



AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE EM LODO ATIVADO DE POLÍMERO OBTIDO DE FONTES RENOVÁVEIS

Joceane Azolim¹
Camila Michels²
Cristiane da Costa³

Tecnologia Ambiental

Resumo

A crescente preocupação com os problemas ambientais relacionados aos polímeros derivados do petróleo, cuja origem é limitada, justifica o interesse gradativo no uso de polímeros obtidos de fontes renováveis. Estes materiais evidenciam-se por serem uma alternativa ambientalmente correta aos polímeros de procedência petroquímica. Muitos deles também apresentam propriedades que os tornam suscetíveis a ataques microbianos por meio do processo biodegradação, resultando no descarte seguro ao ambiente. Neste contexto, a utilização de testes de laboratório para medir a biodegradabilidade de novos polímeros sintetizados é de imprescindível importância. O Oxitop é um sistema confiável usado para avaliar a biodegradabilidade de materiais poliméricos. Ele mede a DBO (mg O₂/L) consumida, e fornece a porcentagem de biodegradação. Desse modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a biodegradabilidade em lodo ativado do polímero poli(tioéter-éster) obtido de fontes renováveis por meio do sistema Oxitop. Os principais resultados mostraram a baixa biodegradabilidade do polímero, em torno de 13%, em comparação aos controles do procedimento (amido) que apresentaram 79% de biodegradação. Estes resultados evidenciam a necessidade de avaliação da biodegradabilidade dos materiais poliméricos sintetizados, mesmo que produzidos a partir de matérias-primas obtidas de fontes renováveis.

Palavras-chave: Polímeros; Biodegradabilidade; Fontes renováveis; Oxitop; Lodo ativado.

¹Me. Joceane Azolim Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos – Campus Florianópolis, joceane.azolim@hotmail.com

²Profa. Dra. Cristiane da Costa Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Têxtil – Campus Blumenau, cristiane.costa@ufsc.br

³Profa. Dra. Camila Michels, Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos – Campus Florianópolis, camila.m@ufsc.br



INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a elevada demanda por energia, produtos químicos e materiais são responsáveis por gerar fortes pressões no setor industrial, estimulando-o a uma produção cada vez maior (WANG; GANEWATTA; TANG, 2020). Este aumento de produção contribui significativamente para uma maior geração de resíduos sólidos (BADIA; GIL-CASTELL; RIBES-GREUS, 2017).

Os polímeros, em especial, são materiais amplamente utilizados e, na sua maioria, não biodegradáveis. Seu design simplista e, em muitos casos, de baixo custo, proporcionam uma vida útil curta (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020). Estas características justificam o aumento da geração de resíduos sólidos urbanos e o consequente desafio no gerenciamento de resíduos que resultam em crescentes preocupações ambientais (ZHONG *et al.*, 2020).

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

Uma subclasse de polímeros que vêm se destacando nos últimos anos são os polímeros obtidos de monômeros derivados de fontes renováveis (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020). Avanços recentes na síntese de polímeros a partir de recursos renováveis aumentaram a possibilidade de substituição dos polímeros convencionais baseados em fósseis (ISOLA *et al.*, 2017). Além disso, muitos destes materiais apresentam susceptibilidade a ataques microbianos por biodegradação, resultando no descarte seguro (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020).

Os materiais poliméricos biodegradáveis apresentam-se como uma alternativa ambientalmente correta e eficaz para o gerenciamento dos resíduos sólidos. Entretanto, nem todo polímero de origem renovável é considerado biodegradável (RAMESHKUMAR *et al.*, 2020). Para testar a biodegradabilidade destes novos materiais sintetizados são

necessárias metodologias apropriadas e eficientes de avaliação (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020).

