

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Reciclagem Enzimática do PET para Reuso de Monômeros

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sandra Andrea Cruz

Aluno: Guilherme Cantaruti Parisi

São Carlos

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

## Reciclagem Enzimática do PET para Reuso de Monômeros

Monografia apresentada para obtenção de diploma de graduação em **Bacharelado em química tecnológica** pelo Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.

O presente trabalho teve como intuito a reciclagem enzimática do PET para reuso de monômeros.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sandra Andrea Cruz

Aluno: Guilherme Cantaruti Parisi

São Carlos

2021



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luis km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 9/2021/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

GUILHERME CANTARUTI PARISI

RECICLAGEM ENZIMÁTICA DO PET PARA REUSO DE MONÔMEROS

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 30 de junho de 2021

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientadora	Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Edson Rodrigues Filho
Membro da Banca 2	M.Sc. Amanda Maciel Lima



Documento assinado eletronicamente por **Caio Marcio Paranhos da Silva, Professor(a)**, em 01/07/2021, às 14:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/interfacaos>, informando o código verificador **0433306** e o código CRC **43FEDFFD**.

*“You’re never too small to make a difference”*

Greta Thunberg

*“It always seems impossible until it’s done”*

Nelson Mandela

*Dedico esta monografia aos meus pais e irmão que foram cruciais neste momento, sempre estiveram ao meu lado e me apoiaram neste desafio.*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus professores e professoras do Departamento de Química, Departamento de Genética e evolução, e Departamento de Ciências Sociais que me deram sabedoria e conhecimento para realização desta monografia.

A minha orientadora Sandra Andrea Cruz pela oportunidade, orientação e confiança nas minhas ideias.

À equipe de pesquisa e desenvolvimento e serviço técnico da Henkel-Jundiaí pela oportunidade de trabalharmos juntos e me auxiliar no desenvolvimento profissional que me ajudou a ter uma melhor visão de mercado, produção e aplicação de materiais.

Aos meus colegas de turma do Bacharelado em Química Tecnológica da Universidade Federal de São Carlos, em especial aos meus amigos Jonathan e Tais que me deram suporte durante a elaboração deste trabalho.

Ao Departamento de Química e à UFSCar pela oportunidade.

A banca examinadora pela disponibilidade e tempo dedicado à participação e contribuições.

## RESUMO

Com o avanço da tecnologia e da ciência foi possível o aumento na utilização de embalagens para conservação de alimentos, com isso os métodos de armazenamento se tornaram mais eficazes e mais leves com o emprego de polímeros como o poli(tereftalato de etileno) (PET). No entanto, esses polímeros sintéticos têm baixa degradabilidade o que pode gerar um aumento no montante de resíduos sólidos anualmente, devido ao rápido e único uso dessas embalagens. Em vista disso, este trabalho tem como objetivo a revisão bibliográfica de processos envolvendo a reciclagem do PET focando no emprego de enzimas como catalisadores e, posterior reuso dos monômeros etileno glicol (EG) e ácido tereftálico (TA) provenientes da despolimerização do PET para reação de biossíntese de Poli-alcanoatos (PHAs) utilizando *Pseudomonas sp.* Os métodos tradicionais de reciclagem são os mecânicos, energéticos e químicos. Esses métodos foram criados a fim de diminuir a geração de resíduos sólidos e permitir a utilização desses materiais por mais tempo. Já nos métodos atuais que estão sendo pesquisados se tem a reciclagem enzimática do PET através de duas enzimas a PETase e a MHET hidrolase que quando combinadas podem formar o EG e TA que são produtos da despolimerização do PET, permitindo assim a obtenção de monômeros e reduzir a necessidade da utilização de fontes fósseis. Além disso, estudos recentes mostram a formação de PHAs a partir de *Pseudomonas sp.*, em ambiente escasso de nitrogênio. Esta é uma classe de polímeros biodegradáveis com propriedades termoplásticas ou elastoméricas dependendo de sua massa molar e ramificações. Ademais, pode-se utilizar o EG e o TA como substratos para a produção de PHAs que são incorporados na via metabólica primária do micro-organismo e armazenadas em vesículas. Portanto, é possível reduzir a geração de resíduos sólidos provenientes de embalagens produzidas por polímeros não-biodegradáveis como o PET e ainda permitir a produção de PHAs que é um polímero com maior valor agregado, logo há eminente apreciação do método de reciclagem enzimática e reuso de monômeros.

Palavras-chave: despolimerização do PET, reciclagem enzimática, biossíntese de PHAs

## ABSTRACT

As science and technology improved, it was possible to use intelligent packaging for food preservation, thus making storage methods more efficient and lighter with the use of polymers such as poly(ethylene terephthalate) (PET). However, these synthetic polymers have low degradability in nature which generates a huge amount of solid waste annually due to the rapid and single-use of these packages. Hence, this work aims to review the literature on processes involving PET recycling focusing on the application of enzymes as catalysts and the reuse of ethylene glycol (EG) and terephthalic acid (TA) monomers from the depolymerization of PET for the reaction of biosynthesis of Poly-alkanoates (PHAs) using *Pseudomonas sp.* The traditional methods of recycling are mechanical, energetic and chemical, these methods were created to reduce the generation of solid waste and allow the use of these materials for a longer time. On the other hand, in the current methods that are being researched, there is the enzymatic recycling of PET through two enzymes, PETase and MHET hydrolase. When combined can form EG and TA, which are products of PET depolymerization, thus allowing the obtaining of monomers and reducing the need to use fossil sources. Furthermore, recent studies show the formation of PHAs from *Pseudomonas sp.* in a low nitrogen environment. This is a class of biodegradable polymers with thermoplastic or elastomeric properties depending on their molar mass and branches. Additionally, EG and TA can be used as substrates to produce PHAs to be incorporated into the microorganism's primary metabolic pathway and stored in vesicles. Consequently, it is possible to reduce the generation of solid waste from packaging produced by non-biodegradable polymers such as PET and still allow the production of PHAs, which is a polymer with greater added value, so there is an eminent appreciation of the enzymatic recycling method and reuse of monomers.

Keywords: PET depolymerization, enzymatic recycling, PHA biosynthesis



# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1. Embalagens.....	10
1.1.1. Breve contexto histórico.....	10
1.1.2. Mercado global de embalagens .....	11
1.1.3. Regulamentações para uso de polímeros em embalagens de alimentos.....	13
1.1.4. Resíduo sólido gerado pelas embalagens poliméricas.....	14
1.2. Introdução aos polímeros.....	17
1.2.1. Características de polímeros .....	17
1.2.2. Processos de degradação de polímeros .....	19
1.3. Métodos de reciclagem de polímeros.....	20
1.3.1. Métodos de reciclagem de polímeros .....	20
1.3.2. Introdução ao bio-upcycling .....	24
1.4. Biocatálise .....	25
1.4.1. Introdução à catálise.....	25
1.4.2. Biocatálise .....	28
1.4.3. Biossíntese .....	31
2. ESTUDO DE CASO 1: DESPOLIMERIZAÇÃO ENZIMÁTICA DO PET .....	35
2.1. Processos de despolimerização enzimática.....	35
3. ESTUDO DE CASO 2: POLIMERIZAÇÃO VIA MICROBIANA DE PHAs .....	40
3.1. Processos de biopolimerização de PHAs.....	41
4. CONCLUSÃO .....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	48

