

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
(CEFET-MG)**

**Leyane Abreu Schreiber**

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA MONITORAMENTO DE  
DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS BASEADA EM ANÁLISE POR  
CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR PLASMA E  
SISTEMA DE CAPTURA POR ANÁLISE EM FLUXO (FEX-GC/BID).**

**Belo Horizonte (MG)**

**2022**

**Leyane Abreu Schreiber**

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA MONITORAMENTO DE DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS BASEADA EM ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR PLASMA E SISTEMA DE CAPTURA POR ANÁLISE EM FLUXO (FEX-GC/BID).**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.  
Orientadora: Prof. Dr. Patterson Patrício  
Coorientador: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício.**

**CEFET-MG**

**Belo Horizonte (MG)**

**2022**

**Leyane Abreu Schreiber**

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA MONITORAMENTO DE  
DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS (PLÁSTICOS) BASEADA EM ANÁLISE POR  
CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR PLASMA E  
SISTEMA DE CAPTURA POR ANÁLISE EM FLUXO (FEX-GC/BID).**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado em Química Tecnológica  
CEFET-MG**

**Belo Horizonte, 06 de dezembro de 2022**

**Prof. Dr. Patterson Patrício  
(Orientador – CEFET-MG)**

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Patrícia Santiago  
(Coorientadora – CEFET-MG)**

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Patrícia Sueli de Rezende  
(Avaliadora – CEFET-MG)**

**MSc. Jhonatan Bispo de Oliveira  
(Avaliador – CEFET-MG)**

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Patrícia e Alfredo, pelo apoio e compreensão em toda trajetória, e a minha irmã, Laene, pelo amor e parceria. À minha prima e irmã Emilie por tornar os momentos mais divertidos e leves.*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a força que rege todo o universo e que me permitiu escolher e viver essa incrível etapa da minha caminhada. Sou muito grata pela oportunidade de ter estado todos esses anos no CEFET-MG, aprendendo não somente sobre as ciências, mas também sobre como ser um indivíduo melhor. Valores como honestidade, comprometimento, responsabilidade, lealdade e força de vontade foram reforçados pela instituição e me moldaram para me tornar a melhor versão de mim. Sobre os mestres da instituição, gostaria de enaltecer a vontade de desvendar o desconhecido, de instigar os alunos a serem criativos e originais e agradecer por mostrarem uma forma nova de ver o mundo. Em especial, os professores Patterson, Márcio, Breno, Paulo, Jhonatan e Cleverson e as professoras Patrícia Patrício e Janice sempre serão e terão seus ensinamentos lembrados por mim.

Outros grandes mestres que tive o prazer de encontrar durante a minha existência estão na minha família. Agradeço a cada um de vocês pelos ensinamentos que me passaram com tanto amor e paciência. Obrigada Patrícia e Alfredo, meus amados pais, pelo esforço constante em fazer da minha vida um lugar de paz, segurança e carinho. Minhas irmãs queridas, muito obrigada pelos momentos divertidos e por serem fonte de inspiração constante. Aos meus tios e tias gostaria de dizer que cada momento que estive com vocês, seja discutindo ideias opostas ou nos divertindo com jogos, contribuíram para o meu amadurecimento e para minha melhoria. Minhas adoradas avós, obrigada por terem sido fortes em um mundo tão complexo em relação as mulheres, se hoje estou aqui me formando é graças a força que vocês e tantas outras mulheres tiveram para se manter firme em seus objetivos. Aos meus queridos antepassados, meu sincero agradecimento pela proteção e orientação.

Bruna, Ingrid, Gabriela, Brenda, Natália, Marina e Matheus, agradeço por serem amigos tão leais, responsáveis e bondosos. Aos amigos do Vale, em especial Adrielly e Billy, obrigada por estarem presentes nos momentos mais difíceis, me apoiando e mantendo o meu otimismo. Para meu grande amigo Marcus não haveria palavras para agradecer por tudo que ele já fez e pelo que ele representa na minha vida. A Andressa, gostaria de lamentar a sua partida e agradecer pelos anos que compartilhamos nossas histórias, dificuldades e alegrias. E, por fim, gostaria de dizer obrigada a Fernanda, por me apresentar a liberdade e me mostrar parte do meu verdadeiro eu.

## RESUMO

**SCHREIBER, L. A.; SOUZA, P. P.; PATRICIO, P. S. O.;**

**Desenvolvimento de metodologia para monitoramento de degradação de polímeros baseada em análise por cromatografia gasosa com detector de ionização por plasma e sistema de captura por análise em fluxo (FEX-GC/BID).**

O crescente aumento do volume de produtos feitos de matérias poliméricas nos últimos anos, vem causando preocupação em relação ao impacto que essas matérias podem gerar no meio ambiente. Desse modo, torna-se importante o estudo da degradação dessas matrizes em circunstâncias variadas, assim, métodos que analisam e quantificam o dióxido de carbono em baixas concentrações são cada dia mais necessários. No entanto, as metodologias hoje usadas, tais como, a quantificação de CO<sub>2</sub> através do método de *Sturm*, vem sendo questionada devido ao elevado custo e longo tempo de análise. Até então, a cromatografia gasosa não havia sido explorada como técnica da determinação de CO<sub>2</sub> em nível traço, mas com o recente desenvolvimento do detector de ionização por plasma (BID), foi possível planejar uma metodologia, que não era viável anteriormente pela falta de sensibilidade a nível traço dos outros detectores ao dióxido de carbono. Antes do início do teste prático, foi realizada a análise crítica de 8 artigos que aplicavam o método de *Sturm*, e pontos a serem considerados da elaboração de uma nova metodologia foram destacados. Para o desenvolvimento da análise prática, aplicou-se o sistema de captura de compostos FEX (*Flux Extraction Device*), desenvolvido por pesquisadores do CEFET-MG, juntamente a tecnologia do BID, e, por meio do estudo, foi desenvolvido um teste inicial e uma nova modelagem para a próxima tentativa. Foi feito também o teste de tração e o de diferença de massa, e os resultados obtidos em toda a parte prática demonstram que houve biodegradação em todos os corpos de prova, destacando-se uma liberação de CO<sub>2</sub> superior para o material polimérico descrito como biodegradável.

**Palavras-chave:** BID, Cromatografia Gasosa, SPME, FEX, Polímeros, Degradação, CO<sub>2</sub>.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura química do monômero do PBS.....	5
Figura 2: Estrutura química do monômero do PLA. ....	6
Figura 3: Estrutura química do monômero do PBAT. ....	7
Figura 4: Representação esquemática das Estruturas de cadeia aberta e anel de piranose do açúcar hexose D-glicose. ....	8
Figura 5: Representação esquemática das regiões amorfas e cristalinas presentes no amido. ....	9
Figura 6: Mecanismo de degradação por cisão em 1 (homolítico e heterolítica). Em 2 degradação sem cisão de cadeia. ....	10
Figura 7: Processo de auto-oxidação, onde P representa o radical alquílico e R'OO representa o radical peroxíla ....	11
Figura 8: Esquema do Teste de Sturm.....	13
Figura 9: Esquema do Cromatógrafo Gasoso.....	15
Figura 10: Esquema do interior de um detector BID.....	17
Figura 11: Plasma de Hélio formado no detector BID. ....	17
Figura 12: Reação principal de ionização.....	18
Figura 13: Representação esquemática do SMPE. ....	22
Figura 14: Representação esquemática em A da extração direta, em B da por membrana e em C no headspace. ....	23
Figura 15: Estrutura do IT-SPME. ....	23
Figura 16: Estrutura química do monômero do polímero PDMS usado no SPME.....	24
Figura 17: Estrutura anterior do HS-FEX.....	25
Figura 18: Novo esquema do HS-FEX.....	26
Figura 19: Canudos biodegradáveis desenvolvidos pelo Intechlab, divididos em “número”A e “número”B ....	29
Figura 20: Canudos de Polipropileno com aditivo. ....	29
Figura 21: Câmara de degradação aplicada na metodologia HS-FEX utilizado no experimento. ....	30
Figura 22: Adubo utilizado.....	30
Figura 23: Canudos biodegradáveis desenvolvidos pelo Intechlab posicionados na câmara...	31
Figura 24: Canudos de Polipropileno com aditivo posicionados na câmara. ....	31
Figura 25: Fotografia da câmara completa antes da umidificação. ....	32
Figura 26: Máquina de ensaios universal realizando ensaio de tração em canudo Intechlab antes da biodegradação. ....	33

Figura 27: Equipamento GC-BID utilizado no experimento. ....	33
Figura 28: Modo de inserção do liner com o analito ao cromatógrafo gasoso.....	34
Figura 29: Gráfico referente a biodegradação do PCL, acetato de celulose e da blenda formada por eles, de acordo com a quantidade de CO <sub>2</sub> produzida. ....	35
Figura 30: Gráfico das quantidades acumuladas de CO <sub>2</sub> gerado a partir da biodegradação do PBAT, em quantidades e temperaturas diferentes, e os valores obtidos apenas para terra e soja. ....	36
Figura 31: Gráfico de perda de massa da blenda associada à 0%, 10%, 20% e 30% de casca e arroz, após degradação em solo.....	37
Figura 32: Produção de CO <sub>2</sub> obtida pelo método de Sturm em cada uma das variações da blenda. ....	37
Figura 33: Gráfico do Índice de Degradação x tempo do LDPE e diferentes quantidades de amido. ....	38
Figura 34: Tabela referente a quantidade de CO <sub>2</sub> obtida após o período de 30 dias e da massa da célula seca, reproduzida do artigo.....	39
Figura 35: Tabela referente a produção de CO <sub>2</sub> pelo PHB e sua associação a 1% e 3% de HCM reproduzida do artigo.....	40
Figura 36: Gráfico referente a eficiência de biodegradação pelos dias após a incubação da sacarose, amido/glicerol e PBAT/amido. ....	40
Figura 37: Esquema do método de Sturm aplicado.....	41
Figura 38: Gráficos da quantidade de CO <sub>2</sub> acumulada e por dia para as amostras sem casca de aveia (primeira) e com (segunda). ....	42
Figura 39: Câmara completa uma semana após a umidificação.....	43
Figura 40: Mofo formado. ....	44
Figura 41: Canudos biodegradáveis após a retirada da câmara de biodegradação.....	44
Figura 42: Canudos de Polipropileno com aditivo após a retirada da câmara de biodegradação. ....	45
Figura 43: Cromatograma do liner 2 – Branco (em preto), liner 3 – biodegradável (em verde) e liner 4 – não biodegradável (em rosa). ....	48
Figura 44: Proposta final do método de extração de CO <sub>2</sub> em materiais biodegradáveis.....	49

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Comparação entre as propriedades do PBS, PP, PEAD, PEBD.....	5
Tabela 1: Comparação entre as propriedades do PBS, PP, PEAD, PEBD. ....	5
Tabela 2: Limites de detecção e incerteza das concentrações calculadas (RSD) para CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> , determinadas a partir de 6 repetições realizadas pelo BID. ....	20
Tabela 3: Diferença de massa dos canudos biodegradáveis. ....	45
Tabela 4: Diferença de massa dos canudos de Polipropileno + aditivo. ....	45
Tabela 5: Resultados do teste de tração para ambas as amostras, antes e após o processo de biodegradação. ....	47

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AFNOR – Associação Francesa de Normalização
- ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais
- BA – Adipato de Butileno
- BID – Descarga de Ionização por Barreira
- BT – Tereftalato de Butileno
- DIN – Instituto Alemão de Normalização
- FID – Detector de Ionização por Chama
- HGMs – Microesferas de Vidro
- HS - FEX – Dispositivo de Extração por fluxo no *Headspace*
- HS-SPME – Micro Extração em Fase Sólida por *Headspace*
- ISO – Organização Internacional para Padronização
- IT-SPME – Micro Extração em Fase Sólida em tubo
- LDPE – Polietileno de Baixa Densidade
- MSM – Meio de Sais Minerais
- OCDE – Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico
- PBAT – Tereftalato de Polibutileno Adipato
- PBS – Polibutileno Succinato
- PCL – Policaprolactona
- PDMS – Polidimetilsiloxano
- PEAD – Polietileno de Alta Densidade
- PEBD – Polietileno de Baixa Densidade
- PHB – Polihidroxibutirato
- PHBV – Poli-hidroxibutirato-co-valerato
- PLA – Ácido Poliláctico
- PP – Polipropileno
- PTFE – Politetrafluor
- PVA – Poliacetato de Vinila
- RSD – Desvio Padrão Residual
- SPME – Micro Extração em Fase Sólida
- TCD – Detector de Condutividade Térmica

## LISTA DE SÍMBOLOS

ppm – Partes por milhão  
ppb – Partes por bilhão  
CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono  
H – Hidrogênio  
H<sub>2</sub>O – Monóxido de di-hidrogênio  
°C – Graus Celsius  
Mpa – Mega Pascal  
GPa – Giga Pascal  
3D – Três Dimensões  
% – Porcentagem  
α – Alfa  
mg L<sup>-1</sup> – Miligramas por litro  
μL – Microlitro  
e<sup>-</sup> – Életron  
He – Hélio  
hv – Energia de um fóton  
eV – Elétron-volt  
H<sub>2</sub> – Hidrogênio Molecular  
N<sub>2</sub> – Nitrogênio Molecular  
Xe – Xenônio  
CS<sub>2</sub> – Dissulfeto de carbono  
SO<sub>2</sub> – Dióxido de Enxofre  
H<sub>2</sub>S – Sulfeto de Hidrogênio  
NO<sub>2</sub> – Dióxido de Nitrogênio  
CO – Monóxido de Carbono  
Kg – Kilogramas  
L – Litros  
kN – KiloNewton  
mm/min – Milímetros por minuto  
mL – mililitros  
%m/m – Porcentagem massa por massa  
μm – Micrômetros

mm – Milímetros

mL/min – Mililitros por minuto

g – Grama

mg – Miligramas

min – Minutos

mV – Microvolts

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BILIOGRÁFICA</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Polímeros</b>	<b>3</b>
<b>2.2</b>	<b>Biopolímeros</b>	<b>4</b>
2.2.1	<i>Polibutileno de Succinato (PBS)</i>	4
2.2.2	<i>Ácido Polilático (PLA)</i>	6
2.2.3	<i>Tereftalato de Polibutileno Adipato (PBAT)</i>	7
2.2.4	<i>Amido Termoplástico Modificado - TPS</i>	7
<b>2.3</b>	<b>Mecanismo de Degradação</b>	<b>9</b>
2.3.1	<i>Grau de Cristalização</i>	11
2.3.2	<i>Métodos de Determinação da Biodegradação</i>	12
<b>2.4</b>	<b>Cromatografia Gasosa</b>	<b>14</b>
2.4.1	<i>Cromatografia Gasosa com Detector de BID</i>	16
2.4.2	<i>Detectores: Diferenças entre TCD, FID e BID</i>	18
<b>2.5</b>	<b>Extração por Sistema de Captura por Análise em Fluxo (FEX)</b>	<b>20</b>
2.5.1	<i>Micro Extração em Fase Sólida (SPME)</i>	21
2.5.2	<i>Metodologia FEX no Headspace</i>	24
<b>2.6</b>	<b>Relação com a Química Verde</b>	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>Análise Crítica</b>	<b>27</b>
<b>3.2</b>	<b>Proposta de Método</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>34</b>
<b>4.1</b>	<b>Análise Crítica</b>	<b>34</b>
<b>4.2</b>	<b>Resultados do Ensaio Proposto</b>	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>52</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>53</b>
<b>7</b>	<b>ANEXO I</b>	<b>62</b>
<b>8</b>	<b>ANEXO II</b>	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Polímeros sempre tiveram lugar e utilidade nas mais diversas áreas da sociedade, desde utensílios descartáveis até a medicina, porém, com o excesso de produção, não apenas se tornaram um problema no aspecto ambiental, mas também, as fórmulas tradicionais de fabricação tornaram-se menos viáveis, devido ao aumento e variações no preço do petróleo e a ameaça de esgotamento de fontes fósseis.<sup>[1]</sup> De acordo com a pesquisa realizada por GEYER *et al.* (2017)<sup>[2]</sup>, o mundo, desde 1950 até 2015, já havia produzido 8,9 bilhões de toneladas de plásticos e 4,9 bilhões destas estão acumulados em aterros sanitários e na natureza, já que o tempo de degradação deles no ambiente é de no mínimo 200 anos. A estimativa é que, se nada for modificado, até 2050 cerca de 12 bilhões de toneladas desses materiais terão o mesmo destino. Motivados por esse tipo de observação, diferentes classes desses materiais poliméricos começaram a ser desenvolvidos.

Os polímeros naturais, ou seja, aqueles nos quais a matéria-prima tem sua origem de fontes renováveis, como a cana-de-açúcar, são um exemplo de adaptação feita para obtenção de polímeros, de modo que os impactos negativos fossem decrescidos. O amido é uma das substâncias interessantes e com potencial para a produção dessa classe de plásticos.<sup>[3]</sup> Esse tipo de material pode alcançar característica semelhantes aos oriundos do petróleo.<sup>[4]</sup> A capacidade de biodegradar desses compostos faz com que eles se apresentem como uma possível solução para os acúmulos atuais, no entanto, tanto a fabricação destes que podem ter custo elevado e não obter resultados na qualidade desejada, quanto métodos que certifiquem a sua biodegradabilidade, com mais clareza e facilidade, apresentam-se como desafios para que eles sejam amplamente utilizados.

Por ser considerada uma das formas mais abrangentes e simples entre as existentes, recomendada inclusive pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*), o uso do método de *Sturm* para determinar a biodegradação de um polímero, descrita como “ASTM D 5338-*Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions*”<sup>[5]</sup> é aplicada.<sup>[6,7]</sup> De forma sucinta, a metodologia inclui um recipiente hermeticamente fechado, no qual tem-se o material polimérico, o solo e a participação fundamental de microrganismos. A partir disso o processo ocorre, resultando na medição da degradação por meio da quantificação (em quantidade de matéria) de CO<sub>2</sub> gerado, realizando-se a titulação do sal de carbonato precipitado.<sup>[8]</sup> A mensuração da degradação de polímeros também é comumente realizada pela medição da variação de massa antes e depois da amostra passar pelo meio degradante.<sup>[9]</sup>

Ao tratar-se de degradação de polímeros biodegradáveis, faz-se necessários métodos que identifiquem e quantifiquem o dióxido de carbono gerado no processo, mesmo em pequenas quantidades (ppm e ppb), e com precisão. Os detectores de cromatógrafo gasoso mais utilizados para análise do composto são o detector de condutividade térmica (TCD), que possui baixa detecção para CO<sub>2</sub>, e o detector de ionização de chamas (FID), o qual necessita de um Methanizer para converter o CO<sub>2</sub> em metano, quando encontrado em baixos níveis.<sup>[10]</sup> No entanto, com o detector de ionização por plasma (BID), que tem baixo limite de detecção para todos os compostos (exceto Hélio e Neônio), e ainda apresentando esse limite 100 vezes mais baixo que o TCD e 2 vezes mais baixo que o FID, tem-se aberto oportunidades para estudos e elaboração de novas metodologias mais eficientes.<sup>[11,12]</sup>

A fim de facilitar a extração de compostos voláteis como CO<sub>2</sub>, de modo rápido e ecológico, o Sistema de Captura de Compostos (FEX) – também chamado de Dispositivo de Extração de Fluxo – foi proposto. Com o uso de *liners* revestidos na parte interna com uma fina camada de polímeros específicos, é possível capturar o composto no qual se está interessado. O princípio desse processo combina basicamente o IT-SPME (*In Tube - Solid Phase Micro Extraction*) e a amostragem por *headspace*, com a vantagem de não fazer o uso de solvente em nenhuma etapa e poder ser aplicado para amostras sólidas, líquidas e gasosas.<sup>[13]</sup>

Assim, a dedicação ao estudo de métodos capazes de quantificar com precisão e rapidez o dióxido de carbono no processo de biodegradação em matrizes poliméricas apresentam-se como um ponto interessante, para abrir a possibilidade da implementação nas legislações regulamentadoras desses materiais e de sua composição. Além disso, essas metodologias podem auxiliar e tornar mais prático o avanço no desenvolvimento de materiais sustentáveis e de fato menos prejudiciais para o meio ambiente

Nota-se que, de acordo com contexto demonstrado brevemente e com o crescente incentivo ao uso de polímeros biodegradáveis, novas alternativas de quantificação se fazem necessárias. No presente trabalho objetiva-se realizar o levantamento bibliográfico de artigos que apliquem o método de Sturm, a análise crítica destes, juntamente a discussões com especialistas de diferentes áreas, e, desse modo, listas pontos que devem ser levados em consideração na elaboração de uma metodologia. Por fim, objetiva-se também propor uma metodologia que identifique a liberação de CO<sub>2</sub> na biodegradação de materiais poliméricos, com mais eficiência, precisão e rapidez, juntando a técnica de Sistema de Captura de Compostos - *Flux Extraction Device* (FEX) e a cromatografia gasosa com detector de ionização por plasma (BID).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Polímeros

Os polímeros foram um marco da Química para o século XX, quando em 1920, o pesquisador Hermann Staudinger propôs a teoria da macromolécula. Ele afirmou que produtos de síntese, como a borracha natural, poderiam ser formados não por agregados coloidais, mas sim de moléculas de extensas cadeias que resultavam em compostos de alta massa molecular. Após vários anos de não aceitação da teoria, em 1953, o pesquisador recebeu o Prêmio Nobel de Química em reconhecimento a constatação.<sup>[14]</sup>

Compostos constituídos de monômeros (meros) e de alta massa molecular são denominados polímeros.<sup>[15]</sup> Estes são macromoléculas que podem ser classificadas por características como interações intermolecular/intramolecular e sua estrutura de formação.<sup>[14]</sup> Os monômeros são moléculas de baixa massa molar que se repetem ao longo da estrutura, determinando o grau de polimerização do composto, e possuindo ao menos dois pontos reativos, a fim de realizar a combinação com mais moléculas semelhantes e formar a cadeia polimérica.<sup>[16]</sup> Na produção de polímeros, utilizando-se o mesmo mero e variando-se as condições de reação, é possível obter encadeamentos, configurações, massas moleculares e propriedades, por exemplo, muito diferentes.<sup>[14]</sup>

Sacolas plásticas, canudos, embalagens e diversos outros objetos utilizados diariamente, são exemplos da presença constante desses materiais que acabaram se tornando indispensáveis, porém problemáticos, resultando em resíduos sólidos tanto na terra, quanto na água. Com o aumento populacional e, conseqüentemente, o aumento da produção/consumo, projetos como o desenvolvido por MOCARZEL *et al.*, em 2019<sup>[17]</sup>, que visou conscientizar a população de Niterói – RJ sobre o uso de materiais alternativos e mais sustentáveis, além da prática da coleta seletiva, a fim de incentivar a reciclagem, demonstra que a questão dos polímeros é de fato atual e de interesse da população.

