLA após 90 dias, assim como reportado por Atalay et al. (2021) em amostras ensaiadas com água do mar para 3 e 50 dias a 25°C.

Contudo, a principal diferença observada foi no intervalo das bandas 3050 a 3700 cm^{-1} das amostras de PLA após 90 dias. Neste espectro ocorreu a formação de um largo pico onde várias bandas se sobrepuseram, tais como as relativas ao subproduto da degradação do PLA, que formam o ácido láctico (3000–3500 cm^{-1}), e aquelas representativas do OH resultante da absorção de água pelas amostras, em 3.000 cm^{-1} . Segundo Pelegrini et al. (2016), a partir de 45 dias em ambiente marinho simulado a degradação química induzida pela hidrólise da matriz resulta na formação de ácido láctico, apurada para o estiramento do grupo OH, que é característico do ácido carboxílico e do álcool. Os resultados acima descritos estão resumidos na Tabela 3.

4.4 DSC

Seguindo os procedimentos padrões foram registradas a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização a frio (T_c). O grau de cristalinidade (X_c) foi estimado seguindo a Equação 1 abaixo e considerando uma fusão ideal com entalpia de 94 kJ / kg (Witzke et al., 1997).

Equação 1: Equação para calculo do grau de cristalinidade.

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H} 100\% \quad (\text{Equação 1})$$

Fonte: Witzke et al., 1997

Além das temperaturas e do grau de cristalinidade também foram plotadas as curvas resultantes da análise dos dados gerados pelo ensaio de DSC para amostras de PLA virgem (Figura 25) e após o ensaio de degradação (Figura 26), apresentadas na sequência. Ambos os ensaios de DSC foram feitos em triplicata afim de avaliar possíveis variações entre as amostras.

Figura 25: Curvas das amostras de PLA virgem.

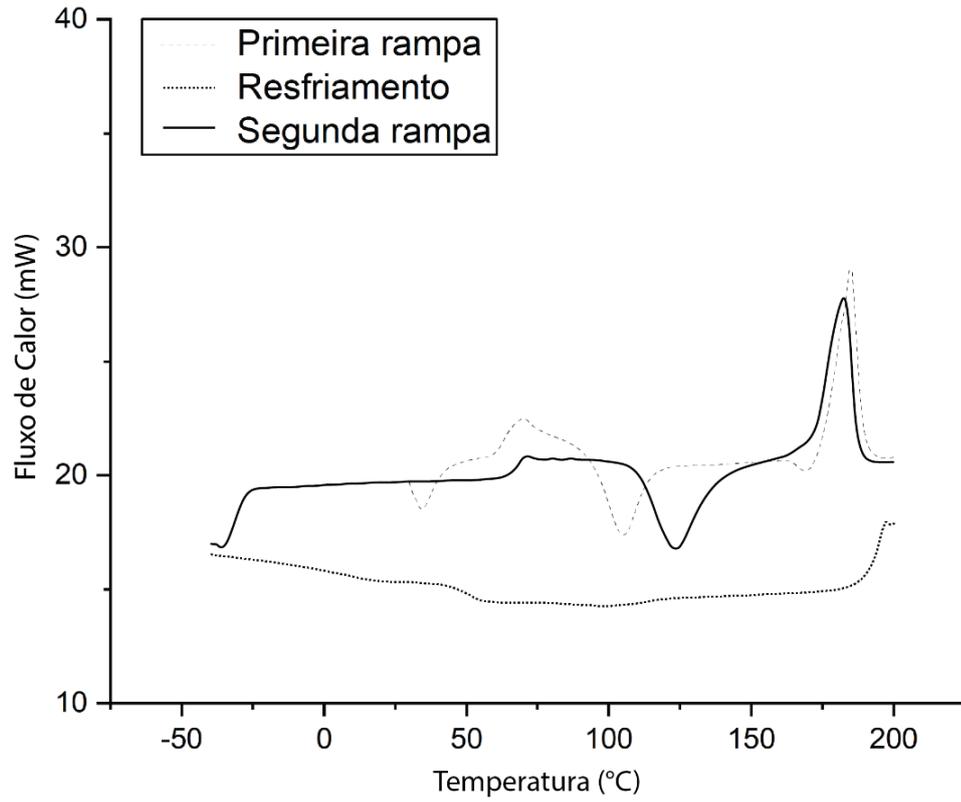
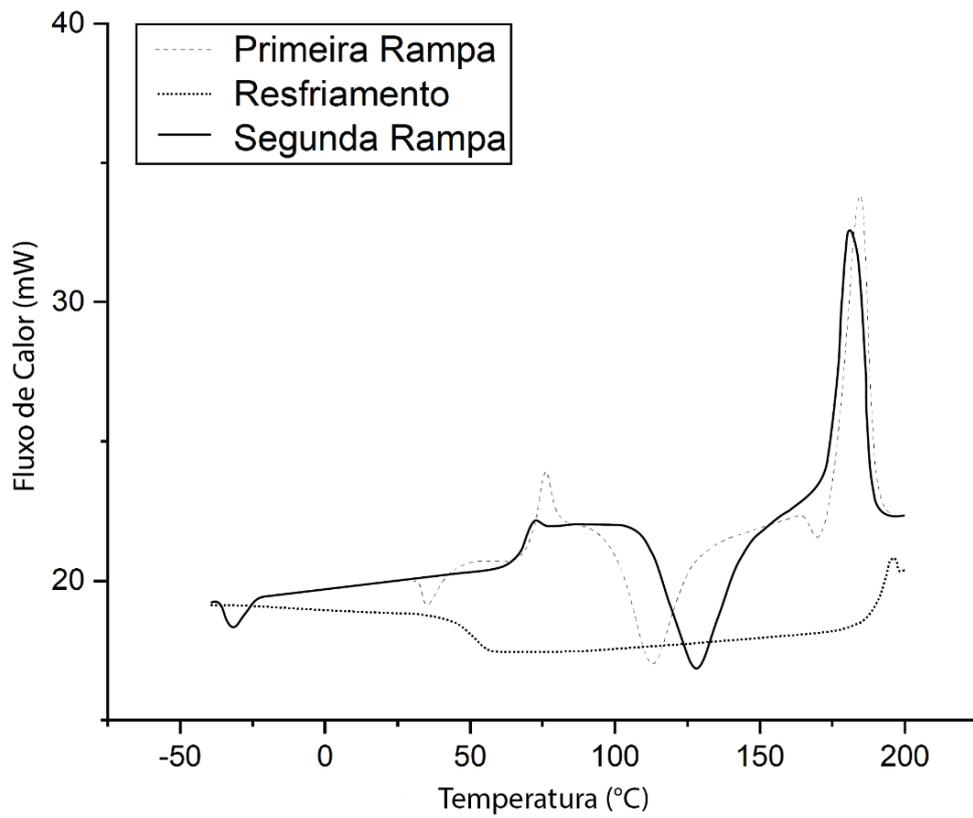


Figura 26: Curvas das amostras de PLA após 90 dias



Fonte: Desenvolvido pela autora

Como podemos observar as curvas termogravimétricas mantiveram o mesmo perfil, porém é possível notar também um deslocamento das mesmas e uma atenuação dos picos, este fenômeno está em conformidade com a literatura disponível como foi registrado por Tsuji e Suzuyoshi (2002) em suas amostras de PLA após 5 semanas em ambiente marinho. A Tabela 4 a seguir resume as propriedades térmicas do PLA antes e depois de 90 dias em ambiente marinho simulado a $\approx 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 4: Propriedades térmicas do PLA antes e depois de 90 dias em ambiente marinho simulado

Dias	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)	X _c (%)
<i>1ª rampa</i>						
00 dias	63	112	*	184	*	*
90 dias	60	104	*	182	*	*
<i>2ª rampa</i>						
00 dias	64	127	0.6	181	0.6	0.001
90 dias	64.5	122	0.5	182	0.6	0.1

Fonte: Desenvolvido pela autora

O primeiro dado apresentado é a Temperatura de Transição Vítrea (T_g) que neste estudo permaneceu quase inalterada, mas se manteve em conformidade com o intervalo indicado para o PLA, que segundo Kakanuru et al. (2020), deve ser entre 60 e 65 °C. Além disso, a temperatura de fusão (T_m) também apresentou mínima elevação, assim como reportado por Copinet et al. (2004); Webb et al. (2012) e Beltrán et al. (2020), demonstrando assim que este parâmetro não foi afetado pela degradação.

