



MODELAGEM CINÉTICA PARA CLASSIFICAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE POLÍMEROS EM ENSAIOS ACELERADOS E NORMATIZADOS

Schana A. Silva^{1,2}; Débora J. L. Faccin¹; Nilo S. M. Cardozo¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

² Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha

Schana.silva@liberato.com.br

Palavras-Chave: Respirometria, Cinética de Hill, Parâmetro cinético.

Introdução

O consumo massivo de produtos plásticos de uso único, como embalagens e descartáveis, tem gerado graves problemas ambientais devido à persistência desses resíduos, que poluem solos e oceanos por longos períodos (EVODE et al., 2021; THIEL et al., 2018; AVIO et al., 2017). Como alternativa para mitigar esse impacto, os plásticos biodegradáveis têm despertado crescente interesse, visto que podem ser decompostos em biomassa e produtos não tóxicos em intervalos de tempo significativamente menores. Contudo, a classificação e o desenvolvimento desses materiais enfrentam um obstáculo crítico: os métodos laboratoriais padronizados para avaliar a biodegradabilidade de polímeros (como as normas ASTM D5338 e ISO 14855) possuem duração extremamente longa, variando de 45 a 180 dias (ASTM, 2015). Essa lentidão não apenas eleva os custos de pesquisa e inovação, mas também dificulta a fiscalização e favorece a prática do greenwashing, em que produtos são comercializados como biodegradáveis sem atender aos requisitos técnicos necessários (ZHU; WANG, 2020; VIERA et al., 2020; NANDAKUMAR et al., 2021).

Nesse contexto, a literatura aponta a necessidade urgente de métodos de teste acelerados que forneçam informações rápidas sobre a biodegradabilidade (JANDAS et al., 2019; DA SILVA et al., 2020; LUCAS et al., 2008). Entretanto, a simples comparação dos percentuais finais de biodegradação entre diferentes métodos costuma ser ineficaz, pois os resultados são fortemente influenciados por fatores variáveis como temperatura, composição do meio e tamanho das partículas (SAMIOS et al., 1997; CALIL et al., 2006; ROSSETTI et al., 2021). A relevância deste trabalho justifica-se, portanto, pela necessidade de estabelecer correlações robustas e critérios técnicos que permitam comparar resultados de diferentes ensaios — padrão e acelerado — de maneira sistêmica e confiável (DA SILVA et al., 2020). O uso de modelagem cinética surge como uma estratégia promissora, permitindo que a comparação seja feita com base em parâmetros matemáticos que descrevem o padrão de degradação ao longo do tempo, em vez de valores isolados (TOSIN et al., 2019; MODELLI et al., 1999).



O objetivo central deste estudo é propor e validar um critério para a classificação de polímeros como biodegradáveis ou não biodegradáveis, fundamentado em parâmetros cinéticos que sejam independentes do método de teste utilizado (LEEJARPKAI et al., 2011; KALITA et al., 2020; STLOUKAL et al., 2015). Para alcançar esse propósito, o trabalho buscou: (i) selecionar e testar cinco modelos matemáticos diferentes para descrever a cinética do processo de biodegradação; (ii) identificar o modelo mais adequado para representar tanto ensaios normatizados quanto testes acelerados; (iii) analisar a correlação entre os parâmetros cinéticos de ambos os métodos; e (iv) estabelecer um critério binário de classificação baseado nesses parâmetros (DA SILVA et al., 2020). A identificação do modelo do tipo Hill (M5) como o mais eficaz para capturar a complexidade biológica e cooperativa do processo de biodegradação (SOMVANSHI; VENKATESH, 2013; ALI et al., 2021; YUAN et al., 2020; THAKUR et al., 2023) permite o desenvolvimento de uma ferramenta de triagem rápida e de baixo custo para a indústria e órgãos reguladores (DA SILVA et al., 2020).