Sendo assim, pode-se afirmar que o descarte de materiais plásticos é um tópico amplamente discutido atualmente, gerando preocupação em diferentes sentidos, visto que a incineração gera poluentes para o ar, a reciclagem, no geral, é cara e exige uma grande quantidade de energia e os aterros não são um método satisfatório. O fato da matéria-base desses polímeros serem oriundas de petróleo, um recurso não-renovável, é uma questão que também gera preocupações e estimula pesquisas nessa área. Existem polímeros sintéticos e biodegradáveis que, apesar de serem advindos de um processo de produção lento, então disponíveis no mercado desde 1990, como o Ácido Polilático (PLA), o Acetato de polivinila (PVA), a Policaprolactona (PCL) e o 3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato (PHBV). Contudo,

o elevado custo não permite que esses materiais sejam considerados substitutos e aplicados de forma viável em grande escala. Além disso, propriedades físico-químicas destes, muitas vezes, apresentam-se como insuficientes, quando comparados aos tradicionais.<sup>[18]</sup>

## 2.2 Biopolímeros

Biopolímeros podem ser divididos entre não-biodegradáveis e biodegradáveis, sendo necessário um estudo a respeito da desintegração mecânica, ou seja, da degradabilidade e do metabolismo destes, o que de fato caracteriza a biodegradabilidade. O primeiro classifica o material que, por meio de desgastes ou calor, por exemplo, apenas se subdividem, de modo biológico, em pedaços cada vez menores.<sup>[19]</sup> Segundo a ASTM D 6400-19<sup>[20]</sup>, um plástico com a característica de se biodegradar é aquele capaz de passar por processos biológicos e gerar CO<sub>2</sub>, compostos inorgânicos, água e biomassa em uma taxa constante, de modo a não gerar nenhum composto tóxico ou resíduo visível. Sendo assim, para confirmar esse ponto, o material deve, em condições pré-definidas, ter tido cada composto orgânico presente em mais de 1% transformado em pelo menos 90% de CO<sub>2</sub>, no tempo de 180 dias, pelos métodos descritos em D5338<sup>[5]</sup>, ISO 14855-1<sup>[21]</sup> ou ISO 14855-2<sup>[22]</sup>. Luz, temperatura, nível de oxigenação e umidade são algumas das variáveis principais que influenciam a biodegradação de um material, além dos microorganismos, tais como bactérias e fungos, agentes fundamentais nesse processo.<sup>[23]</sup>

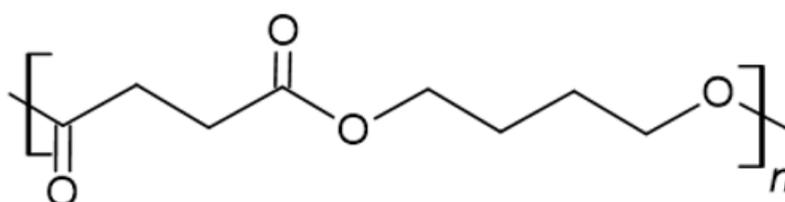
Atualmente, os polímeros biodegradáveis são utilizados na fabricação de embalagens alimentícias, materiais médicos, como dispositivos de liberação de medicamentos e linhas para suturas, e estão presentes na fabricação de materiais comuns, como canudos, copos descartáveis e sacolas plásticas.<sup>[24]</sup> No Brasil, o PL 01-00099/2019<sup>[25]</sup> da Câmara Municipal de São Paulo, trata sobre a proibição do fornecimento materiais plásticos não reutilizáveis ou não biodegradáveis, em estabelecimentos comerciais. O Congresso Nacional decreta, na PL 444/2020<sup>[26]</sup>, a proibição do comércio de canudos não biodegradáveis. Além disso, os projetos de lei PL-2299-2019<sup>[27]</sup>, PL-2460-2021<sup>[28]</sup>, PL-3037-2020<sup>[29]</sup>, PL-3896-2019<sup>[30]</sup>, PL-4686-2019<sup>[31]</sup>, PL-10764-2018<sup>[32]</sup>, PL-11187-2018<sup>[33]</sup> também abordam sobre a proibição ou redução do uso de materiais não biodegradáveis, comprovando a necessidade crescente do estudo e aprimoramento de materiais sustentáveis.

### 2.2.1 Polibutileno de Succinato (PBS)

O poli (butileno succinato), abreviado para PBS, é um poliéster alifático de origem renovável considerado um material potencial para substituição de polímeros oriundos de materiais não-renováveis.<sup>[34]</sup> Compostos com essa estrutura, podem ser biodegradados em

condições de compostagem, e gerar H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, apresentando boa estabilidade nas demais situações.<sup>[35]</sup> A partir do processo de redução do ácido succínico, pode-se produzir o 1,4-butanodiol, um monômero possível para produção de PBS, o que originaria um material polimérico biológico.<sup>[36]</sup>

Figura 1: Estrutura química do monômero do PBS.



Pode-se afirmar que a biodegradação dos poliésteres está também relacionada a forma como a estrutura se ordena. Apesar do equilíbrio hidrofóbico/hidrofílico e da presença de grupos funcionais específicos, as regiões de alta organização, como as cristalinas, são uma característica que diminui a tendência do material biodegradar.<sup>[37]</sup> No caso do PBS, a hidrólise pode ocorrer mais facilmente em regiões amorfas, ocasionando a redução da massa molar e a quebra de cadeias.<sup>[38]</sup>

Aplicações em embalagens, na produção de materiais biomédicos e até em peças automobilísticas são algumas das possibilidades de uso do PBS. Isso se deve a propriedades como a estabilidade à até aproximadamente 200 °C, a solventes e ao bom processamento, muitas vezes comparadas aos do propileno e do polietileno. A Tabela 1 relaciona algumas características do PBS, Polipropileno (PP), Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).<sup>[39]</sup>

Tabela 1: Comparação entre as propriedades do PBS, PP, PEAD, PEBD.

Propriedade	PBS	PP	PEAD	PEBD
Densidade (g/mol)	1,25	0,9	0,95	0,92
Alongamento (%)	430	500	650	800
Grau de Cristalinidade (%)	35-40	55	75	50
Resistência a Tração (MPa)	46	31	27	15
Temperatura de Amolecimento (°C)	96	110	85	83
Resistência a Flexão (MPa)	46	31	27	15
Fusão (°C)	115	170	135	110

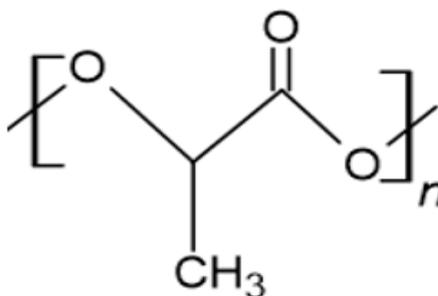
Fonte: ZHANG *et al.*, 2012.<sup>[40]</sup>

Como pode ser observado, o PBS apresenta propriedades semelhantes aos PP, tais como o alongamento e temperatura de amolecimento. A resistência a tração é superior em relação a dos demais materiais comparados, assim como a resistência a flexão e a densidade. O grau de cristalinidade somente pode ser comparado entre polímeros com estruturas químicas muito parecidas ou com o próprio, quando as amostras apresentam diferentes graus de cristalização, portanto, os valores apresentados destes são para fins informativos, não comparativos.

### 2.2.2 Ácido Polilático (PLA)

O termoplástico PLA (ácido polilático) pode ser produzido a partir da policondensação do ácido láctico, processo que consiste na condensação entre monômeros com pelo menos dois grupos reativos.<sup>[41]</sup> Por meio de fontes como a cana-de-açúcar, a batata e o açúcar de milho, por exemplo, podem-se obter este polímero, que apresenta transição vítrea entre 55-65 °C, resistência a tração entre 50-70 MPa, temperatura de fusão em 170-180 °C (em condição semicristalina) e módulo de elasticidade de 3-4 GPa (varia de acordo com a estequiometria).<sup>[42]</sup> É comum que o PLA seja utilizado com o amido, a fim de elevar seu grau de biodegradabilidade, no entanto, a mistura apresenta pouca compatibilidade necessitando da adição de plastificantes e compatibilizantes, como citrato de trietilo e/ou glicerol.<sup>[43]</sup>

Figura 2: Estrutura química do monômero do PLA.



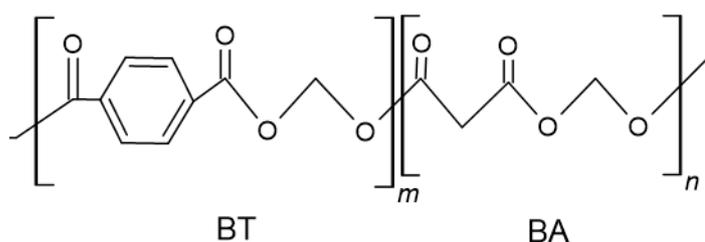
Por ser um dos materiais com resistência mecânica considerável e menor coeficiente de expansão térmica, além de ser de fácil aquisição e disponível em diversas cores, o PLA tem ganhado destaque no ramo de impressões 3D.<sup>[41]</sup> Outras aplicações de destaque para o polímero são em embalagens de alimentos, copos descartáveis e implantes médicos biodegradáveis. No entanto, características como o alongamento de ruptura limitado e resistência a impactos pequeno são empecilhos para que este composto seja aplicado em mais áreas.<sup>[44,45]</sup> Uma das vantagens do PLA é o fato de ser completamente biodegradado em situação de compostagem, ao aplicar-se temperaturas de pelo menos 60 °C. Em cerca de duas semanas este passa pelo processo de hidrólise, resultando em ácido láctico e produtos solúveis na água, e rapidamente esses compostos são transformados em biomassa, CO<sub>2</sub> e água.<sup>[43]</sup> Apesar disso, se o material

não for descartado em ambientes que permitem a situação adequada para o processo, este pode não completar a biodegradação.

### 2.2.3 Tereftalato de Polibutileno Adipato (PBAT)

Considerado um plástico altamente flexível, fácil de processar, com propriedades hidrofóbicas consideráveis e completamente biodegradado após 180 dias em situações de compostagem, o poli (butileno adipato-co tereftalato) apresenta-se como uma alternativa viável para substituição dos polímeros tradicionais do mercado. Ele pode ser obtido via reação de policondensação do ácido tereftálico, ácido adípico e butanodiol, aplicando-se a técnica de fabricação geral de poliéster (combinações de ácidos dicarboxílicos e dióis). Sua produção requer elevado tempo de reação, temperaturas acima de 190°C e vácuo.<sup>[46]</sup>

Figura 3: Estrutura química do monômero do PBAT.



Possuindo os dímeros BA (adipato de butileno), como a região alifática flexível e facilmente hidrolisável, e BT (tereftalato de butileno), como a aromática rígida, tem-se a possibilidade que BA se ajuste a conformação de cadeia das unidades de BT, caracterizando-o como semicristalino. É possível observar o aumento da cristalinidade relativa do polímero durante a biodegradação do material, visto que as regiões amorfas passarão por esse processo mais rápido que as de maior cristalinidade.<sup>[47, 48]</sup>

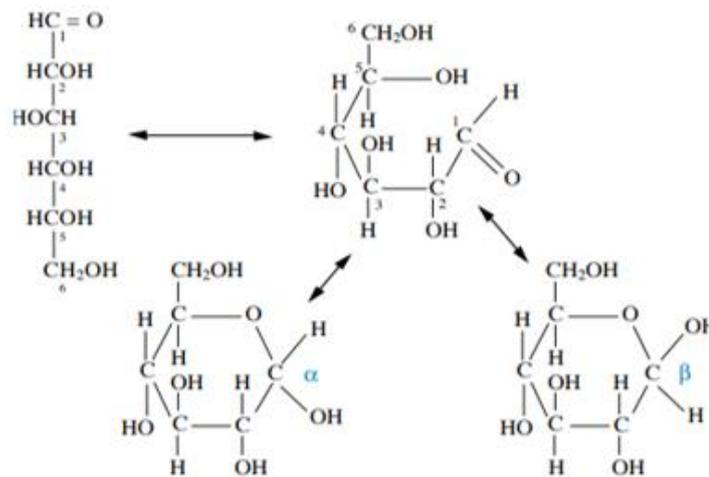
Esse material pode ser aplicado na fabricação de sacos plásticos, filmes agrícolas e filmes de laminação para a indústria de alimentos.<sup>[15]</sup> Sendo um poliéster biodegradável, o PBAT sofre a influência de enzimas extracelulares oriundas da atividade microbiana, estas, por sua vez, facilitam a hidrólise, resultando na diminuição da massa molar do composto. O monitoramento da biodegradação desse polímero pode ser realizado pela emissão de CO<sub>2</sub>.<sup>[48]</sup>

### 2.2.4 Amido Termoplástico Modificado (TPS)

O amido está presente como cerca de 65% do peso de grãos, sendo considerado uma das principais fontes de energia armazenada. Ele é formado pela amilopectina, um composto com altos níveis de ramificação, e pela amilose, que é basicamente linear, sendo assim, ele é

essencialmente um polímero do açúcar D-glicose.<sup>[49]</sup> A conformação de cadeia fechada da D-glicose recebe o nome de D-glucopiranosose, sendo mais estável termodinamicamente e compondo o amido por meio de ligações glicosídicas de  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6 (Figura 4). A forma cíclica pode ser chamada de D-glucopiranosose e estar na configuração alfa ou beta. Os polímeros de amido contêm apenas ligações alfa. De um modo geral, esse polímero é formado dentro do cloroplasto ou nos amiloplastos de organismos fotossintéticos, e, a partir da ação enzimática, as cadeias glucana será formada juntamente com o alongamento da amilose e das ramificações da amilopectina.<sup>[50]</sup>

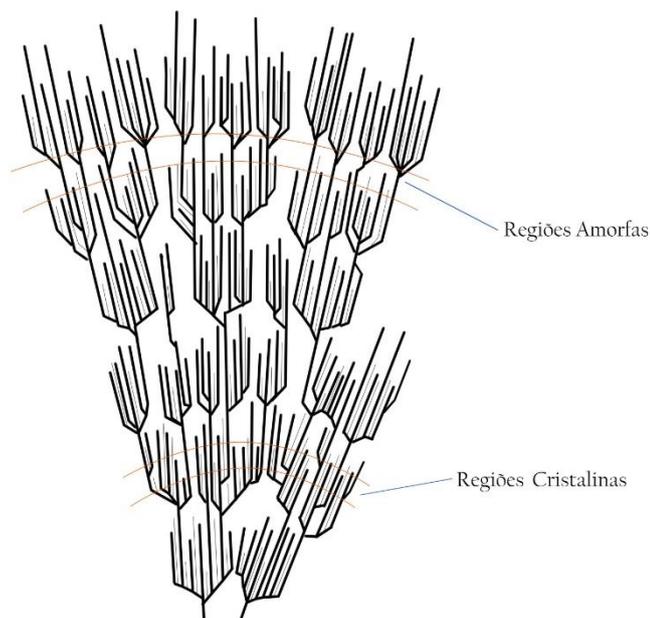
Figura 4: Representação esquemática das estruturas de cadeia aberta e anel de piranosose do açúcar hexose D-glicose.



Fonte: THOMAS; ATWELL, 1999 (ADAPTADA).<sup>[50]</sup>

A interação entre moléculas de amilose e amilopectina formam regiões amorfas devido as diferenças estruturais. No entanto, em resultado à similaridade, a amilose pode auxiliar nas interações das ramificações, por meio dos grupos hidroxila e a formação de uma estrutura capaz de criar lamelas cristalinas pode ocorrer. Esse fator faz com que a amilopectina seja a causadora da presença da cristalinidade no composto.<sup>[51]</sup>

Figura 5: Representação esquemática das regiões amorfas e cristalinas presentes no amido.



Por ser solúvel em água, materiais constituídos de amido se deformam quando em contato com a umidade. Sendo assim, a ideia de aplicar esse carboidrato junto com polímeros hidrofóbicos de petróleo é uma solução que reduz o uso de materiais de fontes não renováveis e aumenta a biodegradabilidade do material. No entanto, a associação dele com os polímeros naturais PLA, PCL e PHBV foi estudada e mostrou-se ineficaz, visto que as propriedades mecânicas se tornam insatisfatórias.<sup>[18]</sup>

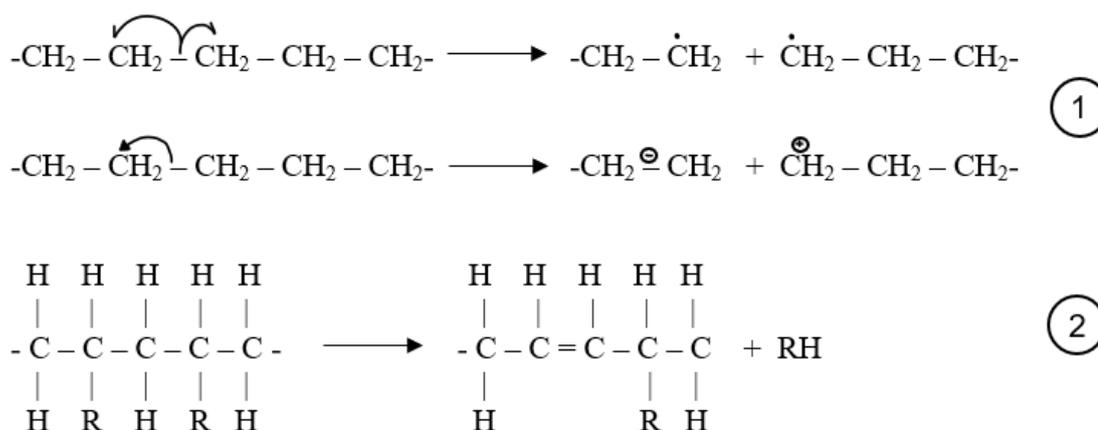
O TPS é um amido termoplástico modificado, contendo glicerina e outros plastificantes. Blendas de TPS e outros poliésteres biodegradáveis como o PBS e PBAT podem ser utilizadas na fabricação de canudos utilizados nas indústrias de alimentos quando apresentam resistência a tração e propriedades hidrofóbicas aplicáveis a finalidade.<sup>[51]</sup> O amido termoplástico pode ser obtido em situações de alto cisalhamento e extrusão, na presença de plastificantes e em alta temperatura, resultando no rompimento dos grânulos presentes no amido.<sup>[52]</sup> Nesse processo, há a resistência contra a deformação até o ponto de ruptura das estruturas cristalinas, no qual não haverá mais meios do retorno ao tamanho inicial e a deformação é permanente.<sup>[53]</sup> A amilopectina associada ao glicerol e a temperaturas superiores à de transição vítrea, mostrou-se uma das principais fontes de formação de um padrão cristalino.<sup>[54]</sup>

### 2.3 Mecanismo de Degradação

Uma das formas de ocorrência da degradação é por meio da cisão de reticulações ou cadeias, que resulta na quebra de uma ligação quando a energia de ligação for menor que a energia localizada nesse ponto. Esse processo pode ocorrer por meio da fotólise, quando a

energia fornecida é oriunda da luz, ou pela radiólise, relacionada a radiação gama, ou pelo rompimento mecânico por meio do cisalhamento (mecanólise ou triboquímica) ou ainda por termólise, quando há presença de calor. Além disso, pode-se apontar o processo no qual há a quebra de um composto em meio a água e esta terá o grupo hidroxila e o oxigênio adicionado a cada fração, chamada de hidrólise. Dois tipos de cisão podem ocorrer: a homolítica, na qual a quebra origina dois radicais livres, e a heterolítica, na qual uma das partes se torna deficiente de elétrons (ânion) enquanto a outra se apresenta como cátion. Quando ocorre quebra na cadeia onde há um carbono com substituinte diferente do hidrogênio e em seguida em um no qual somente há ligações com H, tem-se a formação de uma ligação dupla entre os carbonos. Esse processo recebe o nome de degradação sem cisão de cadeia, e tem como característica apresentar mudanças significativas em propriedades químicas, como a cor, mas sem modificar a massa molar média.<sup>[55]</sup> O mecanismo dessas formas de degradação podem ser observados na Figura 6:

Figura 6: Mecanismo de degradação por cisão em 1 (homolítico e heterolítico). Em 2 degradação sem cisão de cadeia.



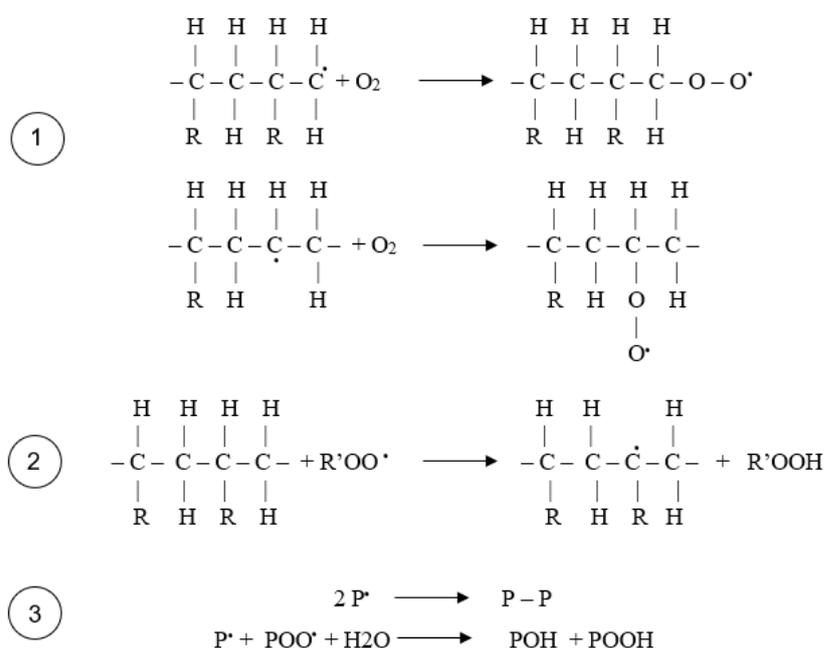
Fonte: De PAOLI, 2008 (ADAPTADO).<sup>[55]</sup>

A degradação por influência microbiana ocorre quando o microrganismo entra em contato com a macromolécula do polímero e libera enzimas no sistema capazes de realizar a quebra da cadeia em monômeros, que irão ser consumidos e resultarão na formação de CO<sub>2</sub>, água e biomassa microbiana. Desse modo, o material é utilizado para o crescimento populacional dos microrganismos. É comum que esse processo seja estudado por meio da comparação na alteração das propriedades mecânicas e termodinâmicas do polímero, pela formação de produtos e pelo crescimento biológico sobre o material.<sup>[56]</sup>

A despolimerização, também chamada de inverso da polimerização, é um processo autocatalítico de quebra de ligações resultando na obtenção de monômeros, que necessita de um substituinte em algum carbono dos meros e tem em alto rendimento. O método é realizado

em elevadas temperaturas e a quebra da ligação carbono-carbono gera o monômero e radicais livres. Outro processo auto-catalítico, que necessita de uma reação homolítica, é a autooxidação, na qual contaminações ou defeitos na cadeia favorecem a reação de oxigênio com um radical alquila, resultando em um radical peroxila (pode ser formado no meio ou na extremidade da cadeia). Este reagirá com outro segmento, que abdicará do hidrogênio, dando origem ao hidroperóxido. Por fim, podem ocorrer a reação de H<sub>2</sub>O com dois radicais peroxílas, levando aos produtos hidroperóxido e álcool ou a combinação de radicais alquila.<sup>[55]</sup> Na Figura 7 abaixo é demonstrada as etapas descritas:

Figura 7: Processo de auto-oxidação, onde P representa o radical alquílico e R'OO representa o radical peroxíla



Fonte: De PAOLI, 2008 (ADAPTADO).<sup>[55]</sup>

### 2.3.1 Grau de Cristalização

O alto grau de cristalização em um polímero pode ser definido como o alinhamento perfeito dos segmentos das cadeias poliméricas, em outras palavras, a forma como as cadeias de moléculas estão ordenadas definem se haverá mais fases cristalinas (ordenada) ou amorfas (desordenada). A cristalinidade de um polímero pode ser influenciada por características como: i) a linearidade da cadeia, por exemplo, quanto mais linear mais cristalina, ii) as configurações em torno de ligações duplas, visto que conformações cis apresentam menor cristalização que as trans, iii) a partir de quais elementos químicos forma-se o polímero e iv) como estão ligados entre si. Além disso, a taticidade, que trata-se da forma como os grupos laterais da cadeia estão organizadas (quanto mais elevada, maior é a cristalinidade), os grupos laterais, a rigidez e as

impurezas (podem influenciar no empacotamento das cadeias), são outros fatores relevantes no grau de cristalinidade.<sup>[16]</sup>

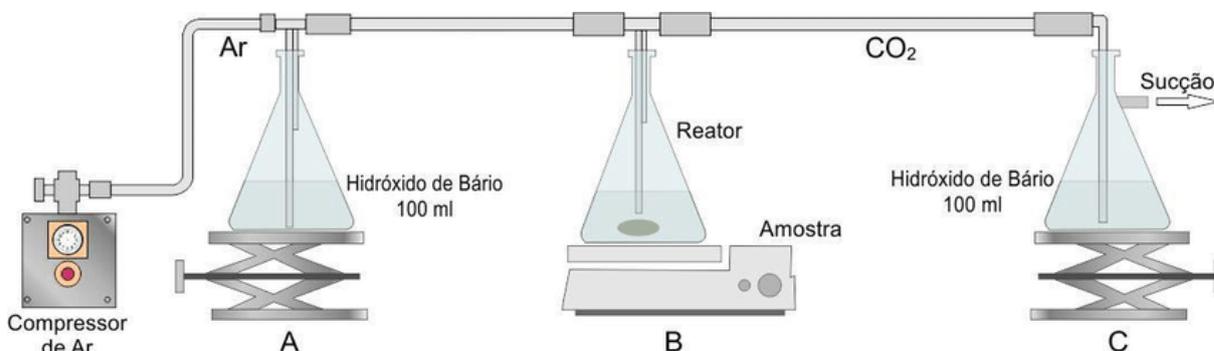
O grau de cristalinidade de um polímero afeta indiretamente suas características e mecanismos de degradação e esse parâmetro pode ser variado pelo uso de aditivos ou pela taxa de resfriamento durante seu processamento. No caso de materiais poliméricos, há a presença de fases amorfas e cristalinas, e a porcentagem destas no material é responsável por alterações nas propriedades mecânicas, por exemplo, mais regiões cristalinas oferecem mais rigidez, e o oposto vale para as amorfas. Além disso, elas podem influenciar na transparência, resultando em maior degradabilidade fotoquímica quando há maior incidência de fases amorfas, e na capacidade de barrar gases, visto que em regiões cristalinas há menor coeficiente de difusão de gases, o que dificulta a oxidação. A capacidade de adsorção de líquidos também é um fator influenciado pela cristalinidade e se relaciona com o processo de degradação, principalmente quando trata-se de degradação envolvendo microrganismos e hidrólise.<sup>[55]</sup>

### 2.3.2 Métodos de Determinação da Biodegradação

Para que a biodegradação do polímero seja comprovada, a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) e a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) sugerem métodos de análise e testes. Um deles, e muito aplicado, é o teste de *Strum* Modificado (Figura 8), ideal para biopolímeros. Nesse processo, que ocorre em condições aeróbicas, é adicionada, ao material testado, uma solução de nutrientes minerais com duas concentrações (10 e 20 mg L<sup>-1</sup>), isenta de carbono orgânico. Posteriormente, tem-se a adição de um cultivo de microorganismos típicos de esgoto (1–20 x 10<sup>6</sup> mL<sup>-1</sup>) na mistura adquirida, seguida pela incubação com agitação e a temperatura ambiente, por um período de 28 dias. O CO<sub>2</sub>, composto a ser quantificado, reage com o álcali e é mensurado como um precipitado de carbonato por um analisador de carbono ou por uma titulação e, então, por fim é calculada a porcentagem liberada pelo polímero, baseada no conteúdo inicial de carbono. É considerado biodegradável o material que apresentar dentro de 10 dias um valor de produção superior a 60% do total teórico estipulado previamente para o período de 28 dias. É importante destacar que esse valor nunca será de 100%, pois parte do CO<sub>2</sub> será adicionado à biomassa.<sup>[5,23]</sup> A norma ASTM D5988 (2018)<sup>[57]</sup> poderá ser utilizada após o método descrito na D5338 (2021)<sup>[5]</sup>, em casos do composto polimérico não ter sofrido degradação satisfatória durante o tempo estipulado, sendo assim, este será adicionado a um ambiente semelhante ao solo, apresentando uma duração de teste máxima de 6 meses. Esse período elevado de tempo apresenta-se como uma desvantagem da metodologia, que torna a espera por resultados grande e diminui a

disponibilidade de laboratórios e mão de obra qualificada para a realização deste, além de o tornar mais caro.