## LISTA DE FIGURA

<b>Figura 1.</b> Tamanho do mercado de embalagens para alimentos período 2014-2019.....	12
<b>Figura 2.</b> Tamanho do mercado de embalagens para alimentos por material .....	12
<b>Figura 3.</b> Exemplo de filme polimérico utilizado em embalagens flexíveis para alimentos. ....	14
<b>Figura 4.</b> (A) Ilha de plástico do Pacífico (B) Consumo de plástico no mundo .....	15
<b>Figura 5.</b> (A) Pigmento fluorescente (B) Crescimento na emissão de microplásticos .....	16
<b>Figura 6.</b> Proposta de rotas para produção de PET .....	18
<b>Figura 7.</b> Teoria de formação de polímeros semicristalinos .....	19
<b>Figura 8.</b> Mecanismos propostos de degradação do PET .....	20
<b>Figura 9.</b> Reciclagem mecânica de polímeros .....	21
<b>Figura 10.</b> Reciclagem química de polímeros .....	22
<b>Figura 11.</b> Reciclagem energética de polímeros .....	23
<b>Figura 12.</b> Reciclagem de polímeros com a utilização de micro-organismos .....	23
<b>Figura 14.</b> Proposta de <i>bio-upcycling</i> utilizado na reciclagem de polímeros não biodegradáveis .....	25
<b>Figura 15.</b> Diagrama de energia em função do tempo de reação .....	26
<b>Figura 16.</b> Mecanismo de polimerização típico com catalisadores Ziegler-Natta .....	28
<b>Figura 17.</b> Dogma Central da biologia molecular envolvendo a síntese de proteínas .....	29
<b>Figura 18.</b> Modelo cinético proposto por Michaelis-Menten envolvido em reações enzimáticas .....	30
<b>Figura 19.</b> Estrutura terciária de enzima .....	30
<b>Figura 20.</b> Influência do pH em reações enzimáticas .....	31
<b>Figura 21.</b> Fases do crescimento de micro-organismos proposta por Monod .....	32
<b>Figura 22.</b> Equação de Lineweaver-Burk e Monod .....	33
<b>Figura 23.</b> Estrutura terciária de PETase .....	36
<b>Figura 24.</b> Reação simplificada da despolimerização do PET via PETase e MHETase .....	36
<b>Figura 25.</b> Mecanismo de reação da PETase .....	37
<b>Figura 26.</b> Cinética de despolimerização do PET meio a PETases .....	38
<b>Figura 27.</b> Cinética de despolimerização do PET .....	39
<b>Figura 28.</b> Células bacterianas contendo grânulos de polímero biodegradável.....	40
<b>Figura 29.</b> Estrutura geral dos PHAs .....	41
<b>Figura 30.</b> Rotas de biossíntese de PHAs .....	42
<b>Figura 31.</b> Metabolismo do EG e TA em micro-organismos para produção de PHAs .....	43
<b>Figura 32.</b> Cinética de biossíntese de PHAs .....	44
<b>Figura 33.</b> (A) cinética de formação de HAA (B) estruturas de PHAs .....	44
<b>Figura 34.</b> Rotas de <i>bioupcycling</i> para formação de PHAs .....	45

## 1. INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como objetivo principal a revisão bibliográfica de processos de reciclagem enzimática por meio da despolimerização do poli(tereftalato de etileno) e exibir um meio de reuso de ácido tereftálico e etileno glicol na biossíntese de poli(hidroxicanoatos) a partir de micro-organismos.

### 1.1. Embalagens

#### 1.1.1. Breve contexto histórico

Nos primórdios da sociedade, os seres humanos consumiam alimentos a partir do extrativismo <sup>[1]</sup>, e com isso, eram autossuficientes, reduzindo assim, a necessidade de embalagens para armazenamento ou transporte <sup>[2]</sup>. Naquele tempo, os primeiros materiais utilizados como embalagens eram de origem natural como toras ocas, conchas, e até mesmo órgãos de animais <sup>[2]</sup>. Com o passar do tempo e avanços na metalurgia e cerâmica, outros materiais, como cobre, chumbo, ferro, argilas e o vidro<sup>[3]</sup> foram introduzidos no transporte e armazenamento de alimentos. Isso foi fundamental para a evolução tecnológica e, conseqüentemente, construção de grandes cidades com aumento na população <sup>[4]</sup> devido ao maior tempo de durabilidade dos alimentos quando corretamente armazenados em embalagens. Em meados do século XX, em 1939, iniciou-se a segunda grande guerra mundial <sup>[5]</sup>, em que havia escassez na oferta e produção de alimentos no mundo <sup>[6]</sup>, uma maneira de se aumentar a validade dos produtos foi a criação de alimentos processados em latas <sup>[5]</sup>. Além disso, a celulose, principal componente na produção de embalagens de papel, como caixas corrugadas e cartões, foi descoberta em 1838 pelo químico francês Anselme Payen <sup>[7]</sup>, que a isolou da matéria vegetal e determinou sua fórmula química, a qual foi usada para produzir o primeiro polímero termoplástico de sucesso, a celulóide, pela empresa Hyatt Manufacturing Company <sup>[8]</sup>. Por outro lado, em 1907, Leo Baekeland, desenvolveu um novo produto sintético, a baquelite <sup>[9]</sup>, o que tornou uma corrida para novas rotas sintéticas e compreensão do comportamento desses materiais poliméricos. Em 1920, Hermann Staudinger publicou o livro “*Über Polymerisation*” <sup>[10]</sup>, no qual propõe a primeira estrutura de polímeros, sendo por ele considerada uma estrutura de longas correntes de átomos unidas por ligações covalentes. Após a criação e, posteriormente, o rápido desenvolvimento de materiais poliméricos, possibilitou-se novas formas de embalar alimentos que tem como principal função: proteger os produtos de contaminação, facilitar o transporte e armazenamento de produtos e trazer informações e *designs* coloridos que tornem o alimento mais atraente <sup>[2]</sup>. Entre os polímeros, as poliolefinas se destacam quanto à utilização em embalagens para alimentos <sup>[11]</sup>. Isso se deve ao relativo

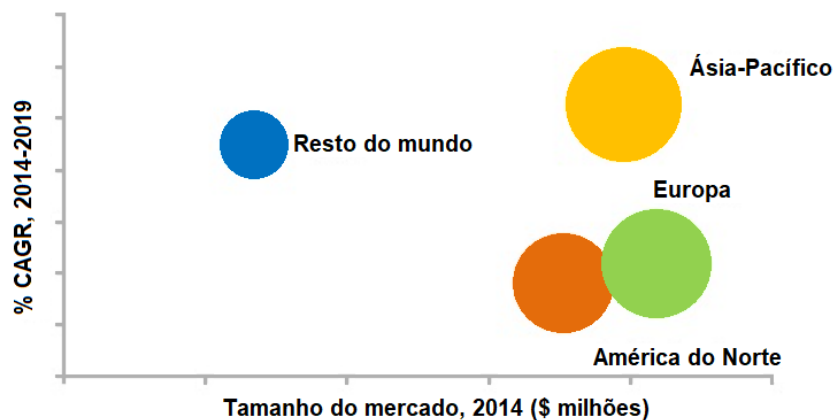
rápido tempo de processo, com baixo custo, e a produção de monômeros a partir de fontes fósseis <sup>[12]</sup>. Esses materiais foram descobertos e estudados por Giulio Natta, em 1938 <sup>[13]</sup> e como exemplo de poliolefinas tem-se: o PP (polipropileno), o PE (polietileno) e o PET <sup>[12]</sup>.

### **1.1.2. Mercado global de embalagens**

A produção de embalagens para alimentos é uma indústria global, sendo caracterizada pela sua diversidade <sup>[14]</sup>. Nos dias atuais, há crescente interesse no consumo de produtos frescos com vida útil prolongada e qualidade controlada <sup>[15]</sup>, isso faz com que os fabricantes devam fornecer embalagens modernas e seguras. É, de fato, um desafio para a indústria de embalagens de alimentos e atua como uma força motriz para o desenvolvimento de novos e aprimorados conceitos de empacotamento de tecnologia <sup>[14]</sup>. Portanto, os produtores de embalagens procuram soluções que permitam melhorar as propriedades dos materiais de embalagem como: barreira adequada para gases, proteção à radiação ultravioleta, aumento no período de armazenamento, transparência e biodegradação <sup>[14]</sup>.

O aumento no consumo de alimentos em supermercados impulsiona o mercado de embalagens de alimentos <sup>[15]</sup>, principalmente durante a pandemia do COVID-19. Com isso, recursos de conveniência como abertura fácil, portabilidade e embalagem de uso único aumentaram a inovação neste segmento <sup>[15]</sup>. Isso faz com haja um rápido desenvolvimento de novas embalagens, no entanto, o uso de embalagens de uso único aumenta a geração de resíduos plásticos sólidos <sup>[16]</sup>, logo há uma tendência na criação de métodos de reuso e reciclagem desses produtos, além do desenvolvimento de materiais mais rapidamente biodegradáveis <sup>[17]</sup>.

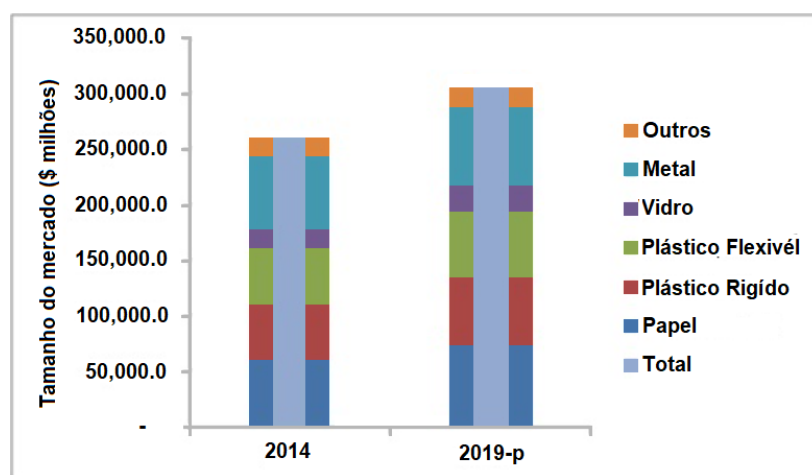
O mercado de embalagens de alimentos é segmentado com base em materiais, tipos, aplicações e geografia. Os materiais envolvidos na embalagem de alimentos são papel e cartão, plástico rígido e flexível, vidro e metal. A segmentação geográfica do mercado inclui quatro regiões: América do Norte, Europa, Ásia-Pacífico e Resto do Mundo (RoW) <sup>[15][18]</sup>. Como visto em Figura 1.