Material e Métodos

O estudo foi conduzido utilizando dados de biodegradação de polímeros obtidos da literatura, abrangendo tanto ensaios normatizados (normas ASTM D5338 e ISO 14855) quanto um método acelerado de respirometria em compostagem, ambos operados a 58 °C com meio de compostagem conforme indicado nas normas. O conjunto de polímeros analisados incluiu materiais biodegradáveis e não biodegradáveis para validação do método: celulose microcristalina (MCC), polilactídeo (PLA), poli(3-hidroxibutirato) (PHB), álcool polivinílico (PVOH), polipropileno (PP) e poli(tereftalato de etileno) (PET). Para a extração de valores numéricos de dados que estavam disponíveis apenas em formato gráfico nas referências originais, utilizou-se o software Pega Ponto.

A estratégia de modelagem consistiu no teste de cinco modelos matemáticos não lineares (designados de M1 a M5) para descrever a cinética do processo, expressando o percentual de biodegradação (y) em função do tempo (t) em dias. Entre os modelos testados, destacam-se o de primeira ordem (M1), modelos de reações de primeira ordem subsequentes (M2 e M3), um modelo análogo ao de Michaelis-Menten (M4) e um modelo baseado na equação de Hill (M5).

O procedimento de estimativa de parâmetros foi realizado por regressão não linear de mínimos quadrados, através da minimização de uma função objetivo utilizando o método de quasi-Newton no software Matlab. A análise estatística para avaliar a qualidade dos ajustes e comparar os modelos incluiu o cálculo do coeficiente de correlação (R^2), erro quadrático médio (MSE), erro quadrático médio relativo (MSE_r) e a aplicação de testes F (F_{test}) com nível de confiança de 95%.

A partir da identificação do modelo M5 como o mais adequado, propôs-se um critério de biodegradabilidade binário (biodegradável ou não biodegradável) independente do método de teste. Este critério foi fundamentado nos parâmetros cinéticos a (limite teórico de biodegradação), b (tempo para atingir metade de a) e c (coeficiente de cooperatividade de Hill),



estabelecendo como limite técnico 60% de biodegradação em um período máximo de 180 dias, resultando na expressão matemática de classificação:

$$b < 180 \sqrt[3]{\frac{a - 60}{60}}$$

A validação final foi realizada pela aplicação desse critério a um conjunto expandido de dados de diferentes polímeros extraídos da literatura.