Figura 8: Esquema do Teste de Sturm.



Fonte: AZEVEDO *et al.*, 2016.<sup>[58]</sup>

A norma ISO 14855-1 (2012)<sup>[21]</sup> determina uma metodologia capaz de simular um ambiente de compostagem aeróbica que se assemelha a condição de resíduos sólidos urbanos, com umidade, aeração e temperaturas fixas. A amostra é exposta ao meio e a partir de medições da quantidade de dióxido de carbono, da conversão percentual do material e do grau de desintegração, avalia-se a biodegradabilidade deste. Além disso, a norma envolve os métodos de titulação por análise volumétrica e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Na ISO 14855-2 (2018)<sup>[22]</sup> utiliza-se apenas um décimo da quantidade de amostra e de inóculo, e para haver a garantia de atividade microbiana adiciona-se um composto inerte à mistura, garantindo textura semelhante ao solo. A partir de um sistema fechado de captura de CO<sub>2</sub>, retêm-se a molécula e realiza-se a análise por gravimetria do material absorvente.

Outro método utilizado pela ASTM e outras organizações como a Organização Internacional de Normalização (ISO), o Instituto Alemão de Normalização (DIN) e a Associação Francesa de Normalização (AFNOR) é o de triagem de placa de Petri. Nesse teste tem-se o polímero colocado em uma placa de Petri contendo sais minerais e ágar, que deverá ser inoculado por pulverização com um padrão de fungos e bactérias determinadas. Após o período entre 21 e 28 dias, no qual o sistema ficou incubado à temperatura constante é observada a quantidade do crescimento microbológico no material, considerando que quanto maior ele for, maior a biodegradabilidade.<sup>[23]</sup> No entanto, o método não é capaz de quantificar a biodegradação e é passível de erros relevantes, visto que o resultado dependerá apenas da análise visual do profissional.

Faz-se o uso também do Teste de Enterro no Solo, no qual o material será enterrado em solos previamente preparados e testados, permanecendo incubados por 28 dias até 12 meses.

Em seguida a amostra será submetida a análise de microscopia eletrônica de varredura para analisar as avarias em sua superfície e observar a atividade de microorganismos. Por fim, o método de Lodo Ativado pode ser uma alternativa na qual os polímeros são imersos em lodo ativado em condição aeróbica. Os filmes são removidos após 5, 10 e 15 dias, secos em estufas e pesados, sendo considerada a biodegradabilidade quando há perda de massa.<sup>[23]</sup> A metodologia de realizar pesagens em amostras retiradas de meios degradantes podem resultar em alguns erros, como o aumento de peso devido à absorção de água ou resíduos de terra e diminuição da massa associada à limpeza que causa avarias na amostra.

## 2.4 Cromatografia Gasosa

Considera-se 1941 como o ano em que a cromatografia gasosa foi de fato criada, e os pesquisadores Archer Martin e Richard Synge são conhecidos como os pioneiros nesse tema.<sup>[59]</sup> Porém, os registros históricos mostram que técnicas semelhantes já haviam sido observadas em outras datas anteriores. O fato de Synge e Martin terem ganhado o prêmio Nobel de Química pelo desenvolvimento do método, fez com que a ideia de que seriam os primeiros desenvolvedores se consolidasse. No entanto, existiram outros trabalhos que antecederam a este.

Uma das pesquisas anteriores foi o trabalho de Hieronymus Brunschwig, em 1512, que utilizava azeite como fase estacionária líquida e um algodão como fase estacionária transportadora. Esse método foi considerado uma versão da cromatografia gasosa Gás – Líquido. G. Hesse, ainda em 1941, realizou experimentos, os quais são considerados os primeiros a utilizar gás de arraste. Neste, através de tubos preenchidos com adsorventes, realizou-se a separação de vapores por um fluxo de gás.<sup>[60]</sup> Ainda há registros que o primeiro cromatógrafo a gás moderno foi finalizado no laboratório da cientista Cremer, na Áustria, logo após a Primeira Guerra Mundial.<sup>[61]</sup> Estes são apenas alguns trabalhos de destaque que foram desenvolvidos antes da considerada data oficial.

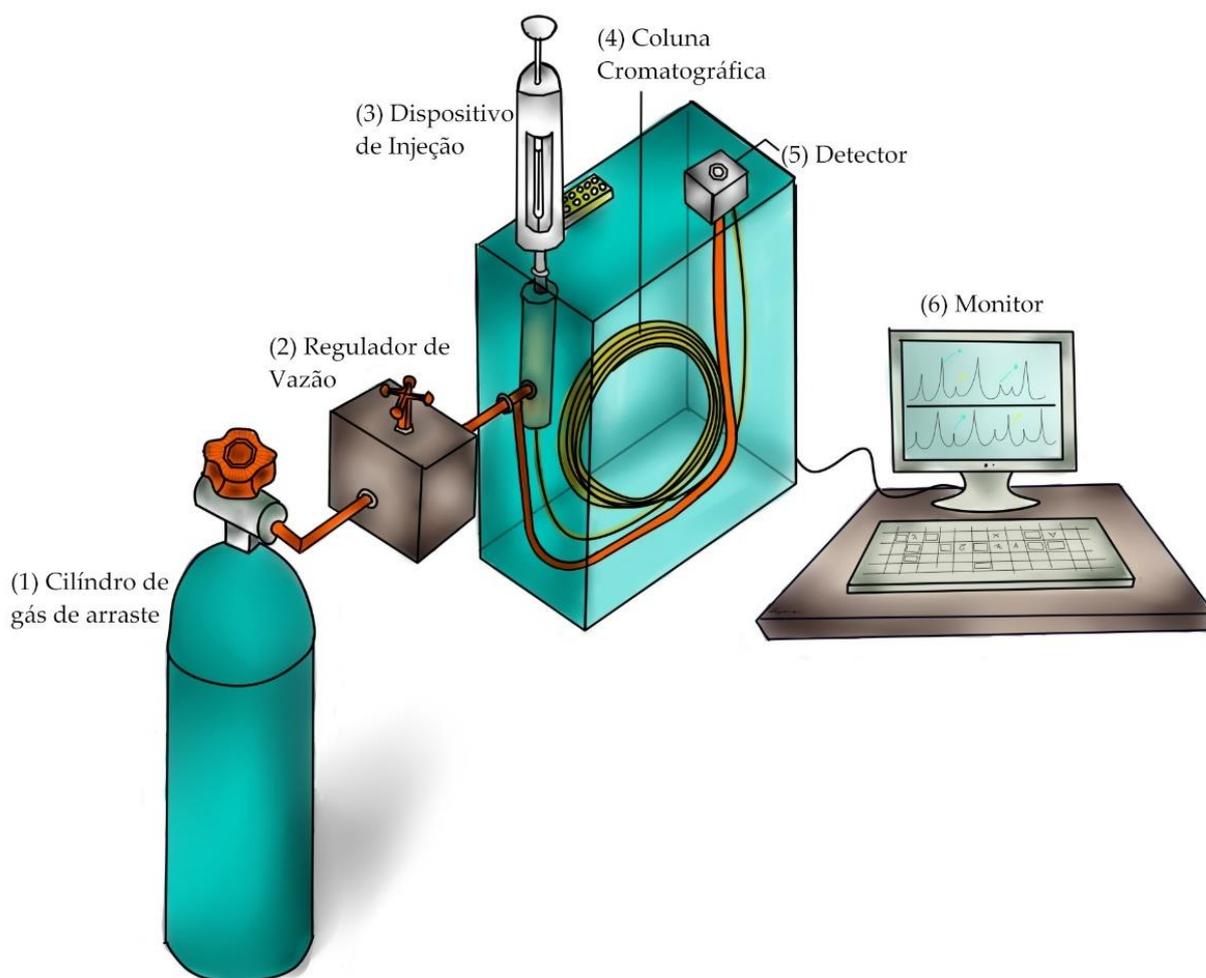
Ao tratar-se de Cromatografia gasosa, dois tipos podem ser citados: a cromatografia gás-sólido (CGS), e a gás-líquido (CGL). A primeira se baseia no princípio de adsorção dos analitos em uma fase estacionária sólida, com elevada área superficial, apresentando uma aplicação limitada. A segunda é amplamente utilizada em diversas áreas, através do recobrimento ou recheio de uma coluna capilar ou suporte sólido, por uma fase estacionária de baixa volatilidade e líquida.<sup>[62]</sup>

Apesar do método de cromatografia gás-líquido ter se demonstrado bastante útil em diversas aplicações, o primeiro instrumento comercial para esse fim surgiu apenas em 1955. A

partir de 1980, o uso de computadores facilitou o controle de parâmetros experimentais e favoreceu o desenvolvimento de colunas que conseguem separar misturas complexas.<sup>[63]</sup> O uso de colunas capilares vieram de modo a suprir as necessidades apresentadas pelas colunas empacotadas, que, quando utilizadas com partículas de elevado diâmetro, exigiam condições complexas de pressão, para que houvesse separações rápidas, de tal modo que esse fator comprometia a eficiência da separação.<sup>[64]</sup>

O esquema da Figura 9 demonstra os componentes básicos de um cromatógrafo a gás, no qual, o cilindro de gás (1) apresenta a fase móvel, que irá carrear os analitos pela coluna. Em seguida, tem-se o regulador de vazão (2), com o intuito de realizar o controle do fluxo da fase móvel. O dispositivo de injeção da amostra (3) é responsável pela vaporização da amostra, que será transferida para coluna (4), com o auxílio da fase móvel e, por fim, o analito alcançará o detector (5), responsável por realizar a leitura dos estímulos elétricos, causados pelos compostos, e enviar sinais que formarão os picos no monitor (6).

Figura 9: Esquema do Cromatógrafo Gasoso.



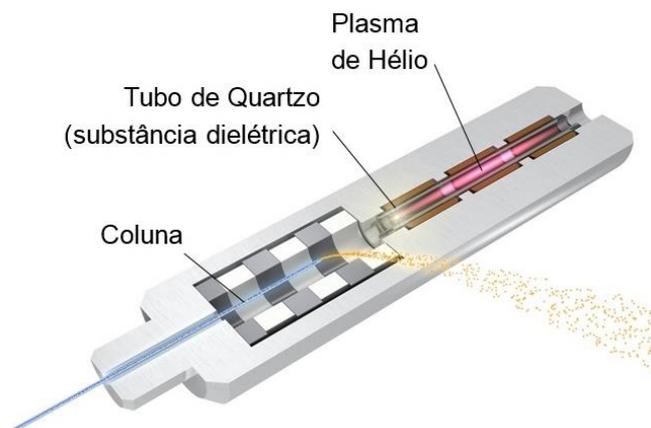
A cromatografia gasosa apresenta diversas vantagens em seu uso como a alta resolução, ou seja, mesmo que um sistema contenha componentes de ponto de ebulição muito semelhantes, ou até mesmo misturas azeotrópicas, podem ser separados e detectadas pelo equipamento. Além disso, a sensibilidade do equipamento permite a análise de amostra com concentrações baixíssimas, na ordem de 1  $\mu\text{L}$  ou menos. A presença de uma fase móvel de baixa viscosidade e colunas longas, resulta em um alto poder de separação e, ainda, análises que poderiam demorar horas para serem estudadas, podem demorar apenas alguns minutos com a aplicação do CG, devida a alta taxa de difusão na fase gasosa e do rápido equilíbrio entre as fases estacionária e móvel.<sup>[65]</sup>

A resolução de um cromatograma pode ser definida pela facilidade de distinção dos picos e da não sobreposição destes, sendo assim, na etapa realizada na câmara de injeção, alguns dos pontos críticos que podem influenciar essa característica são a temperatura e a pressão do injetor, a facilidade de volatilização da amostra e a estabilidade térmica, requisitos os quais devem ser analisados antes do emprego do método. Também pode influenciar na resolução do resultado a quantidade de volume da amostra injetada no sistema, sendo assim, a válvula de amostragem é um mecanismo útil para o controle do volume de injeção, apresentando o modo *SPLITLESS*, que injeta toda a amostra na coluna, ou o modo *SPLIT*, que dirige parte da porção para a coluna e descarta o restante do conteúdo amostral.<sup>[63]</sup> A temperatura do forno é um fator que colabora para obtenção de resultados mais rápidos, com melhor separação de compostos com de baixo tempo de retenção e com pontos de ebulição próximos, e auxilia na formação de picos simétricos.<sup>[62]</sup>

#### **2.4.1 Cromatografia Gasosa com Detector de BID**

O detector de ionização por plasma (BID) consiste na aplicação de alta tensão em uma câmara dielétrica de quartzo, na qual encontra-se o gás Hélio. Esse gás é capaz de produzir fótons de alta energia, sendo assim, torna-se possível a análise de quase todos os componentes, com exceção dele próprio e do Neônio. Isso fará com que os compostos inseridos no cromatógrafo gasoso sejam ionizados e posteriormente capturados pelos eletrodos.<sup>[12]</sup> A Figura 10 ilustra esse sistema.

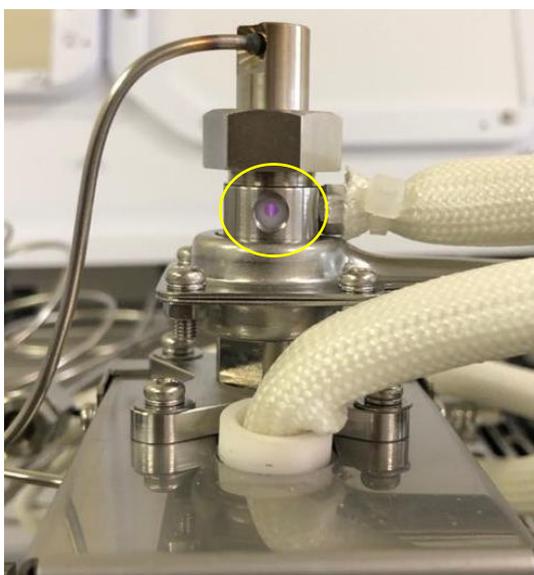
Figura 10: Esquema do interior de um detector BID.



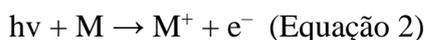
Fonte: SHIMADZU CORPORATION, 2017 (ADAPTADO).<sup>[66]</sup>

Esse detector se baseia na descarga de barreira dielétrica (DBD) como fonte ionizante, ou seja, consiste em um plasma de hélio (Figura 11) em baixa temperatura, que atua em estado de não equilíbrio térmico (quando a energia do elétron é bem superior a energia média das outras partículas do plasma). A DBD é feita a partir da descarga elétrica entre, pelo menos, dois eletrodos, sendo que um deles deve apresentar material dielétrico.<sup>[67,68]</sup> A este último é aplicada uma corrente alternada de alta tensão, e quando a tensão supera a tensão de ruptura do gás utilizado, uma descarga forma fótons de elevada energia e espécies metaestáveis, que são, então, usados para a ionização dos analitos. O mecanismo, por ter o número de descargas relacionada a frequência do ciclo de tensão, evita a pulverização do material formador dos eletrodos, ou seja, formação de arco elétrico entre os eletrodos, o que resulta em maior vida útil destes e a possibilidade de usar gases puros.<sup>[69]</sup>

Figura 11: Plasma de Hélio formado no detector BID.



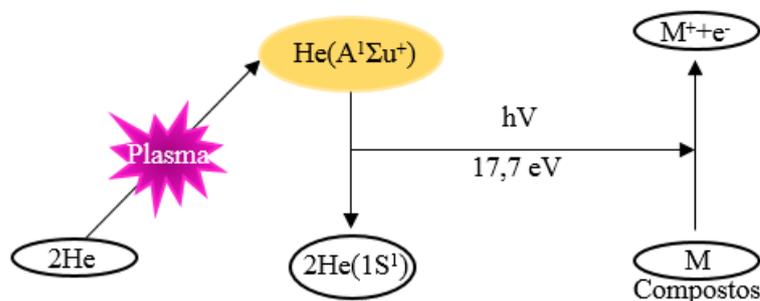
Considerando o fato de a amostra não passar diretamente pelo plasma, a ionização ocorre de acordo com as equações a abaixo, onde M é o analito. Na equação 1 observamos a formação de metaestáveis de longa duração, e na segunda é apresentado o mecanismo de ionização do analito.<sup>[70]</sup>



A explicação para que o BID seja considerado de fato um detector universal se deve ao fato desses metaestáveis apresentarem 17,7 eV acima do estado fundamental, ou seja, estes são capazes de ionizar qualquer composto, exceto aqueles que apresentam um potencial de ionização superior a esse valor, como o Neônio, que apresenta um potencial de 21,6 eV. <sup>[12,70]</sup>

A Figura 12 abaixo mostra de forma ilustrativa o funcionamento do mecanismo de ionização, através da reação do analito com metaestáveis de hélio.

Figura 12: Reação principal de ionização.



Fonte: SHIMADZU CORPORATION, 20-- (ADAPTADO).<sup>[12]</sup>

#### 2.4.2 Detectores: Diferenças entre TCD, FID e BID

Ao fim do processo cromatográfico, os compostos são detectados e quantificados pelo detector, e este deve oferecer uma resposta rápida na presença do soluto cromatográfico. O sinal apresentado é característico de alguma propriedade físico-química do analito, das quais o detector é sensível, sendo assim, é importante escolher o componente eletrônico mais apropriado para o tipo da amostra.<sup>[65]</sup> Apesar de nenhum apresentar todos os pontos mostrados, são apontadas como algumas das características gerais de um detector ideal a sensibilidade adequada, tempo de resposta curto, faixa de temperatura ampla (pelo menos de 25°C até 400°C), reprodutibilidade e estabilidade satisfatórias, ser não-destrutivo em relação a amostra e apresentar resposta linear extensiva a várias ordens de grandeza.<sup>[63]</sup>

O detector por ionização de chamas (FID) consiste na leitura do sinal, produzido por uma corrente feita pelos íons criados durante o processo de queima do efluente na coluna, através de uma chama de oxi-hidrogênio.<sup>[71]</sup> Devido à formação de correntes de ionização mais baixas, esse componente não responde adequadamente a gases como He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e Xe, ácido fórmico, alguns óxidos de nitrogênio, gases inorgânicos, água e compostos que apresentem apenas um átomo de carbono ligado a enxofre ou oxigênio, como o CO<sub>2</sub> ou CS<sub>2</sub>. No entanto, ele é conhecido como um detector referência para compostos orgânicos, como hidrocarbonetos, por apresentar alta sensibilidade, resposta rápida, boa faixa de resposta linear e longa estabilidade.<sup>[72]</sup>

O detector de condutividade térmica (TCD) é citado muitas vezes como um detector universal por ser capaz de analisar até mesmo substâncias gasosas inorgânicas, de difícil detecção, como CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub> e CO, no entanto, a detectabilidade em nível traço é ainda insatisfatória. Por responder a uma diferença na condutividade térmica do gás de arraste, resultante da presença da amostra eluída, este tem como vantagem ser um mecanismo não destrutivo; Além disso, ele oferece a possibilidade de ser aplicado em série com outros detectores, o que permite duas análises simultâneas.<sup>[65]</sup>

A fim de realizar uma comparação entre o BID e uma reflexão a respeito da idealidade dos detectores e da adequação a determinados tipos de amostra, algumas características devem ser mencionadas. Desse modo, a quantidade mínima detectável deve ser abordada, sendo de próxima a 50 ppb para o FID, e de cerca de 10 ppb para o TCD. A linearidade do primeiro é definida como excelente ( $10^6$ ), e a do segundo está determinada em  $10^4$ . Ambos apresentam 400°C como limite de temperatura e podem utilizar Hélio e Nitrogênio como gás de arraste, porém o FID permite também a utilização de Hidrogênio, e o TCD o uso de Argônio. O detector por ionização de chamas apresenta pequeno efeito de fluxo e de mudanças de temperatura, configurando uma excelente estabilidade.<sup>[71]</sup>

O detector de ionização por plasma apresenta temperatura máxima de trabalho de 350°C e utiliza apenas Hélio como gás de arraste. A linearidade é apontada como  $10^5$  e diferente do FID, o BID é capaz de detectar todos os compostos (exceto He e Ne), sendo de fato considerado atualmente o detector universal. Ao tratar-se de nível traço, os baixos limites de detecção configuram uma vantagem em relação ao TCD. Abaixo, pode-se observar, na Tabela 2, valores de %RSD (incerteza das concentrações calculadas) menores que 1% e valores para limites de detecção para alguns compostos que não podem ser identificados pelo FID, e que não apresentam resposta satisfatória em baixas concentrações para o TCD.<sup>[12]</sup>

Tabela 2: Limites de detecção e incerteza das concentrações calculadas (RSD) para CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, determinadas a partir de 6 repetições realizadas pelo BID.

Analito	RSD%	Limite de Detecção (ppm)
CO <sub>2</sub>	0,97	1,6
CO	0,13	4,8
H <sub>2</sub>	0,32	9,1
O <sub>2</sub>	0,15	3,3

Fonte: SHIMADZU CORPORATION, 20-.<sup>[12]</sup>

Na literatura é possível ver resultados que demonstram a linearidade do BID em diversas amostras com concentrações de água diferentes, que não podem ser observados em análises com o TCD.<sup>[73]</sup> Pode-se afirmar que o BID apresenta a sensibilidade, de um modo geral, quatro vezes superior ao do FID, principalmente para compostos contendo halogênios e oxigênio. O novo detector apresenta respostas em relação a concentração, diferente do detector de ionização por chamas, que está relacionado a quantidade de CH na estrutura do composto. Além disso, tem-se como vantagem a ausência de um cabeçote do queimador, componente que pode sofrer entupimentos. Contudo, a vantagem desse novo mecanismo é reduzida com o aumento da massa molecular do composto analisados e faz-se necessário um controle maior das condições de operação. Sendo assim, é importante que mais pesquisas na área sejam realizadas, para de fato entender e comprovar a eficácia e a aplicabilidade do equipamento em diversos tipos de analitos.<sup>[74]</sup> Devido às características já descritas, e por apresentar pontos positivos e superiores ao do FID e do TCD, acredita-se que o BID pode se apresentar como o componente ideal para análise de CO<sub>2</sub> em nível traço, facilitando os métodos de biodegradação de polímeros e oferecendo resultados mais exatos.