**Figura 1.** Tamanho do mercado de embalagens para alimentos período 2014-2019 distribuído por regiões geográficas <sup>[18]</sup>.

O mercado de embalagens de alimentos atingiu um valor superior a \$300.000 milhões em 2019 <sup>[18]</sup>, e o mercado da Ásia-Pacífico é o que se destaca na alta produtividade e exportação <sup>[19]</sup>.

Em 2014, os segmentos de plásticos rígidos e flexíveis, em conjunto, detinham a maior quota de mercado, em termos de materiais, sendo posteriormente seguidos pelos segmentos de metal e papel e cartão, como visto na Figura 2.



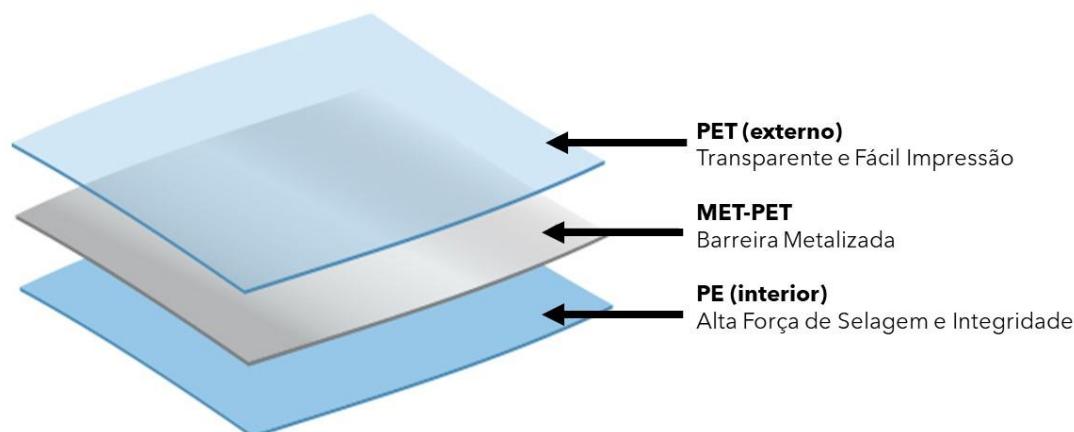
**Figura 2.** Tamanho do mercado de embalagens para alimentos por material <sup>[18]</sup>.

As empresas líderes de mercado estão utilizando o lançamento de novos produtos, aquisições, *joint ventures* e expansão como estratégias de crescimento e desenvolvimento [20]. Sendo assim, destacam-se as principais empresas que desenvolvem importante papel na criação de novas estratégias de mercado para as embalagens para alimentos, sendo eles: Amcor Ltd. (Austrália), Rock-Tenn Company (EUA), Sealed Air Corp. (EUA), Nuconic Packaging LLC (EUA), Tetra Pak International SA (Suíça) e Crown Holdings, Inc. (EUA) [18] [21].

Vale ressaltar que o mercado de embalagens, engloba os polímeros naturais e sintéticos utilizados como estrutura principal, a qual engloba as propriedades físicas, mecânicas, ópticas, superficiais, que auxiliam a manter o alimento fresco por mais tempo, embora também engloba os adesivos que são utilizados para unir as camadas de polímeros para se obter os filmes, ou para fechamento de caixas de papelão ondulado. Esses adesivos são divididos essencialmente em 3 tecnologias: base-água, poliuretanas, e *hotmelts* [22]. Cada adesivo com uma propriedade específica que será destinado a aplicação de uma embalagem para alimento.

### **1.1.3. Regulamentações para uso de polímeros em embalagens de alimentos**

Para materiais de embalagem que tenham contato direto ou indireto com alimentos, os requisitos gerais são convencionalmente concentrados na segurança, restringindo a migração de substâncias dos materiais da embalagem para o alimento. Como a Resolução – RDC nº 91, de 11 de maio de 2001 da ANVISA, cuja ementa se destaca por “Aprovar o Regulamento Técnico - Critérios Gerais e Classificação de Materiais para Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos constante do Anexo desta Resolução”. [23] No mundo todo, tem-se a tendência de embalagens flexíveis por apresentarem bons resultados de *performance* para armazenamento de alimentos, além de reduzirem a massa em toneladas a serem transportadas anualmente visto que em média uma embalagem flexível é mais leve que o vidro, além de menor gasto energético para produção. Como visto na Figura 3, as embalagens flexíveis são normalmente compostas por multicamadas de polímeros como PET, BOPP, PE e cada camada é unida com a adição de adesivos poliuretanos [24].



**Figura 3.** Exemplo de filme polimérico utilizado em embalagens flexíveis para alimentos <sup>[24]</sup>.

#### 1.1.4. Resíduo sólido gerado pelas embalagens poliméricas

Os polímeros apresentam baixa degradação sendo estáveis ao ataque microbiano. No entanto, polímeros naturais como a celulose produzida por plantas, leva em torno de 0,5 anos para se degradar na natureza por meios bióticos e abióticos <sup>[28]</sup>.

Alguns estudos recentes mostram que o PET, que é um dos principais polímeros utilizados em embalagens de alimentos e bebidas, leva em torno de 400 anos para se degradar <sup>[29]</sup>, isso indica que desde 1946 <sup>[13]</sup>, grande parte do PET produzido e não reciclado ou não reutilizado ainda está na natureza. Com isso, pode-se observar que a expansão na pesquisa e desenvolvimento de embalagens para alimentos devido à crescente demanda por esses materiais, gera ainda mais resíduos sólidos anualmente <sup>[30]</sup>. A Figura 4 (A) indica a formação de ilhas de plástico no oceano pacífico e (B) o consumo de plástico no mundo.