Na literatura, diferentes trabalhos sobre avaliação da biodegradabilidade de polímeros sintéticos de fontes renováveis já foram estudados. Os autores Guindani *et al.*, (2020) avaliaram a biodegradabilidade em lodo ativado de copolímeros de poli(globalide-*co*- ϵ -caprolactona) (PGICL), medindo a DBO através do sistema Oxitop, e os resultados confirmaram uma alta biodegradação do material. De modo igual, os autores Kasetaitte *et al.*, (2013) avaliaram a biodegradabilidade de copolímero de glicerol e éteres diglicídíflicos de propilenoglicol com ditíóis aromáticos por meio de enterro no solo e análise da colonização de fungos, onde os resultados mostraram que o material é altamente biodegradável com a formação de cinco gêneros de fungos.

Os materiais poliméricos do tipo poli(tioéter-éster) são utilizados em uma variedade de aplicações, como na odontologia, medicina e outros (BEYAZKILIC *et al.*, 2012). Estes materiais podem ser sintetizados a partir de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais, açúcares, polissacarídeos, entre outros e se destacam pela sua abundância, baixo custo e potencial de biodegradabilidade no meio de disposição (MEIER; METZGER; SCHUBERT, 2007).

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho é avaliar a biodegradabilidade em lodo ativado do polímero poli(tioéter-éster) obtido de fontes renováveis, por meio de um método respirométrico – Oxitop. Este material é degradável em meio ácido e enzimático (HOELSCHER *et al.*, 2018), porém não há informações na literatura sobre sua biodegradabilidade em lodo ativado.

METODOLOGIA

A avaliação da biodegradabilidade do polímero poli(tioéter-éster) foi realizada por meio do sistema Oxitop, por determinação indireta de O₂ consumido, utilizando inóculo de lodo ativado oriundo de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) localizada na cidade de Florianópolis.



O polímero avaliado é do tipo poli(tioéter-éster), poli (DGU-BDT) e foi produzido via polimerização tiol-eno. Ele foi selecionado por ter sido sintetizado a partir de fontes renováveis e por possuir potencial para biodegradabilidade no meio ambiente (MACHADO *et al.*, 2017).

Este polímero foi sintetizado por Machado *et al.*, (2017) a partir de um monômero α,ω -dieno diéster, diundec-10-enoato de dianidro-D-glucitila (DGU), produzido a partir de ácido 10-undecenóico (derivado do óleo de mamona) e isosorbídeo (derivado do amido). O DGU foi copolimerizado com 1,4-butanoditiol (Bu(SH)₂) através da polimerização tiol-eno em massa para produzir poli(tioéter-éster) (Figura 1).

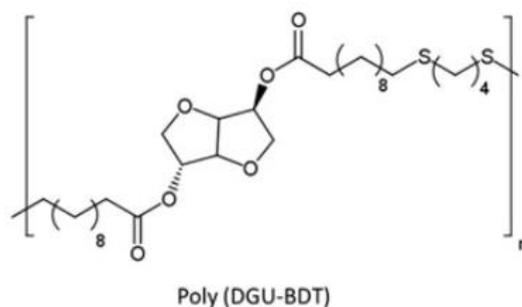


Figura 1: poli (tioéter-éster), poli (DGU-BDT). Fonte: Machado *et al.*, (2017).

O método de teste (sistema Oxitop) foi baseado nas diretrizes da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) para o ensaio de substâncias químicas/ensaio de respirometria manométrica 301 F (OECD, 1992). Para tanto, foi utilizado o respirômetro Oxitop IS 6 (Figura 2) que é um dispositivo de monitoramento de pressão desenvolvido para medir a demanda bioquímica de oxigênio (DBO). O sistema consiste em um conjunto de seis sensores de pressão acoplados a frascos de vidro fechados, onde a amostra é suspensa, através de bandeja agitadora, em um meio com nutrientes essenciais para a degradação biológica (SILVEIRA *et al.*, 2019).



Figura 2: Sistema Oxitop (Fonte: Clarkson Laboratoy, 2020).