## 2.5 Extração por Sistema de Captura por Análise em Fluxo (FEX)

Através da junção da técnica IT-SPME e da amostragem por headspace, o protótipo de amostrador FEX, desenvolvido no CEFET-MG, pelo laboratório INTECHLAB, apresenta como vantagens o fácil manuseio, os baixos custos e a boa qualidade analítica, além da ausência da necessidade de solventes, o que se alinha com os conceitos da química verde. Por meio da ausência ou de aquecimento controlado, a amostra inserida em um recipiente hermeticamente fechado pode ser extraída para um *liner* de vidro, o qual possui o interior revestido com Polidimetilsiloxano (PDMS). A cromatografia gasosa é utilizada para a análise dos compostos capturados pelo interior deste.<sup>[13,75]</sup>

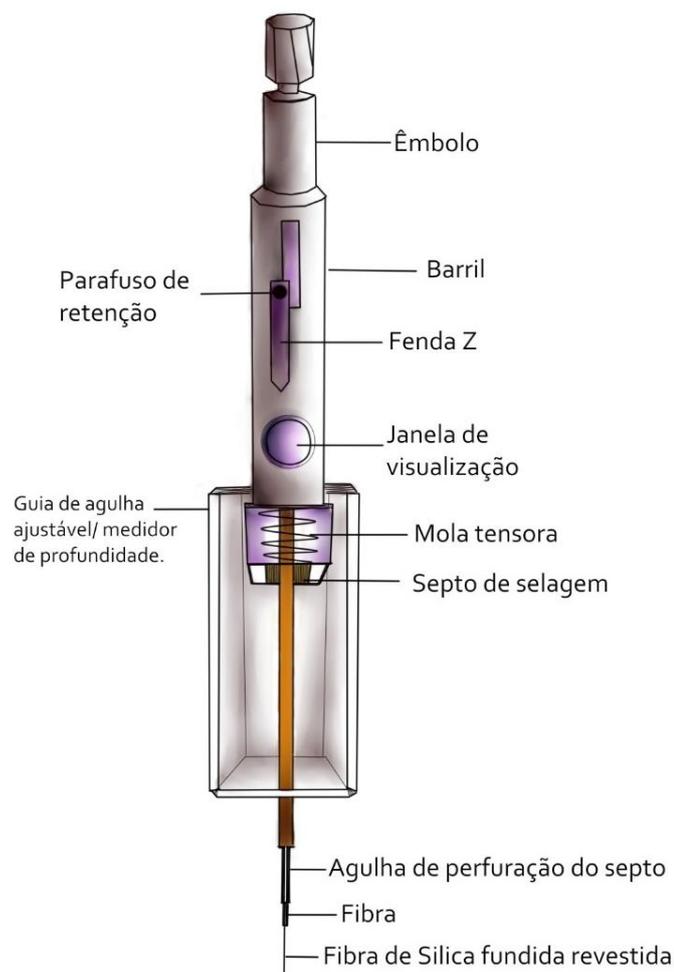
### 2.5.1 Micro Extração em Fase Sólida (SPME)

O princípio do SPME pode ser definido como a exposição de uma amostra à um suporte sólido associado a uma fase de extração. A matriz da amostra e a fase extratora devem estar em contato tempo suficiente para que se alcance o equilíbrio entre elas, a partir desse ponto não haverá mais retenção do composto alvo. As fibras revestidas, utilizadas nas aplicações mais tradicionais, realizam o transporte do analito, e a extração é iniciada a partir da adsorção realizada na interface “matriz-fase de extração”, finalizando com a difusão no componente de interesse para maiores áreas dessa fase. O coeficiente de difusão é o que determina a capacidade de cada soluto se mover em um dado meio, se este for baixo, será observado uma adsorção, e se este for alto, resultará no particionamento total entre duas fases, culminando na absorção. Esta última, por não promover grandes alterações na fase extratora, tem como grande vantagem isotermas lineares para diversas concentrações.<sup>[76]</sup>

A metodologia é muito sensível, sendo possível sofrer alterações na distribuição de adsorção devido as condições do experimento, como a temperatura, e da matriz amostral, como o volume. Esses fatores podem prejudicar a reprodutibilidade e a sensibilidade do SPME, que apresenta também como limitação as análises quantitativas, causada pela dificuldade da realização de calibrações externas, resultante da falta de matrizes fiéis de amostras analisadas. Apesar disso, o método não usa solvente, algo vantajoso do ponto de vista da química verde, é rápido e simples em muitos casos, sendo aplicável em amostras gasosas, líquidas ou sólidas. Por meio de um dispositivo de amostragem automática, as operações com o SPME se tornaram mais reprodutíveis, e a variedade de espessuras e materiais para revestimento de fibras fizeram dele um método bem abrangente.<sup>[77]</sup>

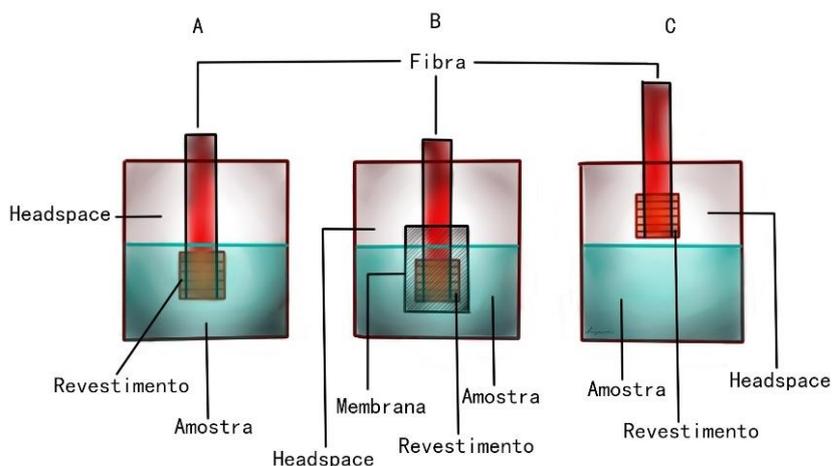
A Figura 13 abaixo mostra um desenho esquemático do dispositivo, onde tem-se uma fibra ótica de sílica fundida, possuindo uma extremidade recoberta com um sólido adsorvente ou uma camada delgada de algum polímero, como o PDMS. Após a finalização do processo, a fibra passará pelo processo de dessorção térmica, por meio da injeção do cromatógrafo gasoso, e os compostos alvos serão carregados para a coluna do equipamento.<sup>[75]</sup>

Figura 13: Representação esquemática do SMPE.



Extração direta, extração envolvendo proteção de membrana e extração no *headspace* são os três modos básicos utilizados na aplicação do SPME. No primeiro há a inserção da fibra diretamente na amostra, caracterizando o transporte, sem intermediários, do analito para fase extratora. Para que não haja perdas na reprodutibilidade e na precisão, em casos de análises de compostos de alto peso molecular é interessante a aplicação do segundo modo. Por último, quando temos a presença de analitos voláteis, pode-se utilizar o método no *headspace*, neste a fibra fica localizada acima da meio aquoso, em um espaço vazio, apresentando vantagem para interferentes de elevada massa molecular.<sup>[78]</sup> A fim de reduzir o tempo necessário para alcançar o equilíbrio e elevar a concentração dos compostos de interesse, deve-se utilizar o menor espaço possível e aquecimento nesse método.<sup>[79]</sup> A Figura 14 demonstra de forma esquemática as três conformações de SPME descritas:

Figura 14: Representação esquemática em A da extração direta, em B da por membrana e em C no headspace.



A fim de transpor desvantagens como a baixa eficiência para compostos com instabilidade térmica ou pouco voláteis e a limitada capacidade de sorção, o SPME em tubo foi proposto, permitindo o uso direto e on-line em sistemas de cromatografia líquida de alta eficiência. Como desvantagem, o IT-SPME (Figura 15) apresenta a necessidade de tratamento prévio das amostras, para que não haja o entupimento dos componentes.<sup>[80]</sup> Ele pode ser definido como um fragmento capilar de sílica fundida, possuindo um revestimento interno de fase extratora, no qual esta pode ser uma parte de uma coluna capilar ou tubular oriunda da cromatografia gasosa, ou, pode-se utilizar um pedaço de micro coluna advinda da cromatografia líquida, o que o definiria como um capilar empacotado, no qual uma fase de extração esta dispersada em um material de inerte.<sup>[81]</sup>

Figura 15: Estrutura do IT-SPME.

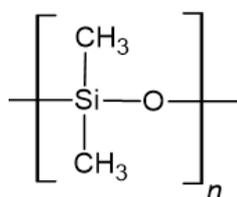


Um dos modos de operação do IT-SPME é a realização da extração e ejeção da amostra em solução pela coluna capilar, com ciclos de repetição, até que o equilíbrio de sorção seja atingido. A coluna capilar será posta entre a alça de injeção e a agulha de injeção do HPLC, fazendo-se o uso de um amostrador automático associado a uma bomba dosadora, para controlar o fluxo. De um modo geral, devido ao fato dos analitos serem capturados pela fase móvel a cada ejeção, a extração no equilíbrio não é obtida completamente. Outro modo é o do fluxo

direto, no qual o capilar é posto na válvula de comutação de seis portas, e a amostra é, de modo contínuo, passada pela coluna extratora, até que seja alcançado o valor estabelecido para a quantificação.<sup>[80]</sup>

Propriedades físico-químicas, como estabilidade térmica e polaridade, são fundamentais para definição da fase de extração, visto que é esta a responsável pela confiabilidade e seletividade do SPME. Fases poliméricas líquidas, tal como o PDMS, apresentam isotermas lineares de absorção e podem ser usadas mais de uma vez, como resultado das boas características de adsorção e elevada estabilidade mecânica do filme.<sup>[78, 82]</sup> Em contrapartida, a polaridade desta, apenas permite seu uso de modo satisfatório na presença de analitos apolares, caso contrário, pode-se ter a presença de interações hidrofóbicas.<sup>[83]</sup>

Figura 16: Estrutura química do monômero do polímero PDMS usado no SPME.



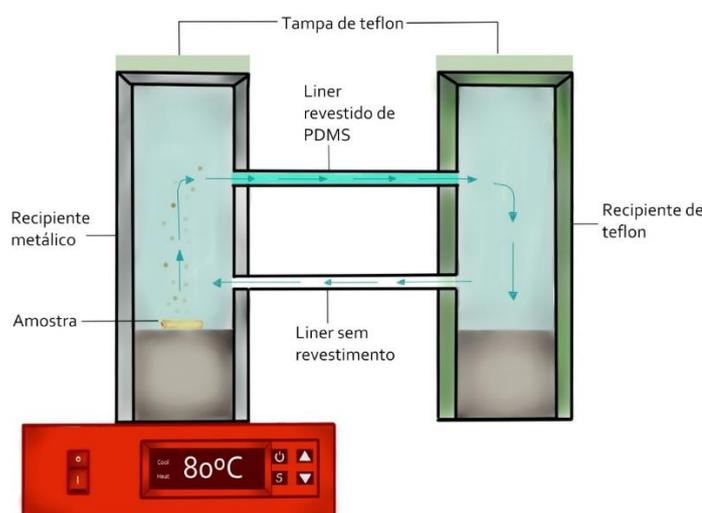
### 2.5.2 Metodologia FEX no *Headspace*

A aplicação do modo *Headspace* no SPME traz mais rapidez ao método e aplicabilidade para amostras sólidas. Nessa técnica, o revestimento da fibra de sílica fundida será o responsável pela extração e concentração dos compostos volatilizados.<sup>[79]</sup> O analito deve vencer a resistência de transferência de massa para que possa penetrar na camada extratora, até que se chegue ao equilíbrio de adsorção entre os meios constituintes.<sup>[84]</sup>

Observam-se três fases relacionadas no HS-SPME: a condensada, a de gás de *headspace* e a do material polimérico. Pode-se afirmar que nessa metodologia tem-se o foco na transferência de massa entre as duas interfaces presentes, denominadas como fase gás/ fase polímero e fase condensada/ fase gás. Antes da atuação da matriz polimérica extratora, haverá a quebra entre o equilíbrio inicial do analito e as fases condensada e de gás do *headspace*. Assim que ocorrer uma diminuição significativa do composto de interesse no *headspace* (ocasionada pela absorção), este sofrerá uma nova evaporação da fase condensada. O aumento de temperatura resulta em maior transporte de analito na interface fase condensada/fase gás, além de aumentar a velocidade dessa etapa. Desse modo, é possível afirmar que a movimentação da matéria entre as interfaces do processo está em conformidade com a lei de transferência de massa quando é observado o estado estacionário do fluxo existente.<sup>[85]</sup>

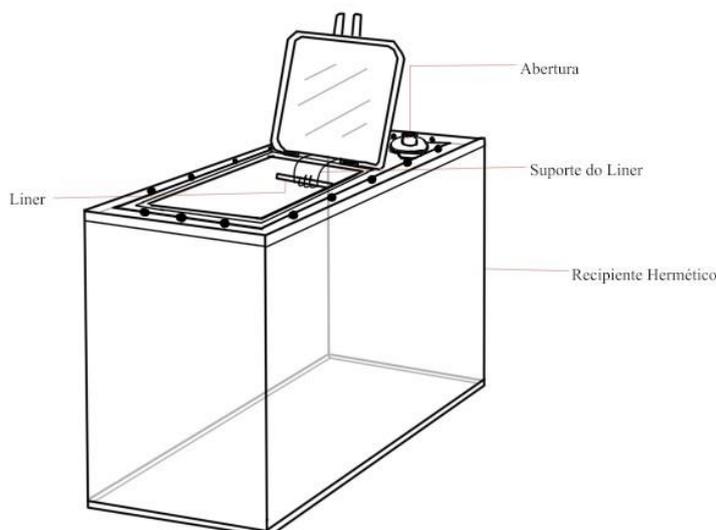
Diferente do IT-SPME, o FEX propõe que a amostra seja continuamente passada por um tubo revestido, de modo contínuo, porém, não em uma solução, mas sim por meio da ideia do *headspace*. A metodologia FEX inicialmente envolvia um mecanismo que, por meio do aquecimento, realizava a geração de uma corrente interna de convecção, observada na Figura 17, que fazia as moléculas dos compostos mais voláteis realizarem contato direto com o interior do primeiro *liner*, onde há a presença do PDMS como revestimento polimérico. Nessa região ocorreria a captura do analito, sendo assim, depois de passar por um período determinado de aquecimento, este *liner* era removido – tendo qualquer líquido condensado neste descartado – e encaminhado para análise.<sup>[13]</sup> No entanto, esse modelo apresentava várias juntas, ou seja, pontos nos quais poderiam ocorrer vazamentos, resultando em erros analíticos.

Figura 17: Estrutura anterior do HS-FEX.



Sendo assim, a nova proposta é um recipiente hermeticamente fechado, com uma abertura e suporte para a colocação do *liner* revestido, e, de acordo com a necessidade, pode-se utilizar um aquecedor com termostato acoplado ao conjunto. A abertura presente no recipiente, como ilustrado na Figura 18, é uma das vantagens do novo modelo, pois permite a adaptação do método a diversas necessidades, por exemplo, no caso de ser preciso um fluxo contínuo de O<sub>2</sub>, pode-se inserir um tubo e vedar corretamente a abertura, sem necessidade de maiores alterações.

Figura 18: Novo esquema do HS-FEX.



Uma grande vantagem do método para o trabalho é a possibilidade de realizar o experimento em fluxo. Enquanto há a degradação do polímero no recipiente hermeticamente fechado o *liner* recebe o analito constantemente. Pode-se assim definir períodos de tempo para cada análise e testar a linearidade do processo. Outro ponto interessante, é a facilidade de realizar a eluição da amostra no cromatógrafo, sendo apenas necessário a retirada do injetor e a inserção do *liner*, diretamente no equipamento, visto que a camada de PDMS é criada em um próprio componente do equipamento.

## 2.6 Relação com a Química Verde

A química verde consiste em uma nova perspectiva, na qual a síntese, o processamento e a utilização de produtos devem ser realizadas de modo a gerar menos impactos negativos ao meio ambiente e aos seres vivos. Apesar de nenhuma atividade química alcançar o objetivo de ser totalmente sustentável, é fundamental que os profissionais se questionem sobre as possibilidades de tornar as metodologias utilizadas mais adequadas. A ideia principal é de que se deve evitar a geração de resíduos e, conseqüentemente, eliminar etapas de tratamento. Além disso, tem-se como objetivo adaptar os processos aos interesses econômicos do mercado, para que as inovações e modificações sejam acolhidas e reproduzíveis. Sendo assim, a inteligência que gerou métodos analíticos de alta precisão, sensibilidade considerável e bons rendimentos, agora deve trabalhar para tornar esses métodos igualmente eficientes, ou melhores, porém positivos para o ecossistema.<sup>[87]</sup>

Existem 12 princípios que regem a química verde, no entanto, para a finalidade do trabalho, apenas quatro dos clássicos receberam mais atenção, os quais são: evitar a geração de resíduos, desenvolver designs mais eficientes energeticamente, diminuir a geração de

derivados e utilizar solventes mais seguros.<sup>[87,88]</sup> Na química analítica, no geral, outros aspectos são contemplado a respeito da química limpa, como a utilização de técnicas diretas, assim evitando tratamentos de amostras, além da redução do tamanho destas e a opção por medições no local. Também a utilização de métodos menores e tecnológicos, de modos que seja possível analisar mais de um analito por vez, o favorecimento da união entre processos analíticos e operações, a preferência de produtos de origem renováveis e a preocupação significativa com a segurança dos profissionais.<sup>[88]</sup>

As indústrias e empresas da área geralmente se interessam pela química verde analítica, porque essa iniciativa gera uma redução do uso de reagentes e, conseqüentemente, uma economia significativa em cada análise. A técnica da cromatografia gasosa possui potencial para que seja um ótimo método limpo, para isso, é ideal que se proponha metodologias nas quais não sejam necessárias o uso de solventes, de preparação da amostra e que sejam rápidas.<sup>[89]</sup> A metodologia FEX também oferece benefícios nesse aspecto, visto que elimina o uso de solventes na etapa extração da amostra, que, em muitas vezes, necessita destes. Além disso, os *liners* utilizados nos processos podem ser reutilizados, fazendo-se necessário apenas a limpeza no próprio cromatógrafo.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Análise Crítica

Foram realizadas buscas de artigos científicos em bases de dados atuais (Science Direct e Google Acadêmico) e, por meio da leitura analítica, os textos escolhidos para realização da análise crítica foram:

- CALIL, M. R.; GABOARDI, F.; GUEDES, C. G.F.; ROSA, D.S. Comparison of the biodegradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone), cellulose acetate and their blends by the Sturm test and selected cultured fungi, *Polymer Testing*, vol. 25, p. 597-604, 2006. Referido a partir daqui como CALIL *et al.*, 2006.
- FÜRSTENEBERGER, M. K.; PINHEIRO, L. A.; PRESTES, R. A.; ALMEIDA, D. M.; SILVA, E. L.S. Estudo da Biodegradação de Polímeros Através do Teste de Sturm, XIX Encontro Anual de Iniciação Científica, Unicentro, Guarapuava, 28 a 30 de outubro de 2010. Referido a partir daqui como FÜRSTENEBERGER *et al.*, 2010.
- AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; BARBOSA, J. D. V.; SILVA, M. W. S. Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO<sub>2</sub>, *Revista Virtual de Química*, vol.8, nº 4, p. 1115-1129, 2016. Referido a partir daqui como AZEVEDO *et al.*, 2016.

- ANANYEV, V. V.; NAGORNOVA, I. V.; BABLYUK, E. B.; VASILYEV, I. Y.; VAREPO, L. G. Polymer Composites Including Natural Additives Degradation Rate Indication, AIP Conference Proceedings vol. 1876, 2017. Referido a partir daqui como ANANYEV *et al.*, 2017.
- OSMAN, M.; SATTI, S. M.; LUQMAN, A.; HASAN, F.; SHAS, Z.; SHAH, A. A. Degradation of Polyester Polyurethane by *Aspergillus* sp. Strain S45 Isolated from Soil, Journal of Polymers and the Environment, vol.26, p.301–310, 2018. Referido a partir daqui como OSMAN *et al.*, 2018. Referido a partir daqui como OSMAN et al, 2018.
- ARAQUE, L. M.; ALVES, T. S.; BARBOSA, R. Biodegradation of polyhydroxybutyrate and hollow glass microspheres composite films, Journal of Applied Polymer Science, vol. 136, nº11, p. 1-10, 2019. Referido a partir daqui como ARAQUE *et al.*, 2019.
- TAIATELE JUNIOR, I.; DAL BOSCO, T. C.; BERTOZZI, J.; MICHELS, R. N.; MALI, S. Biodegradability assessment of starch/glycerol foam and poly(butylene adipate-co-terephthalate)/starch film by respirometric tests, Brazilian Journal of Food Technology, vol.23, p. 1-15, Campinas, 2020. Referido a partir daqui como TAIATELE JUNIOR et al., 2020.
- SILVA, D. L.; PAULISTA, L. O.; PRESUMIDO, P. H.; BERTOZZI, J.; YAMASHITA, F.; BLICK, A. P.; DAL BOSCO, T. C. Influence of Oat Hulls on Biodegradation of Biopolymer from Polylactic Acid, Journal of Engineering, vol. 6, nº 1, 2020. Referido a partir daqui como SILVA *et al.*, 2020.

A partir da seleção do material, reuniões de discussão com especialistas nas áreas de prototipagem, polímeros, automação em química e química instrumental analítica, foi elaborada a proposta para o projeto do novo método.

### 3.2 Proposta de Método

A amostra escolhida para ser analisada consiste em canudos plásticos biodegradáveis, desenvolvidos por pesquisadores do CEFET-MG, no laboratório Intechlab. Ele é composto por 70% de TPSC25 e pode conter ou 30% de PBAT ou de PBS. Para realização do branco, fez-se o uso de canudos de Polipropileno com aditivo atóxico, utilizado para favorecer a degradação em ambiente compostável.

Inicialmente selecionou-se 8 canudos do laboratório Intechlab (biodegradáveis) e 8 de Polipropileno com aditivo atóxico. Dividiu-se cada um destes em dois, e demarcou cada uma

das partes de um mesmo canudo com um mesmo número e letras diferentes, sendo o primeiro tipo de polímero A e B, numerado de 1 à 8, e o segundo C e D, também numerado de 1 à 8. Nas Figuras 19 e 20 pode-se observar o descrito:

Figura 19: Canudos biodegradáveis desenvolvidos pelo Intechlab, divididos em “número”A e “número”B .

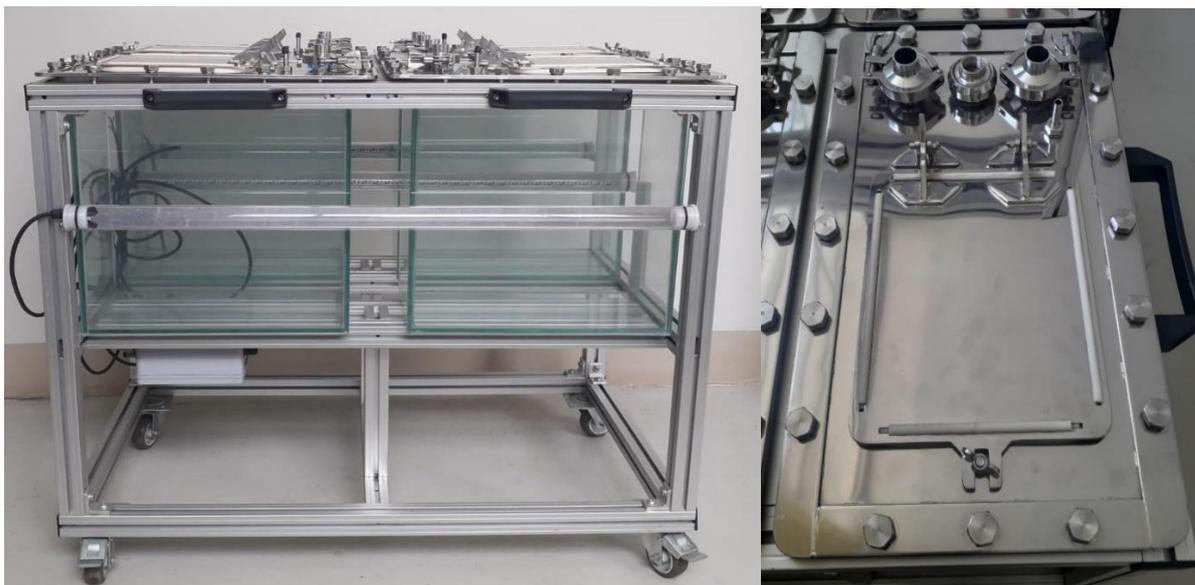


Figura 20: Canudos de Polipropileno com aditivo.