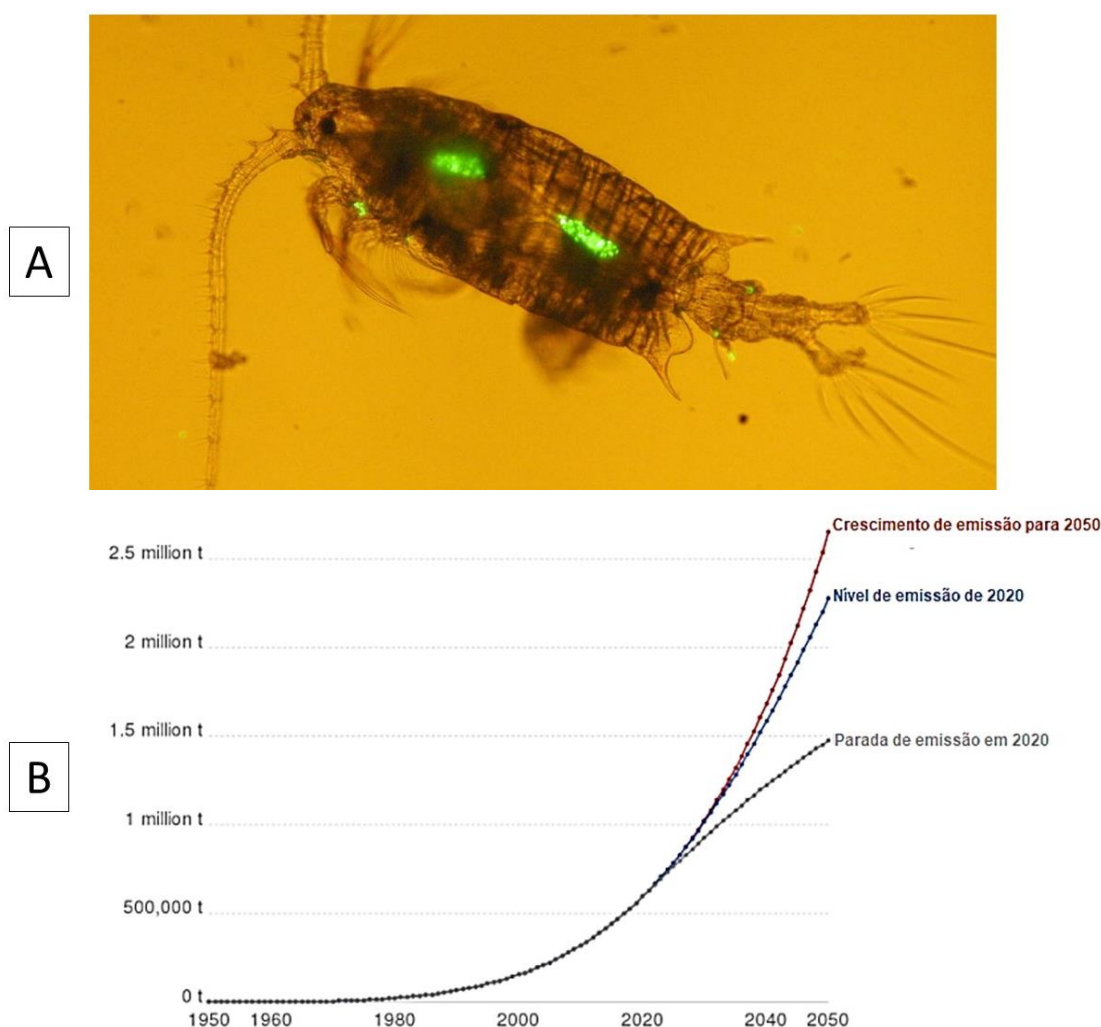


**Figura 4.** (A) Ilha de plástico do Pacífico <sup>[31]</sup>. (B) Consumo de plástico no mundo <sup>[32]</sup>.

Os microplásticos são  $10^{-6}$  m unidades de plástico, os quais são encontradas no mercado em forma de *glitter*, adesivos e esfoliantes, por exemplo <sup>[30]</sup>. No entanto, o maior problema está na geração de microplástico por processos de degradação de polímeros em que um macropolímero (uma garrafa PET, por exemplo) vai reduzindo sua massa e aumentando a área superficial até virar um microplástico ou nanoplástico com maior redução na escala <sup>[30]</sup>. Esses micro-materiais já contaminam cerca de 90% do sal de cozinha (NaCl) utilizado <sup>[31]</sup>, uma vez que uma parte dos polímeros de rápido uso empregados em embalagens de alimentos acaba



chegando nos oceanos <sup>[30]</sup>. Como exemplo disso, tem-se a ilha de plástico do pacífico (Figura 4(A)) que segundo o Greenpeace, representa cerca 12,7 milhões de toneladas de polímeros não-biodegradáveis, o que gera problemas, principalmente, aos animais marinhos acarretando perda de biodiversidade nos oceanos <sup>[32]</sup>. Isso é decorrente ao alto consumo de plásticos no mundo devido ao rápido uso e posterior descarte inadequado. Como visto na Figura 4 (B), países mais desenvolvidos no hemisfério norte como os Estados Unidos e Alemanha geram um alto consumo de plástico por habitante diariamente. Como se observa na Figura 5 (A) cientistas observaram em laboratório a ingestão de um polímero marcado com pigmento fluorescente por um zooplâncton. Isso indica que a contaminação por micro-plástico está se inserindo no início da cadeia alimentar marinha. Além disso, na Figura (B) observa-se uma estimativa na produção de micro-plástico entre os anos de 1950 a 2050.



**Figura 5.** (A) Zooplâncton após ingestão de micro-plástico com pigmento fluorescente <sup>[33]</sup>. (B) Crescimento na emissão de microplásticos nos anos de 1950 a 2050 <sup>[34]</sup>.

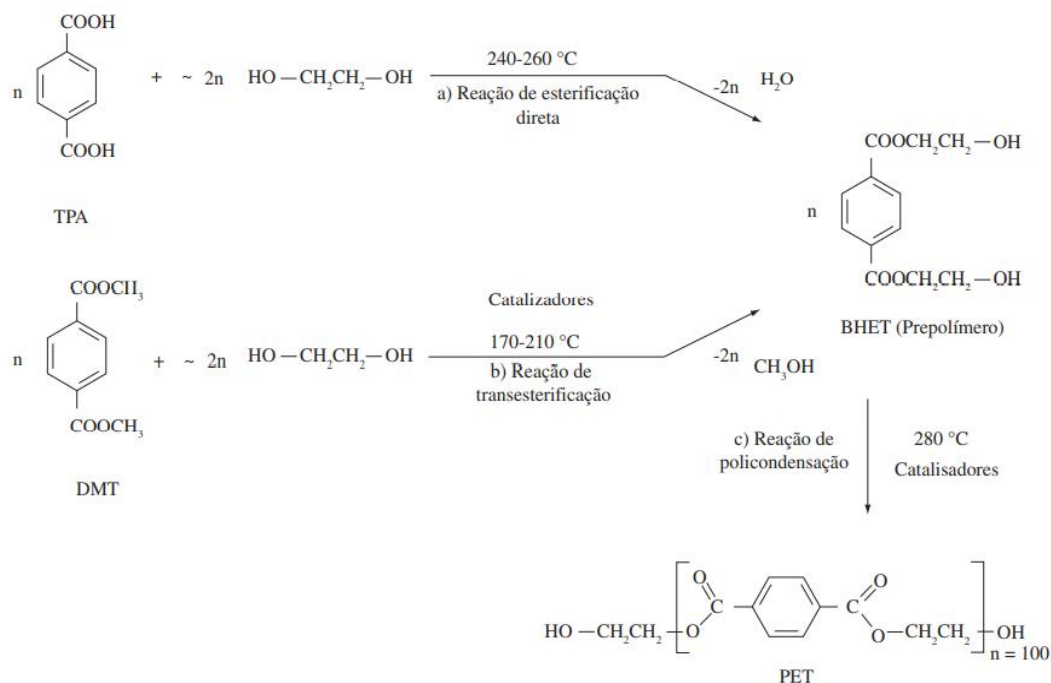
## 1.2.Introdução aos polímeros

### 1.2.1. Características de polímeros

Os polímeros são estruturas moleculares formadas a partir de reagentes chamados de monômeros. Esses reagentes são moléculas com baixa massa molar que sofrem reação de polimerização por mecanismo em etapa ou condensação dependendo dos grupos funcionais presentes (dupla ligação, diois, lactonas, vinil acetatos, butadieno, entre outros)<sup>[35]</sup>. Esses materiais são classificados quanto às suas propriedades térmicas sendo considerados termoplástico ou termofixo, também quanto a reação de polimerização sendo homopolímero ou copolímero, e por fim sua origem sintética como o PET, PE, PP e natural como o PHA<sup>[36]</sup>, celulose, quitina.

Um exemplo deste material proveniente de origem sintética é o poli(tereftalato de etileno) mais conhecido como PET, um poliéster produzido a partir da condensação do ácido tereftálico e o etileno glicol. Entre o grupo de poliésteres, Wallace H. Carothers sintetizou o primeiro deles em 1930 a partir de monômeros a base de trimetileno glicol e do ácido dicarboxílico hexadecametileno e foi possível a produção de fibras sintéticas. No entanto, a baixa temperatura de fusão e estabilidade hidrolítica comprometeram a qualidade do produto final.<sup>[37]</sup> Em 1946, Whinfield e Dickson descobriram o PET, que é comumente utilizado em embalagens para alimentos como sacolas, embalagens flexíveis, copos e garrafas. Este apresenta alta temperatura de fusão cristalina (~265 °C)<sup>[38]</sup> e alta estabilidade hidrolítica em temperatura ambiente devido a presença de anéis aromáticos na cadeia principal. Atualmente, o PET é um dos termoplásticos mais produzidos e empregados no mundo devido principalmente a seu baixo custo de produção.

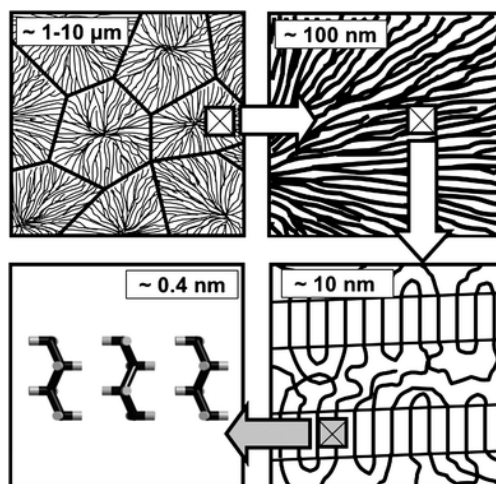
Para obtenção do PET pode ser utilizado o xileno, que passa por um processo de oxidação energética para formação do ácido tereftálico que posteriormente é polimerizado em meio ácido na presença de etileno glicol<sup>[39]</sup>, ou com o emprego de altas temperaturas e catalisadores, visto em Figura 6.