Para realização do ensaio no sistema Oxitop, foram preparados seis frascos, sendo dois deles contendo amostra do polímero analisado, um frasco contendo amido (controle positivo), um frasco contendo a amostra polimérica mais amido, e dois frascos sem amostra (branco). Inicialmente, foi preparado um litro de solução de meio mineral, que é um meio de nutrientes essenciais para a degradação biológica. O inóculo de lodo ativado foi coletado na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN) do município de Florianópolis/SC, no mês de outubro de 2020. O lodo passou pelo processo de aeração durante 7 dias antecedentes ao início do teste.

O Oxitop, inoculado e com as amostras foi inserido na estufa incubadora DBO a uma temperatura controlada de 20° C durante 28 dias. Foram realizadas as leituras diárias de teor de oxigênio consumido. Verificou-se também a temperatura e agitação adequadas, diariamente (OECD, 1992). Por fim, a DBO, em mg O₂/mg da substância química, foi calculada após cada período de tempo (24 horas), dividindo o consumo de oxigênio (mg) da substância em teste, corrigido pelo controle do inóculo (branco), pela massa do produto químico em estudo, de acordo com a Equação 1:

$$DBO = \frac{mg\ O_2\ da\ substância\ de\ teste - mg\ O_2\ do\ branco}{mg\ de\ substância\ de\ teste\ no\ recipiente} \quad (\text{Equação 1})$$

E a porcentagem de biodegradação foi calculada, dividindo a DBO específica pela ThOD específico, de acordo com a Equação 2:



$$\% \text{ degradação} = \frac{DBO \text{ (mg O}_2\text{/mg substância de teste)}}{ThOD \text{ (mg O}_2\text{/mg substância de teste)}} \times 100 \text{ (Equação 2)}$$

O ThOD representa a quantidade total de oxigênio necessária para oxidar completamente um produto químico. Ele foi calculado a partir da fórmula da substância em estudo previamente conhecida (OECD, 1992).

$$ThOD = \frac{16 \left[2c + \frac{1}{2(h-cl-3n)} + 3s + \frac{5}{2p} + \frac{1}{2na} - o \right]}{MW} \text{ (Equação 3)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

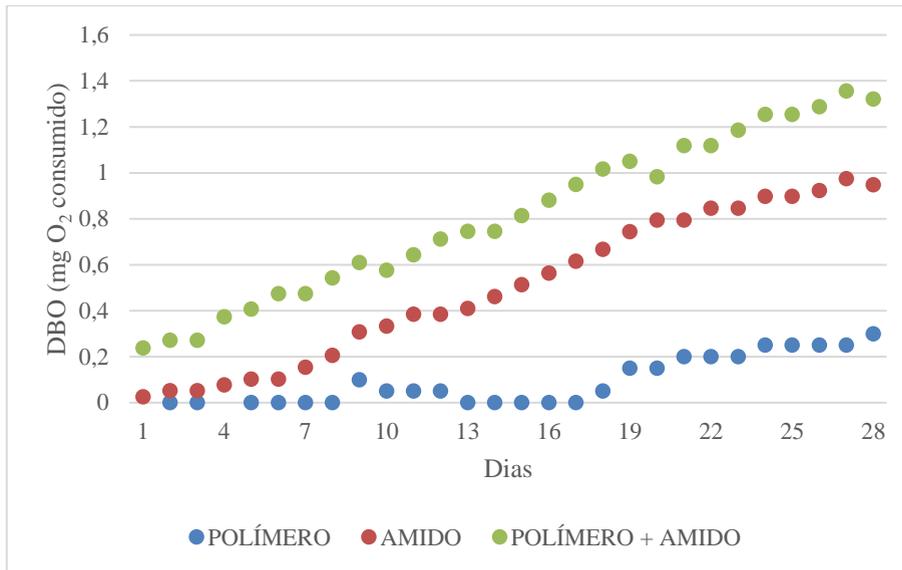
Estudou-se a biodegradabilidade de polímero poli(tio éter-éster), em lodo ativado proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da CASAN de Florianópolis, através do ensaio de respirometria manométrica. Determinou-se o consumo de oxigênio, bem como a porcentagem de biodegradação do polímero poli(tio éter-éster), em um ambiente que simula o tratamento de águas residuais