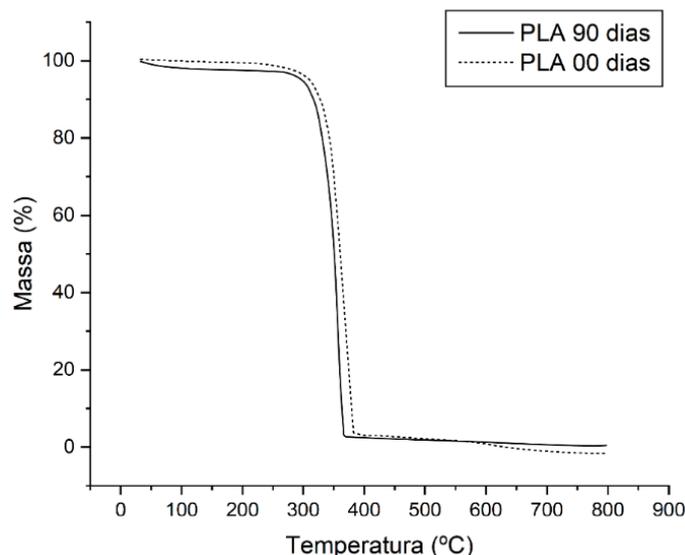
Como dito anteriormente podemos observar nos gráficos acima (figura 25 e 26) que ambos materiais apresentam curvas termogravimétricas com perfis bastante parecidos, porém após o período de degradação há uma redução na amplitude dos picos referentes a T_m e T_c o que influenciou no grau de cristalinidade (X_c) que teve um aumento de $\approx 1\%$. Apesar de ser um aumento pequeno, esse mesmo evento em ambiente marinho foi reportado por autores como Deroiné et al. (2014).

Segundo os autores Rasselet et al. (2014) e Fayolle et al. (2008) a hidrólise no PLA, leva a uma cisão da cadeia que induz mudanças em termos de comportamento mecânico e um aumento da cristalinidade devido a um processo de cristalização secundária (do inglês *secondary crystallization* ou *chemi-crystallization*). O aumento de X_c é um fenômeno bem conhecido para o PLA sob condições de degradação hidrolítica, que ocorre mesmo em amostras de PLA totalmente amorfo (Rocca-Smith et al., 2017). Este fenômeno liga o grau de cristalinidade à cisão de cadeias, e como consequência ocorre a fragilização irreversível do material que pode ser observada tanto nos testes realizados em condições úmidas quanto secas (Le Duigou et al., 2009). Quanto maior a temperatura e/ou o tempo de exposição à umidade, mais acentuado o processo de cristalização e maior a perda de propriedades mecânicas, ambos fenômenos reportados neste estudo.

4.5 TGA

A figura 27 apresenta os resultados da degradação térmica e estabilidade do PLA virgem e após 90 dias em ambiente marinho simulado. Ambas amostras apresentaram apenas um etapa de degradação com temperatura do pico de degradação (T_{pico}) em ≈ 366 °C o que corresponde à clivagem das ligações da matriz do polímero levando à liberação de produtos gasosos, como oligômeros, acetaldeído, lactídeo e monóxido de carbono (Rabelo et al., 2021).

Figura 27: Curvas de TGA para amostras de PLA virgem e após 90 dias.



Fonte: Desenvolvido pela autora

Várias temperaturas podem ser relacionadas com a estabilidade térmica de um polímero a partir do TGA, tais como a T_5 , T_{50} e T_{95} (tabela 5). Essas temperaturas são definidas como a temperatura na qual 5, 50 e 95% da massa total é volatilizada, respectivamente. Segundo Carrasco et al. (2010), a T_5 fornece uma boa ideia da estabilidade térmica do material analisado. Os resultados abaixo demonstram que a decomposição ocorreu dentro de um intervalo de temperatura relativamente estreito ($DT < 50$ °C).

Tabela 5: Dados resultantes dos ensaios de TGA para amostras de PLA virgem e após 90 dias em ambiente marinho simulado.

Material	T_1 (°C)	T_5 (°C)	T_{50} (°C)	T_{95} (°C)	ΔT_{5-95} (°C)	T_{max}
PLA 00 dias	242	336	360	381	45	628
PLA 90 dias	62	324	348	365	41	795