As metades marcadas com A e C foram pesados e encaminhadas para câmara de degradação (Figura 21), onde houve a aplicação do HS-FEX (*Headspace - Flux Extration Device*), modo de extração projetado e desenvolvido no Intechlab.

Figura 21: Câmara de degradação aplicada na metodologia HS-FEX utilizado no experimento.



A preparação destas foi realizada cobrindo seu fundo com 2 kg de adubo orgânico, da marca Residuar (Figura 22), e os canudos foram posicionando sobre essa, como na figura 23 e 24, e cobertos com mais 2 kg de adubo. É importante destacar que todos os pacotes utilizados de adubo pertenciam ao mesmo lote (082020).

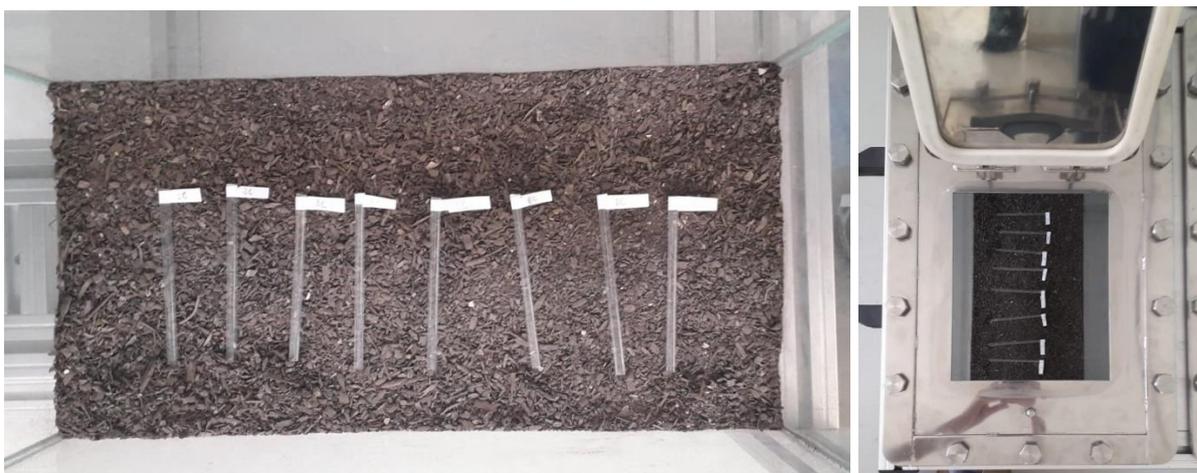
Figura 22: Adubo utilizado.



Figura 23: Canudos biodegradáveis desenvolvidos pelo Intechlab posicionados na câmara.



Figura 24: Canudos de Polipropileno com aditivo posicionados na câmara.



Atentou-se em deixar a altura de adubo abaixo e acima das amostras o mais uniforme possível, a fim de auxiliar na degradação homogênea dos corpos (Figura 25). Três compartimentos da câmara de extração foram utilizados, sendo o 1º contendo apenas o liner e na ausência de adubo, com o intuito de verificar a quantidade inicial de CO<sub>2</sub> dentro do recipiente

vazio, o 2º contendo as amostras do Intechlab e o 3º contendo os canudos de Polipropileno + aditivo. A realização do branco de cada liner é feita antes de inseri-los na câmara.

Figura 25: Fotografia da câmara completa antes da umidificação.



Para que as condições fossem favoráveis para a proliferação de microrganismos, 1,5 L de água destilada (medida em proveta de 1 L) foram adicionados, por meio do uso de uma garrafa com spray, a fim de tornar a umidificação mais uniforme. A quantidade foi definida pelas características visuais tomadas pelo adubo de acordo com o volume adicionado, de modo que este não tornasse forma de barro. A câmara foi fechada no dia 05 de novembro de 2021.

No dia 06 de dezembro de 2021 a câmara foi aberta e os corpos de prova foram retirados cuidadosamente e inseridos em sacos zip lock devidamente identificados. Ambos os tipos de canudos foram limpados com pincel e espátula, com o intuito de retirar o excesso de matéria orgânica e realizar a pesagem deste.

O teste de tração foi realizando utilizando a máquina de ensaios universal da marca Instron, modelo 23-20 e a capacidade máxima da célula de carga era de 5 kN. Primeiro as metades marcadas com as letras B e D foram testadas, com uma taxa de deformação de 75 mm/min, em seguida, o ensaio foi repetido com as outras partes que passaram o período na câmara. A Figura 26 abaixo demonstra um dos ensaios sendo realizado em uma das metades do canudo Intechlab antes da biodegradação.

Figura 26: Máquina de ensaios universal realizando ensaio de tração em canudo Intechlab antes da biodegradação.



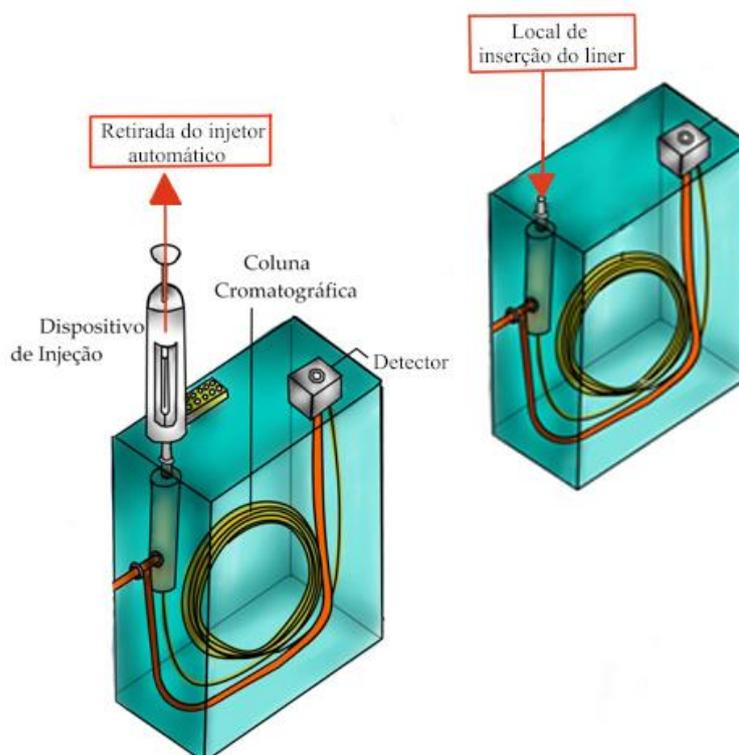
A análise do analito ( $\text{CO}_2$ ) foi feita através da cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo gasoso de alto desempenho GC-2010 da Shimadzu™ (Figura 27), juntamente com o detector de ionização por plasma BID-2010 Plus, da mesma marca. A coluna utilizada possui 30 m de comprimento, 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura do filme e 0,25 mm de diâmetro interno, da marca Agilent J&W, e é composta de sílica fundida HP-5MS (5% difenil e 95% polidimetilsiloxano).

Figura 27: Equipamento GC-BID utilizado no experimento.



O método utilizado na análise aplica Hélio como gás de arraste, modo de injeção Split (20:1), temperatura do injetor de 150°C. Ele consiste em uma isoterma de 4 minutos, a uma temperatura de 50°C. O detector BID permanece a 320°C, com fluxo de gás de descarga de 50 mL/min. Para que não haja contaminação do liner, este é retirado rapidamente da câmara e vedado com tampas de borracha. O injetor automático é desligado e deslocado do cromatógrafo e o liner é inserido diretamente no aparelho, como ilustrado na Figura 28.

Figura 28: Modo de inserção do liner com o analito ao cromatógrafo gasoso.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

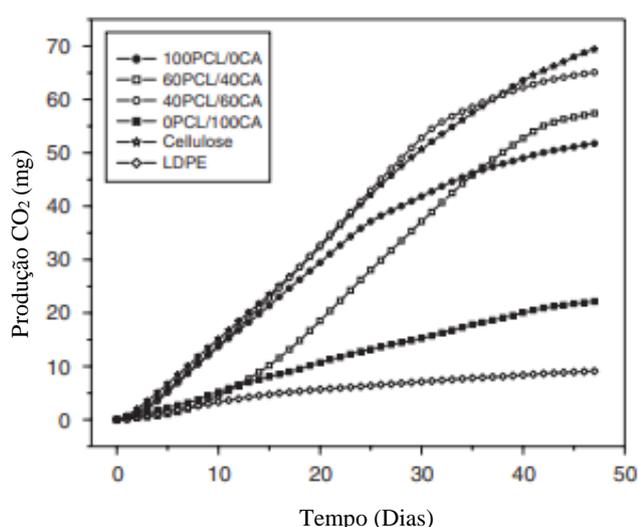
### 4.1 Análise Crítica

No artigo de CALIL *et al.*, 2006, faz-se o uso do método de *Sturm*, utilizando culturas de fungos especificadas, para comparar a biodegradabilidade do PCL, do acetato de celulose e da blenda formada por estes. Duas metodologias utilizadas para avaliar a biodegradação do material foram a variação de massa e a liberação de CO<sub>2</sub>. Destaca-se que nesse estudo os autores usaram controles negativo e positivo, além do branco (contendo somente o inóculo) para cada amostra estudada. Foi relatada a realização de triplicatas para cada polímero, um fator que confere ao estudo maior credibilidade dos resultados. As condições do receptáculo em que ocorre a biodegradação foram bem especificadas, contendo 100 g da amostra, 50% de água destilada e 600 g de húmus. O sistema foi verificado a cada 24 horas por 46 dias, o que poderia

observar se houvesse alguma saturação do sistema de captura de CO<sub>2</sub> e remediá-la, caso esta ocorresse. O reator foi mantido a 58±2 °C, e visto que houve um estudo prévio dos microrganismos, a temperatura deve está adequada a sobrevivência destes.

O gráfico traçado nesse estudo (Figura 29) a partir dos resultados da produção de CO<sub>2</sub> (obtido pela titulação do que foi liberado, no método de *Sturm*) apresenta o comportamento esperado, visto que com o passar do tempo a população de microrganismos, em um cenário ideal, irá aumentar e, conseqüentemente, a produção de CO<sub>2</sub> também.

Figura 29: Gráfico referente a biodegradação do PCL, acetato de celulose e da blenda formada por eles, de acordo com a quantidade de CO<sub>2</sub> produzida.



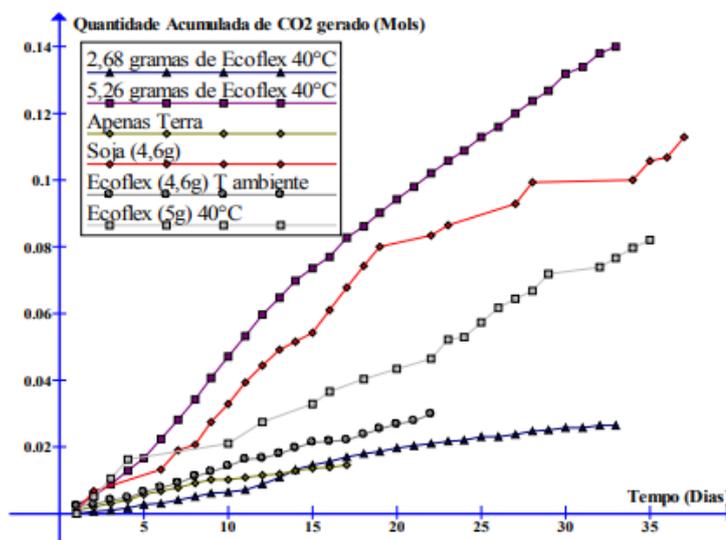
Fonte: CALIL *et al.*, 2006 (ADAPTADO).

Em FÜRSTENEGER *et al.*, 2010, utilizou-se o Ecoflex (blenda com PBAT) analisado pelo método de Sturm, para verificar a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada no processo de biodegradação. Foram realizados testes com os microrganismos, a fim de verificar se estes sobreviveriam a diferentes temperaturas, visto que o objetivo do estudo é avaliar o comportamento biodegradável do material quando sujeito a temperatura ambiente e a 40 °C. As titulações foram realizadas a cada 24 horas, no entanto não é especificado a quantidade total de dias da realização do ensaio, avaliando os resultados foi possível inferir que foram 35 dias no total. Foram realizados testes em sistemas no qual estava presente apenas a terra e em outro apenas a soja, o que pode ser considerado como branco, apesar do objetivo não ter sido especificado e nem usado no artigo para o tratamento dos dados.

Apesar do comportamento do gráfico (Figura 30), em termos de evolução de CO<sub>2</sub>, descrever um comportamento esperado, o fato dos testes serem realizados com massas muito distintas dificulta o comparativo do estudo. Além disso, observa-se um perfil muito destoante

entre 2,68 g de Ecoflex a 40 °C e 5,26 g, e não se pode inferir se de fato a diferença observada no gráfico é devido a variação da massa da amostra ou a erros no experimento.

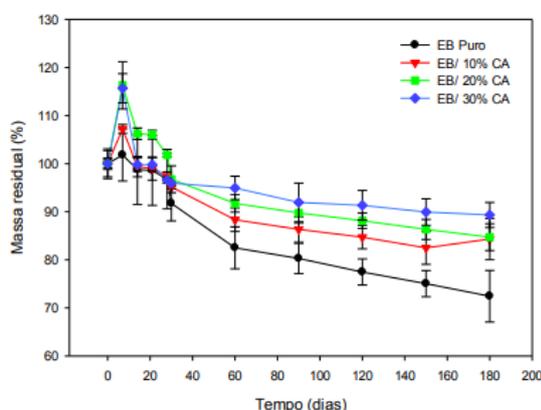
Figura 30: Gráfico das quantidades acumuladas de CO<sub>2</sub> gerado a partir da biodegradação do PBAT, em quantidades e temperaturas diferentes, e os valores obtidos apenas para terra e soja.



Fonte: FÜRSTENEGER *et al.*, 2010.

No estudo feito por AZEVEDO *et al.*, 2016, utilizou-se além no método de Sturm, a avaliação da biodegradação pela perda de massa da amostra para avaliar o comportamento de uma blenda com 48% de PBAT e 52% de amido e sua associação com casca de arroz. Para avaliar a biodegradação pela perda de massa foi realizada a pesagem das amostras antes de serem depositados no solo previamente preparado conforme especificado no artigo. O tamanho dos corpos de prova foi mensurado e padronizado, destaca-se esse procedimento para melhorar o comparativo dos resultados. O teste é feito segundo a norma ASTM G 160-03, e há 12 repetições deste, o que pode conferir mais credibilidade ao resultado e possibilitar um tratamento estatístico. As massas foram retiradas em intervalos de tempo especificados, iniciando-se em 7 dias e finalizando em 180 dias. Apesar de ser definido pela norma, realizar esse procedimento pode ocasionar, como observado no trabalho, um aumento inicial de massa nos primeiros 7 dias, explicado pela possível absorção de água. Um dos fatores a serem questionados é o motivo do aumento de massa da amostra em 190 dias para a amostra EB/ 10% CA, que pode ser observada no gráfico da Figura 31.

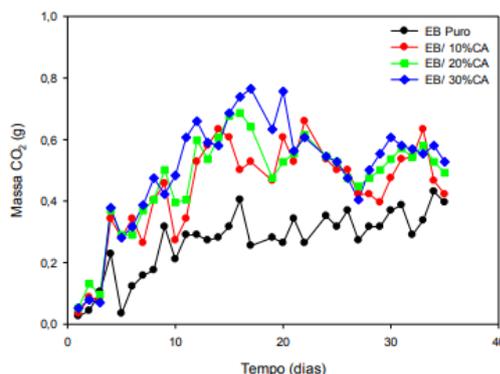
Figura 31: Gráfico de perda de massa da blenda associada à 0%, 10%, 20% e 30% de casca e arroz, após degradação em solo.



Fonte: AZEVEDO *et al.*, 2016

O teste de Sturm foi feito utilizando a mesma terra do ensaio anterior sendo baseado na norma ASTM D 5338-98. Foi feita a ativação dos microrganismos à 100 °C durante 10 minutos, no entanto não houve relato sobre um estudo prévio da resistência destes em tais condições. O experimento possuiu branco, apenas sem a presença do compósito, mas não possuiu controle positivo e/ou negativo. Durante 35 dias o CO<sub>2</sub> produzido pelo método foi quantificado, e o gráfico mostrado na Figura 32 foi obtido:

Figura 32: Produção de CO<sub>2</sub> obtida pelo método de Sturm em cada uma das variações da blenda.



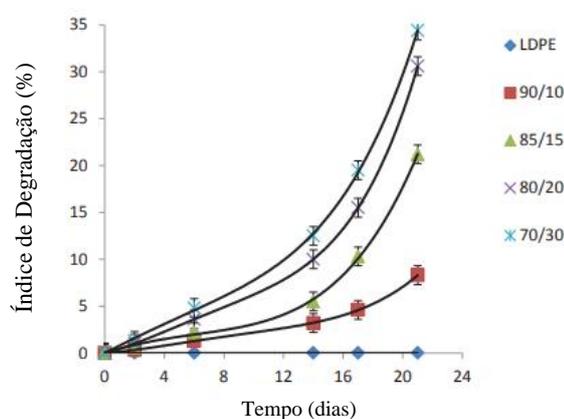
Fonte AZEVEDO *et al.*, 2016

O perfil de degradação obtido foi inesperado, visto que a atividade microbiana deveria ser crescente com o tempo, quando em condições ideais, e a formação de CO<sub>2</sub> seguiria esse padrão. Justificativas para tal comportamento podem ser a formação de compostos que inibam o crescimento microbiano ou a influência de diferentes tempos de biodegradação para cada constituinte do polímero. Sendo assim, seria interessante realizar o mesmo teste com o PBAT e Amido puros, não apenas na blenda, para verificar essa hipótese.

Ao fim do estudo, observa-se um resultado incoerente, visto que no primeiro teste a amostra de polímero associada a casca de arroz apresentou maior resistência a biodegradação, enquanto no segundo teste, o aumento gradativo da quantidade desse adicional elevou a taxa de liberação de CO<sub>2</sub>.

O artigo de ANANYEV *et al.*, 2017 propõe o estudo da biodegradabilidade do polietileno de baixa densidade (LDPE) associado ao amido e, para isso, o teste de Sturm foi aplicado. No entanto não há descrições sobre a realização deste, tais como condições de trabalho, replicatas ou sobre se basear em alguma norma. Apesar de não haver descrito a realização do branco, o gráfico mostrado na Figura 33 sugere que o LDPE puro foi utilizado com este intuito.

Figura 33: Gráfico do Índice de Degradação x tempo do LDPE e diferentes quantidades de amido.



Fonte: ANANYEV *et al.*, 2017 (ADAPTADO).

O gráfico apresenta um comportamento esperado para o aumento de liberação de CO<sub>2</sub> com o tempo, contudo o índice de degradação (*Degradation Index*) não é explicado para que se possa obter uma conclusão. Além disso, uma questão relevante é a mudança de inclinação observada após cerca de 12 dias, que é pronunciada na curva à medida que o teor de amido aumenta. Provavelmente esse comportamento está relacionado à quantidade de amido na amostra que poderá ter relação com o crescimento microbiológico.

No trabalho de OSMAN *et al.*, 2018 analisou-se a degradação causada por uma cepa específica de fungos, denominada pelos autores de *Strain S45*, no Poliéster Poliuretano. O método da evolução de CO<sub>2</sub> (Sturm), foi aplicado em triplicata e em temperatura ambiente (30 °C) por 30 dias, não foi especificado se houve ou não medições antes do final do período. Esse fator pode ocasionar que, em caso de saturação do meio receptor de CO<sub>2</sub>, esta não seja identificada. Houve a presença de controle abiótico e biótico, ou seja, havia um recipiente no teste contendo o meio de sais minerais (MSM) e o polímero (teste) e, ainda, outro contendo

MSM juntamente ao S45 apenas (controle). Não foi feito branco para verificar se o ar não continha CO<sub>2</sub>.

Figura 34: Tabela referente a quantidade de CO<sub>2</sub> obtida após o período de 30 dias e da massa da célula seca, reproduzida do artigo.

Organismo	Amostra	Massa Celular Seca (Dia 1)	SD	Massa Celular Seca (Dia 30)	SD	CO <sub>2</sub>	SD
Strain S45	Teste	0.05	0.50	15.68	0.84	10.05	0.73
	Controle	0.05	0.60	3.80	0.69	3.20	1.0

Fonte: OSMAN *et al.*, 2018 (ADAPTADO).

Como resultado, a tabela mostrada na Figura 34 demonstra coerência na correlação entre o aumento da massa celular seca e o aumento da massa de CO<sub>2</sub> emitida, em relação ao controle (MSM + polímero). Observa-se também o tratamento estatístico, visto que o desvio padrão dos valores foi calculado.

No estudo feito por ARAQUE *et al.*, 2019 visou-se caracterizar a biodegradabilidade, pelo método de Sturm, do material formado por PHB e microesferas de vidro oco (HGMs). O experimento apresentou branco, realizado apenas com a presença de humus, mas não houve verificação sobre a eficiência da retirada de CO<sub>2</sub> pelo compressor. Houve análises a cada 24 horas nos 7 dias iniciais e no período do 7º até 29º dia, as conferências ocorriam três vezes na semana. Não foi descrito sobre a determinação da quantidade de água necessária ao sistema ou informações sobre a realização de replicatas e tratamento estatístico. O tamanho do filme e a massa utilizada foram especificados. Observou-se nos resultados que houve diminuição da produção de CO<sub>2</sub> no período que abrangia o 10º e o 17º dia (Figura 35), justificado pela possível utilização do gás pelos microrganismos (para crescimento celular e reprodução). Nesse caso, apesar de não ter sido realizada, faz-se justificável a análise microbiológica prévia, com o intuito de verificar se de fato a variação inesperada pode ser por esse motivo. Outra hipótese levantada é a respeito da variação na taxa de coleta de CO<sub>2</sub> pela solução alcalina e da taxa de produção. Algo não questionado foi a possível ocorrência de algum interferente que reduziu por um período o crescimento microbiológico e, conseqüentemente, a liberação do gás.

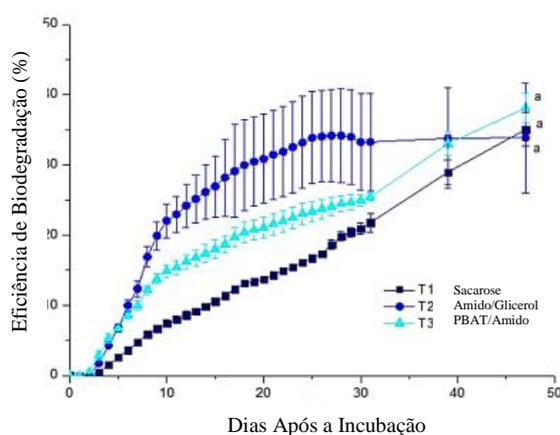
Figura 35: Tabela referente a produção de CO<sub>2</sub> pelo PHB e sua associação a 1% e 3% de HCM reproduzida do artigo.

Dia	Produção de CO <sub>2</sub> (g)			Dia	Produção de CO <sub>2</sub> (g)		
	PHB Puro	PHB/1% HGM	PHB/3% HGM		PHB Puro	PHB/1% HGM	PHB/3% HGM
1	0.1130	0.1064	0.1020	15	0.3946	0.4034	0.3638
2	0.1152	0.1196	0.1402	17	0.4504	0.4460	0.4548
3	0.1969	0.1870	0.2046	19	0.5090	0.4782	0.4914
4	0.3579	0.3491	0.3888	22	0.5662	0.5266	0.5575
5	0.3154	0.2890	0.3550	24	0.4386	0.3814	0.4245
8	0.4342	0.3242	0.4210	26	0.4592	0.4108	0.4988
10	0.4196	0.3976	0.4152	29	0.6029	0.6117	0.6249
12	0.3888	0.3403	0.3579				

Fonte: ARAQUE *et al.*, 2019 (ADAPTADO).

Em TAIATELE JUNIOR *et al.*, 2020 estudou-se a capacidade de biodegradar um filme de PBAT com amido e uma espuma de amido e glicerol, por meio da quantificação de CO<sub>2</sub> liberado. O esquema visual do experimento foi demonstrado com clareza, facilitando o entendimento deste. Certificou-se de umedecer o ar livre de CO<sub>2</sub> que entrava no sistema a fim de viabilizar o ambiente para o crescimento dos microrganismos. Foi usado o controle positivo, fazendo-se o uso da sacarose, o branco contendo apenas o inóculo e triplicatas com as amostras (tratamento estatístico é mencionado). No entanto, não foi inserido um recipiente no sistema para verificar a eficiência da retirada de CO<sub>2</sub> do ar. O teste durou 47 dias e foi realizado em temperatura ambiente.