A Demanda Teórica de Oxigênio (ThOD) do poli(tio éter-éster) foi calculada, através da observação da sua unidade de repetição, que é $C_{33}H_{58}O_8S_2$, e sua massa molar, cujo valor é de 646 g/mol. O resultado do ThOD foi de 2,3034 mg O_2 /mg polímero. Também, foi calculado o ThOD do controle do teste (amido), onde sua unidade de repetição é representada por $C_6H_{10}O_5$ e sua massa molar corresponde a 162 g/mol. O resultado do ThOD foi de 1,1851 mg O_2 /mg amido.

Demanda Bioquímica de Oxigênio e porcentagem de biodegradação

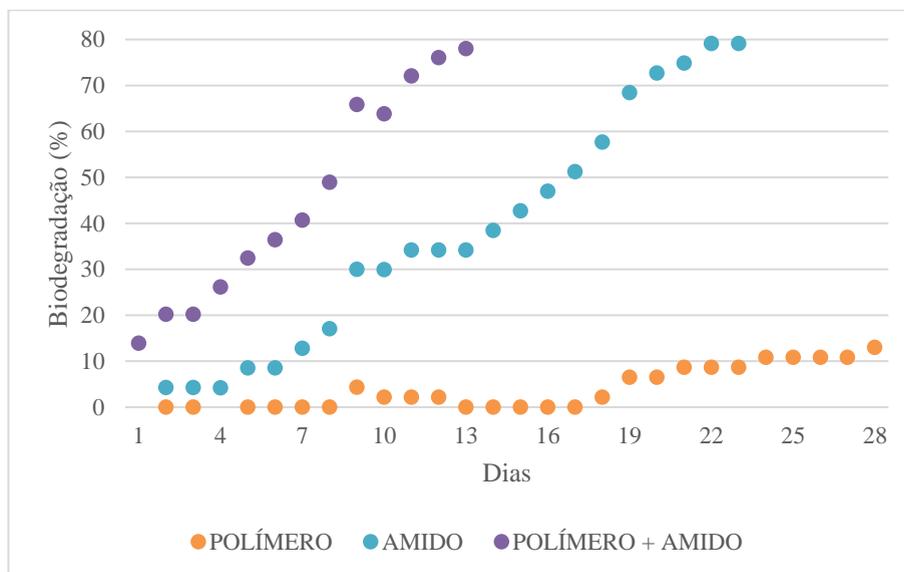
As Figuras 4 e 5 mostram a DBO e a porcentagem de biodegradação do polímero e os controles do procedimento, respectivamente.

Figura 4: Demanda Bioquímica de Oxigênio do polímero e os controles



Fonte: do autor.

Figura 5: Percentual de biodegradação do polímero e os controles



Fonte: do autor.



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

Em um estudo de degradação *in vitro* realizado por Hoelscher *et al.*, (2018), foram testados três diferentes meios para avaliar a mudança da massa molar do polímero poli(tioéter-éster). O equipamento utilizado para avaliar a massa molar foi o cromatógrafo de permeação em gel (GPC). O teste foi realizado a 37° C, em solução ácida, contendo ácido clorídrico (HCl) (0,01 M, pH 2,8), solução tampão fosfato (PBS) (0,2 M, pH 7,4), e solução enzimática, contendo *Candida Antarctica*. As amostras foram retiradas em diferentes tempos de incubação durante 3 meses.

O principal resultado deste estudo foi a rápida degradação do polímero em meio enzimático. A degradação resultou na redução de 90% da massa molar em 240h, enquanto que na solução ácida essa redução foi de apenas 37% após 3 meses de degradação. Na solução PBS, nenhuma alteração foi observada durante o período de teste (HOELSCHER *et al.*, 2018).