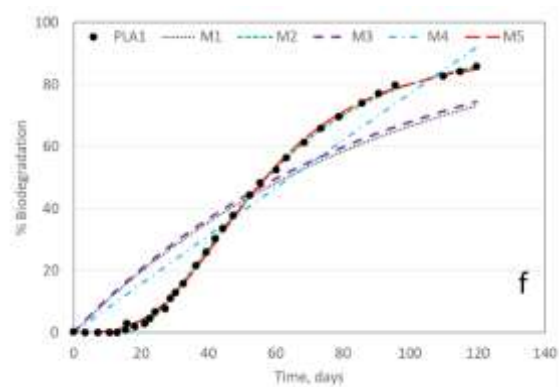
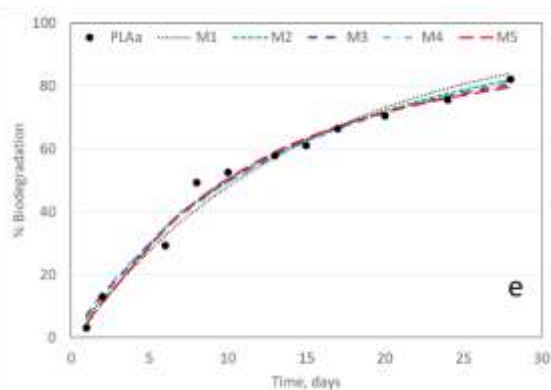
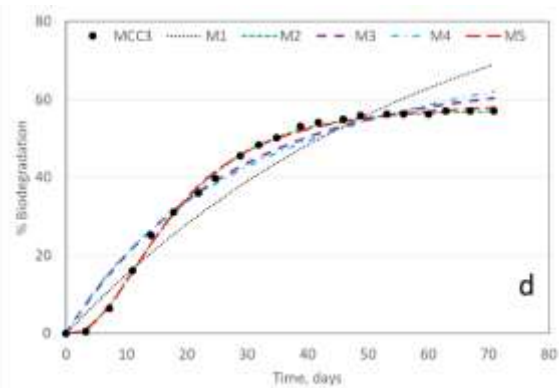
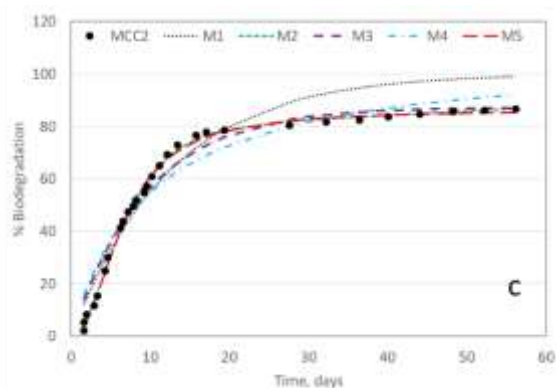
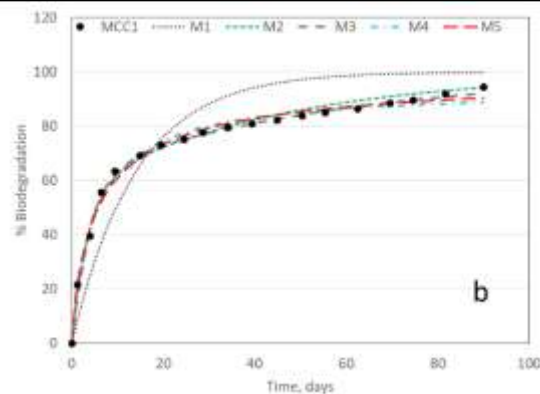
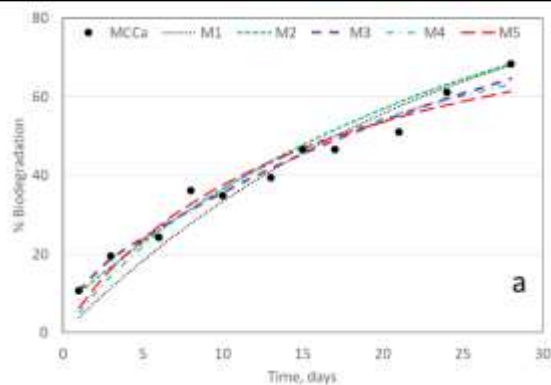
Resultados e Discussão