**Figura 6.** Proposta de rotas para produção de PET <sup>[40]</sup>.

O PET é um polímero facilmente cristalizável, dentre outros fatores por possuir grupos ésteres com interações secundárias do tipo interação  $\pi-\pi$  e dipolo-dipolo. Com isso, pode-se formar um polímero semicristalino dependendo do processamento utilizado. Um exemplo no cotidiano é o PET utilizado em garrafas de refrigerantes, neste contexto tem-se o chamado PET semicristalino, o qual pode ser obtido por resfriamento controlado do polímero fundido <sup>[41]</sup>.

Um polímero tem inúmeras interações secundárias que leva a um empacotamento e em muitos casos a formação de estruturas contendo regiões amorfas e cristalinas que crescem radialmente para formar o esferulito <sup>[35]</sup>, como visto na Figura 7. Uma característica disso é que nas regiões cristalinas não há passagem de luz, com isso é um material opaco, já em polímeros com baixo grau de cristalinidade ou amorfos não há formação de estruturas organizadas havendo passagem de luz o que caracteriza um material transparente. As características de um polímero apresentar regiões cristalinas ou amorfas vai impactar totalmente nas propriedades ópticas, mecânicas, térmicas, e reológicas destes materiais <sup>[35]</sup>, como visto no caso do PET. Ou seja, a escolha da estrutura final de um polímero vai depender principalmente da aplicação.



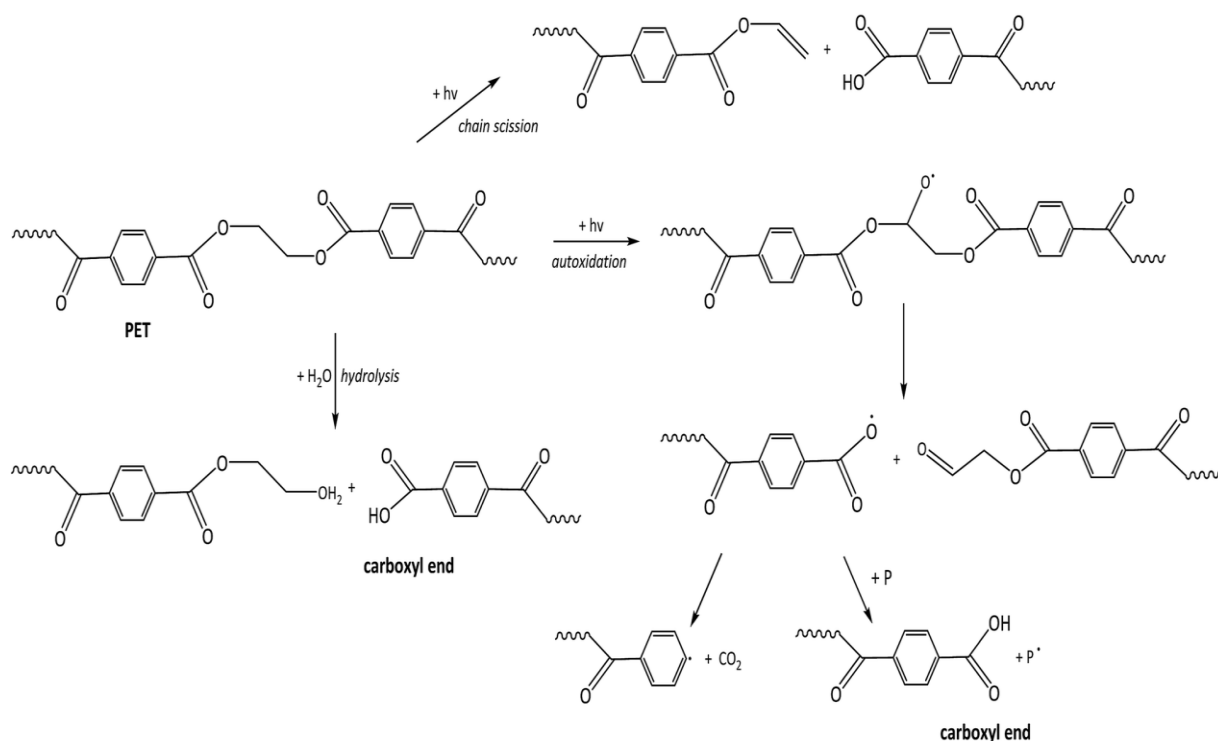
**Figura 7.** Teoria de formação de polímeros semicristalinos <sup>[42]</sup>.

A polimerização envolve moléculas de baixa massa molar como o gás etileno (massa molar de  $28,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) formando um polímero com alta massa molar ( $50.000 \sim 250.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , exemplo de polietileno). Apesar disso, as moléculas de polímeros geralmente não possuem a mesma massa molar e sim uma faixa de distribuição de massa que vai depender do catalisador, temperatura, e parâmetros envolvidos no meio reacional <sup>[35]</sup>. A distribuição de massa interfere nas propriedades mecânicas do material majoritariamente, pois maior massa apresenta maior rigidez, e as menores massas agem como lubrificantes <sup>[43]</sup> por serem mais facilmente difundidas e apresentarem menor impedimento espacial. O controle na massa molar de polímeros é importante para se obter produtos reprodutíveis à polimerização.

### 1.2.2. Processos de degradação de polímeros

Entre os materiais existentes (polímeros, metais e cerâmicas), os polímeros são os que se destacam pela importante dependência na temperatura de aplicação, maior degradação e deformação plástica devido às ligações primária covalentes (exemplo de ligação entre carbonos com hibridização  $sp^3$  é de  $160 \text{ kcal/mol}$ ) <sup>[44]</sup> serem mais fracas que ligações primárias como em metais ( $324 \text{ kcal/mol}$ ) <sup>[44]</sup> e em cerâmicas ( $900 \text{ kcal/mol}$ ) <sup>[44]</sup>. Um dos fatores que levam a degradação de polímeros amplamente conhecido é com o uso da radiação na região do ultravioleta ( $100 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ ) <sup>[46]</sup>. Essas ondas eletromagnéticas possuem energia com comprimento próximas às das ligações primárias, como no caso de C-C, C-Cl, C-O que formam os polímeros, e com isso, há um enfraquecimento dos orbitais moleculares que formam essas ligações e com isso seu rompimento. Isso pode ocorrer na natureza com a incidência da luz solar que apresenta 6% de emissão de radiação na região UV <sup>[47]</sup>. Outro fator conhecido, é com a utilização de altas temperaturas, acima da temperatura de fusão de polímeros em muitos casos

> 100 °C o que facilita processos degradativos por se fornecer energia no meio que gera maior vibração e, conseqüentemente, enfraquecimento dessas ligações [48], o que pode se acentuar em meio de H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> que são oxidantes e geradores de espécies radiculares [49], como visto em Figura 8. Outro ponto, é com o esforço mecânico que pode gerar processos degradativos por meio da quebra de cadeia.



**Figura 8.** Mecanismos propostos de degradação do PET [50].

### 1.3. Métodos de reciclagem de polímeros

#### 1.3.1. Métodos de reciclagem de polímeros

Como já discutido no Item 1.1. sobre as embalagens e sua importância no desenvolvimento tecnológico global, também é notável que o *single-use* gera um grande volume de resíduos anualmente, os quais são a partir de materiais não-biodegradáveis e de fontes não-renováveis. Uma maneira de se reduzir os problemas gerados pelo uso desses materiais é a partir da sua reciclagem. Entre os diversos processos de reciclagem se destacam os mecânicos, químicos, térmicos e biológicos.

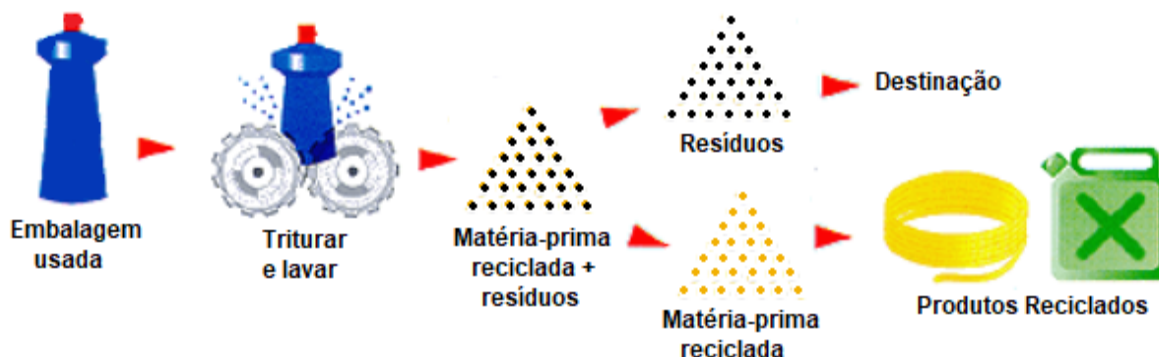
## Métodos mecânicos

Neste método de reciclagem existem algumas etapas importantes seguidas que são: fragmentação (moagem), lavagem e separação, secagem e extrusão, como descrito na Tabela 1.