Os resultados apresentados por Hoelscher *et al.*, (2018) mostraram que o polímero poli(tio éter-éster) é degradável em meio ácido e enzimático. Em contrapartida, os resultados obtidos neste trabalho pelo sistema Oxitop, apresentaram baixa biodegradabilidade. Desse modo, a biodegradabilidade em lodo ativado deste material não foi confirmada, embora o meio tenha sido favorável para ocorrência do processo de biodegradação.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O polímero poli(tioéter-éster) avaliado pelo sistema Oxitop, em termos de DBO e percentual de biodegradação, apresentou baixa biodegradabilidade (13%), em relação aos controles do procedimento (79% e 77%). Em comparação com a literatura, é importante frisar que embora o polímero tenha sido degradável em meio ácido e enzimático, ele apresentou baixa biodegradabilidade em lodo ativado. Estes resultados são de suma importância e contribuem com a literatura, além de reforçar a necessidade de realizar testes para avaliar a biodegradabilidade de outros materiais.

A propriedade de biodegradabilidade contribui com a sustentabilidade ambiental, uma vez, que possui interação com o meio ambiente. Além disso, o teste mostrou que embora o polímero tenha sido sintetizado a partir de matérias-primas renováveis e o meio inoculado tenha sido favorável para o processo, sua biodegradabilidade em lodo ativado não foi confirmada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina, pela estrutura e suporte para a realização deste trabalho e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Cnpq), pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

BADIA, J. D.; GIL-CASTELL, O.; RIBES-GREUS, A. Long-term properties and end-of-life of polymers from renewable resources. **Polymer Degradation and Stability**, v. 137, p. 35–57, 2017.

BEYAZKILIC, Z.; KAHVECI, M. U.; AYDOGAN, B.; KISKAN, B.; YAGCI, Y. Synthesis of



polybenzoxazine precursors using thiols: Simultaneous thiol-ene and ring-opening reactions. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, n. 19, p. 4029–4036, 2012.

GUINDANI, C.; CANDIOTTO, G.; ARAÚJO, P. H. H.; FERREIRA, S. R. S.; DE OLIVEIRA, D.; WURM, F. R.; LANDFESTER, K. Controlling the biodegradation rates of poly(globalide-co- ϵ -caprolactone) copolymers by post polymerization modification. **Polymer Degradation and Stability**, v. 179, 2020.

HOELSCHER, F.; MACHADO, T. O.; DE OLIVEIRA, D.; HERMES DE ARAÚJO, P. H.; SAYER, C. Enzymatically catalyzed degradation of poly (thioether-ester) nanoparticles. **Polymer Degradation and Stability**, v. 156, p. 211–217, 2018.

ISOLA, C.; SIEVERDING, H. L.; RAGHUNATHAN, R.; SIBI, M. P.; WEBSTER, D. C.; SIVAGURU, J.; STONE, J. J. Life cycle assessment of photodegradable polymeric material derived from renewable bioresources. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 2935–2944, 2017.

KASETAITE, S.; OSTRAUSKAITE, J.; GRAZULEVICIENE, V.; SVEDIENE, J.; BRIDZIUVIENE, D. Copolymers of glycerol and propylene glycol diglycidyl ethers with aromatic dithiols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 6, p. 4367–4374, 2013.

MACHADO, T. O.; CARDOSO, P. B.; FEUSER, P. E.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. Thiol-ene miniemulsion polymerization of a biobased monomer for biomedical applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 159, p. 509–517, 2017.

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

OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7–8, p. 100028, 2020.

RAMESHKUMAR, S.; SHAIJU, P.; O'CONNOR, K. E.; P, R. B. Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, challenges and emerging trends. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 21, p. 75–81, 2020.

SILVEIRA, A.; MORENO, J. R.; CORREIA, M. J.; FERRO, V. A method for the rapid evaluation of leather biodegradability during the production phase. **Waste Management**, v. 87, p. 661–671, 2019.

WANG, Z.; GANEWATTA, M. S.; TANG, C. Sustainable polymers from biomass: Bridging chemistry with materials and processing. **Progress in Polymer Science**, v. 101, p. 101197, 2020.

ZHONG, Y.; GODWIN, P.; JIN, Y.; XIAO, H. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 27–35, 2020.