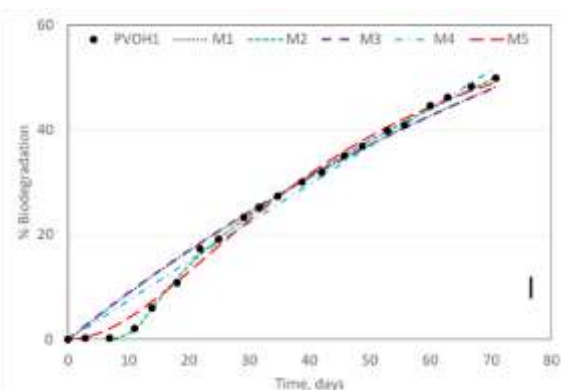
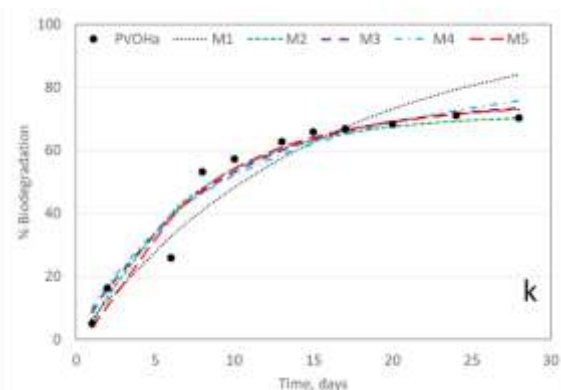
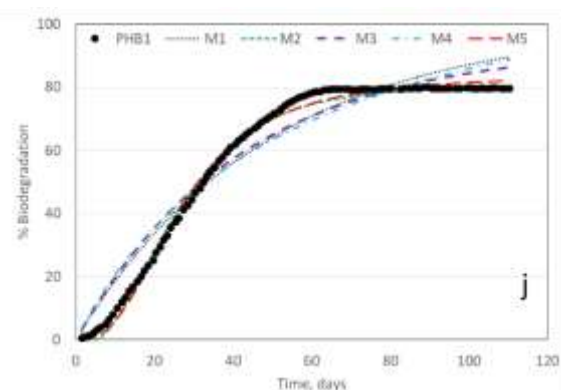
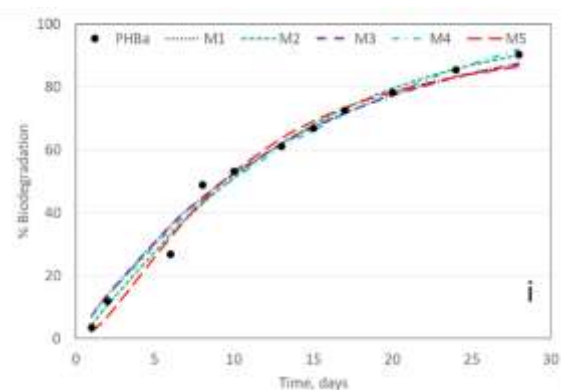
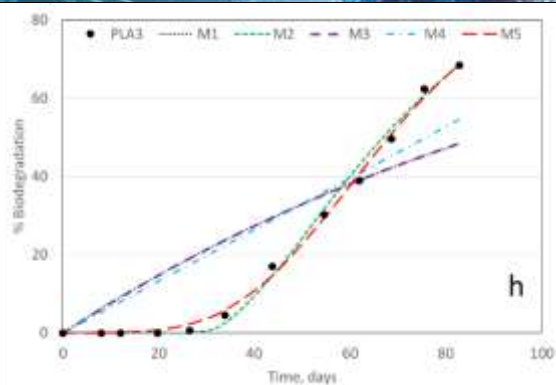
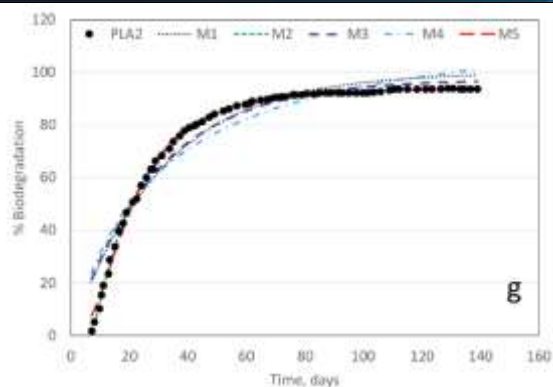
A avaliação de cinco modelos não lineares (M1 a M5) aplicada aos conjuntos de dados de biodegradação revelou diferenças significativas de desempenho entre as funções matemáticas testadas. Os resultados estatísticos sumarizados na Tabela 1 indicam que os modelos M2 e M5 apresentaram o melhor ajuste global, com os maiores valores médios de coeficiente de correlação (R^2 de 0,9766 e 0,9767, respectivamente) e os menores valores de F_{test} .

Tabela 1. Valores médios dos parâmetros estatísticos empregados na análise dos diferentes grupos

Modelo	Valor médio encontrado nos conjuntos de dados		
	R^2	MSE_r	F_{test}
M1	8769	58.93	0.0499
M2	0.9766	1.28	0.0207
M3	0.9442	35.42	0.0259
M4	0.9359	33.26	0.0292
M5	0.9767	2.78	0.0098

A análise visual das curvas de biodegradação na Figura 1 confirma que o modelo M5 descreve com precisão o comportamento sigmoide observado em polímeros como o PLA e o PHB, o que não ocorre com modelos mais simples como M1 e M4. Contudo, embora o modelo M2 apresente ajuste estatístico similar ao M5, ele foi descartado devido à alta variabilidade na estimativa de seus parâmetros. Conforme demonstrado na Tabela 2 para o conjunto PLA2, os parâmetros de M2 apresentaram intervalos de confiança com erros várias ordens de magnitude superiores aos valores estimados, enquanto o modelo M5 manteve margens de erro inferiores a 4% para seus três parâmetros (a , b e c).





