

## Síntese e biodegradação em solo de copolímeros de PET-co-PLLA

### Synthesis and soil biodegradation of PET-co-PLLA copolymers

Delne Domingues da Silva<sup>1</sup>, Fernanda Colpo de Melo<sup>2</sup>,  
Andrea Lima dos Santos Schneider<sup>1</sup>, Sandra Einloft<sup>2</sup>,  
Ana Paula Testa Pezzin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais, Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE. Rua Paulo Malschitzki 10. Zona Industrial.CEP:89.201-974, Joinville-SC, Brasil. e-mail: anapezzin@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUC/RS, Porto Alegre, RS

---

#### RESUMO

A necessidade de reduzir a quantidade de resíduos plásticos descartada no meio ambiente revela a área de reciclagem como de grande interesse, tendo como uma das alternativas a reciclagem química do poli(tereftalato de etileno) (PET) pós-consumo com poliésteres alifáticos. Portanto, neste trabalho estudou-se a reação em massa do PET pós-consumo com o poli(L-ácido láctico) (PLLA), plastificado com trietil citrato de sódio, visando obter novos copoliésteres alifático-aromáticos potencialmente biodegradáveis. A copolimerização foi conduzida em reator pela adição de PET (obtido de garrafas de refrigerante) e PLLA (obtido por uma reação de policondensação do L-ácido láctico), variando de 10 a 90 % em massa. Em seguida, adicionaram-se os aditivos necessários e verteu-se em formas de silicone, obtendo os copolímeros. A técnica se mostrou adequada para a síntese de PET-co-PLLA, sendo esta confirmada através da análise de RMN <sup>1</sup>H. As análises de TGA indicaram que a estabilidade térmica dos copolímeros aumenta conforme aumenta o teor de PET. Após a caracterização dos copolímeros, realizou-se o ensaio de biodegradação, a qual foi acompanhado por RMN <sup>1</sup>H, FTIR-ATR, análise visual, MEV, DSC e TGA antes e após 15, 45 e 90 dias enterradas em solo preparado. Os resultados de biodegradação revelaram que a parte alifática dos copolímeros foi a primeira a sofrer biodegradação, indicando assim a preferência dos micro-organismos presentes no solo pelo PLLA. Estes resultados indicaram que é possível sintetizar novos copolímeros a partir de garrafas de refrigerante pós-consumo, potencialmente biodegradáveis quando descartados no meio-ambiente.

**Palavras-chave:** poli(L-ácido láctico), poli(tereftalato de etileno), PET-co-PLLA, copolimerização, biodegradação, reciclagem.

---

#### ABSTRACT

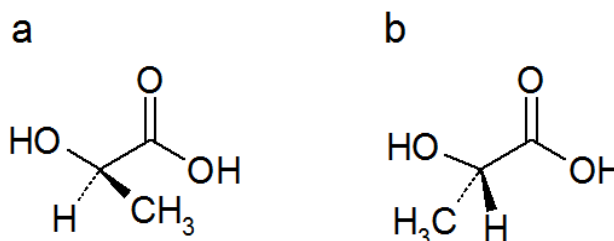
The attempt to reduce the accumulation of plastic waste in the environment shows the recycling as an interesting area and the chemical recycling of poly(ethylene terephthalat) (PET) post-consumer allied to the reaction with aliphatic polyesters one of these methods to help solving this problem. Therefore, this work presents a study of bulk polymerization of PET post-consumer with poly(L-lactic acid) (PLLA), plasticized with sodium triethyl citrate, aiming to obtain new aliphatic-aromatics copolyesters potentially biodegradable. The copolymerization occurred in a glass reactor with N<sub>2</sub> atmosphere. Different proportions were added of PET (obtained from soda packaging) and PLLA (obtained by a polycondensation reaction of L-lactic acid), among 10 and 90wt% and the temperature was gradually increased until melting. After that, the additives were added in the fluid mass which was shed in silicone molds. This method was adequate to synthesize copolymers of PET-co-PLLA and it could be confirmed through the <sup>1</sup>H RMN analyses. The TGA analyses showed that the thermal stability increases with the raise of PET rate. After the characterization, the soil biodegradation was carried, which was accompanied by NMR <sup>1</sup>H, FTIR-ATR visual analyses, SEM, DSC and TGA before and after buried in prepared soil. The results showed that the aliphatic fraction is the first to suffer scission of molecular chain, indicating a preference of the microorganisms from soil to PLLA and this method was adequate to synthesize new copolymers from soda packing post-consumer potentially biodegradable when discarded on environment.

**Keywords:** poly(L-lactic acid), poly(ethylene terephthalat), PET-co-PLLA, copolymerization, biodegradation, recycling.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a necessidade de reduzir a quantidade de resíduos plásticos descartada no meio ambiente tem revelado a área de polímeros biodegradáveis como de grande interesse entre os pesquisadores [1]. De modo geral, as pesquisas objetivam desenvolver polímeros que combinem uma desejável funcionalidade durante o uso e uma rápida degradação após o descarte, sendo importante que estes produtos de degradação não sejam tóxicos, não persistam no ambiente e sejam completamente mineralizados. Deste modo, a inserção de polímeros biodegradáveis no mercado mundial de plásticos se torna fundamental [2]. Os poliésteres alifáticos são classificados como biodegradáveis e constituem uma das famílias de polímeros mais atrativas e promissoras para aplicações nas áreas biomédicas, pois são biocompatíveis e biorreabsorvíveis [3]. Esses polímeros apresentam propriedades físico-químicas diversas, e são aplicáveis em embalagens e artigos descartáveis, materiais para implantes na área médica, entre outras [4].

O poli(ácido láctico) (PLA) pertence à classe dos poliésteres alifáticos e pode ser produzido tanto por fermentação quanto por síntese química do monômero ácido láctico. O ácido láctico pode ser obtido a partir de fontes renováveis como milho, beterraba, tapioca e trigo [5]. A estrutura química do ácido láctico contém um átomo de carbono assimétrico, gerando duas configurações opticamente ativas conhecidas como isômeros L- e D-, conforme ilustrado na Figura 1.



**Figura 1:** Estrutura química do a) L-ácido láctico e b) D-ácido láctico.

A razão entre os monômeros L- e D- afeta as propriedades do polímero, como cristalinidade, temperatura de fusão e processabilidade, podendo ser poli(L-ácido láctico) (PLLA), poli(D-ácido láctico) (PDLA) ou poli(D,L-ácido láctico) (PDLLA) [6]. O PLLA tem sido amplamente utilizado para inúmeras aplicações na área médica como implantes reabsorvíveis, suturas [7], suporte para crescimento celular na engenharia de tecidos [8], microesferas para liberação controlada de fármacos, pesticidas e fertilizantes [3].

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é o principal e mais utilizado polímero da classe dos poliésteres alifático-aromáticos, com aplicação em diversas áreas da indústria de polímeros, como têxteis, fibras, filmes alimentos, embalagens para bebidas, produtos químicos, farmacêuticos e cosméticos, devido suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas, baixa permeabilidade de gases e elevada resistência química [9]. Estas propriedades também são responsáveis pelo aumento do seu acúmulo no meio ambiente, e, portanto, a reciclagem do PET tem se mostrado uma alternativa ambientalmente correta [10].

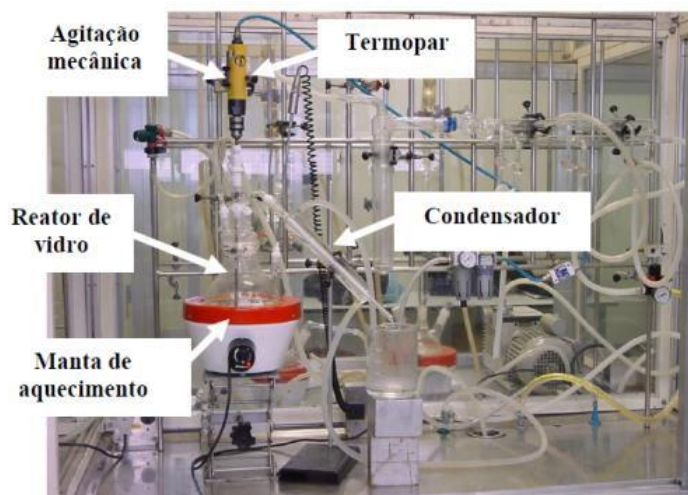
Dentre as possibilidades para auxiliar na resolução deste problema ambiental causado pelo acúmulo de resíduo plástico no ambiente, destaca-se a reciclagem química do PET pós-consumo, visando obter copolímeros alifático-aromáticos [11]. Esta alternativa possibilita obter novos materiais com propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradabilidade satisfatórias [12], os quais estão sendo estudados por vários pesquisadores [11, 13, 14, 15, 16]. Seguindo essa linha de pesquisa, neste trabalho estudou-se a reação em massa do PET pós-consumo proveniente de garrafas de refrigerante com o PLLA, visando obter de copolímeros alifático-aromáticos potencialmente biodegradáveis.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese do PLLA

Em um reator com entrada para gás nitrogênio, controlador eletrônico de temperatura, condensador reto e agitador mecânico (Figura 2) colocou-se o L-ácido láctico 85 %. Aqueceu-se o sistema com uma manta elé-

trica a uma temperatura de 160 °C para a retirada da água resultante da reação de policondensação por 4 h. Após a retirada de toda a água, adicionou-se como catalisador o 2-etilhexanoato de Sn(II) (0,03 %) e como plastificante o trietil citrato de sódio a 10 % em massa e colocou-se o reator sob vácuo para a formação do polímero [17]. Desta forma, obteve-se um PLLA de baixa massa molar ( $M_n = 893$  g/mol) medido por GPC.



**Figura 2:** Montagem utilizada para a síntese do poli(ácido láctico).

## 2.2. Preparação do PET para a síntese do copolímero

Embalagens de PET pós-consumo foram cortadas e reduzidas a pedaços de aproximadamente 5 mm<sup>2</sup>. Os rótulos, as extremidades e a tampa foram descartados, para assim manter uma padronização mínima na sua obtenção. Em seguida os *flakes* de PET foram limpos utilizando água corrente e acetona. A secagem foi realizada em uma estufa a 100 °C, por um período de 8 h [18].

## 2.3. Síntese dos copolímeros PET-co-PLLA

As reações de copolimerização foram realizadas em um sistema reacional constituído de um reator de 500 mL, agitador mecânico e fluxo de N<sub>2</sub> constante (Figura 3). utilizando diferentes proporções de PET pós-consumo e PLLA, obtendo-se copolímeros de PET-co-PLLA 10/90, 30/70, 50/50, 70/30 e 90/10. Este sistema foi aquecido por meio da manta de aquecimento e a temperatura controlada por termopar a 190 °C. Em seguida, foi adicionado à mistura o catalisador, o cloreto de estanho e o ácido-p-tolueno sulfônico. Após a copolimerização, verteu-se o copolímero ainda fundido em formas de silicone de dimensões 5x5 cm, de modo a obter amostras para o teste de biodegradação em solo [19, 20]. As amostras de PET-co-PLLA foram lavadas com água destilada, secas a 40 °C em estufa a vácuo por 24 h e identificadas de acordo com sua composição, antes de serem iniciados os experimentos a fim de se evitar a contaminação por possíveis resíduos presentes na superfície da amostra.