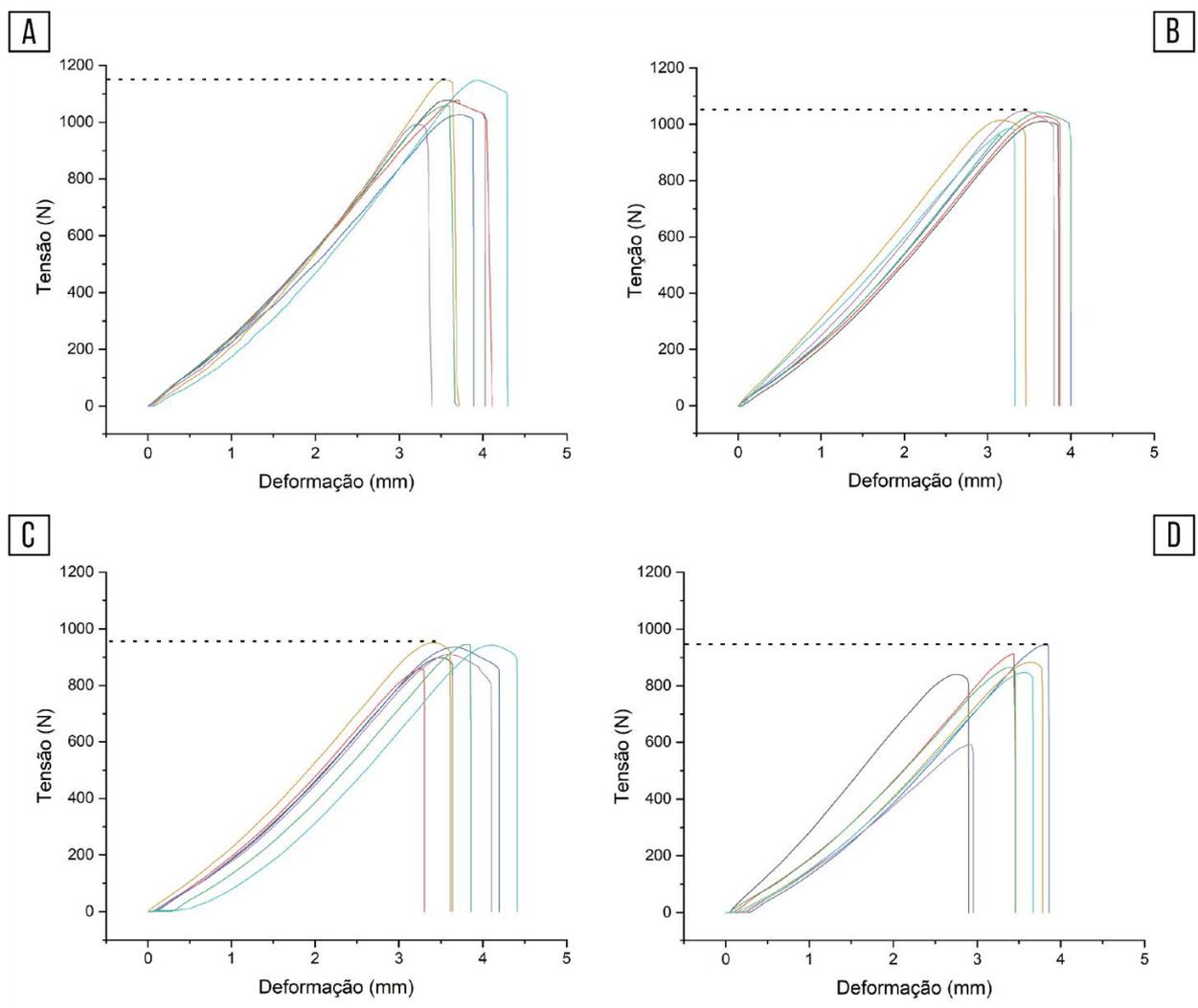
Fonte: Desenvolvido pela autora

Se compararmos os valores das T_5 dos dois materiais poderemos notar também que após 90 dias na água do mar o PLA teve uma diminuição de 12 °C, além disso também podemos constatar que houve um abaloamento da curva de degradação. Apesar da diferença entre a T_5 das duas amostras ser pequena se observarmos a diferença entre os valores da T_1 podemos perceber que a perda de massa no PLA que foi exposto à água do mar inicia muito mais rapidamente, provavelmente em decorrência da evaporação da água presente na matriz do polímero. Já os valores da T_{50} dos dois materiais se mantêm com a diferença de 12°C entre eles. Após os dois materiais perderem cerca de 95% de sua massa, nota-se uma significativa diferença, pois o PLA virgem atinge a perda total de massa a 628 °C enquanto o PLA 90 encerra o ensaio em 795 °C ainda com 0.3% de resíduos. Sendo assim, podemos concluir que a diminuição da estabilidade térmica do PLA durante o tempo de degradação pode estar relacionado à degradação da sua longa cadeia polimérica resultando em uma cadeia curta, e, conseqüentemente, em uma redução do seu peso molecular (Boonmee et al., 2016).

4.6 TESTE DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Os gráficos abaixo demonstram que todos os 28 corpos de prova testados dos quatro diferentes ciclos apresentaram um comportamento bastante homogêneo com a presença de deformação elástica e fratura frágil.

Figura 28: Ensaio de tração em amostras de PLA após 00 (A), 30 (B), 60 (C) e 90 dias (D).



Fonte: Desenvolvido pela autora

Através de uma análise qualitativa foi possível observar também que todos os ciclos de degradação apresentaram pelo menos um corpo de prova com descolamento das paredes externas. É possível especular que o Ph da água do mar ≈ 8 e também os seus sais minerais possam provocar este fenômeno. Para complementar a Tabela 6 resume os valores médios obtidos nos ensaios.

Tabela 6: Propriedades de resistência a tração para amostras de PLA

Dias	Tensão de Força Max. (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Módulo Elástico (MPa)	Deformação Força Max. (mm)	Deformação na Ruptura (mm)
00 dias	41.65	45.76	475.6	3.067	3.626
30 dias	47.06	46.28	509.6	3.194	3.464
60 dias	37.61	38.28	449.1	2.987	3.400
90 dias	35.78	37.32	439.1	2.861	3.054

Fonte: Desenvolvido pela autora

O resultado dos ensaios deixa explícita a relação direta entre o tempo de exposição à água do mar e perda da resistência a tração do PLA, como pode ser observado nos gráficos acima (Figura 28 - A, B, C e D) e em concordância com os resultados de Tsuji e Suzuyoshi (2002). Também em consonância com estes autores podemos observar na tabela 6 o aumento inicial no módulo de Young e sua subsequente diminuição, que segundo os mesmos autores é atribuível a compressão das cadeias amorfas do PLA na presença de moléculas de água, fenômeno este, que pode ocorrer em alguns poliésteres alifáticos durante a hidrólise autocatalítica. Já a não ocorrência do aumento de deformação na ruptura provavelmente está relacionado ao fato da absorção e difusão da umidade ser ortotrópica em corpos de prova produzidos por impressão 3D. Neste caso, fatores como a porcentagem de preenchimento, orientação da impressão, espessura e porosidade das camadas podem influenciar os resultados dos ensaios (Upadhyay et al., 2020).

4.7 ENSAIO DE IMPACTO IZOD

A tabela 7 apresenta os dados obtidos das amostras ensaiadas no teste de impacto Izod. Todas as amostras romperam completamente e não foi observado nenhum evento durante os ensaios. Nota-se que a resistência ao impacto sofreu uma

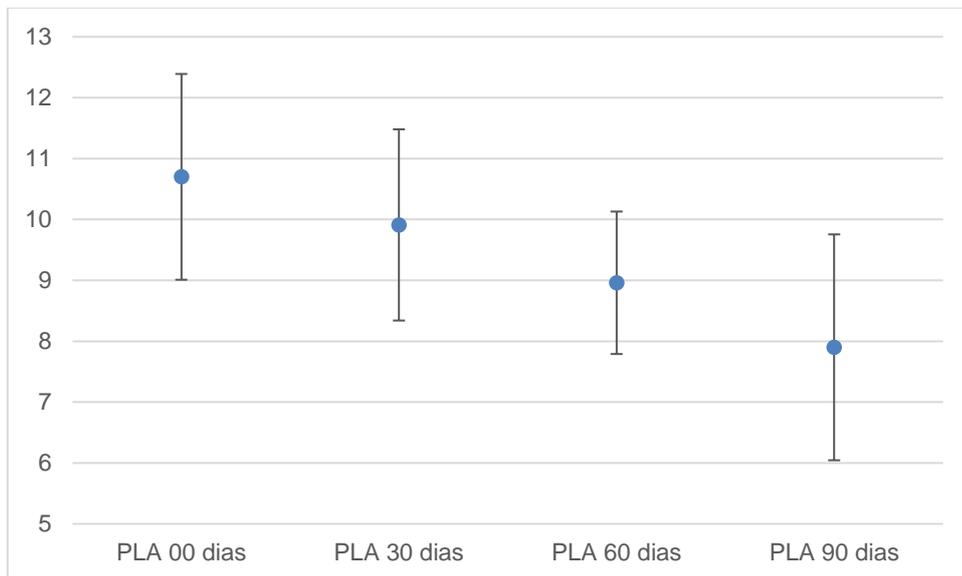
redução gradual sendo 7,39% após 30 dias, 16,27% após 60 dias e de 26,1% após 90 dias. As amostras apresentaram um desvio padrão médio na ordem de 3,14 J/cm.

Tabela 7: Resultados do teste de impacto Izod

Parâmetros	Resistência ao impacto (J / cm)		Energia de impacto (J)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
PLA 00 dias	10.70	3.38	1.17	0.03
PLA 30 dias	9,91	3.14	1.31	0.06
PLA 60 dias	8.96	2.34	1.26	0.02
PLA 90 dias	7,90	3.71	2.36	0.02

Fonte: Desenvolvido pela autora

Figura 29 - Resistência ao impacto PLA 00, 30, 60 e 90 dias.