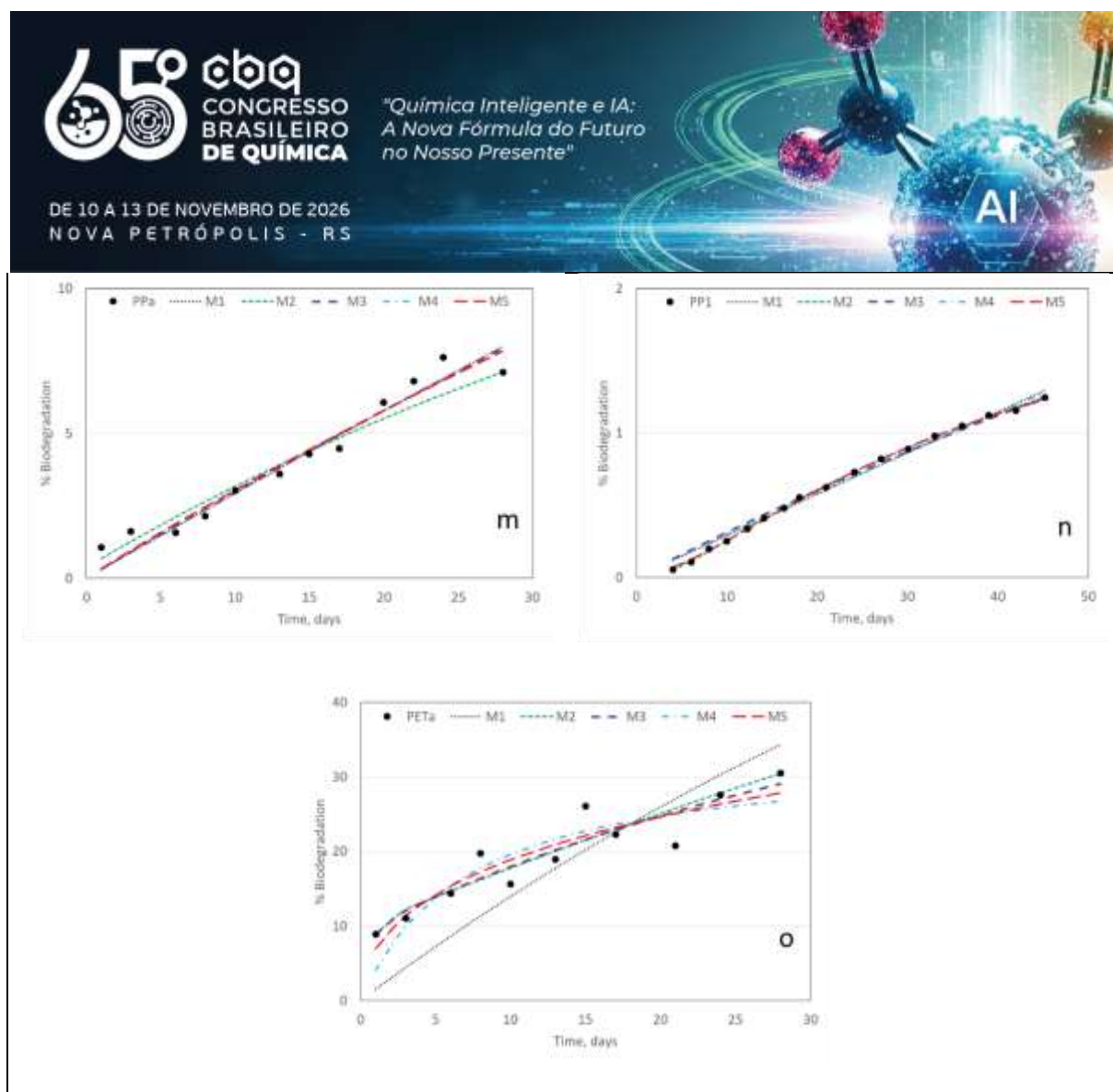


Figure 1 Curvas de biodegradação correspondentes aos conjuntos de dados (círculos preenchidos) e as respectivas curvas de ajuste derivadas dos modelos M1 (....), M2 (---), M3 (---), M4 (---), and M5 (---): a) MCCa; b) MCC1; c) MCC2; d) MCC3; e) PLAA; f) PLA1; g) PLA2; h) PLA3; i) PHBa; j) PHB1; k) PVOHa; l) PVOH1; m) PPa; n) PP1; o) PETa.