**Tabela 1.** Métodos de reciclagem mecânica de polímeros.

Método	Descrição
Fragmentação (moagem)	Os resíduos são levados para um moinho que reduz o seu tamanho.
Lavagem e Separação	Os fragmentos (comumente chamados de <i>flakes</i> ) são lavados com água e a separação é feita pela diferença de densidades, ou seja, os materiais mais densos afundam e os menos densos ficam na superfície da água.
Secagem	Os <i>flakes</i> separados são secos em grandes secadores com circulação de ar quente. (necessário para que o polímero sofra degradação hidrolítica).
Extrusão	Os <i>flakes</i> secos são alimentados em uma máquina extrusora onde são fundidos por aquecimento e, posteriormente são, formando os grânulos de material plástico reciclado que são embalados.

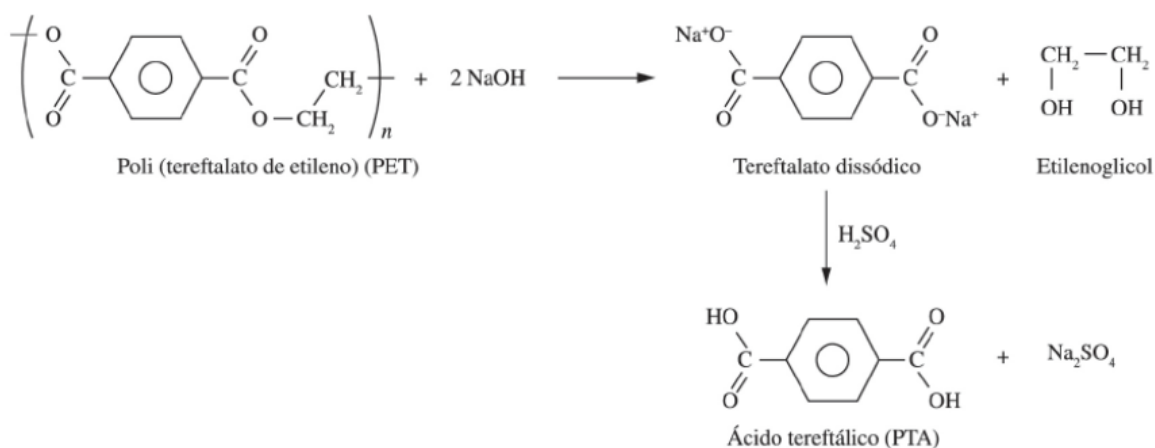
Feito isso, as recicladoras enviam a matéria-prima para as indústrias de transformação e inserem o plástico novamente na cadeia produtiva, como indicado na Figura 9.



**Figura 9.** Reciclagem mecânica de polímeros <sup>[51]</sup>.

## Métodos químicos

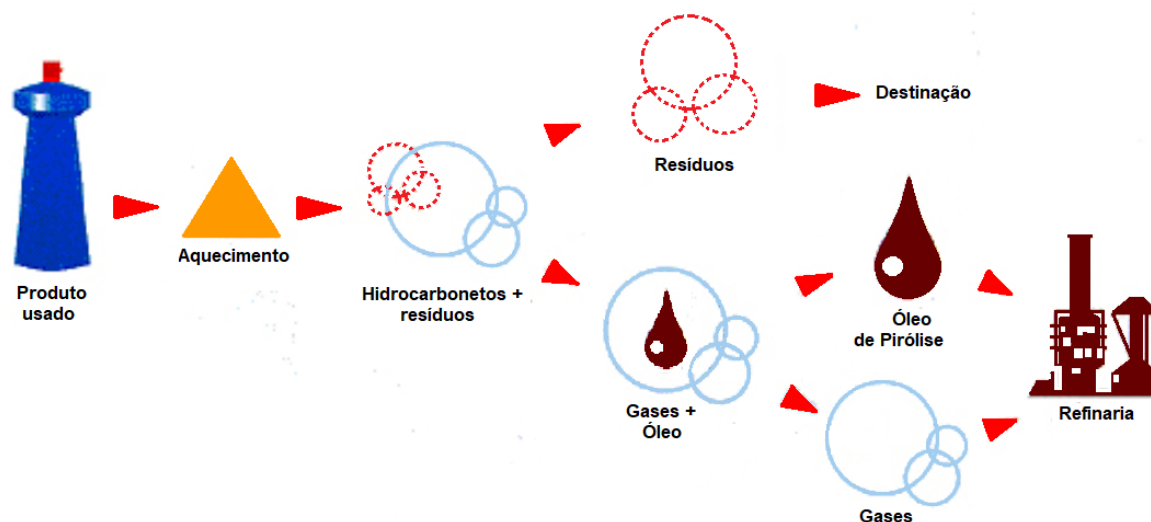
No método químico há utilização de agentes extremamente oxidantes e geradores de espécies reativas de oxigênio para cisão da ligação covalente, ou catalisadores específicos as ligações químicas primárias formadas entre os meros de polímeros, esse processo permite a despolimerização, uma vez que os produtos gerados são geralmente os monômeros de partida utilizados na reação de polimerização. Um exemplo de método químico com o emprego de hidróxido de sódio em alta concentração, já que se pode hidrolisar a ligação éster do PET, como visto na Figura 10. No entanto, uma dificuldade deste método é a separação dos monômeros do meio, além de serem muito abrasivos.



**Figura 10.** Reciclagem química de polímeros <sup>[52]</sup>.

## Métodos energéticos

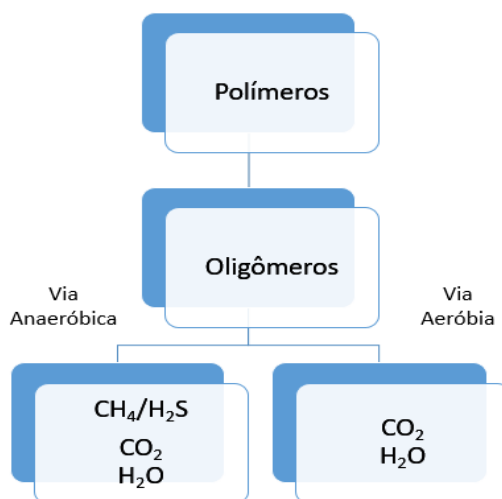
Há queima de resíduos para gerar calor, vapor ou energia. Usada em locais onde a coleta não se dá ainda de forma seletiva ou quando já foram esgotadas todas as possibilidades de reciclagem mecânica. Os resíduos incinerados, na verdade, são considerados como rejeitos. Estima-se que a incineração de resíduos plásticos proporciona uma redução de 85-90% do volume de material plástico, como visto em Figura 11.



**Figura 11.** Reciclagem energética de polímeros <sup>[51]</sup>.

### Métodos enzimáticos

O método consiste na utilização de enzimas e/ou micro-organismos capazes de degradar os polímeros, esta é uma técnica em grande avanço ultimamente, principalmente com avanços na biotecnologia e manipulação do material genético, criando micro-organismos mais seletivos, o que pode auxiliar na biodegradação acelerada de polímeros de rápido uso como PET, PP, PE. Com isso, pode-se gerar biomassa, e outros produtos de interesse comercial, como visto em Figura 12.