Fonte: Desenvolvido pela autora

Como se pode observar nas imagens de MEV, a perda significativa de desempenho pode estar relacionada com a presença de microfuros e rachaduras resultantes do processo de degradação hidrolítica, acarretando em um aumento da área superficial das amostras, e facilitando também a transferência de calor no volume das mesmas (Kaavessina et al., 2015).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados dos ensaios de FTIR deixam claro que as amostras de PLA passaram por degradação hidrolítica após 90 dias em ambiente marinho simulado. Como resultado pode-se observar a formação de ácido láctico nas bandas entre 3000–3500 cm^{-1} . Já os resultados dos ensaios do TGA apresentam uma diferença de aproximadamente 12 °C entre as curvas do PLA virgem e do PLA após noventa dias, demonstrando assim uma diminuição da estabilidade térmica do material devido à degradação da sua cadeia polimérica.

Além da degradação hidrolítica e da diminuição da estabilidade térmica após 90 dias em ambiente marinho simulado, também foi observado através dos ensaios de DSC que apesar dos valores de T_m e T_c terem se mantido quase inalterados, houve o aumento do grau de cristalinidade (X_c) em $\approx 1\%$. Este aumento, mesmo que pequeno, segundo a literatura atual (Deroiné et al, 2014; Rasselet et al., 2014; Fayolle et al, 2008; Rocca-Smith et al, 2017 e Duigou et al., 2009) está diretamente relacionado à perda de propriedades mecânicas do PLA. Nesse sentido, tanto os ensaios de tração quanto os ensaios de impacto demonstram uma relação direta entre o tempo de degradação e a subsequente perda de propriedades mecânicas das amostras analisadas.

Além das análises físico-químicas e dos ensaios mecânicos as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura evidenciam que a superfície dos corpos de prova sofreu alterações após 3 meses de exposição à água do mar. Houve também o aparecimento de fissuras e microfuros na matriz do polímero, além do depósito de sais minerais entre as camadas como evidenciado pelos resultados do EDS. Sendo assim, podemos afirmar que após 3 meses apesar do PLA não se fragmentar ou se mineralizar, ou seja, *não se biodegradar*, existem evidências de que o mesmo sofreu perdas de propriedades mecânicas, logo podemos dizer que o material se *degradou*.

Todavia, os resultados aqui apresentados só têm alguma relevância se forem colocados em perspectiva. Nesse sentido, no cenário global atual há de um lado uma ampla utilização de polímeros biodegradáveis, onde o PLA é um dos mais utilizados, com diversas aplicações em produtos comerciais, sendo muitas delas descartáveis. Do outro lado encontramos um sistema de resíduos que não está preparado para gerenciar de maneira adequada estes materiais. Um sistema que não tem se quer um

código próprio para essa categoria e que conseqüentemente acaba condenando-os muitas vezes a um destino impróprio nos nossos oceanos, fazendo assim com que o PLA se torne um polímero com alto potencial de contaminação dos ambientes marinhos.

Para além das questões das políticas públicas de gerenciamento de resíduos temos também do ponto de vista ambiental, uma situação um tanto ambígua. Como foi levantado nesse trabalho o PLA de fato oferece vantagens se comparado a outros polímeros tradicionais como o PET, já que, por ser produzido a partir de fontes renováveis, apresenta uma pegada de carbono reduzida, além de oferecer a possibilidade de ser compostado industrialmente, possibilidade essa que pode contribuir muito para a redução de resíduos em larga escala.

No entanto, quando este material não encontra o descarte adequado e acaba no ambiente marinho seu impacto pode ser equiparado a outros polímeros de fontes não renováveis já que, segundo a UNEP, o impacto ambiental de um polímero está diretamente relacionado ao tempo que o mesmo demora para se degradar, e a cada estágio haverá o potencial do impacto aumentar. Sendo assim, o fato do PLA nem ao menos se fragmentar após 3 meses em ambiente marinho, implica em um impacto considerável.

Do ponto de vista do design e da seleção de materiais, por outro lado, temos um material que mesmo sem se biodegradar é propenso a degradação hidrolítica e tem suas características higroscópicas muito intensificadas quando em ambiente marinho. Logo, a princípio, este material não deve ser utilizado em aplicações navais e nem em ambientes sujeitos a humidade. Nesse sentido, mesmo que o PLA apresente alguns benefícios ambientais durante sua produção, quando comparado a outros polímeros sua performance pode deixar a desejar. Lembrando que um material que perde propriedades mais rapidamente, pode acarretar em um produto com uma expectativa de vida mais curta e conseqüentemente em reposições mais recorrentes. Portanto, os esforços contidos nesta dissertação foram de tentar melhor compreender como acontece a degradação do PLA na água do mar possibilitando assim que estudos futuros possam avaliar como este material poderia ser aprimorado e melhor utilizado a fim de reduzir o seu impacto ambiental.

6 TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, sugere-se como temáticas a serem exploradas em trabalhos futuros:

- 1) Investigar a capacidade de biodegradação de corpos de prova injetados e pellets em ambiente marinho simulado.
- 2) Realizar novos ensaios seguindo os mesmos parâmetros, porém com duração de 6 meses ou mais.
- 3) Desenvolver um estudo comparativo entre os métodos respirométricos aqui empregados e métodos tradicionais como BOD (Biochemical oxygen demand).
- 4) Expandir os ensaios de caracterização físico-química incluindo por exemplo ensaios de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), teste de PH da água e cromatografia por permeação em gel (GPC).
- 5) Repetir os ensaios respirométricos, porém de forma individual em frascos de 125ml como recomendado pela norma ASTM D6691-17 com o auxílio de uma incubadora.
- 6) Investigar outros fatores que possam influenciar de forma conjunta na biodegradação do PLA em ambiente marinho, como por exemplo, a fotodegradação e o inóculo de microrganismos.
- 7) Analisar a influência de peso molecular do PLA no tempo de degradação em ambiente marinho.
- 8) Investigar a possível liberação de microplásticos durante a biodegradação do PLA em ambiente marinho simulado.
- 9) Realizar novos ensaios de MEV com maior ampliação e análise dos possíveis sais que se depositam entre as camadas.

7 REFERÊNCIAS

ALBERTSSON, A. C.; KARLSSON, S. Degradable Materials – Perspectives, Issues and Opportunities. In: BARENBERG, S. A.; BRASH, J. L.; NARAYAN, R.; REDPATH, A. E. (eds.) **The first international scientific consensus workshop proceeding**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1990, p. 263.

ANDERSSON, K.; EIDE, M. H.; LUNDQVIST, U.; MATTSSON, B. The feasibility of including sustainability. In: LCA for product development. **Journal of Cleaner Production**, v. 6, n. 3-4, p. 289-298, 1998.

ANDRADY, A. L. Assessment of environmental biodegradation of synthetic polymers. **Journal of Macromolecular Science**, Part C: Polymer Reviews, v. 34, n. 1, p. 25-76, 1994.

ANDRADY, A. L. **Handbook of Polymer Degradation**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2000.

ANDRADY, A. L. **Plastics and environmental sustainability**. New York: John Wiley & Sons, 2015.

ASHTON, Elisa Guerra. **Design, inovação e sustentabilidade: estudo da reciclagem de produtos multi-materiais poliméricos sem separação prévia**. 2017. 124 f. Tese (Doutorado em Design) - Escola de Engenharia, Faculdade de Arquitetura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM – D 6400-04 – Standard Specification for Compostable Plastics**. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D6400.htm>. Acesso em: 19 set. 2020.

ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM – D 6691-17 – Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Marine Environment by a Defined Microbial Consortium or Natural Sea Water Inoculum**. In: Annual Book of ASTM, 2017.

ATALAY, S. E.; BEZCI, B.; ÖZDEMİR, B.; GÖKSU, Y. A.; GHANBARI, A.; JALALI, A.; NOFAR, M. Thermal and Environmentally Induced Degradation Behaviors of Amorphous and Semicrystalline PLAs Through Rheological Analysis. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 10, p. 3412-3426, 2021.

AURAS, R., HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835-864, 2004.

AURAS, R. Solubility of gases and vapors in polylactide polymers. In: LETCHER, Trevor M. (ed.) **Thermodynamics, solubility and environmental issues**. Elsevier, 2007, p. 343-368.

AURAS, R.; LIM, L.T.; SELKE, S.; TSUJI, H. **Poly (Lactic Acid). Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. New Jersey: John Wiley &

Sons, 2010.

BAG, D. S. **Principles of Polymers: An Advanced Book**. Nova Science Publishers, 2012.

BAKIR, A.; ROWLAND, S. J.; THOMPSON, R. C. Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. **Environmental Pollution**, n. 185, p. 16–23, 2014.

BARNES, D. K. A.; GALGANI, F.; THOMPSON, R. C.; BARLAZ, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, n. 364, p. 1985–1998, 2009.

BASTIOLI, C. (ed.) **Handbook of Biodegradable Polymers**. UK Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2005, p. 194.

BEAUMONT, N.J.; AUSTEN, M.C.; MANGI S.C.; TOWNSEND, M. Economic valuation for the conservation of marine biodiversity. **Marine Pollution Bulletin**, n. 56, p. 386-396, 2008.

BELTRÁN-SANAHUJA, A., CASADO-COY, N., SIMÓ-CABRERA, L., & SANZ-LÁZARO, C. Monitoring polymer degradation under different conditions in the marine environment. **Environmental Pollution**, v. 259, p. 113836, 2020.

BHAMRA, T.; LOFTHOUSE, T. Design for Sustainability: A Practical Approach. **The Design Journal**. Aldershot, UK: Gower Publishing, v. 4, n. 4, p. 427-445, 2011.

BINSWANGER, M. Technological progress and sustainable development: What about the rebound effect? **Ecological Economics**, v. 36, n. 1, p. 119 e 132, 2001.

BOKS, C., MCALOONE, T. C. Transitions in sustainable product design research. **International Journal of Product Development**, v. 9, n. 4, p. 429-449, 2009.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 2, p. 125-155, 2009.

BOONMEE, C.; KOSITANONT, C.; LEEJARKPAI, T. Degradation of poly (lactic acid) under simulated landfill conditions. **Environment and Natural Resources Journal**, v. 14, n. 2, pp. 1-9, 2016.

BREZET, H.; BIJMA, A. S.; EHRENFELD, J.; SILVESTER, S. The Design of Ecoefficient Services. Methods, Tools and Review of the Case Study Based “Designing eco-efficient Services” Project. **Report for Dutch Ministries of Environment (VROM)**. The Hague: VROM, 2001.

BRIASSOULIS, D.; PIKASI, A.; PAPARDAKI, N. G.; MISTRITIS, A. Aerobic biodegradation of bio-based plastics in the seawater/sediment interface (sublittoral) marine environment of the coastal zone –Test method under controlled laboratory conditions. **Science of The Total Environment**, n. 722, p. 137748, 2020.

BROWNE, M. A., NIVEN, S. J., GALLOWAY, T. S., ROWLAND, S. J., THOMPSON, R. C. Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity. **Current Biology**, v. 23, n. 23, p. 2388-2392, 2013.

CALLISTER, W. D. JR; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CARPENTER, E. J.; SMITH, K. L. JR. Plastic on the Sargasso Sea surface. **Science**, n. 175, p. 1240-1241, 1972.

CARPENTER, E. J.; ANDERSON, S. J.; HARVEY, G. R.; MIKLAS, H. P.; PECK, B. B. Polystyrene spherules in coastal waters. **Science**, n. 178, p. 749-750, 1972.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH, M. L. Processing of poly (lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and stability**, v. 95, n. 2, pp. 116-125, 2010.

CASTRO-AGUIRRE, E.; IÑIGUEZ-FRANCO, F.; SAMSUDIN, H.; FANG, X.; AURAS, R. Poly (lactic acid): mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, n. 107, p. 333-366, 2016.

CHARIYACHOTILERT, C.; JOSHI, S.; SELKE, S. E.; AURAS, R. Assessment of the properties of poly (L-lactic acid) sheets produced with differing amounts of postconsumer recycled poly (L-lactic acid). **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 28, n. 4, p. 314-335, 2012.

CHEN, G. Q. Introduction of Bacterial Plastics PHA, PLA, PBS, PE, PTT, and PPP. In: **Plastics from bacteria**. Springer: Berlin/Heidelberg, 2010, p. 1-16.

CONFORTO, E. C.; AMARAL, D. C.; DA SILVA, S. L. **Roteiro para revisão bibliográfica sistemática: aplicação no desenvolvimento de produtos e gerenciamento de projetos**. In: 8º Congresso Brasileiro de Gestão de Desenvolvimento de Produto – CBGDP 2011, Porto Alegre, 2011.

COPELLO, S.; QUINTANA, F. Marine debris ingestion by Southern Giant Petrels and its potential relationships with fisheries in the Southern Atlantic Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, n. 46, p. 1513-1515, 2003.

COPINET, A., BERTRAND, C., GOVINDIN, S., COMA, V., & COUTURIER, Y. Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. **Chemosphere**, v. 55, n. 5, p. 763-773, 2004.

DAMGAARD, A.; RIBER, C.; FRUERGAARD, T.; HULGAARD, T.; CHRISTENSEN, T. H. Life-cycle-assessment of the historical development of air pollution control and

energy recovery in waste incineration. **Waste Management**, v. 30, n. 7, p. 1244-1250, 2010.

DATTA, R.; HENRY, M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology**, v. 81, n. 7, p. 1119-1129, 2006.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E.T.G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: Instituto de Química de São Carlos/USP, 2012. Disponível em: http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/publico/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf. Acesso em: 20 jun. 2019.

DERRAIK, J.G.B. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. **Marine Pollution Bulletin**, n. 44, p. 842-852, 2002.

DEROINÉ, M.; LE DUIGOU, A.; CORRE, Y. M.; LE GAC, P. Y.; DAVIES, P.; CÉSAR, G.; BRUZAUD, S. Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater. **Polymer degradation and stability**, v. 108, pp. 319-329, 2014.

DE WITTE, B.; DEVRIESE, L.; BEKAERT, K.; HOFFMAN, S.; VANDERMEERSCH, G.; COOREMAN, K. Quality assessment of the blue mussel (*Mytilus edulis*): Comparison between commercial and wild types. **Marine Pollution Bulletin**, n. 85, p. 146-155, 2014.

DIVYATHEJ, M.V.; VARUN, M.; RAJEEV, P. Analysis of mechanical behavior of 3D printed ABS parts by experiments. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 7, n. 3, p. 16-124, 2016.

DRUMRIGHT, R. E.; GRUBER, PATRICK R.; HENTON, DAVID E. Polylactic acid technology. **Advanced materials**, v. 12, n. 23, p. 1841-1846, 2000.

DUNN, R. J.; ALDRED, F.; GOBRON, N.; MILLER, J. B.; WILLETT, K. M.; ADES, M.; TYE, M. R.; Global climate. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 102, n. 8, p. S11-S142, 2021.