**Figura 3:** Montagem utilizada para a síntese dos copolímeros de PET-*co*-PLLA.

#### 2.4 Preparação do solo

O solo foi preparado de acordo com a norma ASTM G160-03 [21] com partes iguais de terra fértil (com baixo teor de argila), esterco de cavalo e areia de praia (42 mesh). Após a mistura, o solo foi peneirado com uma peneira de 4 mesh e envelhecido por três meses, sendo monitorada duas vezes ao mês a umidade (20 a 30 %) e o pH (6,5 a 7,5) por meio da adição de calcário ou enxofre para aumentar ou abaixar o pH, respectivamente.

Após os três meses, foi realizado um controle de viabilidade que consistiu em enterrar no solo preparado um tecido de algodão ( $400$  a  $475 \text{ g.m}^{-3}$ ) e medir a resistência à tração após 5 dias. Havendo perda de 50 % desta propriedade o solo é considerado próprio para uso [21]. Após obtenção de resultado positivo nesse teste, o solo foi acondicionado em recipiente plástico fechado para posterior uso nos teste de biodegradação.

#### 2.5 Ensaio de biodegradação em solo dos copolímeros de PET-*co*-PLLA

Os ensaios de biodegradação foram realizados com base na norma ASTM G160-03 [21]. Para este, foram utilizados copos de Becker de 1 L com 17 cm de altura, nos quais foram adicionados o solo preparado e a amostra do copolímero a aproximadamente 2 cm do fundo do frasco, sendo colocada uma amostra para cada copo de Becker. Os copos de Becker foram acondicionados em um ambiente onde a temperatura foi controlada em  $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e a umidade entre 85 a 95 %. Após 15, 45 e 90 dias as amostras foram removidas do solo, cuidadosamente lavadas com água destilada e secas em estufa a vácuo a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h para posterior caracterização.

#### 2.6 Caracterização das amostras

##### 2.6.1 Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ (RMN $^1\text{H}$ )

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  foram obtidos em um espectrofotômetro Varian INOVA-300-300 MHz usando  $\text{CDCl}_3$  como solvente e  $\text{SiMe}_4$ . As amostras ( $\sim 20 \text{ mg}$ ) foram solubilizadas previamente em ácido trifluoracético e em 1 mL de  $\text{CDCl}_3$  e utilizou-se tubos de vidro de 5 mm de diâmetro.

##### 2.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

A fim de conhecer os grupos funcionais dos polímeros e copolímeros em função do tempo de biodegradação em solo foi utilizado a técnica de FTIR em um equipamento da Perkin-Elmer Spectrum One B de  $4000$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e acessório de refletância total atenuada (ATR).

##### 2.6.3 Análise visual

A análise visual foi realizada para avaliar as alterações na superfície das amostras. Para isso, as amostras sem degradação foram comparadas com as amostras degradadas a fim de verificar alterações de cor, presença de colônias de micro-organismos, poros, rachaduras ou quaisquer outras características macroscópicas.

#### 2.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas na superfície das amostras, as quais foram recobertas com ouro utilizando-se um metalizador de amostras Sputer Coater BALTEC SCD 050 e fixadas em um suporte metálico. Em seguida, foram observadas em microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 940A, utilizando tensão de 10 kV.

#### 2.6.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram conduzidas em um equipamento TA Instruments, modelo T20. As amostras foram seladas em recipientes de alumínio (cerca de 10 mg), resfriadas até -40 °C e aquecidas 250 °C, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Foram determinados os valores de temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), temperatura de fusão (T<sub>m</sub>), entalpia de fusão (ΔH<sub>m</sub>) a partir das curvas de DSC. Para o cálculo do grau de cristalinidade (X<sub>c</sub>) foi utilizada a equação 1:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \times 100\% \quad (1)$$

onde: ΔH<sub>m</sub> = entalpia de fusão experimental (J/g)

ΔH<sub>m</sub><sup>o</sup> = entalpia de fusão supondo o polímero 100% cristalino (J/g)

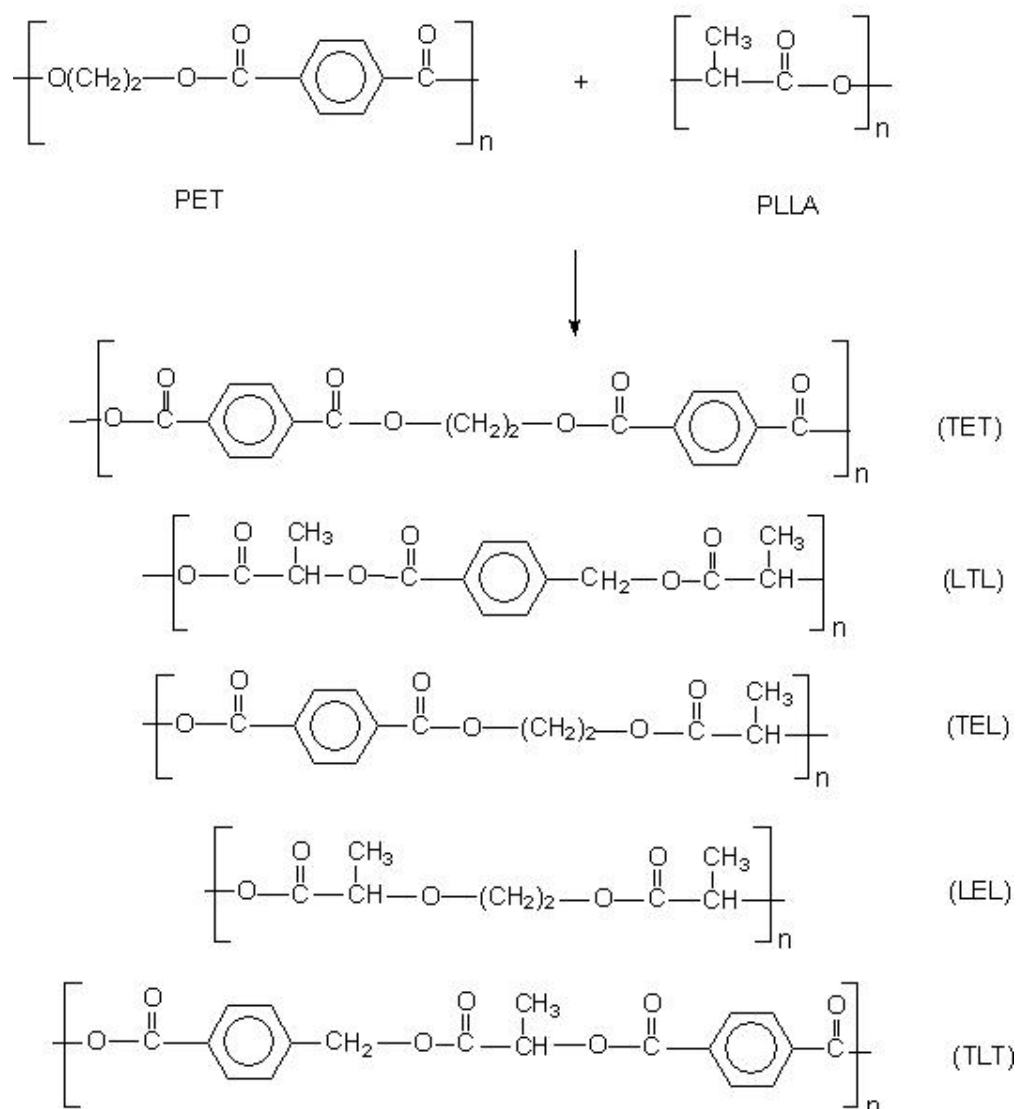
#### 2.6.6 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento da NETZSCH - STA 409C, sendo que as amostras (cerca de 6 mg) foram aquecidas de 25 a 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Foram determinados os valores das temperaturas de degradação (T<sub>onset</sub>) e a temperatura onde a degradação é máxima (T<sub>max</sub>) dos polímeros e dos copolímeros em função da degradação em solo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 RMN <sup>1</sup>H

A reação do PET pós-consumo com o PLLA produz copolímeros que podem apresentar em sua estrutura as sequências de tereftalato-etileno-tereftalato (TET), lactato-tereftalato-lactato (LTL), lactato-etileno-lactato (LEL), tereftalato-etileno-lactato (TEL) e tereftalato-lactato-tereftalato (TLT), conforme mostrado na Figura 4.



**Figura 4:** Possíveis seqüências de estruturas para os copolímeros.

As análises de RMN <sup>1</sup>H confirmam que houve a formação do copolímero, quando comparado com os espectros de RMN <sup>1</sup>H do PLLA, PET e com o copolímero PET-*co*-PLLA (50/50) (Figura 5). Os respectivos deslocamentos químicos atribuídos aos hidrogênios indicados nos espectros são listados na Tabela 1.