Figura 36: Gráfico referente a eficiência de biodegradação pelos dias após a incubação da sacarose, amido/glicerol e PBAT/amido.



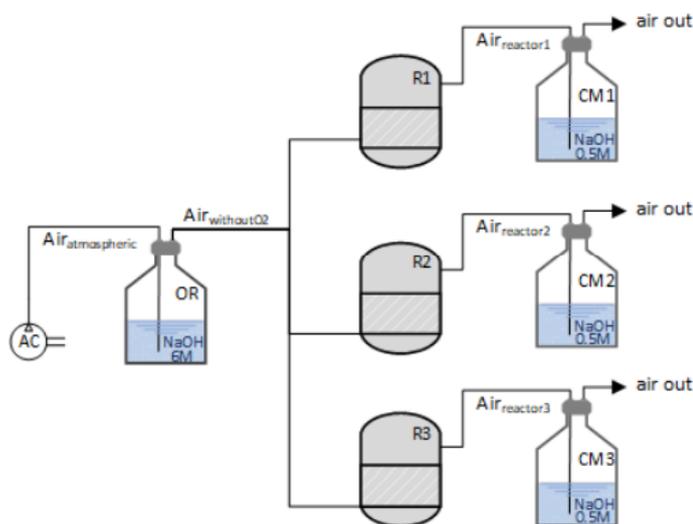
Fonte: TAIATELE JUNIOR *et al.*, 2020 (ADAPTADO).

O gráfico mostrado na Figura 36 foi obtido pelos autores no experimento e a eficiência de biodegradabilidade (EB) foi calculada a partir da massa seca e da massa teórica de dióxido de carbono, com o objetivo de identificar a quantidade de matéria orgânica que de fato foi

transformada em CO<sub>2</sub>. O platô formado foi justificado pela maior disponibilidade da porção biodegradável do composto T2, diferente da sacarose que necessitaria de mais tempo para alcançar o regime constante. No entanto, por ser uma curva que está diretamente ligada ao crescimento populacional de microrganismos é questionável o que de fato está acontecendo com a microbiota para que esta estabilize a produção antes de apenas cessar. Por ter encontrado valores menores que os anteriormente publicados, o estudo justifica que a ausência de teste do inóculo pode ter causado o resultado inesperado.

SILVA *et al.*, 2020 analisou a influência, em termos de biodegradação, da adição da casca de aveia ao PLA. Para isso o teste de Sturm foi feito em triplicata, sem controle positivo, negativo ou branco, havendo sido realizado o estudo do inóculo. O artigo apresenta um desenho do esquema do experimento (Figura 37), no entanto há um erro quando escrito “Air without O<sub>2</sub>”, visto que a ideia do teste é justamente remover o CO<sub>2</sub>, mantendo apenas o oxigênio presente.

Figura 37: Esquema do método de Sturm aplicado. Onde AC é Compressor de Ar, OR é removedor de oxigênio, R é reator e CM é captura e medição de CO<sub>2</sub>.

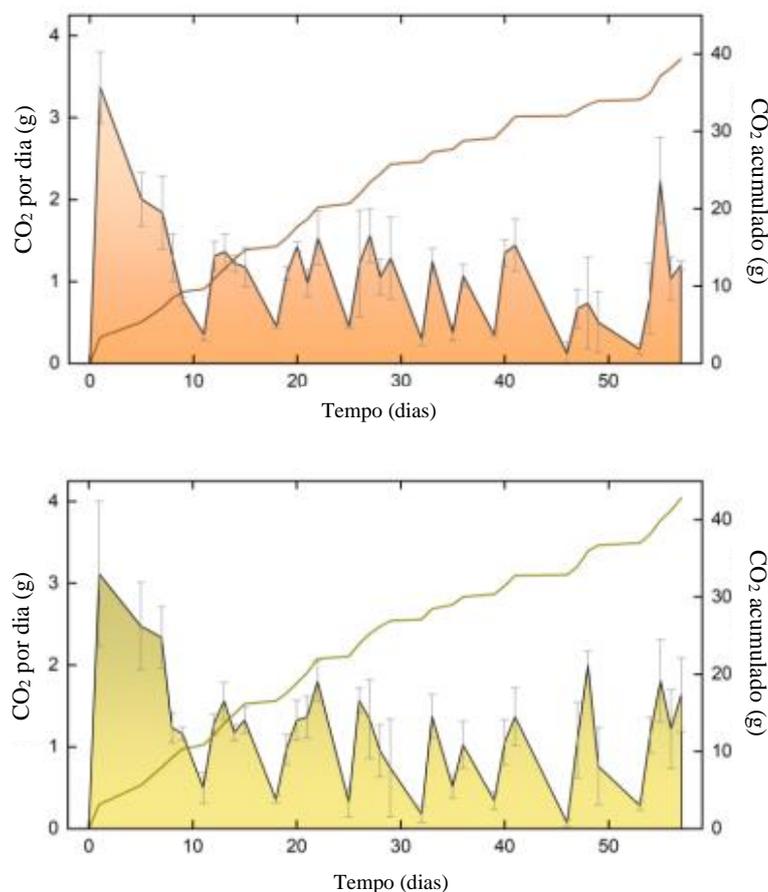


Fonte: SILVA *et al.*, 2020.

Foi relatado que, visualmente, o sistema estava seco após 40 dias, então, este foi umidificado seguindo a norma ISO 14885, no entanto, ao final do processo a umidade estava novamente abaixo do esperado. Isso poderia estar relacionado a reações de hidrólise com as cadeias do polímero, que podem ocorrer juntamente com a degradação por meio biológico. Quando ocorre hidrólise nesse composto obtém-se ácidos carboxílicos e produtos alcoólicos que alteram o pH do meio e afetam a atividade microbiana, ocasionando alterações nos resultados.

Como demonstrado nos gráficos apresentados no artigo (Figura 38), a variação da produção de  $\text{CO}_2$  é maior nos 10 primeiros e nos últimos, o que pode estar relacionado a eliminação do material mais facilmente degradável. Além disso, deve-se questionar se a quantidade de oxigênio fornecida esteve constante durante todo o processo, visto que não houve verificação desta.

Figura 38: Gráficos da quantidade de  $\text{CO}_2$  acumulada e por dia para as amostras sem casca de aveia (primeira) e com (segunda).



Fonte: SILVA *et al.*, 2020 (ADAPTADA).

A variação de massa do polímero foi verificada também no experimento, e foi observada uma massa maior de  $\text{CO}_2$  formada do que a própria perda de massa do polímero, que poderia ser justificada pela água remanescente presente no sistema após a secagem.

Conclusões:

Com base na leitura e análise crítica dos artigos selecionados, 13 pontos devem ser destacados para elaboração de uma metodologia mais eficiente:

- Verificar a saturação do meio adsorvente previamente;
- Realizar o branco em relação a quantidade de  $\text{CO}_2$  previamente presente;
- Utilizar controles positivo e negativo;

- Verificar a quantidade de água necessária no início do teste e monitorá-la constantemente, além de possibilitar modo de corrigi-la sem afetar o experimento;
- Monitorar a quantidade de O<sub>2</sub>;
- Em caso de aquecimento verificar os tipos de microorganismos e a resistência destes;
- Em caso de blendas, fazer branco dos constituintes desta separadamente;
- Descrever claramente o procedimento e as condições, caso possível criar esquemas visuais;
- Se possível, fazer o procedimento sem aquecimento, para eliminar a fase de estudo de cultura ou de sobrevivência em temperaturas mais altas dos microorganismos;
- Descrever claramente a duração dos testes;
- Realizar replicatas e tratamento estatístico;
- Padronizar tempo mínimo;
- Verificar a existência de reações paralelas que possam afetar aspectos importantes para o crescimento microbiológico, como pH, obtenção de subprodutos, etc.

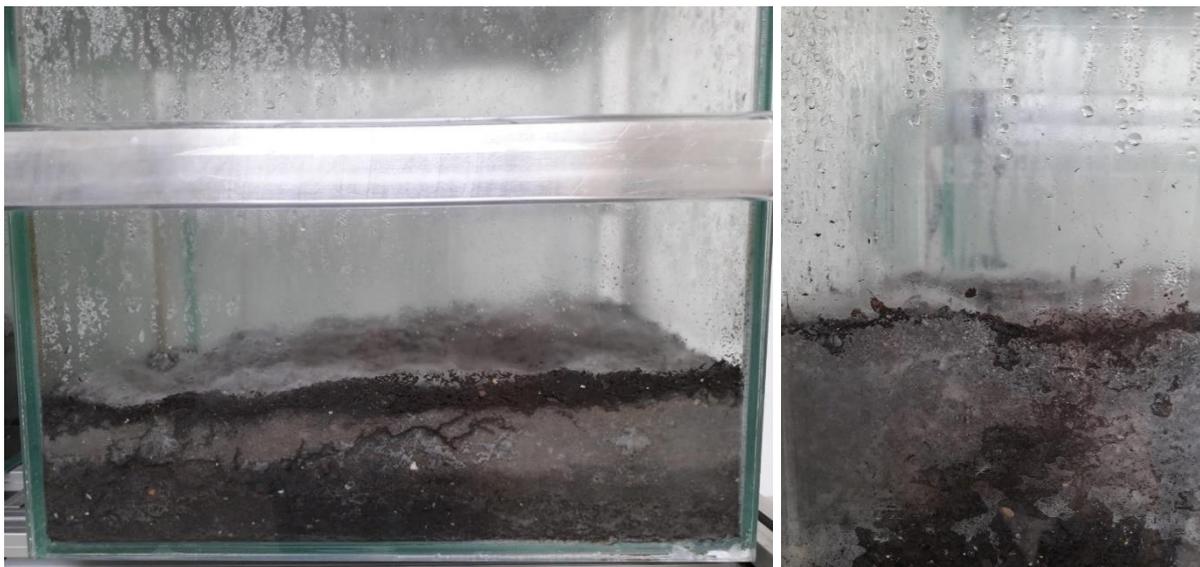
#### 4.2 Resultados do Ensaio Proposto

Os compartimentos da câmara foram fechados no dia 05 de novembro de 2021 e após uma semana podia-se observar quantidade significativa de fungo, como mostrado nas Figuras 39 e 40:

Figura 39: Câmara completa uma semana após a umidificação.



Figura 40: Mofo formado.



Nas figuras 41 e 42 (obtidas no dia 06 de dezembro de 2021), pode-se observar as condições de cada amostra após o período de 1 mês. A amostra guardada no saco zip lock demonstra o material antes da limpeza, e as da bandeja após a limpeza cuidadosa.

Figura 41: Canudos biodegradáveis após a retirada da câmara de biodegradação.



Figura 42: Canudos de Polipropileno com aditivo após a retirada da câmara de biodegradação.



Nas tabelas 3 e 4 tem-se os resultados da diferença de massa encontrada para cada canudo.

Tabela 3: Diferença de massa dos canudos biodegradáveis.

Canudos Biodegradáveis								
<b>Massa Inicial (mg)</b>	<b>1A</b>	<b>2A</b>	<b>3A</b>	<b>4A</b>	<b>5A</b>	<b>6A</b>	<b>7A</b>	<b>8A</b>
	1720,1	1633,9	1219,5	1469,1	1524,8	1584,5	1180,4	1609,2
<b>Massa Final (mg)</b>	<b>1A</b>	<b>2A</b>	<b>3A</b>	<b>4A</b>	<b>5A</b>	<b>6A</b>	<b>7A</b>	<b>8A</b>
	1437,6	1220,2	703,8	1060,5	1199,2	1404,0	934,4	1399,6
<b>Perda de Massa (mg)</b>	<b>1A</b>	<b>2A</b>	<b>3A</b>	<b>4A</b>	<b>5A</b>	<b>6A</b>	<b>7A</b>	<b>8A</b>
	282,5	413,7	515,7	408,6	325,6	180,5	246	209,6
<b>% de perda de massa</b>	<b>1A</b>	<b>2A</b>	<b>3A</b>	<b>4A</b>	<b>5A</b>	<b>6A</b>	<b>7A</b>	<b>8A</b>
	16,42	25,32	42,29	27,81	21,35	11,39	20,84	13,03

\*Para % de perda de massa: Desvio padrão: 9,87; Desvio padrão relativo (%): 44,24.

Tabela 4: Diferença de massa dos canudos de Polipropileno + aditivo.

Canudos Polipropileno + aditivo								
<b>Massa Inicial (mg)</b>	<b>1C</b>	<b>2C</b>	<b>3C</b>	<b>4C</b>	<b>5C</b>	<b>6C</b>	<b>7C</b>	<b>8C</b>
	204,3	199,0	199,1	192,0	196,5	197,8	206,9	198,6
<b>Massa Final (mg)</b>	<b>1C</b>	<b>2C</b>	<b>3C</b>	<b>4C</b>	<b>5C</b>	<b>6C</b>	<b>7C</b>	<b>8C</b>
	169,7	166,7	168,6	162,3	163,6	164,5	176,2	164,5
<b>Perda de Massa (mg)</b>	<b>1C</b>	<b>2C</b>	<b>3C</b>	<b>4C</b>	<b>5C</b>	<b>6C</b>	<b>7C</b>	<b>8C</b>
	34,6	32,3	30,5	29,7	32,9	33,3	30,7	34,1
<b>% de perda de massa</b>	<b>1C</b>	<b>2C</b>	<b>3C</b>	<b>4C</b>	<b>5C</b>	<b>6C</b>	<b>7C</b>	<b>8C</b>
	16,94	16,23	15,32	15,47	16,74	16,84	14,84	17,17

\*Para % de perda de massa: Desvio padrão: 0,874; Desvio padrão relativo (%): 5,40.

Diferente do esperado, o meio utilizado proporcionou perda de peso aos canudos de polipropileno + aditivo, alcançando uma média de  $(16,19 \pm 0,73)$  % de redução. Os canudos Intechlab apresentaram uma média superior de  $(22,31 \pm 8,25)$  %. No entanto, essa metodologia de avaliar a biodegradabilidade de materiais pela alteração de peso é questionável, visto que as massas podem ser facilmente comprometidas pelo excesso de adubo e material microbiológico depositado no corpo e de difícil remoção. Além disso, observou-se que os canudos biodegradáveis estavam úmidos, o que pode justificar a variação da massa. A deposição de fungos dentro da estrutura do canudo também era significativa, o que tornava a remoção total destas, sem causar danos a amostra, muito difícil, e a presença delas pode comprometer os valores de perda de massa.

Os resultados obtidos para os canudos biodegradáveis por meio do ensaio de tração estão dispostos em uma Tabela no Anexo I, onde a tensão à tração em escoamento é descrita como a tensão suportada na mudança do regime elástico para o plástico, o máximo de tensão à tração é definida como a tensão máxima que um material pode suportar quando sujeito a tração e o módulo de Young que determina a rigidez do material, ou seja, quanto maior o seu valor mais rígido é o material e menor será a deformação elástica.<sup>[90]</sup> Observa-se que os valores médios obtidos para cada variável são de  $(0,46 \pm 0,03)$  MPa,  $(1,21 \pm 0,24)$  MPa e  $(46,68 \pm 2,45)$  MPa, respectivamente. Para os materiais submetidos ao ensaio de biodegradação observou-se os valores médios de  $(0,43 \pm 0,06)$  MPa,  $(1,18 \pm 0,34)$  MPa e  $(40,29 \pm 4,38)$  MPa. Houve uma queda em todos os parâmetros, indicando que o material suportou menos tensão na passagem do regime elástico para plástico, sua tensão máxima suportada diminuiu e houve redução na rigidez.

Os resultados obtidos para os canudos de Polipropileno + aditivo também estão descritos em uma Tabela no Anexo I. Para as amostras testadas que não passaram pela câmara, obteve-se como valores médios para tensão à tração em escoamento, máximo tensão à tração e módulo de Young  $(0,62 \pm 0,06)$  MPa,  $(2,61 \pm 0,26)$  MPa e  $(70,24 \pm 5,16)$  MPa, respectivamente. As demais partes testadas após a biodegradação resultaram em valores médios de  $(0,77 \pm 0,21)$  MPa,  $(2,61 \pm 0,46)$  MPa e  $(63,60 \pm 8,69)$  MPa. Nota-se que a tração máxima de escoamento não foi alterada, houve redução na rigidez do material e elevação da tensão suportada na mudança do regime elástico para o plástico, que pode ser explicada pela ruptura de amaranhados nas cadeias, promovendo um aumento das regiões cristalinas. Os valores evidenciam também a presença de biodegradação inicial das amostras, uma vez que as propriedades mecânicas são reduzidas quando a degradação é mais efetiva. A Tabela 5 abaixo demonstra os resultados finais obtidos para cada parâmetro e para ambos os tipos de amostra:

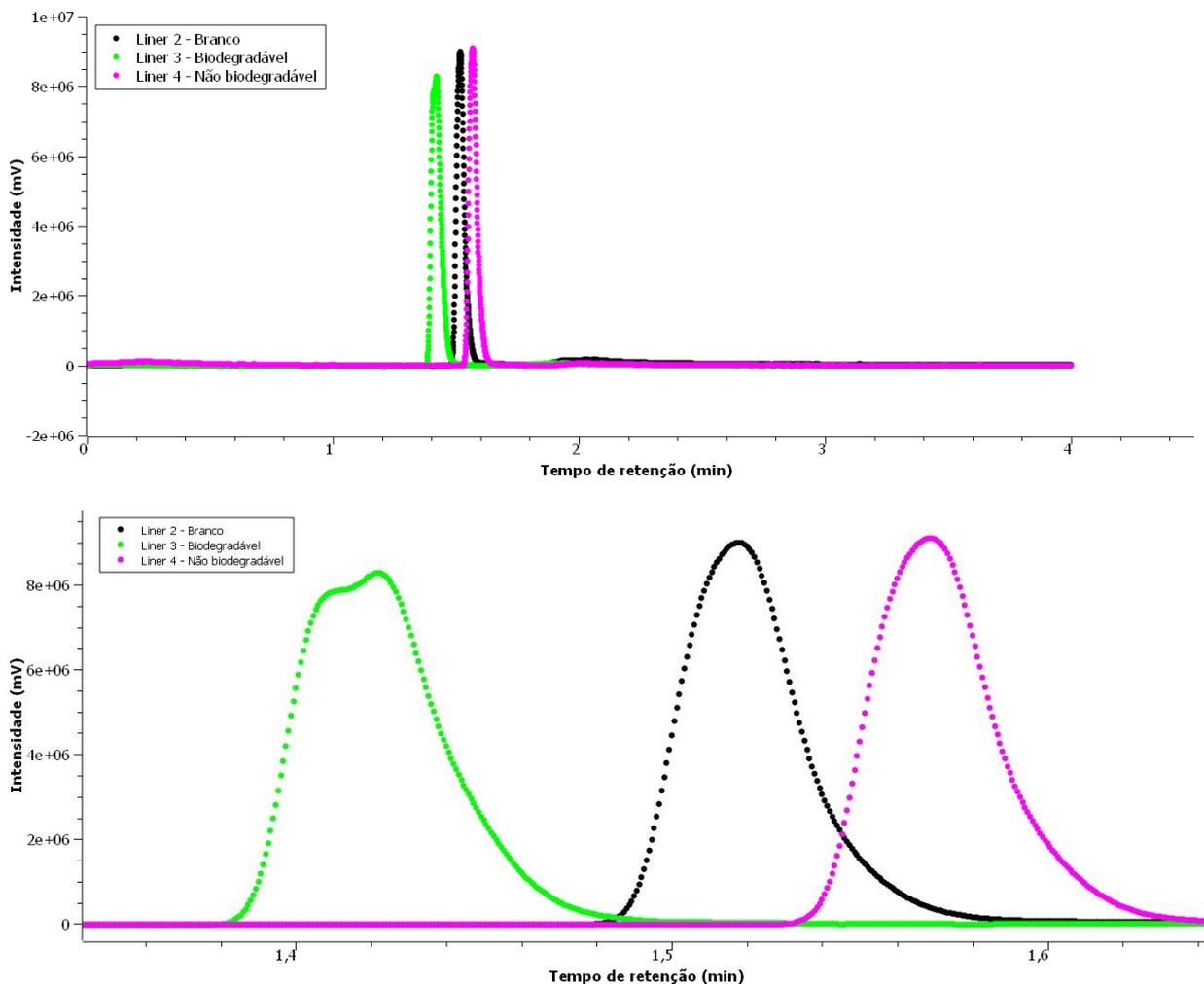
Tabela 5: Resultados do teste de tração para ambas as amostras, antes e após o processo de biodegradação.

	Biodegradável		Polipropileno + Aditivo	
	Antes	Depois	Antes	Depois
Tensão à tração em escoamento (MPa)	0,46 ± 0,03	0,43 ± 0,06	0,62 ± 0,06	0,77 ± 0,21
Máximo tensão à tração (MPa)	1,21 ± 0,24	1,18 ± 0,34	2,61 ± 0,26	2,61 ± 0,46
Módulo de Young (MPa)	46,68 ± 2,45	40,29 ± 4,38	70,24 ± 5,16	63,60 ± 8,69

Todos os dados foram tratados estatisticamente, realizando-se os testes de T-Student (95% de confiabilidade), para avaliar o intervalo de confiança que o resultado final foi expresso (mais assertivo que o desvio padrão para quantidades menores de amostra) e o teste de Grubbs (Teste G), para avaliar a presença de valores anômalos, sejam eles menores ou maiores (*outliers*). As Tabelas obtidas por meio desses testes podem ser encontradas no Anexo II.

Os resultados obtidos pela análise cromatográfica indicaram aumento na área do pico referente a quantidade de CO<sub>2</sub> para o teste do *liner 2*, utilizado na câmara a qual os canudos biodegradáveis estiveram dispostos. Isso pode ser observado nos cromatogramas da Figura 43:

Figura 43: Cromatograma do *liner* 2 – Branco (em preto), *liner* 3 – biodegradável (em verde) e *liner* 4 – não biodegradável (em rosa).

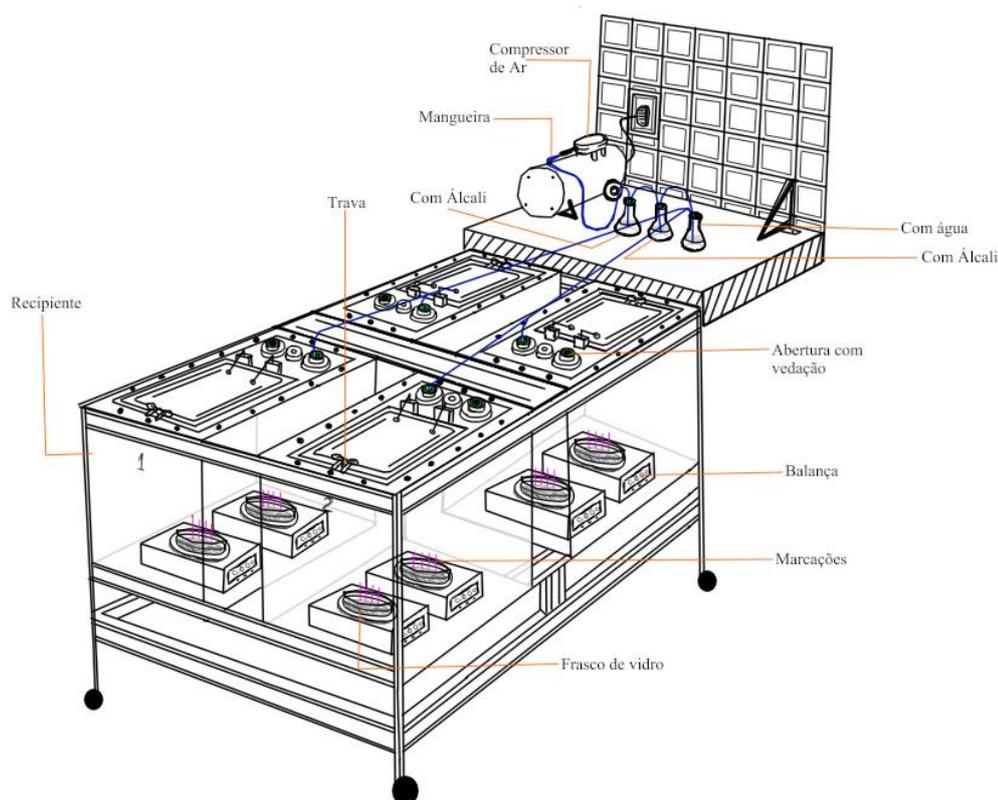


A intensidade observada para cada um foi de  $8,9 \times 10^6$  mV (branco),  $8,2 \times 10^6$  mV (biodegradável) e  $8,8 \times 10^6$  mV (não-biodegradável). O achatamento no pico em verde ocorre devido ao aumento da largura deste, o que resulta em uma área de  $2,24 \times 10^7$ , superior as áreas do branco e do canudo de polipropileno + aditivo, que apresentam o mesmo valor de  $2,05 \times 10^7$ . Essa diferença obtida pode indicar que de fato houve produção de  $\text{CO}_2$  superior à das demais câmaras, e, juntamente com os resultados obtidos com o teste de tração, pode-se afirmar que o material Intechlab apresenta biodegradação e que o método de pesagem pode resultar em falhas, visto a grandes variedades de erros que a análise está sujeita. A mudança no tempo de retenção observada está relacionada ao tipo de coluna utilizada, não sendo a mais apropriada para a análise de gases.