EL-FADEL, M.; FINDIKAKIS, A. N.; LECKIE, J. O. Environmental impacts of solid waste landfilling. **Journal of Environmental Management**, v. 50, n. 1, p. 1-25, 1997.

EUBELER, J. P.; BERNHARD, M.; KNEPPER, T. P. Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups. **TrAC-Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 1, p. 84-100, 2010.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY (EEA). Life Cycle Assessment: A Guide to Approaches, Experiences and Information Sources. **Environmental Issues Series**, 6, 1997.

FABRIZIO CESCHIN, F.; GAZIULUSOY, I. Evolution of design for sustainability: From product design to design for system innovations and transitions. **Design**

Studies, n. 47, p. 118-163, 2016.

FADARE O.; OKOFFO, E. D. Covid-19 face masks: A potential source of microplastic fibers in the environment. **Science of The Total Environment**, n. 737, 2020.

FARRELL, P.; NELSON, K., Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.). **Environmental Pollution**, n. 177, p. 1-3, 2013.

FAYOLLE, B.; RICHAUD, E.; COLIN, X.; VERDU, J. Degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. **Journal of materials science**, v. 43, n. 22, pp. 6999-7012, 2008.

FILAMENTOS 3D BRASIL. **Produtos**. Disponível em: <https://www.filamentos3dbrasil.com.br/produtos/filamento-pla-175mm-para-impressora-3d-cor-natural-05kg/?variant=21395332>. Acesso em: 25 jun. 2020.

FULLER, R. B. **Operating Manual for Spaceship Earth**. Carbondale, IL: Southern Illinois University Press, 1969.

GALGANI, F.; ZAMPOUKAS, N.; FLEET, D.; FRANEKER, J. V.; KATSANEVAKIS, S.; MAES, T.; MOUAT, J.; OOSTERBAAN, L.; POITOU, I.; HANKE, G. Marine Strategy Framework Directive: Task Group 10 Report Marine Litter. **Office for Official Publications of the European Communities**, 2020. (Relatório para a Comissão Europeia)

GESAMP. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment - a global assessment. **GESAMP Reports and Studies Series**. GESAMP (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/ UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection), 2015. (Relatório Técnico)

GEYER, R.; JAMBECK, R.; LAW, K. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science advances**, v. 3, n. 7, 2017.

GÖPFERICH, A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. **Biomaterials**, v. 17, n. 2, p. 103-114, 1996.

GREENE, J. P. **Sustainable plastics: environmental assessments of biobased, biodegradable, and recycled plastics**. Hoboken, Nova Jersey: John Wiley and Sons, 2014.

GROSSO, M.; MOTTA, A.; RIGAMONTI, L. Efficiency of energy recovery from waste incineration, in the light of the new Waste Framework Directive. **Waste Management**, v. 30, n. 7, p. 1238-1243, 2010.

HARTMANN, M. H. High molecular weight polylactic acid polymers. In: **Biopolymers from renewable resources**. Springer: Berlin/Heidelberg, 1998, p. 367-411.

JACOBSEN, S.; FRITZ, H. G.; DEGÉE, P.; DUBOIS, P.; JÉRÔME, R. New developments on the ring opening polymerization of polylactide. **Industrial Crops and Products**, v. 11, n. 2-3, p. 265-275, 2000.

- JAMBECK, J. R.; GEYER, R.; WILCOX, C.; SIEGLER, T. R.; PERRYMAN, M.; ANDRADY, A.; LAW, K. L. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, v. 347, n. 6223, p. 768-771, 2015.
- JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E. A.; IMRAN, M.; JACQUOT, M.; DESOBRY, S. Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 9, n. 5, p. 552-571, 2010.
- JARERAT, A.; TOKIWA, Y.; TANAKA, H. Production of poly (L-lactide)-degrading enzyme by *Amycolatopsis orientalis* for biological recycling of poly (L-lactide). **Applied microbiology and biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 726-731, 2006.
- JEM, K. J.; VAN DER POL, J. F.; DE VOS, S. Microbial lactic acid, its polymer poly (lactic acid), and their industrial applications. **Plastics from bacteria**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010, p. 323-346.
- KAAVESSINA, M.; CHAFIDZ, A.; ALI, I.; AL-ZAHRANI, S. M. Characterization of poly (lactic acid)/hydroxyapatite prepared by a solvent-blending technique: Viscoelasticity and in vitro hydrolytic degradation. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 47, n. 8, pp. 753-768, 2015.
- KABASCI, S. **Bio-Based Plastics**. Reino Unido: John Wiley & Sons, 2014.
- KAKANURU, P.; POCHIRAJU, K. Moisture ingress and degradation of additively manufactured PLA, ABS and PLA/SiC composite parts. **Additive Manufacturing**, v. 36, p. 101529, 2020.
- KAZUNARI, M.; YOSHIHARU, K. Chapter 1: PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer. In: **Poly (lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications**, 2014, p. 1-36.
- KENYON, K. W.; KRIDLER, E. Laysan Albatrosses swallow indigestible matter. **Auk**, n. 86, p. 339-343, 1969.
- KHARAS, G. B.; SANCHEZ-RIERA, F.; SEVERSON, D. K. Polymers of lactic acid. **Plastics from microbes: microbial synthesis of polymers and polymer precursors**. Munich, Germany: Hanser Publishers, 1994, p. 93-137.
- KINDLEIN JÚNIOR, W.; ETCHEPARE, H. D.; RAVAZOLO, R. F.; SILVA, F. P. **Desenvolvimento de uma interface amigável via internet: materiais e processos de fabricação para o design de produto**. P&D Design, Brasília, 2002.
- KISTER, G.; CASSANAS, G.; VERT, M. Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly (lactic acid) s. **Polymer**, v. 39, n. 2, pp. 267-273, 1998.
- KOLSTAD, J. J.; VINK, E. T.; DE WILDE, B.; DEBEER, L. Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions. **Polymer**

Degradation and Stability, v. 97, n. 7, p. 1131-1141, 2012.

KRZAN, A.; HEMJINDA, S.; MIERTUS, S.; CORTI, A.; CHIellini, E. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. **Polymer Degradation And Stability**, v. 91, n. 12, p. 2819-2833, 2006.

KÜHN, S.; VAN FRANEKER, J. Quantitative overview of marine debris ingested by marine megafauna. **Marine Pollution Bulletin**, v. 151, p. 110858, 2020.

KULKARNI, R. K.; PANI, K. C.; NEUMAN, C.; LEONARD, F. Polylactic acid for surgical implant. **Archives of Surgery**, n. 93, p. 839-843, 1966.

LE DUIGOU, A.; DAVIES, PETER; BALEY, C. Seawater ageing of flax/poly (lactic acid) biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 7, p. 1151-1162, 2009.

LEBRETON, L.; SLAT, B.; FERRARI, F.; SAINTE-ROSE, B.; AITKEN, J.; MARTHOUSE, R.; NOBLE, K. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. **Scientific reports**, n. 8, p. 1-15, 2018.

LEBRETON, L.; EGGER, M.; SLAT, B. A global mass budget for positively buoyant macroplastic debris in the ocean. **Scientific reports**, n. 9, p. 1-10, 2019.

LI, W. C.; TSE, H. F.; FOK, L. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. **Science of the Total Environment**, n. 566, p. 333-349, 2016.

LIFE MAGAZINE. Throwaway living: Disposable items cut down household chores. **Life**, n. 39, p. 43-44, 1955.

LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly (lactic acid). **Progress in polymer science**, v. 33, n. 8, p. 820-852, 2008.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques — a review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429-442, 2008.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

MANZINI, E.; VEZZOLI, C. **O desenvolvimento de produtos sustentáveis: os requisitos ambientais dos produtos industriais**. 4. ed. São Paulo: Edusp, 2016.

MATSUOKA, T.; NAKASHIMA, T.; NAGASAWA, N. A review of ghost fishing: scientific approaches to evaluation and solutions. **Fisheries Science**, v. 71, n. 4, p. 691, 2005.

MEAURIO, E.; LÓPEZ-RODRÍGUEZ, N.; SARASUA, J. R. Infrared spectrum of poly (L-lactide): Application to crystallinity studies. **Macromolecules**, v. 39, n. 26, pp. 9291-9301, 2006.

MEC - MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO. Novo desenho garante melhorias à Plataforma Sucupira da Capes. Brasília, DF, 2018. Disponível em: <http://www.capes.gov.br/avaliacao/plataforma-sucupira>. Acesso em: 06 jun. 2020.

MEZZANOTTE, V.; BERTANI, R.; INNOCENTI, F.D.; TOSIN, M. Influence of inocula on the results of biodegradation tests. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 1, p. 51-56, 2005.

MILLET, D.; BISTAGNINO, L.; LANZAVECCHIA, C.; CAMOUS, R.; POLDMA, T. Does the potential of the use of LCA match the design team needs? **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 4, p. 335-346, 2006.

MIRABAL, A. S.; SCHOLZ, L.; CARUS, M. Market study on bio-based polymers in the word-capacities, production and applications: status quo and trends towards 2020. **Nova-Institute, GmbH**, 2013.

MITTAL, Vikas (ed.). **Characterization techniques for polymer nanocomposites**. John Wiley & Sons, 2012.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, p.19-26, 2002.

MOHEE, R.; UNMAR, G. D.; MUDHOO, A.; KHADDOO, P. Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. **Waste Management**, v. 28, n. 9, p.1624-1629, 2008.

MOLINER, C.; FINOCCHIO, E.; ARATO, E.; RAMIS, G.; LAGAZZO, A. Influence of the degradation medium on water uptake, morphology, and chemical structure of poly (lactic acid)-sisal bio-composites. **Materials**, v. 13, n. 18, p. 3974, 2020.

MONTALVÃO, G. R.; MOSHREFI-TORBATI, M.; HAMILTON, A.; MACHADO, R., JOÃO, A. Behaviour of 3D printed PLA and PLA-PHA in marine environments. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science** IOP Publishing v. 424, n. 1., 2020.

MOORE, C. J. Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing, long-term threat. **Environmental Research**, v.108, n. 2, p. 131-139, 2008.

MOORE, C. J.; MOORE S. L.; LEECASTER M. K.; WEISBERG S. B. A comparison of plastic and Plankton in the North Pacific Central Gyre. **Marine Pollution Bulletin**, n. 42, p. 1297-1300, 2001.

MOORE, C.; PHILLIPS, C. **Plastic Ocean: How a Sea Captain's Chance Discovery Launched a Determined Quest to Save the Oceans**. New York: Avery, 2011.

MORET-FERGUSON S.; LAW K. L.; PROSKUROWSKI G.; MURPHY E. K.; PEACOCK E. E.; REDDY C. M. The size, mass, and composition of plastic debris in the Western North Atlantic Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, n. 60, p. 1873-1878,

2010.

MOUAT, J.; LOZANO, R. L.; BATESON, H. Economic Impacts of Marine Litter. **KIMO International**, 2010, p. 105.

NARAYAN, R. Rationale, drivers, standards, and technology for biobased materials. In: GRAZIANI, M.; FORNASIERO, P. (eds.) **Renewable Resources and Renewable Energy: A Global Challenge**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006, p. 3-18.

NARAYAN, R. Carbon footprint of bioplastics using biocarbon content analysis and life-cycle assessment. **MRS (Materials Research Society) Bulletin**, v. 36, n. 09, p. 716-721, 2011.

NATIONAL GEOGRAPHIC. **Microplastic**. Disponível em: <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/microplastics/> Acesso em: 12 jul. 2020.

NEWMAN, S.; WATKINS, E.; FARMER, A.; BRINK, P.; SCHWEITZER, J-P. The economics of marine litter. In: BERGMANN, M.; GUTOW, L.; KLAGES, M. (eds.) **Marine Anthropogenic Litter**, Springer, p. 367-394, 2015.

NIAOUNAKIS, Michael. **Biopolymers: reuse, recycling, and disposal**. William Andrew, 2013.

OSSWALD, T. A.; GARCIA-RODRIGUEZ, S.; TERAMOTO, N.; RAI, R.; ROY, I.; VISAKH, P. M.; ABBATE, C. **A handbook of applied biopolymer technology: synthesis, degradation and applications**. Royal Society of Chemistry, 2011.

PAINTER, P. C.; COLEMAN, M. M. **Essentials of Polymer science and engineering**. Pennsylvania: DEStech Publications, 2009.

PALMISANO, A. C.; PETTIGREW, C. A. Biodegradability of plastics. **Bioscience**, v. 42, n. 9, p. 680-685, 1992.

PAPANEEK, V. **Design for the Real World: Human Ecology and Social Change**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1985.

PEIXOTO, Luciano de Jesus Ferreira. **Blendas de poli (ácido láctico) e amido de milho processado por extrusão com glicerol/EPI/água**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

PELEGRINI, K.; DONAZZOLO, I.; BRAMBILLA, V.; COULON GRISA, A. M.; PIAZZA, D.; ZATTERA, A. J.; BRANDALISE, R. N. Degradation of PLA and PLA in composites with triacetin and buriti fiber after 600 days in a simulated marine environment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 15, 2016.

PEREZ, A.R.T.; ROBERSON, D.A.; WICKER, R. B. Fracture surface analysis of 3D-printed tensile specimens of novel ABS-based materials. **Journal of Failure**

Analysis and Prevention, v. 14, n. 3, p. 343-353, 2014.

PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K.. Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11-12, p. 2535-2544, 2007.

PIGOSSO, D. C. A.; MCALOONE, T. C.; ROZENFELD, H. Characterization of the state-of-the-art and identification of main trends for ecodesign tools and methods: Classifying three decades of research and implementation. **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 95, n. 4, 405-427, 2015.

PLASTICS NEWS. US demand for biodegradable & compostable plastics. **Plastics News**, p. 3, 22 sept. 2008.

PLATCHECK, E. R. **Design industrial: metodologia de EcoDesign para o desenvolvimento de produtos sustentáveis**. São Paulo: Atlas, 2012.

PRODANOV, C. C.; FREITAS, E. C. F. **Metodologia do trabalho científico: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico**. Novo Hamburgo: Feevale, 2009.

RABELO, L. H.; MUNHOZ, R. A.; MARINI, J.; MAESTRELLI, S. C. Development and Characterization of PLA Composites with High Contents of a Brazilian Refractory Clay and Improved Fire Performance. **Materials Research**, v. 25, 2021.

RAQUEZ, J. M.; HABIBI, Y.; MURARIU, M.; DUBOIS, P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1504-1542, 2013.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly (lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 3, p. 338-356, 2010.

RASSELET, D., RUELLAN, A., GUINAULT, A., MIQUELARD-GARNIER, G., SOLLOGOUB, C., FAYOLLE, B. Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 50, pp. 109-116, 2014.

REN, JIE. **Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications**. Springer Science & Business Media, 2011.