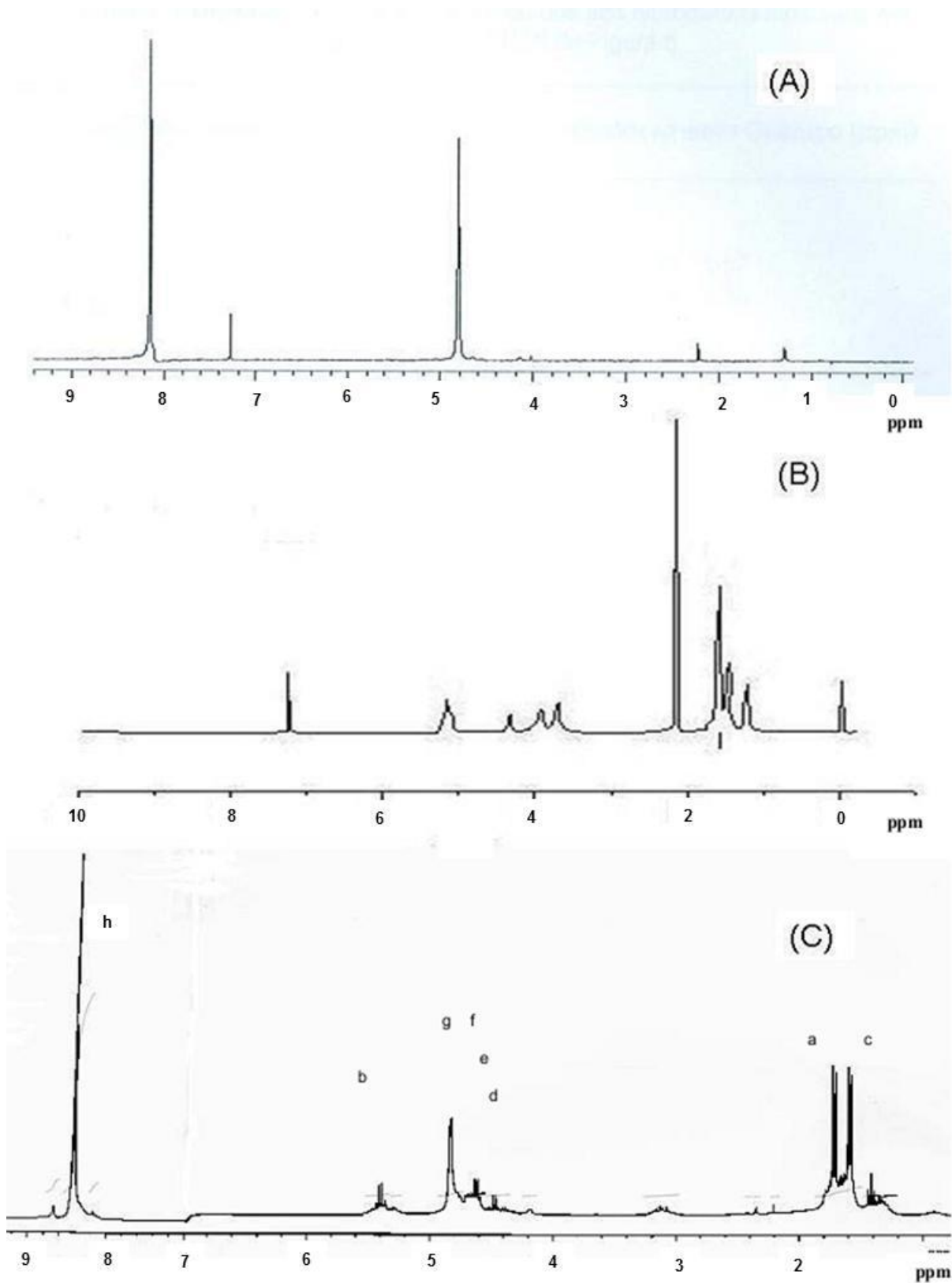


Figura 5: Espectros de RMN <sup>1</sup>H do (A) PET, (B) PLLA e (C) PET-co-PLLA (50/50).

**Tabela 1:** Deslocamentos químicos atribuídos aos hidrogênios indicados no espectro (C) do  $^1\text{H}$  RMN da Fig 5.

Unidade Estrutural	Deslocamento Químico (ppm)
	(a) 1,60 (b) 5,40
	(c) 1,57
	(d) 4,38
	(e) 4,46 (f) 4,50
	(g) 4,83
	(h) 8,44

Na Figura 5 observa-se no espectro (A) os deslocamentos químicos típicos do PET, cujo sinal aparece em 8,16 ppm e pode ser atribuído aos hidrogênios do anel benzênico. Outro sinal característico do PET é em 4,83 ppm que indica os hidrogênios do grupo etileno entre os dois tereftalatos (TET) [22]. No espectro (B) são mostrados os deslocamentos químicos característicos do PLLA, em que aparece um sinal em 1,59 ppm, atribuído aos hidrogênios do grupo  $\text{CH}_3$  e um sinal em 5,18 ppm, atribuído ao hidrogênio do grupo CH [23]. No espectro (C) e na Tabela 5.1, tem-se as atribuições dos sinais do copolímero PET-*co*-PLLA. Observa-se que os sinais característicos dos homopolímeros do PLLA e do PET sofrem um pequeno deslocamento quando o copolímero é formado, pois se observa a presença de novos picos no intervalo de 4 a 4,8 ppm. O multipeto que aparece em 5,40 ppm (b) corresponde ao  $\text{CH}_3$  da unidade do lactato ligada ao tereftalato e os sinais em 1,60 ppm (a) e 1,57 ppm (c) equivalem ao CH dessa mesma unidade. Em 4,38 ppm (d) o sinal é atribuído aos hidrogênios do grupo etileno ligado às unidades lactato no segmento LEL. O deslocamento a 4,46 ppm (e) é referente aos hidrogênios metilênicos ligados à unidade lactato do segmento TEL e o sinal a 4,50 ppm (f) é a contribuição dos hidrogênios metilênicos do grupo etileno ligado ao tereftalato do mesmo segmento. Já o sinal referente aos hidrogênios da unidade etileno do segmento TET permanece em 4,83 ppm (g). Um outro sinal que permanece com a formação do copolímero é em 8,44 ppm (h) que é atribuído aos hidrogênios do anel benzênico. Todas as atribuições citadas anteriormente estão de acordo com os relatados na literatura para um copolímero do PET-*co*-PLLA [23].

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do copolímero PET-*co*-PLLA 50/50 em diferentes tempos de biodegradação no solo (15, 45 e 90 dias) mostram os sinais típicos do PET (8,37 ppm e 4,77 ppm). Por outro lado, os picos referentes ao PLLA próximos a 5,18 ppm praticamente desaparecem com o tempo de biodegradação, indicando a provável degradação do homopolímero (espectros não apresentados aqui) [22]. Ao contrário, com o aumento do tempo de biodegradação observa-se que houve a formação de novos picos próximos ao sinal 1,57 ppm atribuídos a provável de grupos metilênicos do lactato formados através da quebra da cadeia [23].

A partir dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  é possível se obter a massa molar numérica média ( $M_n$ ), por meio da razão entre a soma dos valores das integrais referentes aos copolímeros e as integrais referentes às terminações de cadeia do copolímero [23]. Na Tabela 2 são mostrados os valores obtidos para os copolímeros PET-*co*-PLLA na proporção 50/50, variando-se o tempo de biodegradação no solo. Constatou-se que a  $M_n$  apresentou uma considerável redução conforme se aumentou o tempo exposto no solo, reduzindo de 4392,70 g/mol para 766,85 g/mol após 90 dias. A diferença observada indica a cisão das cadeias ocorridas durante o processo de biodegradação.



**Tabela 2:** Valores de massa molar numérica média do PET-*co*-PLLA 50-50 em diferentes tempos de degradação em solo, calculadas por RMN <sup>1</sup>H.

Tempo de biodegradação em solo	M <sub>n</sub> PET- <i>co</i> -PLLA (g.mol <sup>-1</sup> )
0 dias	4392,70
15 dias	2002,56
45 dias	1072,92
90 dias	766,85

### 3.2 FTIR-ATR

Na Figura 6a é mostrado o espectro de FTIR-ATR do PET em que se observa que na região próxima a 2911 cm<sup>-1</sup> há uma banda característica da presença de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> na cadeia do PET. A banda em 1709 cm<sup>-1</sup> é atribuída a presença da carbonila (C=O). Próximo a 1247 cm<sup>-1</sup> uma banda característica do grupamento C-O. Em 721 cm<sup>-1</sup> observa-se uma banda que caracteriza a presença de anel aromático [24, 25]. Analisando o espectro mostrado na Figura 6b, referente ao PLLA, observa-se uma banda em torno de 3500 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento do grupo OH. Na região próxima a 1743 cm<sup>-1</sup> observa-se uma banda forte e intensa referente ao estiramento do C=O, assim como, uma banda do C-O em 1183 cm<sup>-1</sup>. Estas atribuições estão de acordo com a literatura atribuídas ao PLLA [26].

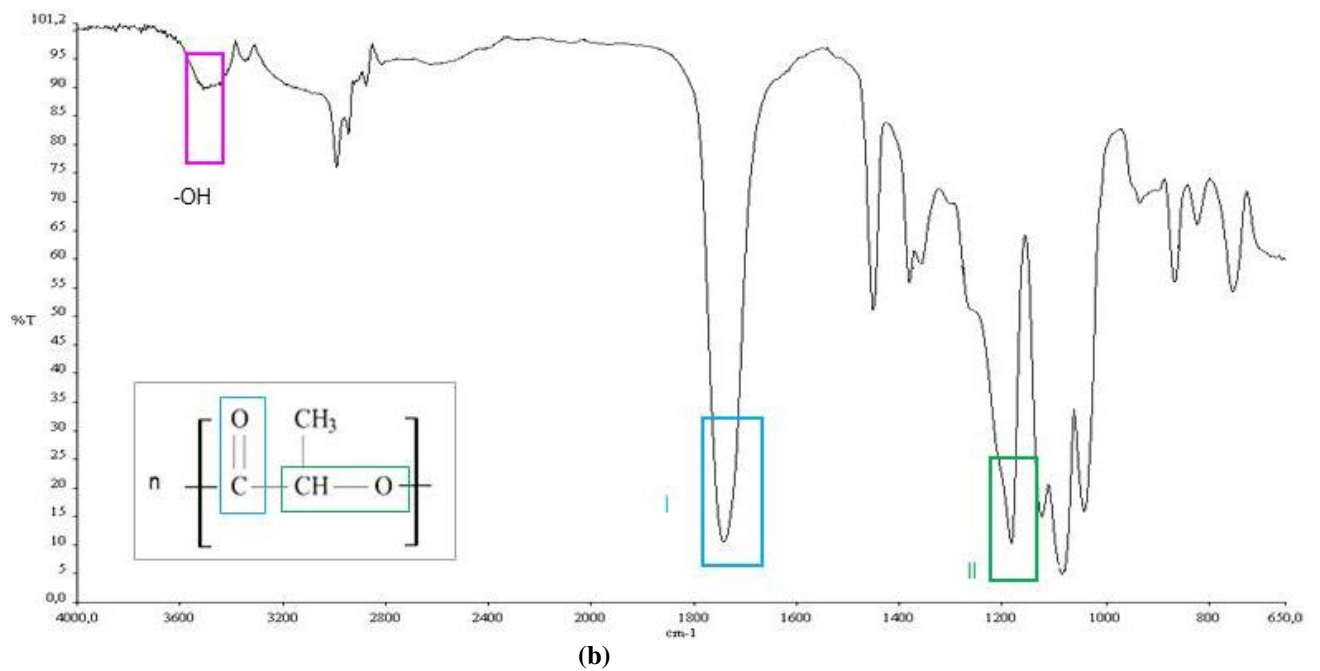
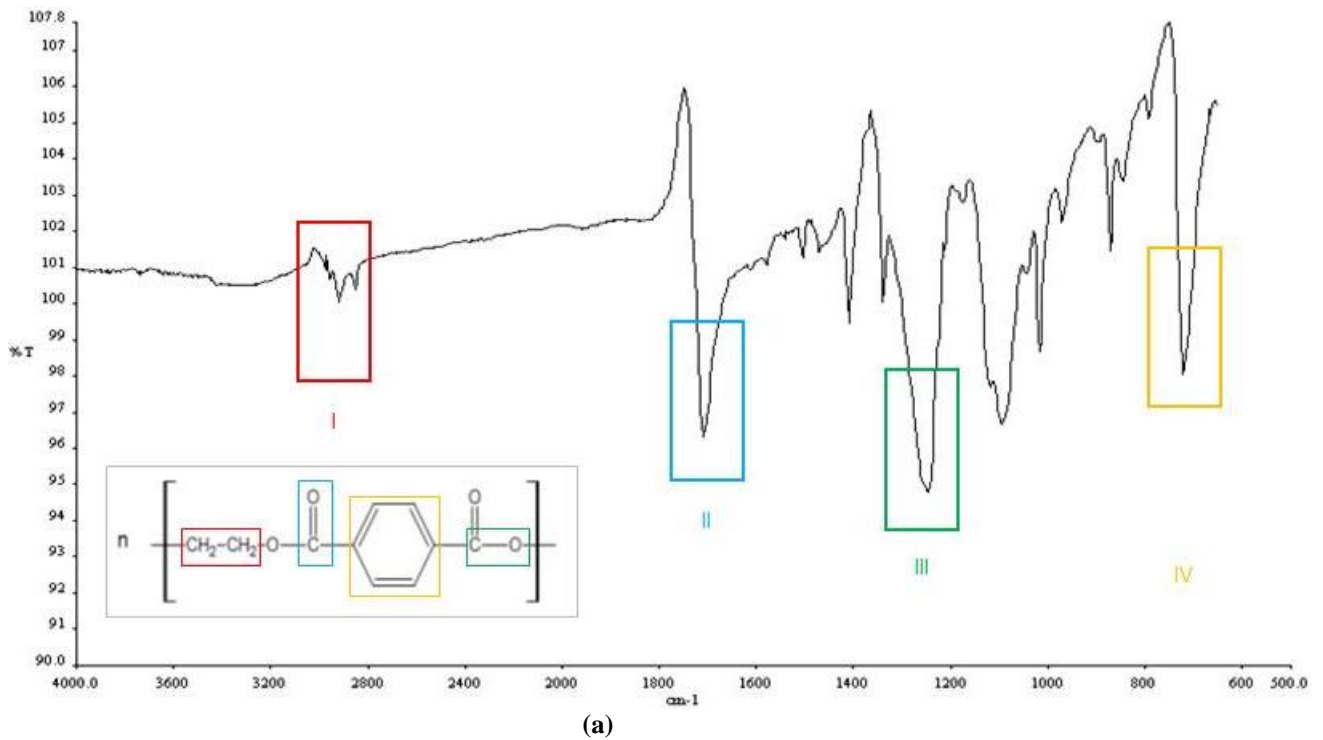