Tabela 2. Parâmetros estimados e melhor ajuste para o polímero testado PLA2 com os modelos M2 e M5

Informação	Modelo	
	M2	M5
Parâmetros dos modelos (95% intervalo de confiança)	$C_{aq0} = 2.847$ (-1.202e+06, 1.202e+06) $C_{m0} = 79.44$ (-6.508e+05, 6.51e+05) $C_{r0} = 9.641$ (-7.13e+05, 7.13e+05) $C_{s0} = 1.641$ (-1.616e+05, 1.616e+05) $c = 7.031$ (-1.595e+05, 1.595e+05) $e = 2.718$ (fixed at bound) $k_{aq} = 0.4558$ (-1108, 1109)	$a = 94.86$ (94.2, 95.53) $b = 20.22$ (19.91, 20.52) $c = 2.35$ (2.268, 2.432)



$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.05314 \quad (-2.564, 2.671) \\
 k_r &= 0.4564 \quad (-1109, 1110) \\
 k_s &= 0.05321 \quad (-2077, 2077)
 \end{aligned}$$

O critério de biodegradabilidade proposto, expresso pela inequação supracitada, foi aplicado aos parâmetros cinéticos obtidos, os polímeros MCC, PLA, PHB e PVOH foram corretamente classificados como biodegradáveis em todos os ensaios. Inversamente, o PET e o PP foram identificados como não biodegradáveis, seja pelo não cumprimento da inequação ou pelo parâmetro de limite teórico de biodegradação (a) situar-se abaixo de 60%.

Tabela 6. Classificação dos polímeros estudados de acordo com o critério proposto

Polímero	a	b	c	$180 \sqrt{\frac{a-60}{60}}$	Classificação
MCCa ^a	100±22.86	17.13±8.60	0.94±0.16	117.05±71.59	biodegradável
MCC1 ^b	99.72±1.69	5.80±0.30	0.82±0.04	109.08±6.15	biodegradável
MCC2 ^b	86.36±0.34	6.60±0.05	2.11±0.031	121.86±1.02	biodegradável
MCC3 ^b	60.43±0.38	17.40±0.17	2.26±0.05	20.23±7.98	biodegradável
PLAa ^a	100±5.91	9.82±1.04	1.30±0.10	131.76±15.32	biodegradável
PLA1 ^b	92.05±0.46	53.90±0.25	3.12±0.03	147.22±0.73	biodegradável
PLA2 ^b	94.86±0.17	20.22±0.08	2.35±0.02	142.87±0.41	biodegradável
PLA3 ^b	100±5.98	68.01±2.24	4.01±0.20	162.67±6.12	biodegradável
PHBa ^a	100±4.68	9.32±0.63	1.69±0.14	141.53±10.21	biodegradável
PHB1 ^b	84.27±0.26	26.92±0.12	2.59±0.03	126.95±0.74	biodegradável
PVOHa ^a	79.43±4.09	6.25±0.56	1.64±0.21	90.44±14.07	biodegradável
PVOH1 ^b	69.17±3.15	43.94±2.38	1.86±0.08	65.61±12.40	biodegradável
PETa ^a	100±164.7	193.03±1030	0.49±0.2	79.03±661.74	não-biodegradável
PPa ^a	100±1144	358.75±2498	0,97±0.25	118.36±3495	não-biodegradável
PP1 ^{b,c}	2.10±0.12	36.14±1.29	1.55±0.03	$a < 60$	não-biodegradável



^a teste de biodegradação acelerado, conforme (DA SILVA, 2020)

^b teste de biodegradação padronizado

^c não foi possível calcular, pois $a < 60$

Um ponto fundamental da discussão é que a classificação obtida foi independente do método de teste utilizado. Como observado na literatura, ensaios para um mesmo polímero podem apresentar resultados finais de biodegradação muito distintos (ex: PLA variando de 55,5% a 93,6% em diferentes períodos). O uso de modelagem cinética mitiga essa variabilidade ao focar no padrão de degradação do material. A validação adicional com dados extraídos da literatura confirmou a eficácia do método para diversos sistemas poliméricos, como misturas de amido e blendas de PBAT, sempre em concordância com as conclusões dos trabalhos originais (DA SILVA et al., 2024).