A falta de uma coluna específica para gases impossibilitou a observação da separação do pico do ar e do  $\text{CO}_2$ , algo que poderia ser aplicado nos próximos testes, a fim de garantir

maior confiabilidade dos resultados. Além disso, o meio degradante utilizado poderia ser mais próximo a terra do que ao adubo, visto que se assemelharia mais com o local que o canudo poderá ser descartado. A utilização de um meio composto de água doce e água salgada seria de extrema importância, devido ao fato que muitos desses materiais acabam em destinos hídricos. Também, faz-se interessante a aplicação de algum mecanismo que envie oxigênio constantemente para a câmara, garantindo a sobrevivência dos microrganismos, além de um que umidifique o ambiente. Outra proposta interessante seria inserir dentro das câmaras potes de vidro com o meio degradante, ao invés de colocá-lo diretamente na câmara, para que seja possível o uso de balanças que auxiliem na verificação da alteração da massa de cada conjunto, garantindo mais um fator que comprove a biodegradação e não necessite a remoção da amostra ou a interrupção do teste. Sendo assim, o a Figura 44 ilustra o esquema do que se almeja alcançar nas próximas etapas da pesquisa:

Figura 44: Proposta final do método de extração de  $\text{CO}_2$  em materiais biodegradáveis.



O esquema inicia-se com um compressor de ar seguido de dois Erlenmeyer com uma solução de álcali, o primeiro para de fato precipitar o  $\text{CO}_2$  do ar e o segundo para garantir que a precipitação completa e não há mais a presença deste. O próximo Erlenmeyer conterá água, a fim de garantir a manutenção da umidade das câmaras. Uma mangueira rígida e fina (em azul) ligará todo os pontos anteriormente citados e levará para cada um dos recipientes hermeticamente fechados o ar livre de  $\text{CO}_2$  e úmido, por meio da abertura presente em cada um

dos recipientes da câmara, e que pode ser devidamente vedado (para garantir a eficiência do método de vedação pode-se realizar testes com a câmara vazia). Dentro de cada compartimento da câmara haverá a presença do *liner* e de frascos de vidro, e neles conterà o meio degradante e as amostras, as quais serão marcadas por meio de um arame fino identificado, que passará pelo seu interior e sairá para fora do frasco (destacado em rosa), com o objetivo de não haver percas nas marcações das amostras. Por fim, tem-se a presença de balanças que registrarão a variação do peso de todo o sistema no frasco de vidro durante todo o processo, sem a necessidade da movimentação dos canudos ou qualquer outro material que o método for aplicado.

Diferente do método de Sturm, a proposta permite que a extração do analito seja feita em ambiente mais próximo ao real, sem a necessidade da utilização de reagentes para titulação e redução do álcali utilizado na precipitação de CO<sub>2</sub>, ou seja, com menos resíduo e menos risco para o profissional, além de possibilitar uma análise muito rápida, por cromatografia gasosa com detector de BID, e mais confiável. Um ponto negativo que pode ser destacado é o fato de o gás utilizado na análise cromatográfica ser o Hélio, oriundo de fontes não renováveis. Para finalizar, Quadro 1 demonstra o comparativo entre parâmetros destacados como importantes em um método, elaborados por meio da análise crítica, e a comparação com os métodos de Sturm desenvolvidos nos trabalhos estudados.

Quadro 1: Comparação de parâmetros desejados entres os artigos da análise crítica, o primeiro teste realizado e o próximo teste planejado, em relação ao método de Sturm.

Artigos	CALIL et al., 2006	FÜRSTEN-EBERGER et al., 2010	AZEVEDO et al., 2016	ANANYEV et al., 2017	OSMAN et al., 2018	ARAQUE et al., 2019	TAIATELE JUNIOR et al., 2020	SILVA et al., 2020	1º teste	Próximo teste
Verificar Saturação do Meio	V	V	V	Sem informação	X	V	V	Sem Informação	X	X
Branco em relação ao CO <sub>2</sub>	X	X	X	Sem informação	X	X	X	X	V	V
Controle Positivo	V	X	X	Sem informação	V	X	V	X	X	V
Controle Negativo	V	X	X	Sem informação	V	X	X	X	X	V
Branco com inóculo	V	X	V	Sem informação	N. A.	V	V	X	X	X
Verificação e mecanismo manutenção da água	X	X	X	Sem informação	X	X	V	X	X	V
Mecanismo de oxigenação constante	V	V	V	Sem informação	V	V	V	V	X	V
Verificação de resistência microbiológica em casos de aquecimento	V	V	X	Sem informação	N. A.	N. A.	N. A.	X	N. A.	N. A.
Análise dos constituintes da blenda	V	X	X	Sem informação	N. A.	N. A.	X	X	X	V
Descrição clara de procedimentos	V	X	V	Sem informação	V	V	V	V	V	V
Replicatas	V	X	X	Sem informação	V	X	V	V	X	V
Tratamento Estatístico	V	X	X	Sem informação	V	X	V	X	V	V
Verificação da produção de compostos que inibam crescimento microbiológico	X	X	X	Sem informação	X	X	X	X	X	X

\*N. A.: Não aplicável; X: não consta; V: há a presença.

## 5 CONCLUSÃO

Observou-se a necessidade de regulamentações que tratem e analisem os materiais ditos como biodegradáveis com métodos menos passíveis de erros, mais rápidos e que estejam alinhados com a química verde, para de fato verificar se cumprem o objetivo. Desse modo, o presente trabalho apresentou análise crítica de 8 artigos que tratam sobre o método de Sturm, muito comum para a certificação de matérias biodegradáveis em meio aeróbico, descrito na ASTM D5338. Discussões com especialistas de áreas distintas foram feitas sobre os estudos selecionados, e, por meio delas, parâmetros considerados fontes de erros foram comentados e práticas positivas a serem seguidas foram listadas.

Através da junção do IT-FEX e da cromatografia gasosa com detector BID, uma nova metodologia foi proposta, e esta teve como objetivo seguir os tópicos listados durante a análise crítica. O primeiro experimento foi concluído e obteve-se resultados que evidenciaram a biodegradação das amostras e comprovaram que foi possível extrair e analisar baixos níveis de CO<sub>2</sub>. O teste de tração confirmou alteração em parâmetros ligados a resistência e a elasticidade do material, diretamente relacionados a mudanças no grau de cristalinidade do material polimérico. Os valores de intervalo de confiança encontrados por meio do teste de T Student indicam que um maior número de replicatas trariam resultados mais satisfatórios para os canudos biodegradáveis. Por fim, um esboço do sistema alvo foi feito, assim como pontos a serem alterados no futuro foram destacados, visando acatar todos os aspectos selecionados como adequados durante o estudo dos trabalhos anteriores.

Dentre os pontos destacados na análise crítica, o primeiro teste experimental teve a aplicação de tratamento estatístico e replicatas, ausência de aquecimento, descrição clara da duração do teste, bem como dos procedimentos, além de esquemas e fotografias que facilitam o entendimento, verificação da umidade do ambiente e branco em relação a quantidade inicial de CO<sub>2</sub>. Para trabalhos futuros visa-se realizar análise de prospecção genética dos microrganismos dos meios degradantes, a fim de verificar a diversidade microbiana. Além disso, também almeja-se realizar teste de condutividade, pH, potencial redox, capacidade de troca catiônica e ponto de carga zero nesse meio. Dentro do planejado, o próximo teste também permitirá a aplicação de um mecanismo que controle a umidade e a oxigenação, além da redução de resíduos,

Em outras palavras, pode-se concluir que através desse trabalho foi possível notar falhas na metodologia utilizada pela norma atual, lista-las e propor/esboçar um novo teste que seja mais eficaz e que busque sanar as falhas anteriores.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BASTOS V. Biopolímeros e Polímeros de Matérias-Primas Renováveis Alternativos aos Petroquímicos. Revista do BNDES, Vol. 14, N. 28, p. 201-234, Rio de Janeiro, dezembro, 2007.
2. GEYER, R.; JAMBECK, J.; LAW, K. Production, use, and fate of all plastics ever made. Science Advances, Califórnia, Vol. 3, Nº 7, p. 1-5, julho, 2017.
3. BRITO, G; AGRAWAL, P.; ARAÚJO. E.; MÉLO, T. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Paraíba, Vol. 62, p. 127-139, novembro, 2011.
4. PEREIRA, C. et al. Estudo de Novos Polímeros Biodegradáveis para a Aplicação no Segmento de Utilidades Domésticas. In: Congresso de Pesquisa e Extensão da Faculdade da Serra Gaúcha. 2013.
5. ASTM D 5338-21, Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2021, [www.astm.org](http://www.astm.org).
6. ROSA, D.; FRANCO, B. Análise do Desenvolvimento de Dióxido de Carbono de Polímeros Biodegradáveis quando Submetidos a Lodo Ativado. In: 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 1241, 1999.
7. ROSA, D.; Q.; PANTANO, R.; AGNELLI, J. Avaliação da Biodegradação de Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato), Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- $\epsilon$ -(caprolactona) em Solo Compostado. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, nº 4, p. 311-317, 2002.
8. FÜRSTENEBERGER, M.; PINHEIRO, L.; PRESTES, R.; ALMEIDA, D.; SILVA, E. Estudo Da Biodegradação De Polímeros Através Do Teste De Sturm. In: XIX Encontro Anual de Iniciação Científica. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Guarapuava - PR, 2010.
9. FRANCHETTI, S.; MARCONATO, J. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. Química Nova, São Paulo, Vol. 29, nº 4, 2006.
10. PASCALE, R.; CAIVANO, M.; BUCHICCHIO, A.; MANCINI, I.; BIANCO, G. CANIANI, D. Validation of an analytical method for simultaneous high-precision measurements of greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants using a gas chromatography-barrier discharge detector system. Journal of Chromatography A, Potenza, Vol. 1480, p. 62-69, janeiro, 2017.

11. LOPES, A. F.; FERNANDES, T. S. M.; do NASCIMENTO, R. F. Barrier Discharge Ionization Detector in Gas Chromatography: A Review on Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2021. Disponível em: [www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408347.2021.1969885](http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408347.2021.1969885).
12. SHIMADZU CORPORATION, Tracera (GC-BID) Solution, Japão. 27 p. Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br/>.
13. De SOUZA, P. P.; PEDROSO, E. F.; CALDEIRA, G. S.; Do COUTO, M. L. S.; dos REIS, G. D. Dispositivo revestido internamente com fase polimérica absorvente para captura e pré-concentração de compostos orgânicos em solução. Depositante: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas gerais. BR n. 10 2018 073167 0. Depósito: 09 out. 2018. Concessão:
14. MANO, E. B.; MENDES, L. C. Livro Introdução a Polímeros. 2ª edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2004.
15. NAIR, N. R.; SEKHAR, V. C.; NAMPOOTHIRI, K. M; PANDEY, A. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial: Cap 32 - Biodegradation of Biopolymers, p. 739-755, 2016.
16. CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros. 2ª Edição. São Paulo: Editora Artliber, 2006.
17. MOCARZEL, M. M. V.; ARLENO, S.; AREZZO, A.; SILVA, J. P. F. Conscientização sobre uso de canudos plásticos: projeto interdisciplinar sobre polímeros no Unilasalle-RJ, *Conhecimento & Diversidade, Niterói*, vol. 11, nº 25, p. 11 – 27, 2019.
18. MITRUS, M.; WOJTOWICZ, A.; MOSCICKI, L. Chapter 1: Biodegradable Polymers and Their Practical Utility. In: *Thermoplastic Starch*. Wiley Library, outubro, 2009.
19. DEY, U.; MONDAL, N. K.; DAS, K.; DUTTA, S. An approach to polymer degradation through microbes. *IOSR Journal of Pharmacy*, Vol. 2, p. 385–388, 2012.
20. ASTM D 6400 -19, Standard Specification for Compostable Plastics, ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2019, [www.astm.org](http://www.astm.org).
21. ISO 14855-1, Determination of ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions – Method by analysis of evolved carbon dioxide. Part 1: General Method, International Organization for Standardization, 2012, <https://www.iso.org>.
22. ISO 14855-2, Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions - Method by analysis of evolved carbon dioxide - Part 2: Gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a

- laboratory-scale test, International Organization for Standardization, 2018, <https://www.iso.org>.
23. SUDHAKAR, Y. N.; SELVAKUMAR, M.; BHAT, D. K. Chapter 6: Biopolymer Degradation. In: Biopolymer Electrolytes Fundamentals and Applications in Energy Storage.p.167-178, 2018.
  24. VITERI, A. L. Polímeros biodegradables: Importancia y potenciales aplicaciones. Tese (Mestrado em Ciência Química e Tecnologia) - Faculdade de Ciências, Universidade Nacional de Educação à Distância, p. 48, 2018.
  25. TRIPOLI, R. Projeto de Lei nº 01-00099/2019, de 2019. Dispõe sobre a proibição de fornecimento de produtos de plástico de uso único nos locais que especifica. São Paulo: Câmara Municipal de São Paulo. Disponível em: [documentacao.saopaulo.sp.leg.br/iah/fulltext/projeto/PL0099-2019.pdf](http://documentacao.saopaulo.sp.leg.br/iah/fulltext/projeto/PL0099-2019.pdf). Acesso em 28 nov. 2021.
  26. FROTA, A. Projeto de Lei nº 444, de 2020. Fica proibida a comercialização de canudos de plástico não biodegradável. Brasília: Câmara dos Deputados. Disponível em: [https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop\\_mostrarintegra;jsessionid=node01kw4fnotycy5gtc3qtumnf4ol13611606.node0?codteor=1861753&filename=PL+444/2020](https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra;jsessionid=node01kw4fnotycy5gtc3qtumnf4ol13611606.node0?codteor=1861753&filename=PL+444/2020). Acesso em: 28 nov. 2021.
  27. HERINGER, M. Projeto de Lei nº 2299, de 2019. Determina a proibição do uso de copos e canudos de plástico descartável não biodegradável pelas empresas de aviação civil com operação de pouso e decolagem em território nacional, e dá outras providências. Brasília: Câmara dos Deputados. Disponível em: [https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop\\_mostrarintegra?codteor=1733396&filename=PL+2299/2019](https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=1733396&filename=PL+2299/2019). Acesso em: 28 nov. 2021.
  28. Comissão de Legislação Participativa. Projeto de Lei nº 2460, de 2021. Proíbe a comercialização e o uso de confete, serpentina e glitter fabricados com material não biodegradável. Brasília: Câmara dos Deputados. Disponível em: [https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop\\_mostrarintegra?codteor=2039573](https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=2039573). Acesso em: 28 nov. 2021.
  29. FROTA, A. Projeto de Lei nº 3037, de 2020. Dispõe sobre a proibição do uso de sacolas plásticas em todos os estabelecimentos comerciais do e da outras providências. Brasília: Câmara dos Deputados. Disponível em: [https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop\\_mostrarintegra?codteor=1899584](https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=1899584). Acesso em: 28 nov. 2021.

30. KANNÁRIO, I. Projeto de Lei nº 3896, de 2019. Dispõem sobre a venda e distribuição de sacolas plásticas e disciplina o uso de sacolas biodegradáveis ou compostáveis em todo o território nacional. Brasília: Câmara dos Deputados. Disponível em: [https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop\\_mostrarintegra?codteor=1774235&filename=PL+3896/2019](https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=1774235&filename=PL+3896/2019). Acesso em: 28 nov. 2021.
31. PINTO, U. A. Projeto de Lei nº 4686, de 2019. Dispõe sobre a proibição da fabricação e comercialização de canudos plásticos descartáveis em todo território nacional, além de obrigar a utilização de canudos fabricados em produtos biodegradáveis. Brasília: Câmara dos Deputados, 2019. Disponível em: [https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop\\_mostrarintegra?codteor=1796569&filename=PL+4686/2019](https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=1796569&filename=PL+4686/2019). Acesso em 28 nov. 2021.
32. CARVALHO, M. Projeto de Lei nº 10764, de 2018. Dispõe sobre a utilização de canudos biodegradáveis ou recicláveis, em restaurantes, bares, quiosques, ambulantes, hotéis e similares. Brasília: Câmara dos Deputados, 2018. Disponível em: [https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop\\_mostrarintegra?codteor=1682682&filename=PL+10764/2018](https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=1682682&filename=PL+10764/2018). Acesso em 28 nov. 2021.
33. CARRERAS, F. Projeto de Lei Nº 11187, de 2018. Acrescenta dispositivo ao art. 32 da Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010, para proibir a comercialização e uso de sacolas, canudos e copos de material plástico em estabelecimentos comerciais. Brasília: Câmara dos Deputados, 2018. Disponível em: [https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop\\_mostrarintegra?codteor=1703335&filename=Avulso+-PL+11187/2018](https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=1703335&filename=Avulso+-PL+11187/2018). Acesso em 28 nov. 2021.
34. JACQUEL, N.; FREYERMOUTH, F.; FENOUILLOT, F.; ROUSSEAU, A.; PASCAULT, J. P.; FUERTES, P.; SAINT-LOUP, R. Synthesis and Properties of Poly(butylene succinate): Efficiency of Different Transesterification Catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 49, p. 5301–5312, 2011
35. FERREIRA, L. P.; MOREIRA, A. N.; JUNIOR, F. G. S.; PINTO, J. C. C. D. Preparo de Nanocompósitos de Poli(Succinato de Butileno) (PBS) e Argila Motmorilonita Organofílica via Polimerização In Situ. *Polímeros*, vol. 24, nº 5, p. 604-611, 2014
36. DESHPANDE, R. M.; BUWA, V. V.; RODE, C. V.; CHAUDHARI, R. V.; MILLS, P. L. Tailoring of activity and selectivity using bimetallic catalyst in hydrogenation of succinic acid. *Catalysis Communications*, Vol. 3, p. 269–274, 2002.

37. LI, X. H.; TJONG, S. C.; MENG, Y. Z.; ZHU, Q. Fabrication and Properties of Poly(propylene carbonate) / Calcium Carbonate Composites. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 41, p. 1806–1813, 2003.
38. ADAMOPOULOU, E. Poly(butylene succinate): A promising Biopolymer. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Department of Industrial Management and Technology, School of Chemical Engineering. Atenas p.137, 2012.
39. VASSILIOU, A. A.; BIKIARIS, D.; MABROUK, K. E.; KONTOPOULOU, M. Effect of Evolved Interactions in Poly(butylene succinate)/ Fumed Silica Biodegradable In Situ Prepared Nanocomposites on Molecular Weight, Material Properties, and Biodegradability. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 119, p. 2010–2024, 2011.
40. ZHANG, Y.; LU, B.; LV, F.; GUO, W.; JI, J.; CHU, P. K.; ZHANG, C. Effect of Processing Conditions on Poly(butylene succinate) Foam Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 126, p. 756–761, 2012.
41. SANTANA, L.; ALVES, J. L.; NETTO, A. C. S.; MERLINI, C. Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica, *Revista Matéria*, Vol. 23, n°4, Rio de Janeiro, 2018.
42. GARLOTTA, D. A literature review of Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 9, n° 2, p. 63-84, 2001.
43. SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, n° 26, p. 246–265, 2008.
44. ALSSABBAGH, M., TAJUDDIN, A. A., ABDULMANAP, M., et al, “Evaluation of 3D printing materials for fabrication of a novel multi-functional 3D thyroid phantom for medical dosimetry and image quality”, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 135, pp. 106-112, 2017.
45. KUMAR, M., MOHANTY, S., NAYAK, S.K., et al, “Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites”, *Bioresource Technology*, Vol. 101, n° 21, pp. 8406-8415, 2010.
46. JIAN, J.; XIANGBIN, Z.; XIANBO, H. An Overview on Synthesis, Properties and Applications of Poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT, *Journal Pre-proof*, vol. 3, n° 1, p. 19-26, 2020.
47. HERRERA R.; FRANCO, L.; RODRÍGUEZ-GALÁN, A.; PUIGGALÍ, J. Characterization and Degradation Behavior of Poly(butylene adipate-co-

- terephthalate)s. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, p. 4141–4157, 2002.
48. KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, T. R. Biodegradation and Hydrolysis Rate of Aliphatic Aromatic Polyester. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, p. 2641-2647, 2010.
49. COULTATE, T. P. *Food: The chemistry of its components*. 4ª edição. Londres: Editora: Royal Society of Chemistry Paperbacks, 2002.
50. THOMAS, D. J. ATWELL, W. A. *Starches*. Minnesota: Eagan Press, 1999.
51. DINIZ, C. S. *Modificação Química de Amido Termoplástico por Extrusão Reativa*. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, março, 2021.
52. PARVINDER, S. W.; JOHN, W. L.; RANDAL, L. S. Mechanical Properties of Thermoplastic Starch/Poly(hydroxy ester ether) Blends: Effect of Moisture During and After Processing. *Journal of Applied Polymer Science*, Nova Jersey. Vol. 84, p. 121–131, janeiro, 2002.
53. CALLISTER Jr., W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma introdução*. 5ª edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.
54. VAN SOEST, J. J. G.; ESSER, P. Influence of amylose-amylopectin ration on properties of extruded starch plastic sheets. *Pure and Applied Chemistry*, Oxford, Vol. 34, n. 9, p. 1665- 1689, 1997.
55. De PAOLI, M. A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*, Editora Chemkeys, 2ª versão on-line, p. 228, 2008.
56. COSTA, C. Z.; de ALBUQUERQUE, M. C. C.; BRUM, M. C.; de CASTRO, A. M. *Degradação Microbiológica e Enzimática de Polímeros: Uma Revisão*, *Química Nova* n°38, vol. 2, 2015.
57. ASTM D5988-18, Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting, ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2018, [www.astm.org](http://www.astm.org).
58. AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; BARBOSA, J. D. V.; SILVA, M. W. S. Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO<sub>2</sub>, *Revista Virtual de Química*, v.8, n° 4, p. 1115-1129, 2016.
59. MARTIN, A. J. P.; SYNGE, R. L. M. A new form of chromatogram employing two liquid phases. *Biochemical Journal*, Vol. 35, p. 1358–1368, 1941.