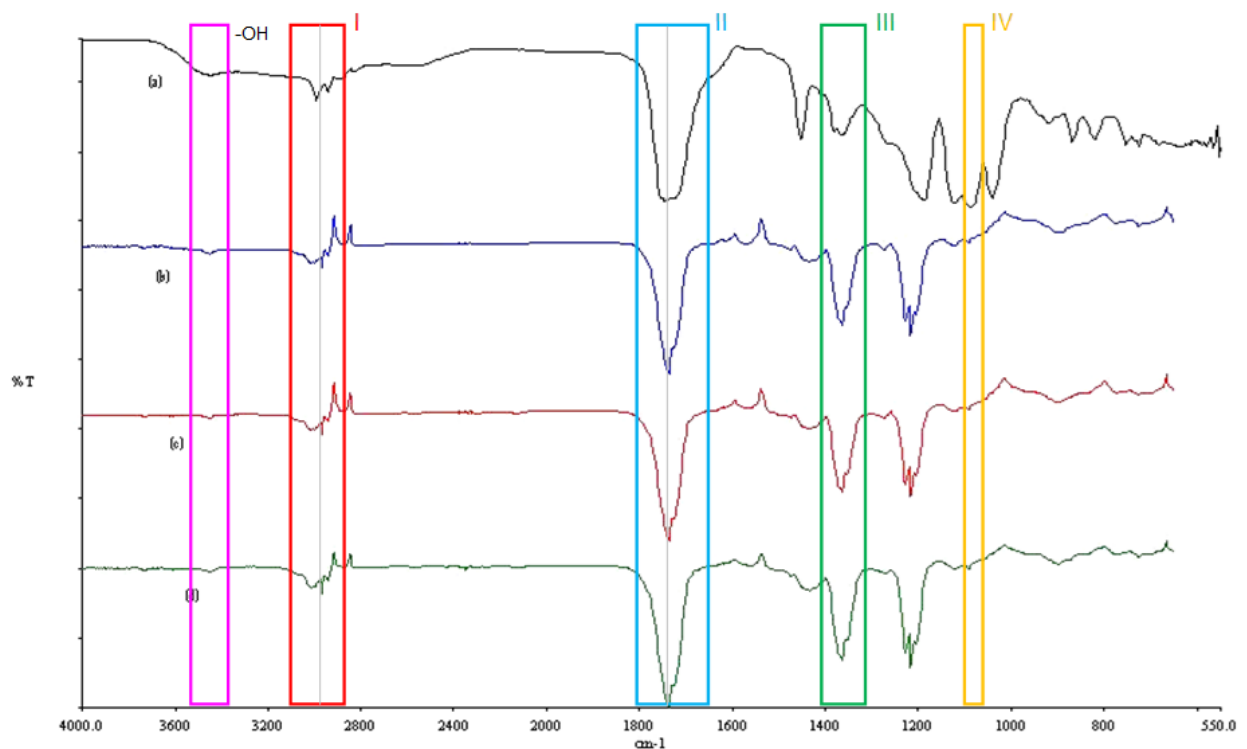
Figura 6: Espectros de FTIR-ATR: a) PET; b) PLLA.

Na Figura 7 são apresentados os espectros do copolímero PET-co-PLLA 10/90 em função do tempo de biodegradação no solo. No espectro (a) observa-se uma banda em 2944  $\text{cm}^{-1}$  (I) referente à presença de  $\text{CH}_2$ . Na região de 1747  $\text{cm}^{-1}$  (II) observa-se a presença de uma banda característica da presença da carbonila ( $\text{C=O}$ ). Já em 1360  $\text{cm}^{-1}$  (III) aparece uma banda referente à deformação axial de C-O do ácido carboxílico. Na região de 1088  $\text{cm}^{-1}$  encontrou-se uma banda característica da presença de C-O referente ao éster da cadeia [27, 28]. No espectro (a) observa-se em 3477  $\text{cm}^{-1}$  uma banda característica da presença de OH. Com a biodegradação no solo há um deslocamento para um número de ondas maiores na região de  $\text{CH}_2$ , de 2944  $\text{cm}^{-1}$  para 2970  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a provável cisão da cadeia do copolímero e um pequeno deslocamento para

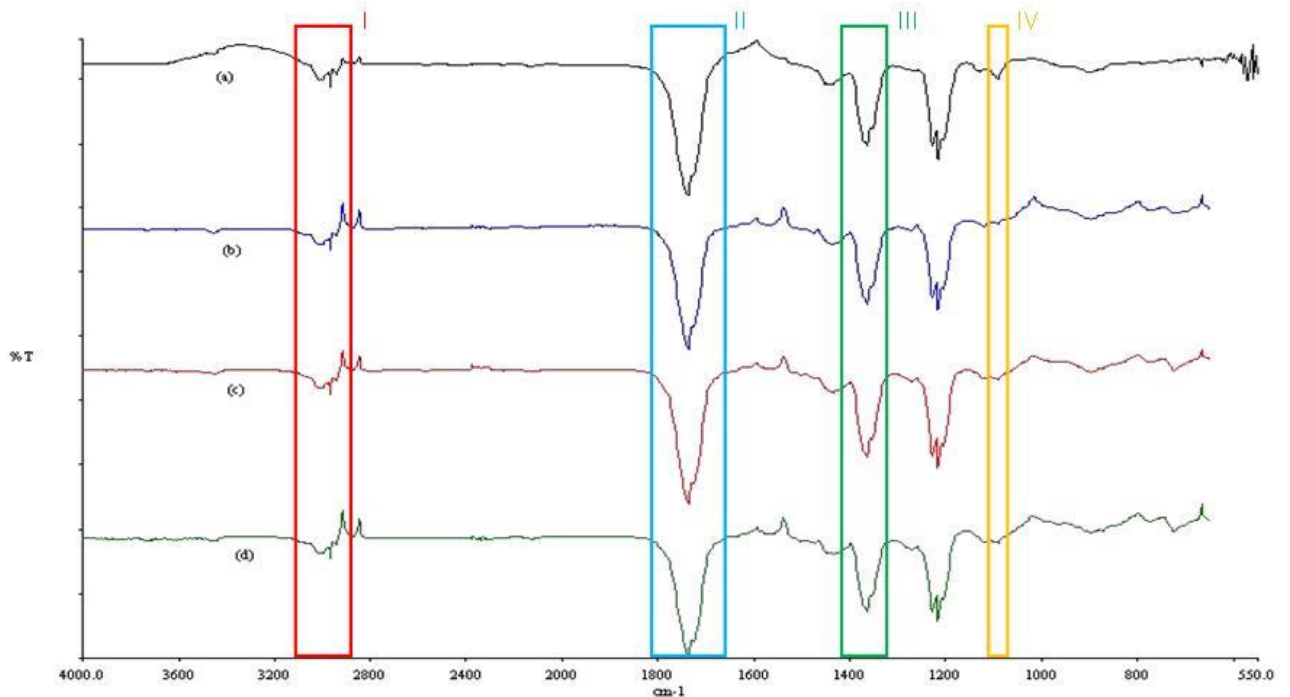
um número de ondas menores na região da carbonila (C=O), de  $1747\text{ cm}^{-1}$  para  $1738\text{ cm}^{-1}$ . Observou-se um aumento na intensidade do pico  $1365\text{ cm}^{-1}$  (III) referente ao grupamento C-O do ácido carboxílico quando comparados ao copolímero que não sofreu biodegradação. Na região de  $1088\text{ cm}^{-1}$  observa-se diminuição na intensidade do grupamento C-O referente ao éster após o processo de biodegradação [27, 28]. Pode-se observar também o desaparecimento da banda referente ao grupamento OH próximo a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser explicado pelo fato da parte alifática se degradar mais rápido, concordando com as análises de TGA.

Na Figura 8 são mostrados os espectros do PET-co-PLLA 50/50 em função da biodegradação no solo. Próximo a região de  $2970\text{ cm}^{-1}$  (I) observa-se um pico discreto referente ao grupamento  $\text{CH}_2$ . A banda referente à carbonila (C=O) aparece próxima a  $1738\text{ cm}^{-1}$  (II). Na região de  $1365\text{ cm}^{-1}$  (III) aparece um pico referente à deformação axial do C-O do ácido carboxílico. Já na região de  $1093\text{ cm}^{-1}$  (IV) observa-se a banda característica ao C-O do grupamento éster [27, 28]. Observa-se a ausência da banda de OH quando comparado ao copolímero 10/90 nas mesmas condições. O desaparecimento da banda de OH (relacionada às terminações da cadeia do PLLA) com a biodegradação em solo, indica a preferência dos micro-organismos pela parte alifática do copolímero. Também se observou um aumento na intensidade do pico  $1365\text{ cm}^{-1}$  (III) referente ao grupamento C-O do ácido carboxílico quando comparados ao copolímero que não sofreu biodegradação. Já a banda próxima a  $1093\text{ cm}^{-1}$  (IV) do C-O do grupamento éster praticamente desaparece após a biodegradação no solo, justificado pela cisão das cadeias dos copolímeros causada pela biodegradação em solo.