A equivalência de resposta entre o método acelerado (28 dias) e os métodos normatizados (até 180 dias) valida o uso da respirometria acelerada como uma ferramenta de triagem rápida e de baixo custo. Embora fatores como área superficial possam influenciar as taxas absolutas, a relação entre os parâmetros cinéticos do modelo de Hill captura as características intrínsecas da biodegradabilidade do material, permitindo a superação de inconsistências geradas pela flexibilidade nos protocolos de laboratório atuais.

Conclusões

As conclusões deste trabalho demonstram que a modelagem cinética, especificamente o modelo baseado na equação de Hill (M5), é uma ferramenta robusta e superior para descrever o processo de biodegradação de polímeros em condições de compostagem. O modelo M5 foi o único capaz de capturar com precisão o comportamento sigmoide característico da biodegradação biológica cooperativa, apresentando alta correlação estatística e baixa incerteza nos parâmetros estimados, independentemente de os dados serem oriundos de ensaios normatizados ou acelerados.

Em relação aos objetivos propostos, a pesquisa estabeleceu com sucesso um critério de classificação binário (biodegradável ou não biodegradável) fundamentado em parâmetros cinéticos intrínsecos ao material. A eficácia deste critério foi comprovada pela correta classificação de diversos polímeros testados, superando a variabilidade típica de resultados brutos reportada na literatura e eliminando a dependência direta das condições específicas do método de teste utilizado.

Além disso, o estudo validou o uso de métodos acelerados de respirometria (28 dias) como uma alternativa viável, simplificada e de baixo custo para a triagem preliminar de novos



materiais. A equivalência de resposta entre o teste acelerado e as normas de longa duração (ASTM D5338 e ISO 14855) indica que a modelagem permite capturar o padrão de biodegradação intrínseco do polímero, reduzindo drasticamente o tempo e os custos de desenvolvimento e fiscalização. Conclui-se que a abordagem proposta fornece uma base técnica confiável para combater o *greenwashing* e impulsionar a inovação científica e industrial no setor de plásticos sustentáveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPq e à FAPERGS pelo apoio financeiro concedido para a realização deste trabalho.

Referências

- ALI, S. S.; ELSAMAHY, T.; AL-TOHAMY, R.; ZHU, D.; MAHMOUD, Y. A.-G.; KOUTRA, E.; METWALLY, M. A.; KORNAROS, M.; SUN, J.; et al. Plastic wastes biodegradation: Mechanisms, challenges and future prospects. **Sci. Total Environ.**, 780, 146590, 2021.
- ASTM. ASTM D5338 - 15 Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures. **ASTM International**, 2015.
- AVIO, C. G.; GORBI, S.; REGOLI, F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. **Mar. Environ. Res.**, 128, 2, 2017.
- CALIL, M. R.; GABOARDI, F.; GUEDES, C. G. F.; ROSA, D. S. Comparison of the biodegradation of poly(ϵ -caprolactone), cellulose acetate and their blends by the Sturm test and selected cultured fungi. **Polym. Test.**, 25, 597–604, 2006.
- DA SILVA, S. A.; et al. A biostimulation-based accelerated method for evaluating the biodegradability of polymers. **Polym. Test.**, 91, 106732, 2020.
- DA SILVA, S. A.; FACCIN, D. J. L.; CARDOZO, N. S. M. A Kinetic-Based Criterion for Polymer Biodegradability Applicable to Both Accelerated and Standard Long-Term Composting Biodegradation Tests. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2024. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c03837>
- DE OLIVEIRA, J. A.; PINTO, J. C.; GAMBETTA, R. Pega Ponto. **INPI/Brasil**, No 00071903, 2006.
- EVODE, N.; QAMAR, S. A.; BILAL, M.; BARCELÓ, D.; IQBAL, H. M. N. Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability. **Case Stud. Chem. Environ. Eng.**, 4, 100142, 2021.
- GRIFFITHS, D. V.; SMITH, I. M. Numerical Methods for Engineers. **Chapman and Hall/CRC**, 2006.
- IOVINO, R.; ZULLO, R.; RAO, M. A.; CASSAR, L.; GIANFREDA, L. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. **Polym. Degrad. Stab.**, 93(1), 147-157, 2008.
- JANDAS, P. J.; PRABAKARAN, K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Evaluation of biodegradability of disposable product prepared from poly (lactic acid) under accelerated conditions. **Polym. Degrad. Stab.**, 164, 46, 2019.