**Figura 12.** Reciclagem de polímeros com a utilização de micro-organismos <sup>[53]</sup>.



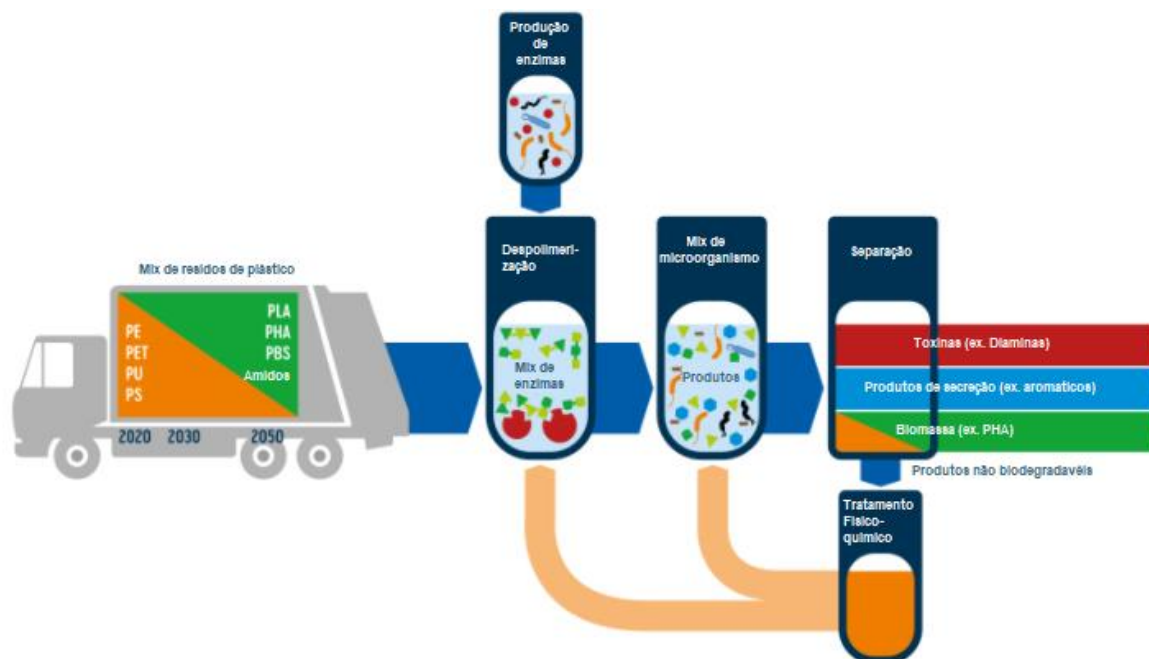
### 1.3.2. Introdução ao bio-upcycling

O *upcycling*, também conhecido como reutilização criativa, é o processo de transformação de subprodutos, resíduos, produtos inúteis ou indesejados em novos materiais ou produtos considerados de maior qualidade, como valor artístico ou ambiental. *Upcycling* é o oposto de *downcycling*, que é a outra parte do processo de reciclagem. O *downcycling* envolve a conversão de materiais e produtos em novos materiais, em sua maioria de menor qualidade <sup>[54]</sup>, como visto em Figura 13.



**Figura 13.** Simbologia utilizada para processos de *recycling*, *downcycling* e *upcycling* <sup>[55]</sup>.

Pensando nisso, surgiram as ideias de *bio-upcycling*, na qual se pensa na utilização de processos biológicos e enzimáticos para se despolimerizar e posteriormente reutilização de monômeros para produção de polímeros com maior valor agregado <sup>[56]</sup>. Logo, tem-se maior valorização de processos de reciclagem visando maior lucratividade e interesse econômico, além de importante diminuição da utilização de monômeros a partir de fontes não-renováveis. Como pode-se notar na Figura 14, a ideia se dá pela utilização de polímeros como PE, PP, PS, PU e PET, o qual pode gerar, após de abordagens de *bio-upcycling*, produtos como PLA, PHA, PBS, e amido os quais são polímeros biodegradáveis <sup>[57]</sup>.

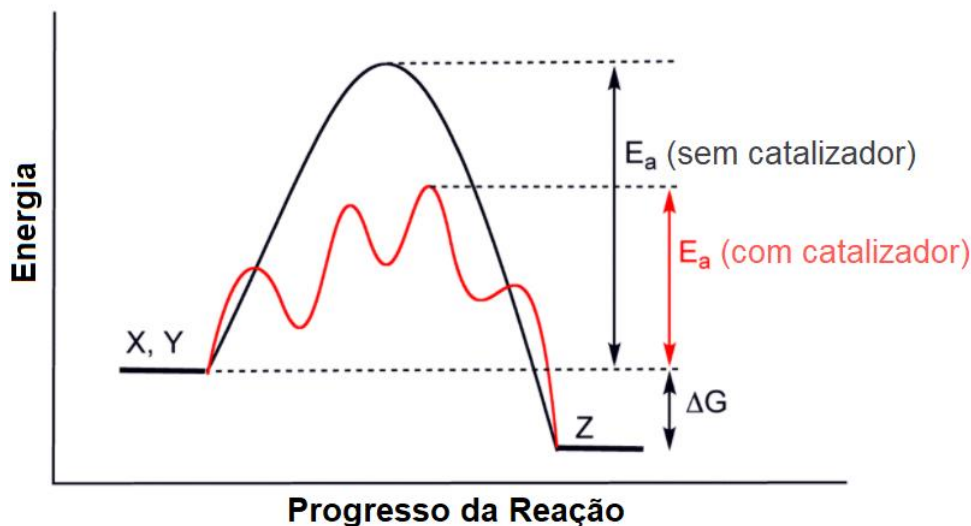


**Figura 14.** Proposta de *bio-upcycling* utilizado na reciclagem de polímeros não biodegradáveis [57].

## 1.4. Biocatálise

### 1.4.1. Introdução à catálise

A catálise é a área da ciência que estuda a cinética química, ou seja, a velocidade em que reações acontecem e quais os fatores que podem influenciar como: temperatura, pressão, concentração, e o uso de catalisadores específicos. Esses são origem sintética ou natural (enzimas e RNA) [58], os quais fornecem um mecanismo alternativo envolvendo um estado de transição com energia de ativação mais baixa [58]. Consequentemente, mais colisões moleculares têm a energia necessária para atingir o estado de transição. O catalisador pode aumentar a taxa de reação ou seletividade [59], ou permitir a reação em temperaturas mais baixas. Este efeito pode ser ilustrado com um diagrama de perfil de energia, visto em Figura 15. Os catalisadores, portanto, têm como função permitir, em curto tempo, reações que sejam termodinamicamente permitidas, aconteçam. Ou seja, as colisões entre os reagentes X e Y têm energias suficientes para produzir o produto Z, pois o catalisador fornece o caminho para esta rota. Essa seletividade faz com que os catalisadores sejam fundamentais para obtenção de produtos específicos e com menor gasto de energia, uma vez que ele apenas atua como um caminho, uma ponte, para reações químicas e no final é restabelecido, podendo assim, ter muitos ciclos de reuso chamado *Turnover* (eficiência de um catalisador).



**Figura 15.** Diagrama de energia em função do tempo de reação com e sem o uso de catalisadores <sup>[60]</sup>.

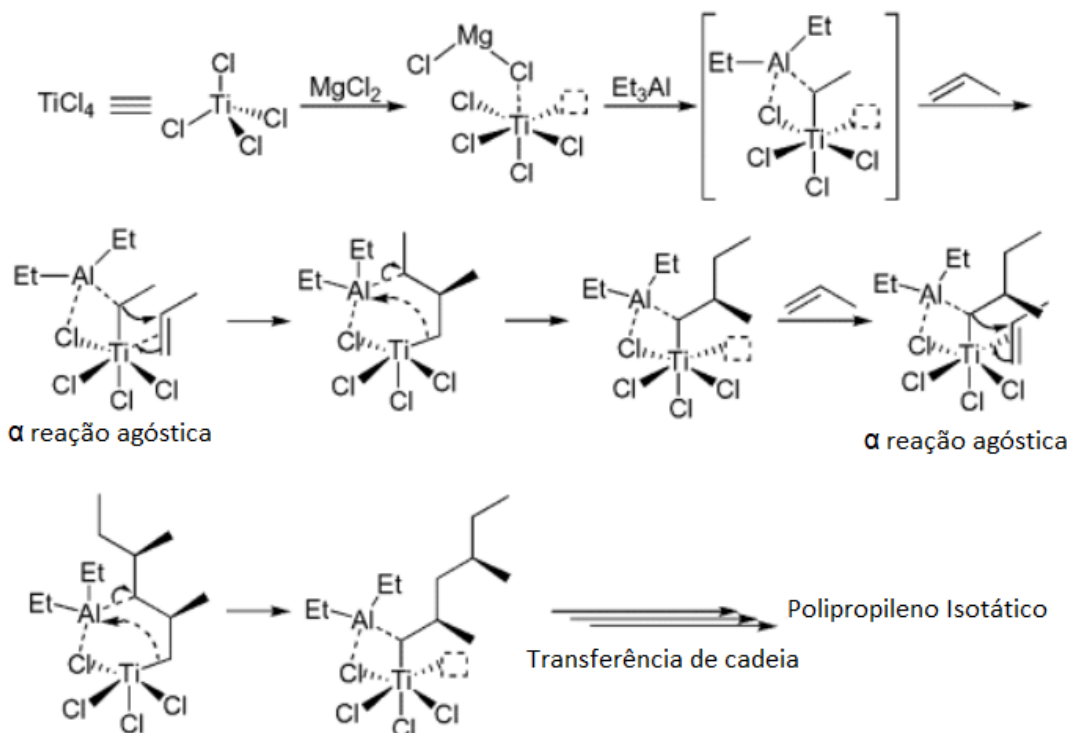
Neste caso, o catalisador tem interações químicas com os reagentes, ou seja, ligações covalentes, ligações coordenadas, ligações de hidrogênio e interações coulombicas que permitem mudança nas energias orbitales dos reagentes, e com esse enfraquecimento nos orbitais moleculares, pode-se então formar o estado de transição que irá dar origem aos produtos <sup>[58]</sup>. Sem o uso de catalisadores específicos, a barreira energética para se atingir os produtos é muito alta, o que levaria longo tempo, como o caso do  $H_2$  reagindo com o  $O_2$ , que são termodinamicamente favorecidos ( $\Delta G = -237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) para formação de  $H_2O$  (um produto de menor energia) <sup>[61]</sup>, no entanto, há uma barreira cinética para atingir a energia de ativação, e com isso, a utilização de catalisadores de Platina ou Paládio tornam esta reação possível <sup>[61]</sup>.