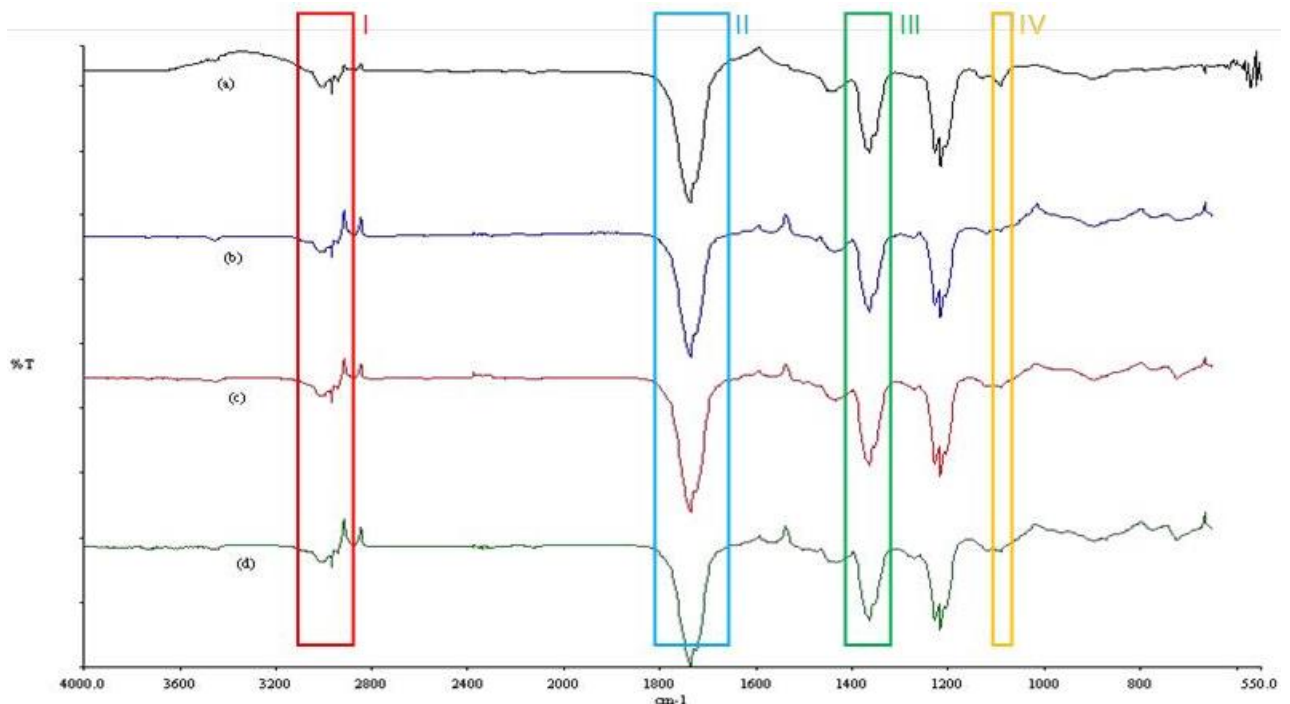
Observou-se o mesmo comportamento para os espectros mostrados na Figura 9 (90/10), pois a banda referente ao C-O do grupo éster em  $1092\text{ cm}^{-1}$  (IV) praticamente desaparece com a biodegradação no solo. Observa-se na região de  $2970\text{ cm}^{-1}$  (I) e observa-se um pico discreto referente ao grupamento  $\text{CH}_2$ . Próximo a  $1738\text{ cm}^{-1}$  (II) aparece o sinal referente ao grupo C=O e em  $1365\text{ cm}^{-1}$  (III) o pico referente à deformação axial do C-O do ácido carboxílico [27, 28]; observa-se novamente a ausência da banda de OH quando comparado ao copolímero 10/90 nas mesmas condições.



**Figura 7:** Espectros de FTIR-ATR dos copolímeros 10-90 em diferentes tempos de degradação: (a) 0 dias; (b) 15 dias; (c) 45 dias; (d) 90 dias.



**Figura 8:** Espectros de FTIR-ATR dos copolímeros 50-50 em diferentes tempos de degradação: (a) 0 dias; (b) 15 dias; (c) 45 dias; (d) 90 dias.

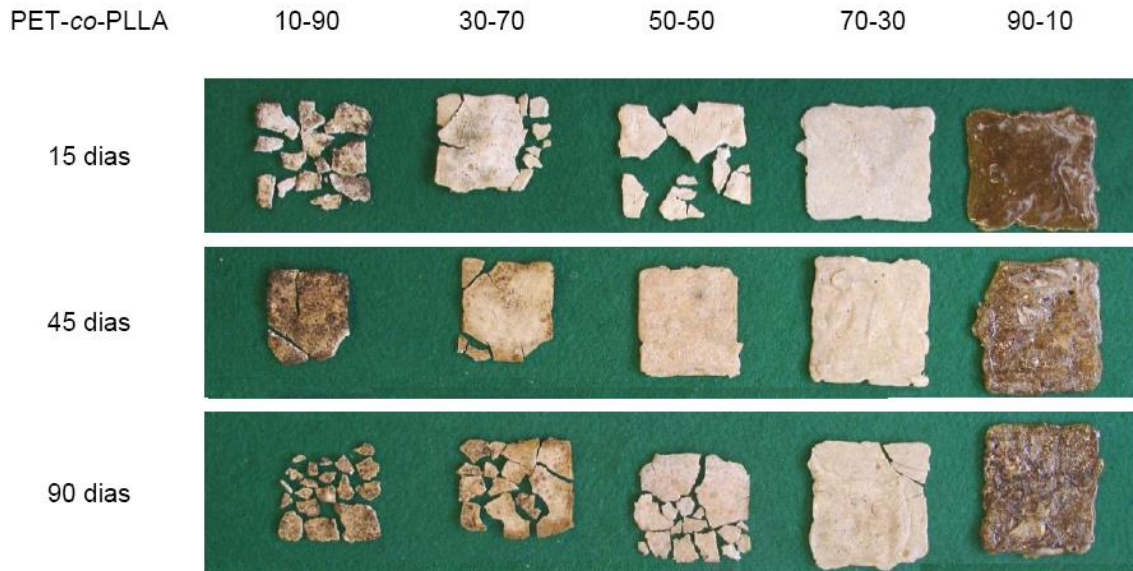


**Figura 9:** Espectros de FTIR-ATR dos copolímeros 90-10 em diferentes tempos de degradação: (a) 0 dias; (b) 15 dias; (c) 45 dias; (d) 90 dias.

### 3.3 Análise visual

As imagens dos copolímeros de PET-*co*-PLLA após degradação em solo estão expostas na Figura 10. Após 15 dias, as amostras com menores teores de PET (10/90, 30/70 e 50/50) encontraram-se bastante degradadas e quebradiças, entretanto os copolímeros com maiores teores de PET (70/30 e 90-10) não indicaram início do processo de degradação. Com 45 dias, a superfície dos copolímeros com relação ao PET/PLLA 10/90, 30/70, 50/50 e 70/30 apresentaram modificação da coloração, sendo que as composições 10/90 e 30/70 apresenta-

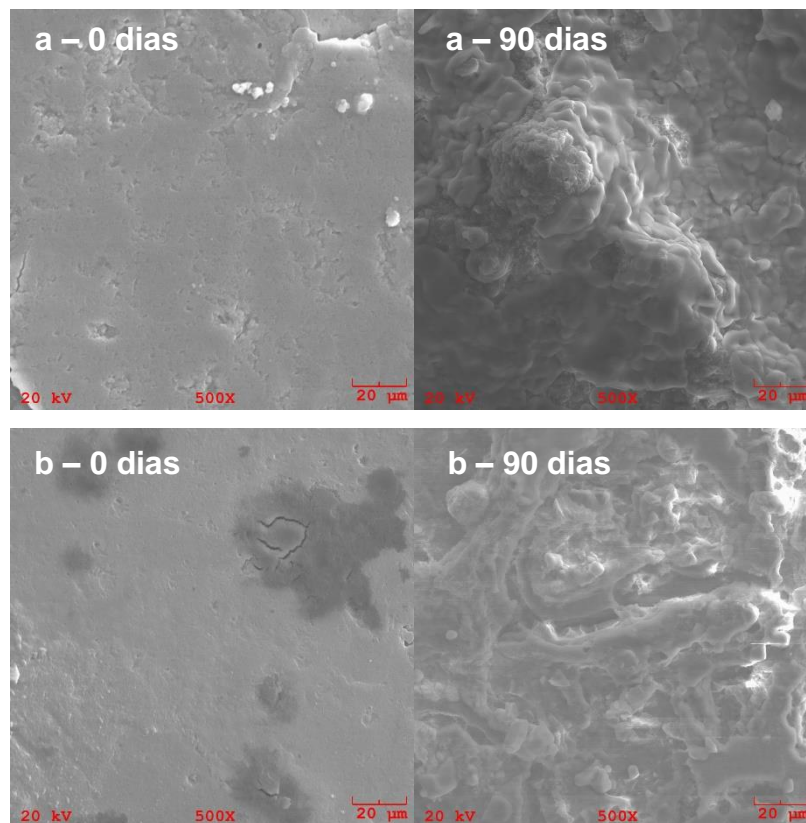
ram estágio de degradação mais avançado e extrema fragilidade no manuseio. Como esperado, após 90 dias em solo, as amostras apresentaram um processo mais avançado de degradação. O copolímero 90/10 se manteve estável, sem alterações na superfície, indicando que não houve degradação. As alterações visuais não comprovam o processo de biodegradação, mas podem ser utilizadas como indicativo [29]. Toniazzo [30] obteve resultados semelhantes para os copolímeros de PET-*co*-PEA.