- KALITA, N. K.; BHASNEY, S. M.; KALAMDHAD, A.; KATIYAR, V. Biodegradable kinetics and behavior of bio-based polyblends under simulated aerobic composting conditions. **J. Environ. Manage.**, 261, 110211, 2020.
- KOMILIS, D. P. A kinetic analysis of solid waste composting at optimal conditions. **Waste Manage.**, 26(1), 82–91, 2006.
- LEEJARPKAI, T.; SUWANMANEE, U.; RUDEEKIT, Y.; MUNGCHAROEN, T. Biodegradable kinetics of plastics under controlled composting conditions. **Waste Manage.**, 31(6), 1153–1161, 2011.
- LUCAS, N.; et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. **Chemosphere**, 73, 429–442, 2008.
- MODELLI, A.; CALCAGNO, B.; SCANDOLA, M. Kinetics of aerobic polymer degradation in soil by means of the ASTM D 5988–96 standard method. **J. Environ. Polym. Degrad.**, 7, 109–116, 1999.
- NANDAKUMAR, A.; CHUAH, J. A.; SUDESH, K. Bioplastics: A boon or bane? **Renewable Sustainable Energy Rev.**, 147, 111237, 2021.
- ROSSETTI, I.; CONTE, F.; RAMIS, G. Kinetic Modelling of Biodegradability Data of Commercial Polymers Obtained under Aerobic Composting Conditions. **Eng.**, 2, 54, 2021.
- SAMIOS, E.; DART, R. K.; DAWKINS, J. V. Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution. **Polymer**, 38, 3045, 1997.
- SOMVANSHI, P. R.; VENKATESH, K. V. Hill Equation. In: **Encyclopedia of Systems Biology**, Dubitzky, W.; Wolkenhauer, O.; Cho, K.-H.; Yokota, H., Eds., Springer, New York, pp 892-895, 2013.
- STLOUKAL, P.; et al. Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process. **Waste Manage.**, 42, 31–40, 2015.
- THAKUR, B.; SINGH, J.; SINGH, J.; ANGMO, D.; VIG, A. P. Biodegradation of different types of microplastics: Molecular mechanism and degradation efficiency. **Sci. Total Environ.**, 877, 162912, 2023.
- THIEL, M.; LUNA-JORQUERA, G.; ÁLVAREZ-VARAS, R.; GALLARDO, C.; HINOJOSA, I. A.; LUNA, N.; MIRANDA-URBINA, D.; MORALES, N.; ORY, N.; PACHECO, A. S.; et al. Impacts of Marine Plastic Pollution From Continental Coasts to Subtropical Gyres-Fish, Seabirds, and Other Vertebrates in the SE Pacific. **Front. Mar. Sci.**, 5, 238, 2018.
- TOSIN, M.; PISCHEDDA, A.; DEGLI-INNOCENTI, F. Biodegradation kinetics in soil of a multi-constituent biodegradable plastic. **Polym. Degrad. Stab.**, 166, 213, 2019.
- VIERA, J. S. C.; MARQUES, M. R. C.; NAZARETH, M. C.; JIMENEZ, P. C.; CASTRO, I. B. On replacing single-use plastic with so-called biodegradable ones: The case with straws. **Environ. Sci. Policy**, 106, 177, 2020.
- YUAN, J.; MA, J.; SUN, Y.; ZHOU, T.; ZHAO, Y.; YU, F.; et al. Microbial degradation and other environmental aspects of microplastics/plastics. **Sci. Total Environ.**, 715, 136968, 2020.
- ZHU, J.; WANG, C. Biodegradable plastics: Green hope or greenwashing? **Mar. Pollut. Bull.**, 161, 111774, 2020.