ROCCA-SMITH, J. R., WHYTE, O., BRACHAIS, C. H., CHAMPION, D., PIASENTE, F., MARCUZZO, E., KARBOWIAK, T. Beyond biodegradability of poly (lactic acid): physical and chemical stability in humid environments. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 3, pp. 2751-2762, 2017.

ROCHMAN, C. M.; BROWNE, M. A.; HALPERN, B. S.; HENTSCHEL, B. T.; HOH, E., KARAPANAGIOTI, H. K. et al. Policy: Classify plastic waste as hazardous. **Nature**, n. 494, p. 169-171, 2013.

RODIC-WIERSMA, L. Guidelines for national waste management strategies: Moving

from challenges to opportunities. **UNEP**, 2013.

ROSSI, V.; CLEEVE-EDWARDS, N.; LUNDQUIST, L.; SCHENKER, U.; DUBOIS, C.; HUMBERT, S.; JOLLIET, O. Life cycle assessment of end-of-life options for two biodegradable packaging materials: sound application of the European waste hierarchy. **Journal of Cleaner Production**, n. 86, p. 132-145, 2015.

RUBIO, F.T.V.; SILVA, J.T.P.; KAUFMANN, K.C.; FERREIRA, M.C.M.; GONÇALVES, O. H. Caracterização de materiais poliméricos através da Técnica de FTIR na Região do Infravermelho Médio. In: CONGRESSO CIENTÍFICO DA REGIÃO CENTRO-OCIDENTAL DO PARANÁ (CONCCEPAR), 2016.

RYAN, P. G. A Brief History of Marine Litter Research. In: BERGMANN, M.; GUTOW, L.; KLAGES, M. (eds.), **Marine Anthropogenic Litter**, Berlin Springer, 2015.

RYAN, P. G.; MOORE, J. M.; VAN FRANEKER, J. A.; MOLONEY, C. L. Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, n. 364, p. 1999–2012, 2009.

SAMPIERI, R. H.; COLLADO, C. F.; LUCIO, M. P. B. **Metodologia de pesquisa**. 5. ed. Porto Alegre: Penso, 2013.

SETÄLÄ, O.; FLEMING-LEHTINEN, V.; LEHTINIEMI, M. Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web. **Environmental Pollution**, n. 185, p. 77-83, 2014.

SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. **Biotechnology Advances**, n. 26, p. 246-265, 2008.

SIN, L. T.; RAHMAT, ABDUL R.; RAHMAN, W. A. Overview of poly (lactic Acid). In: **Handbook of biopolymers and biodegradable plastics**. William Andrew Publishing, p. 11-54, 2013.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2012.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. John Wiley & Sons, 2005.

STICHNOTHE, H.; WAGENINGEN, R.; JØRGENSEN, H.; MICROBIOGEN, G. Standards and Labels related to Biobased Products Standards and Labels related to Biobased Products Developments in the 2016-2018 triennium. **IEA Bioenergy**, 2019. (Relatório Técnico)

STRIDSBERG, K. M.; RYNER, M.; ALBERTSSON, A. Controlled ring-opening polymerization: polymers with designed macromolecular architecture. **Degradable aliphatic polyesters**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 41-65, 2002.

TAFlick, Ticiane. 2017. 115f. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli (ácido láctico) com nanocristais de celulose obtidos da casca de acácia.** Tese (doutorado em Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

THOMPSON, R. C.; MOORE, C. J.; VOM SAAL, F. S.; SWAN, S. H. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2153-2166, 2009.

TISCHNER, U.; CHARTER, M. Sustainable product design. In: CHARTER, M.; TISCHNER, U. (eds.), **Sustainable Solutions: Developing Products and Services for the Future**. Wiltshire, UK: Greenleaf, 2001, p. 118-138.

TSUJI, T.; SUZUYOSHI, K. Environmental degradation of biodegradable polyesters poly(ϵ caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(l-lactide) films in controlled static seawater. **Polymer Degradation and Stability**; 75 (2):347–355. 2002.

TSUJI, H. Poly(lactide) stereocomplexes: Formation, structure, properties, degradation, and applications. **Macromolecular Bioscience**, n. 5, p. 569-597, 2005.

TSUJI, H. **Bio-Based Plastics: Materials and Applications**. John Wiley & Sons, 2014.

TOLINSKI, M. **Plastics and sustainability: towards a peaceful coexistence between bio-based and fossil fuel-based plastics**. John Wiley & Sons, 2011.

TOKIWA, Y.; CALABIA, B.; UGWU, C.; AIBA, S. Biodegradability of Plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 9, p. 3722-3742, 2009.

TYLKOWSKI, B.; WIESZCZYCKA, K.; JASTRZAB, R. "Preface". In: **Polymer Engineering**. Berlin, Boston: De Gruyter. 2017.

UNEP. **Marine Litter**. Disponível em: < <https://www.unenvironment.org/explore-topics/oceans-seas/what-we-do/working-regional-seas/marine-litter> >. Acesso em: 12 jun. 2020.

UNEP. **Biodegradable Plastics and Marine Litter: Misconceptions, concerns and impacts on marine environments**. United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi. 2015. (Relatório Técnico)

UPADHYAY, R. K.; MISHRA, A. K.; KUMAR, A. Mechanical degradation of 3D printed PLA in simulated marine environment. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, p. 100778, 2020.

VAN CAUWENBERGHE, L.; JANSSEN, C. R. Microplastics in bivalves cultured for human consumption. **Environmental Pollution**, n. 193, p. 65-70, 2014.

VAN DER ZEE, M. Analytical methods for monitoring biodegradation processes of environmentally degradable polymers. **Handbook of Biodegradable Polymers:**

Synthesis, Characterization and Applications, 2011.

VAN TUIL, R.; FOWLER, P.; LAWThER, M.; WEBER, C. J. **Properties of biobased packaging materials, biobased packaging materials for the food industry: status and perspectives**. KVL, Frederiksberg, 2000.

VERT, M.; DOI, Y.; HELLWICH, K. H.; HESS, M.; HODGE, P.; KUBISA, P.; SCHUÉ, F. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). **Pure and Applied Chemistry**, n. 84.2, p. 377-410, 2012.

VIEIRA, A. C.; GUEDES, R. M.; TITA, V. Considerations for the design of polymeric biodegradable products. **Journal of Polymer Engineering**, v. 33, n. 4, p. 293-302, 2013.

VINK, E.T.; DAVIES, S. Life cycle inventory and impact assessment data for 2014 Ingeo™ polylactide production. **Industrial Biotechnology**, v. 11, n. 3, p. 167-180, 2015.

WCED - WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT. **Our Common Future**. Oxford University Press, 1987.

WEBB, H. K.; ARNOTT, J.; CRAWFORD, R. J.; IVANOVA, E. P. Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly (ethylene terephthalate). **Polymers**, v. 5, n. 1, pp. 1-18, 2012.

WITZKE, D. R.; NARAYAN, R.; KOLSTAD, J. J. Reversible kinetics and thermodynamics of the homopolymerization of L-lactide with 2-ethylhexanoic acid tin (II) salt. **Macromolecules**, v. 30, n. 23, p. 7075-7085, 1997.

WOODALL, L. C.; SANCHEZ-VIDAL, A.; CANALS, M.; PATERSON, G. L.; COPPOCK, R.; SLEIGHT, V.; THOMPSON, R. C. The deep sea is a major sink for microplastic debris. **Royal Society Open Science**, v. 1, n. 4, p. 140317, 2014.

YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to Polymers**. 3. ed. Florida: Taylor & Francis, 2011.

ZIEGAHN, K. F. Packaging and environment. **Ecomaterials**, Elsevier, p. 425-430, 1994.