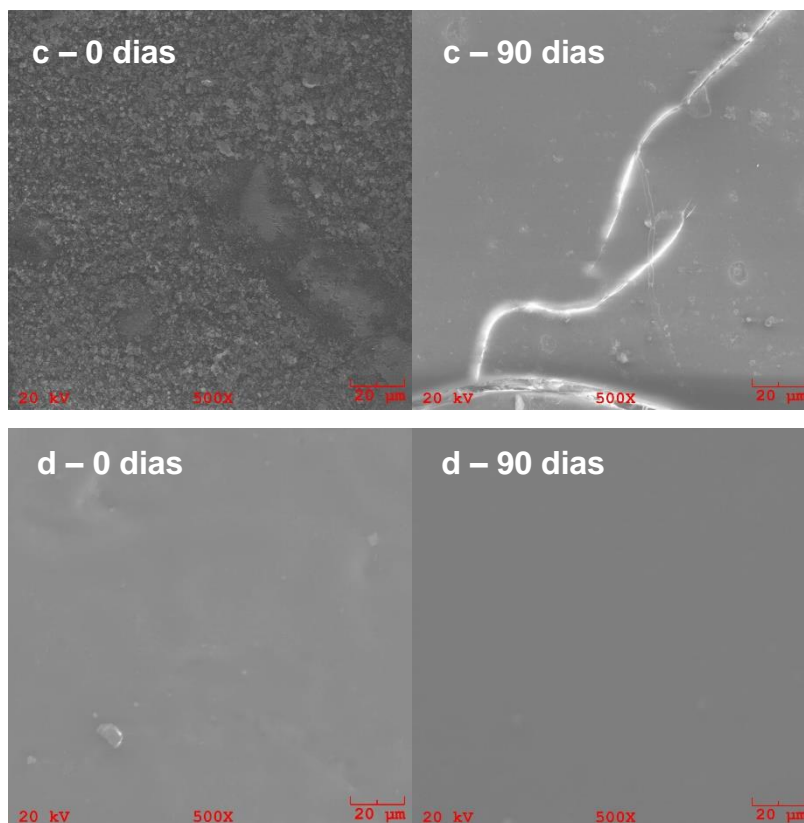


**Figura 10:** Imagem dos copolímeros PET-*co*-PLLA degradados no solo.

### 3.4 MEV

As micrografias do PET-*co*-PLLA mostradas na Figura 11 apresentam a morfologia da superfície dos copolímeros sem o processo de biodegradação e após 90 dias em solo.





**Figura 11:** MEV dos copolímeros PET-*co*-PLLA sem degradação e após 90 dias em solo (500x): (a) 30-70; (b) 50-50; (c) 70-30; (d) 90-10.

Observou-se que os copolímeros nas proporções 30/70 (a) e 50/50 (b) apresentaram uma superfície parcialmente lisa com algumas imperfeições na superfície. Já na micrografia do copolímero 70/30 (c) observou-se uma superfície rugosa em toda a extensão da amostra. O copolímero 90/10 (d) apresentou uma aparência completamente lisa e homogênea. Motta e Duek observaram para o copolímero PLLA-*co*-PGA (80/20) um aspecto semelhante na superfície das amostras antes de realizar o processo de degradação [31]

Nas micrografias dos copolímeros após 90 dias de biodegradação no solo (Figura 12), observou-se que as proporções 30/70 (a) e 50/50 (b) apresentaram uma superfície com aparência bastante irregular, indicando o avanço no grau de degradação. Os copolímeros 70/30 (c) e 90/10 (d) revelaram uma superfície lisa, porém o copolímero 70/30 apresentou algumas rachaduras na superfície. Assim, ficou evidenciado que os copolímeros com maior teor de PET o grau de degradação foi menor, comprovando os resultados da análise visual.

### 3.5 DSC

Na Tabela 2 são apresentados os valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), determinados a partir das curvas DSC e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos copolímeros sem biodegradação em função do teor de PET. De acordo com a literatura, a entalpia de fusão para o PET 100 % cristalino ( $\Delta H_m^0$ ) é de  $140 \text{ J.g}^{-1}$  [32] e, com isso, o  $X_c$  do PET puro é de 30,55 %.

**Tabela 2:** Dados de DSC para os copolímeros de PET-*co*-PLLA –  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $\Delta H_m$  e  $X_c$ .

PET- <i>co</i> -PLLA	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
0-100	-31	--	--	--
10-90	2	130	7,87	5,62*
50-50	41	185	30,98	11,05*
90-10	54	218	43,22	27,78*
100-0	81	247	42,77	30,55

\* Relativo ao teor de PET na amostra.

O PLLA sintetizado apresentou-se amorfo, com  $T_g$  em torno de  $-31\text{ }^\circ\text{C}$ , provavelmente devido ao plastificante adicionado na sua síntese. O plastificante foi adicionado devido ao fato do PLLA ser rígido e quebradiço. A  $T_g$  e a  $T_m$  encontradas na literatura para o PLLA foi, respectivamente,  $57$  e  $178\text{ }^\circ\text{C}$  [33]. O decréscimo no valor da  $T_g$  pode ser atribuído ao aumento do volume livre entre as cadeias do polímero devido à presença de moléculas do plastificante trietil citrato de sódio incorporado nas amostras [34]. A baixa massa molar do PLLA influencia a degradação do material, facilitando a sua assimilação pelos micro-organismos do solo. Observa-se somente uma  $T_g$  e uma  $T_m$  para cada amostra sintetizada, o que revela que os copolímeros não são em bloco, mas sim aleatórios, sendo que este mesmo comportamento também foi observado para os copolímeros PET-*co*-PES, PET-*co*-PEA e PET-*co*-PCL [35, 36, 16]. Houve também um incremento nos valores de  $T_g$  e  $T_m$  com o aumento do teor de PET, sendo que estes valores foram intermediários aos do PLLA ( $-31\text{ }^\circ\text{C}$ ) e do PET ( $81\text{ }^\circ\text{C}$ ). O mesmo comportamento foi encontrado para os copolímeros PET-*co*-PEA e PET-*co*-PES [16, 35]. A entalpia de fusão dos copolímeros, determinada a partir da área do pico de fusão, aumentou em função do aumento do teor de PET na amostra. Conseqüentemente, o grau de cristalinidade dos copolímeros também foi maior.

Na Tabela 3 são apresentados os dados da  $T_g$  e da  $T_m$  obtidos por DSC para os copolímeros degradados em solo, relacionado ao teor de PET da amostra. No copolímero PET-*co*-PLLA 10-90 houve um incremento na  $T_g$  de  $2$  para  $49\text{ }^\circ\text{C}$  com o aumento do tempo de degradação em solo, mostrando que o copolímero se torna mais rígido, explicado pela diminuição de PLLA na amostra, pois este já foi degradado. A  $T_m$  para esse mesmo copolímero diminuiu com o aumento do tempo de degradação no solo, indicando a provável degradação do mesmo. O mesmo comportamento em relação à  $T_m$  observou-se para a amostra 50-50, cuja  $T_m$  era de  $185\text{ }^\circ\text{C}$  antes da degradação no solo e  $89\text{ }^\circ\text{C}$  após 90 dias.

O copolímero PET-*co*-PLLA 90/10 apresentou uma diminuição na  $T_g$  em função do aumento do tempo de degradação em solo, de  $54\text{ }^\circ\text{C}$  antes do processo de degradação para  $31\text{ }^\circ\text{C}$  após 90 dias. Já a  $T_m$  apresentou comportamento inverso, aumentando em  $4\text{ }^\circ\text{C}$  a temperatura com o tempo de degradação. Isto pode ser justificado pela provável degradação completa da parte alifática do PET-*co*-PLLA 90/10.

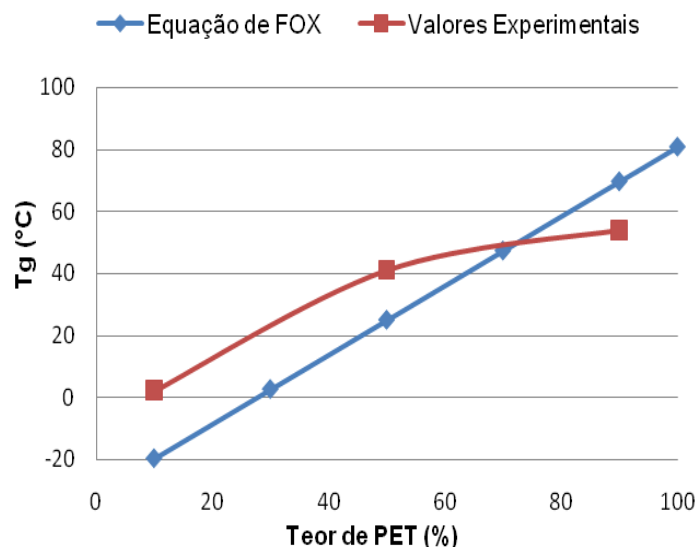
**Tabela 3:** Dados de DSC para os copolímeros de PET-*co*-PLLA –  $T_g$  e  $T_m$  em função do tempo de biodegradação em solo.

PET- <i>co</i> -PLLA	Tempo de biodegradação (dias)	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
10-90	0	2	130
	45	37	118
	90	49	113
50-50	0	41	185
	45	-1,4	91
	90	-3	89
90-10	0	54	218
	45	33	218
	90	31	221

A relação entre a  $T_g$  e o teor de PET nos copolímeros é mostrada na Figura 12 indicando que os valores da  $T_g$  aumentam com o teor de PET e que apresentam o mesmo comportamento dos valores obtidos teoricamente utilizando a equação de FOX (equação 2). De forma geral, os valores de  $T_g$  obtidos pela equação de FOX são inferiores aos valores experimentais. Para os copolímeros PET-*co*-PES e PET-*co*-PEA observou-se a mesma tendência, ou seja, o aumento do valor da  $T_g$  com o teor de PET, porém os valores obtidos foram superiores aos experimentais [16, 35].

$$T_g = w_1 \cdot T_{g1} + w_2 \cdot T_{g2} \quad (2)$$

onde  $w_1$  é o conteúdo do segmento do PET no copolímero,  $w_2$  é o conteúdo do segmento do PLLA no copolímero,  $T_{g1} = T_{g\text{PET}} = 81\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{g2} = T_{g\text{PLLA}} = -31\text{ }^\circ\text{C}$  [16].



**Figura 12:** Representação gráfica da variação da  $T_g$  dos copolímeros PET-co-PLLA sem degradação em função do teor de PET.