60. KOLOMNIKOVA, I.; EFREMOVA, A.; TIKHOMIROVAA, T.; SOROKINAA, N.; ZOLOTOVA, Y. Early stages in the history of gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, Moscou, Vol. 1573, p. 109-117, 2018.
61. HEFTMANN, E. Chapter 2: History of chromatography and electrophoresis. In: *Chromatography Fundamentals and Applications of Chromatographic and Electrophoretic Methods - Part A: Fundamentals and Techniques*, Vol. 22, p. A19–A26, 1983.
62. COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Fundamentos de Cromatografia*, São Paulo: editora Unicamp, nº1, p. 1-453, 2006.
63. SKOOG, D.; WEST D.; HOLLER, F.; CROUCH, S. *Fundamentos de Química Analítica.*, 8ª edição. Estados Unidos: Editora Thomson, 2006.
64. SEQUINEL, R.; HATANAKA, R. R.; GUALTIERI, C. E.; FLUMIGNAN, D. L.; DE OLIVEIRA, J. E.; PASSARETTI, J. Cromatografia gasosa ultrarrápida: uma visão geral sobre parâmetros, instrumentação e aplicações. *Química Nova*, Vol. 33, nº 10, p. 2226-2232, 2010.
65. ROBERT L. G.; EUGENE F. B. *Modern Practice of Gas Chromatography*. 4ª Edição. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
66. SHIMADZU CORPORATION, *Gas Chromatograph Nexis GC-2030*, Japão, maio de 2017. 20 p.
67. LIU, Z.; ZHU, Z.; WU, Q.; HU, S.; ZHENG, H. Dielectric barrier discharge-plasma induced vaporization and its application to the determination of mercury by atomic fluorescence spectrometry. *The Analyst*, Vol. 136, p. 4539–44, 2011.
68. ALVES JUNIOR, C. Plasma frio atmosférico – novas oportunidades de pesquisa numa plataforma versátil e portadora de futuro, *Revista Matéria*, vol. 25, nº4, 2020.
69. GRAS. R.; LUONG, J.; MONAGLE. M., WINNIFORD, B. Gas Chromatographic Applications with the Dielectric Barrier Discharge Detector. *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 44, p. 101-107, fevereiro, 2006.
70. ANDRAWES, F., RAMSEY, R. The helium ionization detector. *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 24, p. 513–18, 1986.
71. McNAIR, H. M.; MILLER, J. M. *Basic Gas Chromatography – Techniques in Analytical Chemistry*, 1ª edição. Nova York: John Wiley & Sons, 1998.
72. POOLE, C. F.; POOLE, S. K. Chapter 9: Gas chromatography. *Fundamentals and Applications of Chromatography and Related Differential Migration Methods -*

- Fundamentals and Techniques. *Journal of Chromatography Library*, p. A393–A447, 1992.
73. WEATHERLY, C. A.; WOODS, R. M.; ARMSTRONG, D.W. Rapid Analysis of Ethanol and Water in Commercial Products Using Ionic Liquid Capillary Gas Chromatography with Thermal Conductivity Detection and/or Barrier Discharge Ionization Detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Nova Jersey, Vol. 68, p.1832–1838, 2014.
74. ANTONIADOU, M.; ZACHARIADIS. G.; ROSENBERG, E. Investigating the performance characteristics of the barrier discharge ionization detector and comparison to the flame ionization detector for the gas chromatographic analysis of volatile and semivolatile organic compounds. *Analytical Letters*, Vol. 52, p. 2822-2839, junho, 2019.
75. CARMO, G. Desenvolvimento de Protótipo para Trapeamento de Voláteis Analisados por Cromatografia Gasosa. Projeto de Pesquisa – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Belo Horizonte, 2020.
76. PAWLISZYN, J. Theory of Solid-Phase Microextraction. *Journal of Chromatographic Science*, Waterloo, Vol. 38, p. 270-278, julho, 2000.
77. YANG, X.; PEPPARD, T. Solid-Phase Microextraction for Flavor Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol. 42, nº 9, p. 1925–1930, 1994.
78. PAWLISZYN, J. Handbook of Solid Phase Microextraction: Theory of Solid-Phase Microextraction. Waterloo, p. 13-59, 2012.
79. ZHANG, Z.; PAWLISZYNK, J. Headspace Solid-Phase Microextraction. *Analytical Chemistry*, Waterloo, Vol. 65, nº 14, p. 1843-1852, julho, 1993.
80. QUEIROZ, M. E. C.; de SOUZA, I. D.; MARCHIONI, C. Current advances and applications of in-tube solid-phasesmicroextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, nº 111, p.261-278, 2019.
81. EISERT, R.; PAWLISZYN, J. Automated In-Tube Solid-Phase Microextraction Coupled to High-Performance Liquid Chromatography, American Chemical Society.: *Analytical Chemistry*, Vol. 69, Nº. 16, p. 3140-3147, 1997.
82. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K.; VOGEL, A. I. *Análise Química Quantitativa*. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
83. SERRA-MORA, P.; RODRÍGUEZ-PALMA, C. E.; VERDÚ-ANDRÉS, J.; HERRÁEZ-HERNÁNDEZ, R.; CAMPÍNS-FALCÓ, P. Improving the On-Line

- Extraction of Polar Compounds by IT-SPME with Silica Nanoparticles Modified Phases. *Separations*, Vol. 5, janeiro, 2018.
84. VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F.; Microextração por Fase Sólida. *Química Nova*, São Paulo, Vol. 23, nº 4, p. 523-530, outubro, 2000.
85. AI, J. Headspace Solid Phase Microextraction: Dynamics and Quantitative Analysis before Reaching a Partition Equilibrium. *Analytical Chemistry*, Vol. 69, p. 3260-3266, nº 16, agosto, 1997
86. ANASTRAS, P. Green Chemistry and the Role of Analytical Methodology. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Washington, Vol. 29, p. 167-175, 1999.
87. ANASTAS, P.; WARNER, J. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford: Oxford University Press, 1998.
88. GAŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIESNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. *Trends in Analytical chemistry*, Polônia, Vol. 50, p. 78-84. 2013.
89. PŁOTKAA, J.; TOBISZEWSKI, M.; SULEJ, A.; KUPSKAA, M.; GÓRECKI, T.; NAMIESNIK, J. Green chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1307, p. 1-20, 2013.
90. SOUZA, S. A. *Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos: Fundamentos Teóricos e Práticos*, Fundamentos teóricos e práticos, Editora Edgard Blücher LTDA, 5ª. Edição., 1982.

## 7 ANEXO I

Tabelas referentes ao teste de tração para canudos biodegradáveis e não biodegradáveis, antes e depois da etapa na câmara de biodegradação.

Resultado do teste de tração nos canudos biodegradáveis:

Canudos Intechlab	Nº	Diâmetro (mm)	Comprimento (mm)	Tensão à tração em Escoamento (Compensação 0,2 %) (MPa)	Máximo Tensão à tração (MPa)	Módulo (Young automático) (MPa)
Antes	1B	6,3	67,6	0,47	1,15	47,83
	2B	6,0	67,7	0,46	1,01	50,44
	3B	6,2	67,4	0,46	0,93	48,51
	4B	6,2	66,6	0,52	1,74	44,11
	5B	6,2	62,5	0,41	1,12	41,96
	6B	6,6	72,7	0,43	1,05	49,6
	7B	6,3	63,6	0,45	1,16	46,21
	8B	6,2	65,1	0,5	1,55	44,78
Após	1A	6,9	63,6	0,35	0,94	36,87
	2A	6,6	58,4	0,51	1,66	40,65
	3A	6,1	59,2	0,40	0,91	39,76
	4A	6,3	57,9	0,47	1,04	49,19
	5A	6,5	57,8	0,47	1,46	43,01
	6A	6,3	60,3	0,44	1,39	43,50
	7A	6,2	65,9	0,31	0,47	31,51
	8A	6,4	62,5	0,50	1,53	37,81

Resultados obtidos para os canudos de Polipropileno + aditivo:

Canudos Polipropileno + aditivo	Nº	Diâmetro (mm)	Comprimento (mm)	Tensão à tração em Escoamento (Compensação 0,2 %) (MPa)	Máximo Tensão à tração (MPa)	Módulo (Young automático) (MPa)
Antes	1D	5,0	55,0	0,72	2,52	76,76
	2D	5,1	48,9	0,7	2,99	67,42
	3D	5,2	53,2	0,59	2,39	67,71
	4D	5,4	48,6	0,50	2,19	59,47
	5D	4,8	53,6	0,68	3,08	76,97
	6D	4,8	54,0	0,61	2,67	73,5
	7D	5,2	52,1	0,55	2,33	65,70
	8D	4,9	52,2	0,62	2,70	74,41
Após	1C	5,1	56,6	0,51	2,49	59,03
	2C	4,8	52,4	0,63	2,06	69,73
	3C	5,0	45,6	0,83	2,62	62,71
	4C	4,8	53,7	0,94	3,54	60,41
	5C	5,1	52,8	1,3	2,71	42,25
	6C	4,7	50,8	0,68	2,92	73,80
	7C	4,9	52,6	0,62	2,81	66,35
	8C	4,8	50,6	0,68	1,71	74,55

## 8 ANEXO II

### Teste de Grubbs

n: número de replicatas;

x: resultado obtido em cada replicata;

$$\text{Média: } X = \frac{\sum xi}{n}$$

$$\text{Desvio: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (xi-X)^2}{n-1}}$$

Coeficiente de Variação (desvio padrão relativo):  $CV = \frac{S}{X} \times 100$ . Indica a dispersão de um conjunto de dados em torno da média em termos de percentagem.

T Student  $[(0,05/n)^{n*(n-2)}]$  ( $t_n$ ): Aplicado na formula de G Crítico. O valor de 0,05 refere-se a 95% de confiabilidade, 0,05/n a probabilidade, são retirados dois graus de liberdade, uma pela média e outro pelo desvio padrão.

$$G = \frac{|x_{suspeito} - X|}{S}$$

G Crítico: Utilizado para comparar o valor de G à este. O valor de G crítico é calculado com um intervalo de confiança de 95% a partir do valor de T Student.

$$G_{\text{crítico}} = \frac{n-1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{tn^2}{(n-2)tn^2}}$$

Tensão à tração em Escoamento (Compensação 0,2 %) (Mpa) para canudos Intechlab antes da biodegradação:

Valor testado: 0,52

Replicata	Dados	Resultados	
1	0,47	<b>n</b>	8
2	0,46	Média	0,4625
3	0,46	Desvio Padrão	0,035
4	0,52	Desvio Padrão Relativo (%)	7,644
5	0,41	T Student $[(0,05/n)^{n*(n-2)}]$	4,115
6	0,43	Valor Suspeito	0,52
7	0,45	G	1,626
8	0,5	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>0,52</b> <b>não é outlier</b>

Tensão à tração em Escoamento (Compensação 0,2 %) (Mpa) para canudos Intechlab depois da biodegradação:

Valor testado:0,31.

Replicata	Dados	Resultados	
1	0,35	<b>n</b>	8
2	0,51	Média	0,43125
3	0,40	Desvio Padrão	0,072
4	0,47	Desvio Padrão Relativo (%)	16,696
5	0,47	T Student $[(0,05/n)*(n-2)]$	4,115
6	0,44	Valor Suspeito	0,31
7	0,31	G	-1,684
8	0,50	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>0,31 não é outlier</b>

Máximo Tensão à tração (Mpa) para canudos Intechlab antes da biodegradação:

Valores testado: 0,93 e 1,74.

Replicata	Dados	Resultados	
1	1,15	<b>n</b>	8
2	1,01	Média	1,21375
3	0,93	Desvio Padrão	0,281
4	1,74	Desvio Padrão Relativo (%)	23,190
5	1,12	T Student $[(0,05/n)*(n-2)]$	4,115
6	1,05	Valor Suspeito	0,93
7	1,16	G	-1,008
8	1,55	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>0,93 não é outlier</b>

Replicata	Dados	Resultados	
1	1,15	<b>n</b>	8
2	1,01	Média	1,21375
3	0,93	Desvio Padrão	0,281
4	1,74	Desvio Padrão Relativo (%)	23,190
5	1,12	T Student $[(0,05/n)*(n-2)]$	4,115
6	1,05	Valor Suspeito	1,74
7	1,16	G	1,870
8	1,55	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>1,74 não é outlier</b>

Máximo Tensão à tração (Mpa) para canudos Intechlab depois da biodegradação:

Valores testado: 0,47 e 1,66.

Replicata	Dados	Resultados	
1	0,94	<b>n</b>	8
2	1,66	Média	1,175
3	0,91	Desvio Padrão	0,402
4	1,04	Desvio Padrão Relativo (%)	34,185

5	1,46	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	1,39	Valor Suspeito	0,47
7	0,47	G	-1,755
8	1,53	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>0,47 não é outlier</b>

Replicata	Dados	Resultados	
1	0,94	<b>n</b>	8
2	1,66	Média	1,175
3	0,91	Desvio Padrão	0,402
4	1,04	Desvio Padrão Relativo (%)	34,185
5	1,46	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	1,39	Valor Suspeito	1,66
7	0,47	G	1,207
8	1,53	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>1,66 não é outlier</b>

Módulo (Young automático) (Mpa) para canudos Intechlab antes da biodegradação:

Valor testado: 41,96

Replicata	Dados	Resultados	
1	47,83	<b>n</b>	8
2	50,44	Média	46,68
3	48,51	Desvio Padrão	2,929
4	44,11	Desvio Padrão Relativo (%)	6,274
5	41,96	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	49,6	Valor Suspeito	41,96
7	46,21	G	-1,612
8	44,78	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>41,96 não é outlier</b>

Módulo (Young automático) (Mpa) para canudos Intechlab depois da biodegradação:

Valores testado: 31,51 e 49,19

Replicata	Dados	Resultados	
1	36,87	<b>n</b>	8
2	40,65	Média	40,2875
3	39,76	Desvio Padrão	5,241
4	49,19	Desvio Padrão Relativo (%)	13,008
5	43,01	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	43,50	Valor Suspeito	31,51
7	31,51	G	-1,675
8	37,81	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>31,51 não é outlier</b>

Replicata	Dados	Resultados	
1	36,87	<b>n</b>	8
2	40,65	Média	40,2875
3	39,76	Desvio Padrão	5,241
4	49,19	Desvio Padrão Relativo (%)	13,008
5	43,01	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	43,50	Valor Suspeito	49,19
7	31,51	G	1,699
8	37,81	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>49,19</b> <b>não é outlier</b>

Tensão à tração em Escoamento (Compensação 0,2 %) (Mpa) para canudos de Polipropileno + aditivo antes da biodegradação:

Valor testado: 0,50

Replicata	Dados	Resultados	
1	0,72	<b>n</b>	8
2	0,7	Média	0,62125
3	0,59	Desvio Padrão	0,076
4	0,50	Desvio Padrão Relativo (%)	12,212
5	0,68	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	0,61	Valor Suspeito	0,5
7	0,55	G	-1,598
8	0,62	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>0,5</b> <b>não é outlier</b>

Tensão à tração em Escoamento (Compensação 0,2 %) (Mpa) para canudos de Polipropileno + aditivo depois da biodegradação:

Valor testado: 0,51 e 1,3.

Replicata	Dados	Resultados	
1	0,51	<b>n</b>	8
2	0,63	Média	0,77375
3	0,83	Desvio Padrão	0,250
4	0,94	Desvio Padrão Relativo (%)	32,372
5	1,3	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	0,68	Valor Suspeito	0,51
7	0,62	G	-1,053
8	0,68	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>0,51</b> <b>não é outlier</b>

Replicata	Dados	Resultados	
1	0,51	<b>n</b>	8
2	0,63	Média	0,77375
3	0,83	Desvio Padrão	0,250
4	0,94	Desvio Padrão Relativo (%)	32,372
5	1,3	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	0,68	Valor Suspeito	1,3
7	0,62	G	2,101
8	0,68	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>1,3 não é outlier</b>

Máximo Tensão à tração (Mpa) para canudos de Polipropileno + aditivo antes da biodegradação:

Valores testado: 3,08

Replicata	Dados	Resultados	
1	2,52	<b>n</b>	8
2	2,99	Média	2,60875
3	2,39	Desvio Padrão	0,314
4	2,19	Desvio Padrão Relativo (%)	12,020
5	3,08	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	2,67	Valor Suspeito	3,08
7	2,33	G	1,503
8	2,70	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>3,08 não é outlier</b>

Máximo Tensão à tração (Mpa) para canudos de Polipropileno + aditivo depois da biodegradação:

Valores testado: 1,71 e 3,54.

Replicata	Dados	Resultados	
1	2,49	<b>n</b>	8
2	2,06	Média	2,6075
3	2,62	Desvio Padrão	0,553
4	3,54	Desvio Padrão Relativo (%)	21,195
5	2,71	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	2,92	Valor Suspeito	1,71
7	2,81	G	-1,624
8	1,71	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>1,71 não é outlier</b>

Replicata	Dados	Resultados	
1	2,49	<b>n</b>	8
2	2,06	Média	2,6075
3	2,62	Desvio Padrão	0,553
4	3,54	Desvio Padrão Relativo (%)	21,195
5	2,71	T Student $[(0,05/n)*(n-2)]$	4,115
6	2,92	Valor Suspeito	3,54
7	2,81	G	1,687
8	1,71	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>3,54 não é outlier</b>

Módulo (Young automático) (Mpa) para canudos de Polipropileno + aditivo antes da biodegradação:

Valores testado: 59,47.

Replicata	Dados	Resultados	
1	76,76	<b>n</b>	8
2	67,42	Média	70,2425
3	67,71	Desvio Padrão	6,173
4	59,47	Desvio Padrão Relativo (%)	8,789
5	76,97	T Student $[(0,05/n)*(n-2)]$	4,115
6	73,5	Valor Suspeito	59,47
7	65,70	G	-1,745
8	74,41	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>59,47 não é outlier</b>

Módulo (Young automático) (Mpa) para canudos de Polipropileno + aditivo depois da biodegradação:

Valores testado: 42,25 e 74,55.

Replicata	Dados	Resultados	
1	59,03	<b>n</b>	8
2	69,73	Média	63,60375
3	62,71	Desvio Padrão	10,398
4	60,41	Desvio Padrão Relativo (%)	16,347
5	42,25	T Student $[(0,05/n)*(n-2)]$	4,115
6	73,80	Valor Suspeito	42,25
7	66,35	G	-2,054
8	74,55	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>42,25 não é outlier</b>

Replicata	Dados	Resultados	
-----------	-------	------------	--

1	59,03	<b>n</b>	8
2	69,73	Média	63,60375
3	62,71	Desvio Padrão	10,398
4	60,41	Desvio Padrão Relativo (%)	16,347
5	42,25	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	73,80	Valor Suspeito	74,55
7	66,35	G	1,053
8	74,55	G Crítico	2,127
		<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>	<b>74,55</b>   <b>não é outlier</b>

### Teste T Student

t: valor obtido na tabela para de distribuição de T Student para o grau de liberdade 7 e 95% de confiança;

$$\text{Intervalo de Confiança: } E = \frac{t.S}{\sqrt{n}}$$

$$\text{Resultado: } \mu = X \pm \frac{t.S}{\sqrt{n}}$$

Tensão à tração em Escoamento (Compensação 0,2 %) (Mpa) para canudos Intechlab:

Antes:

Resultados	
<b>n</b>	8
<b>Média</b>	0,46
<b>Desvio Padrão (S)</b>	0,04
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	7,64
<b>95% de confiabilidade</b>	
Student Test	2,36
Intervalo de confiança	0,03
<b>Resultado</b>	<b>0,46</b>   <b>±</b>   <b>0,03</b>

Depois:

Resultados	
<b>n</b>	8
<b>Média</b>	0,43
<b>Desvio Padrão (S)</b>	0,07
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	16,70
<b>95% de confiabilidade</b>	
Student Test	2,36
Intervalo de confiança	0,06
<b>Resultado</b>	<b>0,43</b>   <b>±</b>   <b>0,06</b>

Máximo Tensão à tração (Mpa) para canudos Intechlab:

Antes:

Resultados	
<b>n</b>	8
<b>Média</b>	1,21
<b>Desvio Padrão (S)</b>	0,28
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	23,19
<b>95% de confiabilidade</b>	
Student Test	2,36
Intervalo de confiança	0,24
<b>Resultado</b>	<b>1,21 ± 0,24</b>

Depois:

Resultados	
<b>n</b>	8
<b>Média</b>	1,18
<b>Desvio Padrão (S)</b>	0,40
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	34,19
<b>95% de confiabilidade</b>	
Student Test	2,36
Intervalo de confiança	0,34
<b>Resultado</b>	<b>1,18 ± 0,34</b>

Módulo (Young automático) (Mpa) para canudos Intechlab:

Antes:

Resultados	
<b>n</b>	8
<b>Média</b>	46,68
<b>Desvio Padrão (S)</b>	2,93
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	6,27
<b>95% de confiabilidade</b>	
Student Test	2,36
Intervalo de confiança	2,45
<b>Resultado</b>	<b>46,68 ± 2,45</b>

Depois:

Resultados	
<b>n</b>	8
<b>Média</b>	40,29
<b>Desvio Padrão (S)</b>	5,24
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	13,01
<b>95% de confiabilidade</b>	
Student Test	2,36

Intervalo de confiança	4,38		
<b>Resultado</b>	<b>40,29</b>	<b>±</b>	<b>4,38</b>

Tensão à tração em Escoamento (Compensação 0,2 %) (Mpa) para canudos de Polipropileno + aditivo:

Antes:

Resultados	
<b>n</b>	8
<b>Média</b>	0,62
<b>Desvio Padrão (S)</b>	0,08
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	12,21
<b>95% de confiabilidade</b>	
Student Test	2,36
Intervalo de confiança	0,06
<b>Resultado</b>	<b>0,62 ± 0,06</b>

Depois:

Resultados	
<b>n</b>	8
<b>Média</b>	0,77
<b>Desvio Padrão (S)</b>	0,25
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	32,37
<b>95% de confiabilidade</b>	
Student Test	2,36
Intervalo de confiança	0,21
<b>Resultado</b>	<b>0,77 ± 0,21</b>

Máximo Tensão à tração (Mpa) para canudos de Polipropileno + aditivo:

Antes:

Resultados	
<b>n</b>	8
<b>Média</b>	2,61
<b>Desvio Padrão (S)</b>	0,31
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	12,02
<b>95% de confiabilidade</b>	
Student Test	2,36
Intervalo de confiança	0,26
<b>Resultado</b>	<b>2,61 ± 0,26</b>

Depois:

Resultados	
<b>n</b>	8
<b>Média</b>	2,61
<b>Desvio Padrão (S)</b>	0,55
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	21,19
<b>95% de confiabilidade</b>	
Student Test	2,36
Intervalo de confiança	0,46
<b>Resultado</b>	<b>2,61 ± 0,46</b>

Módulo (Young automático) (Mpa) para canudos de Polipropileno + aditivo:

Antes:

Resultados	
<b>n</b>	8
<b>Média</b>	70,24
<b>Desvio Padrão (S)</b>	6,17
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	8,79
<b>95% de confiabilidade</b>	
Student Test	2,36
Intervalo de confiança	5,16
<b>Resultado</b>	<b>70,24 ± 5,16</b>

Depois:

Resultados	
<b>n</b>	8
<b>Média</b>	63,60
<b>Desvio Padrão (S)</b>	10,40
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	16,35
<b>95% de confiabilidade</b>	
Student Test	2,36
Intervalo de confiança	8,69
<b>Resultado</b>	<b>63,60 ± 8,69</b>

Canudos Intechlab: Diferença de massa:

Teste Grubbs para 11,39 e 42,19.

Replicata	Dados	Resultados	
1	16,42	<b>n</b>	8
2	25,32	Média	22,30625
3	42,29	Desvio Padrão	9,868
4	27,81	Desvio Padrão Relativo (%)	44,239

5	21,35	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	11,39	Valor Suspeito	11,39
7	20,84	G	-1,106
8	13,03	G Crítico	2,127
<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>			<b>11,39 não é outlier</b>
Replicata	Dados	Resultados	
1	16,42	<b>n</b>	8
2	25,32	Média	22,30625
3	42,29	Desvio Padrão	9,868
4	27,81	Desvio Padrão Relativo (%)	44,239
5	21,35	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	11,39	Valor Suspeito	42,29
7	20,84	G	2,025
8	13,03	G Crítico	2,127
<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>			<b>42,29 não é outlier</b>

Teste T Studente:

Resultados	
<b>n</b>	8
<b>Média</b>	22,31
<b>Desvio Padrão (S)</b>	9,87
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	44,24
95% de confiabilidade	
Student Test	2,36
Intervalo de confiança	8,25
<b>Resultado</b>	<b>22,31 ± 8,25</b>

Canudos de Polipropileno + aditivo: Diferença de massa:

Teste Grubbs para 14,84.

Replicata	Dados	Resultados	
1	16,94	<b>n</b>	8
2	16,23	Média	16,19375
3	15,32	Desvio Padrão	0,874
4	15,47	Desvio Padrão Relativo (%)	5,397
5	16,74	T Student [(0,05/n)*(n-2)]	4,115
6	16,84	Valor Suspeito	14,84
7	14,84	G	-1,549
8	17,17	G Crítico	2,127
<b>Resultado (95% confiabilidade)</b>			<b>14,84 não é outlier</b>

Teste T Student:

<b>Resultados</b>		
<b>n</b>	8	
<b>Média</b>	16,19	
<b>Desvio Padrão (S)</b>	0,87	
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	5,40	
<b>95% de confiabilidade</b>		
Student Test	2,36	
Intervalo de confiança	0,73	
<b>Resultado</b>	<b>16,19</b>	<b>± 0,73</b>



**CEFET-MG**

Coordenação do Curso de Bacharelado em Química Tecnológica

**Trabalho de Conclusão de Curso**

## **D E C L A R A Ç Ã O**

Eu, Patterson Patrício de Souza, lotado no Departamento de Química, Campus I do CEFET-MG, orientador de Trabalho de Conclusão de Curso do (a) discente Leyane Abreu Schreiber, matrícula 201422410366, declaro que, o (a) discente realizou as correções e modificações sugeridas pela banca examinadora e que aprovo a versão final corrigida do trabalho intitulado **DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA MONITORAMENTO DE DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS BASEADA EM ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR PLASMA E SISTEMA DE CAPTURA POR ANÁLISE EM FLUXO (FEX-GC/BID)**.

Belo Horizonte, 28 de janeiro de 2022



Documento assinado digitalmente  
PATTERSON PATRICIO DE SOUZA  
Data: 28/01/2022 17:35:57-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Assinatura e Carimbo