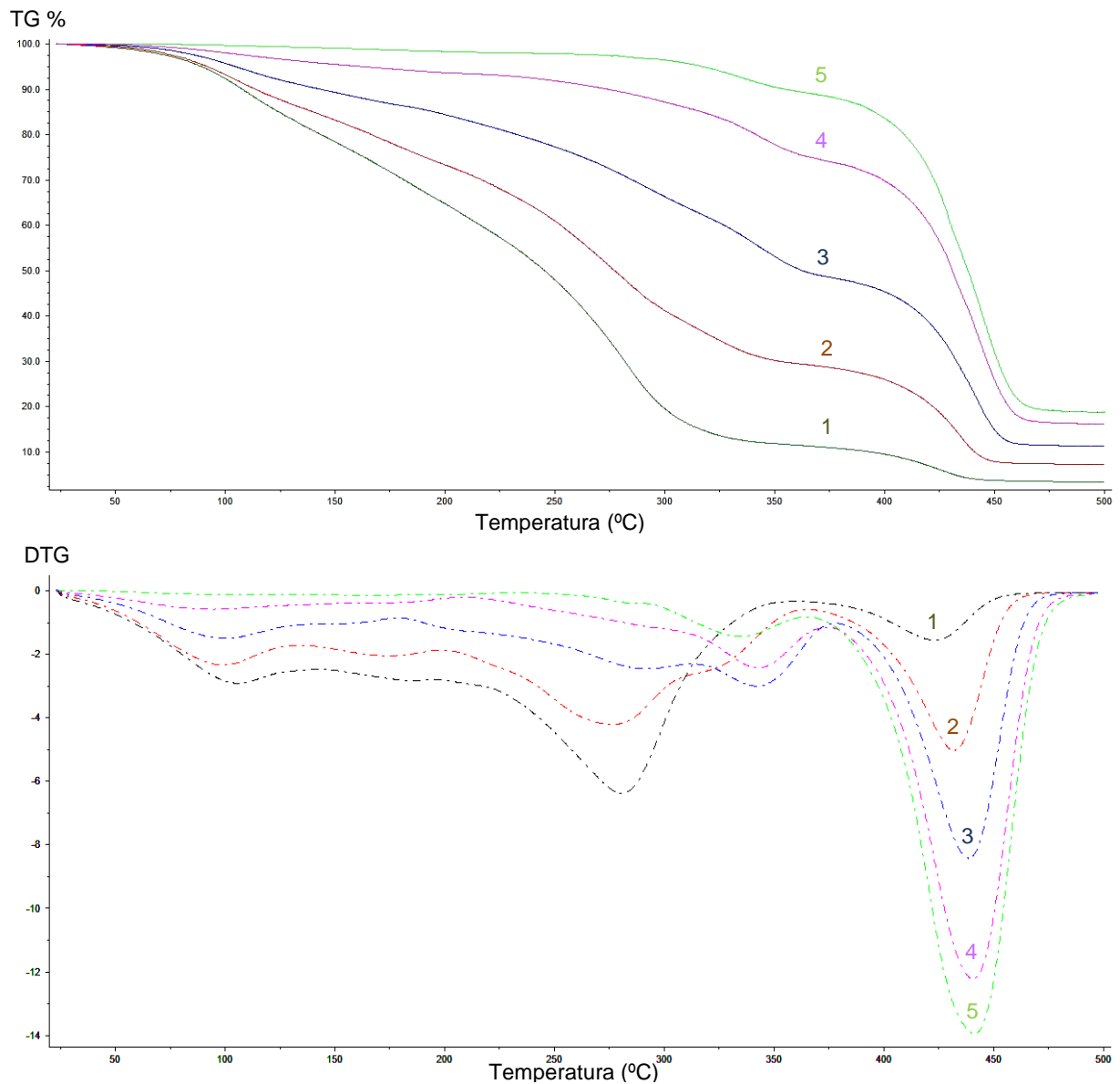
### 3.6 TGA

As curvas TG e DTG para os copolímeros PET-co-PLLA antes do ensaio de biodegradação são apresentadas na Figura 13. Na Tabela 4 são mostradas as temperaturas de degradação ( $T_{onset}$ ) e a temperatura onde a degradação é máxima ( $T_{max}$ ).

A partir das análises de TG pode-se concluir que a estabilidade térmica dos copolímeros aumenta conforme aumenta o teor de PET. Resultados semelhantes foram descritos para os copolímeros PET-co-PEA [16]. Nos copolímeros em que a porcentagem de PLLA é igual ou maior que o PET (1, 2 e 3) observa-se que a degradação ocorre em 3 estágios, onde o primeiro estágio pode ser atribuído ao plastificante, o segundo estágio à parte alifática (PLLA) e o terceiro estágio à parte aromática (PET). Já nos copolímeros com maior teor de PET (4 e 5) há um comportamento diferenciado, pois observa-se que o processo ocorre em 2 etapas de degradação. O motivo pelo qual o primeiro estágio não foi evidenciado nas curvas 4 e 5 pode ser explicado pela baixa concentração de plastificante na amostra, uma vez que este foi utilizado na síntese do PLLA, não do copolímero, portanto a quantidade de plastificante na amostra fica em torno de 3 e 1 %, respectivamente.

A  $T_{onset}$  do segundo estágio é inferior ao valor do PLLA encontrado na literatura [37,38], explicado pela baixa massa molar do oligômero sintetizado neste trabalho, enquanto os valores de  $T_{onset}$  do terceiro estágio, referentes ao PET, concordam com a literatura [16].





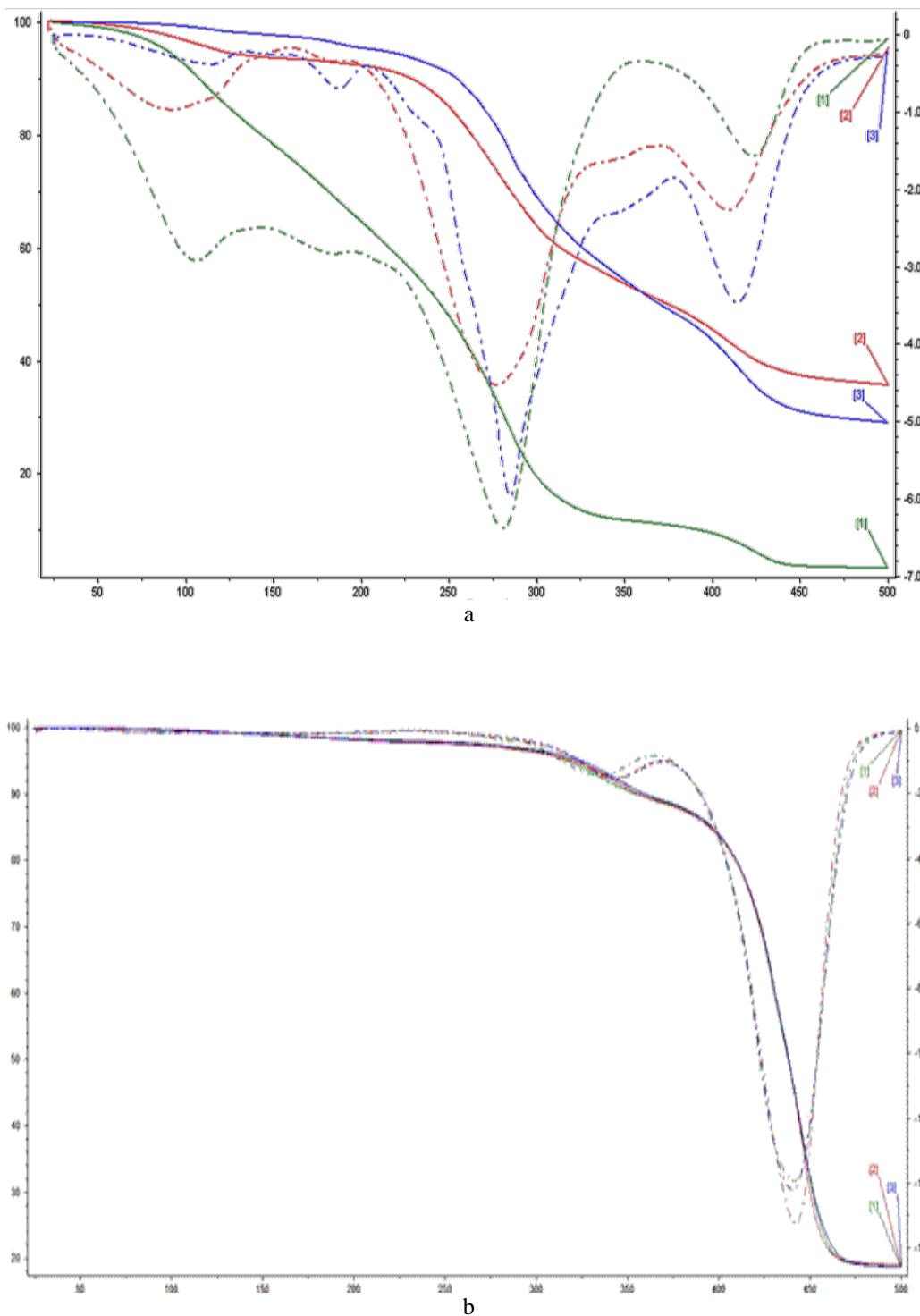
**Figura 13:** Curvas TG e DTG dos copolímeros de PET-*co*-PLLA sem degradação: [1] 10-90; [2] 30-70; [3] 50-50; [4] 70-30; [5] 90-10.

**Tabela 4:** Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros sem degradação.

PET- <i>co</i> -PLLA	T <sub>onset1</sub> (°C)	T <sub>onset2</sub> (°C)	T <sub>onset3</sub> (°C)	T <sub>max1</sub> (°C)	T <sub>max2</sub> (°C)	T <sub>max3</sub> (°C)
10-90	81	252	402	106	281	423
30-70	75	244	412	99	174	432
50-50	76	330	418	100	342	439
70-30	---	306	418	---	343	441
90-10	---	310	415	---	335	442

Na Figura 14 são representadas as curvas termogravimétricas referentes ao copolímero PET-*co*-PLLA 10/90 e 90/10 e na Tabela 5 são mostradas as temperaturas T<sub>onset</sub> e T<sub>max</sub> dos copolímeros sem degradação e após 45 e 90 dias em solo. Nota-se que ocorreu redução na porcentagem de perda de massa de PLLA da amostra após o processo de biodegradação, indicando a preferência dos micro-organismos presentes no solo pela parte alifática do copolímero. Em decorrência disso, houve um aumento da estabilidade térmica. Estes resultados estão de acordo com os copolímeros PET-*co*-PEA e com filmes de blenda de P(3HB)/PCL quando biodegradados também em solo [16, 39]. O copolímero PET-*co*-PLLA 90-10 apresentou comportamento diferenciado dos demais, pois não foi possível identificar porcentagem de perda de massa referente ao plasti-

ficante. O baixo teor de PLLA na amostra pode ser o motivo para esse fato. Este comportamento pode ser confirmado pela análise visual, onde também não se observou biodegradação no período estudado.



**Figura 14:** Curvas TG e DTG dos copolímeros; a) PET-co-PLLA 10/90 e b) PET-co-PEA 90/10: [1] 0 dias; [2] 45 dias; [3] 90 dias.

**Tabela 5:** Dados obtidos das curvas TG e DTG dos copolímeros sem degradação e após 45 e 90 dias em solo.

PET-co-PLLA		T <sub>onset1</sub> (°C)	T <sub>onset2</sub> (°C)	T <sub>onset3</sub> (°C)	T <sub>max1</sub> (°C)	T <sub>max2</sub> (°C)	T <sub>max3</sub> (°C)
10-90	0 dias	81	252	402	106	281	423
	45 dias	68	239	391	93	278	409
	90 dias	86	259	398	112	286	414
90-10	0 dias	---	310	415	---	335	442
	45 dias	---	317	418	---	343	443
	90 dias	---	319	416	---	344	441

#### 4. CONCLUSÕES

A reação em massa do PET pós-consumo proveniente de embalagens de refrigerante com o PLLA mostrou-se adequada para o desenvolvimento de copolímeros PET-co-PLLA, sendo estas sínteses confirmadas por meio da análise de RMN <sup>1</sup>H.

As análises de FTIR-ATR indicaram a diminuição da intensidade das bandas de C-O das ligações éster, justificado pela cisão das cadeias dos copolímeros causada pela biodegradação em solo. Revelam também o desaparecimento da banda de OH (relacionada às terminações da cadeia do PLLA) com a biodegradação em solo, indicando novamente a preferência dos micro-organismos pela parte alifática dos copolímeros.

A análise visual e as micrografias de MEV apresentaram indícios de que os copolímeros com menor teor de PET degradam com mais facilidade quando enterrados em solo.

As análises de TGA indicaram que a estabilidade térmica dos copolímeros aumenta conforme aumenta o teor de PET. As curvas termogravimétricas dos copolímeros em que a porcentagem de PLLA é igual ou maior que o PET, a degradação ocorre em três estágios, onde o primeiro estágio está relacionado à parte alifática (PLLA) do copolímero e o segundo e terceiro estágios estão relacionados à parte aromática (PET). Por outro lado, nos copolímeros com maior teor de PET há um comportamento diferenciado, pois os estágios ocorrem em dois processos de degradação atribuídos à parte aromática do copolímero.

Os dados de DSC mostraram que os copolímeros são aleatórios, pois possuem apenas uma T<sub>g</sub> e uma T<sub>m</sub>. Após a degradação em solo, os valores de T<sub>g</sub> aumentaram gradativamente, indicando que o a parte alifática foi se decompondo. Por outro lado, a T<sub>m</sub> diminuiu gradativamente nos copolímeros PET-co-PLLA 10/90 e 50/50 com o processo de biodegradação em solo, indicando provável cisão de cadeias e cristais que fundem a temperaturas inferiores, o que foi confirmado pela diminuição na massa molar destes copolímeros com o aumento do tempo de biodegradação. O PET-co-PLLA 90/10 apresentou um aumento na T<sub>m</sub> quando relacionada com o tempo do ensaio de biodegradação devido à provável degradação completa da parte alifática do copolímero.

Estes resultados indicam que é possível sintetizar novos copolímeros a partir de garrafas de refrigerante pós-consumo, acelerando o tempo de biodegradação desses materiais quando descartados no meio ambiente.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Fundo de Apoio à Pesquisa FAP/UNIVILLE e a PUC/RS pelo auxílio financeiro e S.E. agradece ao CNPq pela bolsa de DT.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] SHEN, L., HAUFE, J., PATEL, M.K., *Product Overview and Market Projection of Emerging Bio-based Plastics*, In: Final report PRO-BIP 2009, Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation, Utrecht University, Utrecht, 2009.
- [2] BABU, R.P., O'CONNOR, K., SEERAM, R., "Current progress on bio-based polymers and their future trends", *Progress in Biomaterials*, v.2, n.8, pp.1-16, 2013.
- [3] MURARIU, M., LAOUTID, F., DUBOIS, P., *et al.*, "Pathways to biodegradable flame retardant polymer (nano)composites", In: Papaspyrides, C.D., Kiliaris, P. (eds.), *Polymer Green Flame Retardants*, 1st ed., chapter 4, Amsterdam, Elsevier, 2014.
- [4] CHEN, J., *Global Markets and Technologies for Bioplastics*, In: BCC Research report PLS050C, 2014.

- [5] GUPTA, A.P., KUMAR, V., “New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – polylactide: a critique”, *European Polymer Journal*, v.43, pp.4053-4074, 2007.
- [6] FLARIS, V., SINGH, G., “Recent developments in biopolymers”, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, v.15, n.1, pp.1-11, 2009.
- [7] CHEN, Y., GEEVER, L.M., KILLION, J.A., *et al.*, “A Review of Multifarious Applications of Poly(Lactic Acid)”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 55, n.10, pp.1057-1075, 2006.
- [8] PEZZIN, A.P.T., CARDOSO, T.P., RINCÓN, M.C.A., *et al.*, “Bioreabsorbable Polymer Scaffold as Temporary Meniscal Prosthesis”, *Artificial Organs*, v.27, n.5, pp.428-431, 2003.
- [9] AL-SABAGH, A.M., YEHIA, F.Z., ESHAQ, Gh., *et al.*, “Review: Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate”, *Egyptian Journal of Petroleum*, v.25, n.1, pp.53–64, 2016.
- [10] GANDINI, A., BELGACEM, M.N., “The state of the art of polymers from renewable resources”, In: Ebnesajjad S. (ed.), *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, procession and applications*, 1st ed., Boston, William Andrew Publishing, pp.71-85, 2012.
- [11] LIM, L.T., AURAS, R., RUBINO, M., “Processing technologies for poly(lactic acid)”, *Progress in Polymer Science*, v.33, n.8, pp.820-852, 2008.
- [12] DUBOIS, P., MURARIU, M., “The “green” challenge: high performance PLA (nano)composites”, *JEC Composites Magazine*, v.45, pp.66-69, 2008.
- [13] MADHAVAN, K. M., NAIR, N.R., JOHN, R.P., “An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research”, *Bioresource Technology*, v.101, n.22, pp.8493-501, 2010.
- [14] KADOTA, J., PRALOVIC D., DESVERGNE, J.P., *et al.*, “Ring- opening polymerization of l-lactide catalyzed by an organocatalytic system combining acidic and basic sites”, *Macromolecules*, v.43, n.21, pp.8874-8879, 2010.
- [15] PIRES, S., JAHNO, V.D., PEZZIN, A.P.T., *et al.*, “Síntese de copoliésteres biodegradáveis PET-co-PES obtidos a partir do PET pós-consumo e caracterização por RMN e GPC”, *Revista Matéria*, v.10, pp.222-230, 2005.
- [16] BALDISSERA, A.F., PEZZIN, A.P.T., DUEK, E.A.R., *et al.*, “Reciclagem química de PET pós-consumo: síntese de copolímeros alifático aromáticos (PET-co-PEA)”, *Revista Matéria*, v.10, pp.577-585, 2005.
- [17] BENDIX, D., “Chemicals synthesis of polylactide and its copolymers for medical applications”, *Polymer Degradation and Stability*, v.59, pp.129-135, 1998.
- [18] DULLIUS, J., RUECKER, C., OLIVEIRA, V., *et al.*, “Chemical recycling of post-consumer PET: Alkyd resins synthesis”, *Progress in Organic Coatings*, v.57, pp.123–127, 2006.
- [19] BOURISSOU, D., MARTIN-VACA, B., DUMITRESCU, A., *et al.*, “Controlled cationic polymerization of lactide”, *Macromolecules*, v.38, n.24, pp.9993-8, 2005.
- [20] NEJATI, E., MIRZADEH, H., ZANDI, M., “Synthesis and characterization of nanohydroxyapatite rods/poly(L-lactide acid) composite scaffolds for bone tissue engineering”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v.39, n.10, pp.1589-1596, 2008.
- [21] ASTM G160. International. Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial, 1998.
- [22] MELO, F.C., *Síntese do PET-co-PLLA e avaliação da biodegradação em solo preparado*, Dissertação de M.Sc, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PUCRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.
- [23] OLEWNIK, E., CZERWINSKI, W., NOWACZYK, J., *et al.*, “Synthesis and structural study of copolymers of L-lactic acid and bis(2-hydroxyethyl terephthalate)”, *European Polymer Journal*, v.43, pp.1009-1019, 2007.
- [24] SCHMACK, G., JEHNICHEN, D., VOGEL, R., *et al.*, “Biodegradable fibres spun from poly(lactide) generated by reactive extrusion”, *Journal of Biotechnology*, v.86, n.2, v.151-160, 2001.
- [25] HAN, H., WANG, X., WU, D., “Preparation, crystallization behaviors, and mechanical properties of biodegradable composites based on poly(L-lactic acid) and recycled carbon fiber”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v.43, n.11, pp.1947-1958, 2012.
- [26] HAMAD, K., KASEEM, M., YANG, H.W., *et al.*, “Properties and medical applications of polylactic acid: A review”, *Express Polymer Letters*, v.9, n.5, pp.435-455, 2015.

- [27] SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 6 ed., Rio de Janeiro, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000.
- [28] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., *Princípios de análise instrumental*, 5 ed. São Paulo, Bookman, 2002.
- [29] SHAH A.A., HASAN, F., HAMEED, A., *et al.*, “Biological degradation of plastics: a comprehensive review”, *Biotechnology Advances*, v.26, pp.246-265, 2008.
- [30] TONIAZZO, T. *Biodegradação em solo de novos copolímeros PET pós-consumo e poli(adipato de etileno) (PET-co-PEA)*. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Química Industrial, UNIVILLE, Joinville, SC, Brasil, 2005
- [31] MOTTA, A.C., DUEK, E.A.R., “Síntese, caracterização e degradação “in vitro” do poli(L-ácido láctico-co-ácido glicólico)”, *Matéria*, v.11, n.3, pp.340-350, 2006.
- [32] KONG, Y., HAY, J.N., “The measurements of the crystallinity of polymers by DSC”, *Polymer*, v.43, pp.3873-3878, 2002.
- [33] PEZZIN, A.P.T., *Obtenção e caracterização de blendas de poli(p-dioxanona)/poli (L-ácido láctico) (PPD/PLLA) para aplicação como prótese de menisco bioreabsorvível*. Tese de D.Sc., FEM/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2001.
- [34] WESSLER, K., *Sistemas de P(3HB) e P(3HB-co-3HV) com PCL-T: comportamento de fase, reologia, propriedades mecânicas e processabilidade*. Dissertação de M.Sc., Ciência e Engenharia de Materiais, UDESC, Joinville, SC, Brasil, 2007.
- [35] PIRES, S.O. *Reciclagem química do PET pós consumo: síntese de copolímeros alifático-aromáticos poli(tereftalato de etileno-co-poli(succinato de etileno) - PET-co-PES*. Dissertação de M.Sc., Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUC/RS, Porto Alegre, RS, 2004.
- [36] MA, D., ZHANG, G., HUANG, Z., *et al.*, “Synthesis and chain structure of ethylene terephthalate-ε-caprolactone copolyester”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v.36, pp.2961-2969, 1998.
- [37] BARBANTI, S.H., ZAVAGLIA, C.A.C., DUEK, E.A.R., “Polímeros bioreabsorvíveis na engenharia de tecidos”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, n.1, pp.13-21, 2005.
- [38] ZOPPI, R.A., DUEK, E.A.R., CORAÇA, D.C., *et al.* “Preparation and characterization of poly(L-lactic acid) and poly(ethylene oxide) blends”, *Materials Research*, v.4, n.2, pp.117-125, 2001.
- [39] VOGELSANGER Jr., N., FURLAN, S.A., SCHNEIDER, A.L.S., *et al.*, “Filmes de P(3HB) e PCL: acompanhamento da biodegradação em solo por propriedades térmicas e morfológicas”, *Matéria*, v. 9, pp. 370-377, 2004.