A catálise é dividida em dois grandes grupos: catálise homogênea e heterogênea. Os catalisadores heterogêneos atuam em uma fase diferente dos reagentes (sendo sólido, líquido e gás) <sup>[59]</sup>. A maioria dos catalisadores heterogêneos são sólidos que agem sobre substratos em uma mistura de reação líquida ou gasosa. Diversos mecanismos para reações em superfícies são conhecidos, dependendo de como a adsorção ocorre, pois, a área total da superfície do sólido tem um efeito importante na taxa de reação. Quanto menor for o tamanho da partícula do catalisador, maior será a área de superfície para uma dada massa de partículas. Um catalisador heterogêneo possui sítios ativos, que são os átomos ou faces do cristal onde a reação realmente ocorre <sup>[62]</sup>. Dependendo do mecanismo, o local ativo pode ser uma superfície plana de metal exposta, uma borda de cristal com valência de metal imperfeita. Assim, não apenas a

maior parte do volume, mas também a maior parte da superfície de um catalisador heterogêneo pode ser cataliticamente inativa. Por outro lado, os catalisadores homogêneos funcionam na mesma fase dos reagentes (líquido-líquido, por exemplo) <sup>[59]</sup>. Catalisadores tipicamente homogêneos são dissolvidos em um solvente com substratos permitindo assim um melhor transporte de massa em relação à catálise heterogênea. Um exemplo de catálise homogênea é com a utilização de organocatalisadores, os quais são considerados, em alguns casos, mais competitivos do que os catalisadores tradicionais contendo metal <sup>[62]</sup>. Supõe-se que os organocatalisadores operem de forma semelhante às enzimas sem metal, utilizando, por exemplo, interações não-covalentes, como ligações de hidrogênio. Outro exemplo de catálise homogênea é a fotocatalise, sendo esta o fenômeno em que o catalisador pode receber luz, ou seja, energia, e com isso é promovido a um estado excitado o qual pode sofrer cruzamento intersistema com o material de partida, retornando ao estado fundamental sem ser consumido. As enzimas são biocatalisadores baseados em proteínas no metabolismo e catabolismo produzidas a partir dos ribossomos em células eucarióticas e procarióticas. Os biocatalisadores podem ser considerados intermediários entre os catalisadores homogêneos e heterogêneos, sendo assim, as enzimas solúveis estritamente sejam catalisadores homogêneos e as enzimas ligadas à membrana sejam heterogêneas. Vários fatores afetam a atividade das enzimas, incluindo temperatura, pH, concentração da enzima, substrato e produtos<sup>[63]</sup>. Além disso, um reagente particularmente importante nas reações enzimáticas é a água, que é o produto de muitas reações de formação de ligações e um reagente em muitos processos de quebra de ligações. Na biocatálise, as enzimas são empregadas para preparar muitos produtos químicos básicos, incluindo xarope de milho com alto teor de frutose, acrilamida, e os PHAs (poli-hidroxilalcanoatos) <sup>[65]</sup>.

Entre os catalisadores utilizados para reações de polimerização, o processo Ziegler-Natta é um dos mais importantes para o desenvolvimento de materiais poliméricos com mais simetria. Nesta rota sintética são produzidas as poliolefinas por meio de polimerização por inserção coordenativa com catalisadores organometálicos. Este processo encontra aplicação técnica na síntese de polietileno e polipropileno. Na catálise Ziegler-Natta entende-se a polimerização por inserção coordenativa de olefinas em complexos de metais ácidos de Lewis. Os sistemas de catalisador geralmente consistem em um componente do grupo principal organometálico, como trietilalumínio, e um componente de metal de transição organometálico dos subgrupos quatro a oito. Um catalisador Ziegler-Natta é usado na produção de polímeros vinílicos estereoregulares não-ramificados, e essa simetria fornece mais organização das

cadeias, o que influencia na microestrutura de polímeros. Catalisadores Ziegler-Natta são tipicamente baseados em cloretos de titânio e compostos organometálicos de alquil alumínio [66].

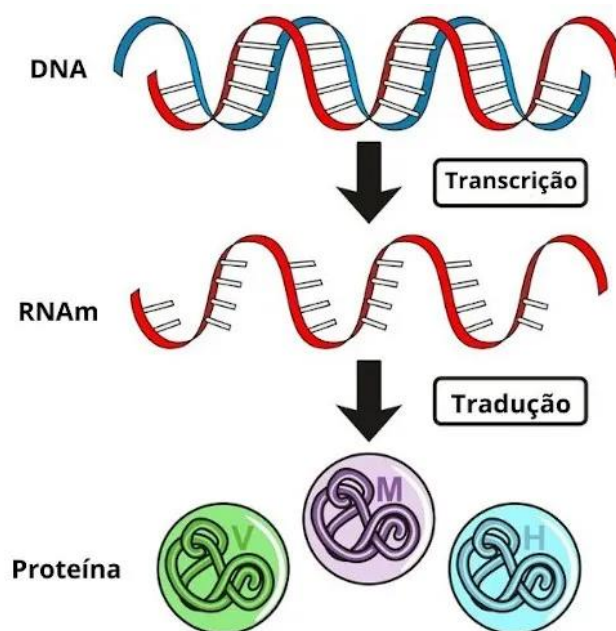


**Figura 16.** Mecanismo de polimerização típico com catalisadores Ziegler-Natta [67].

Na primeira etapa da Figura 16, observa-se formado um complexo octaédrico que possui um sítio de coordenação livre. O propeno se liga ao local de coordenação livre e, em seguida, há inserção na ligação metal-carbono, que leva à estrutura do polímero.

#### 1.4.2. Biocatálise

As enzimas são biocatalisadoras altamente específicas e seletivas a ligações químicas devido a sua estrutura terciária que envolve interações secundárias (ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, interações hidrofóbicas, Van der Waals e London) e ao seu sítio ativo que envolve interações secundárias e ligações primárias (covalentes, coordenadas, iônica), além disso, pode-se ocorrer ligações covalentes formando pontes de enxofre para sustentar a estrutura terciária das enzimas [64]. A estrutura primária desses biocatalisadores são produzidos a partir dos ribossomos seguindo o Dogma Central da biologia molecular (Figura 17). A estrutura terciária (alfa hélice e beta conjugação) são formados no retículo endoplasmático rugoso [68].



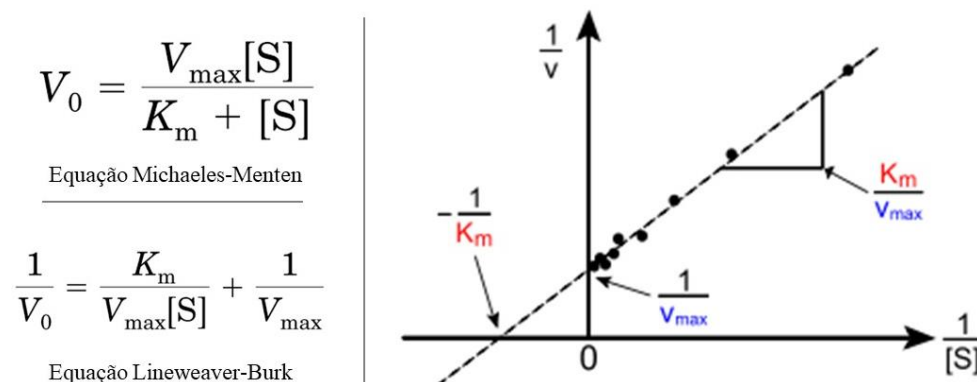
**Figura 17.** Dogma Central da biologia molecular envolvendo a síntese de proteínas <sup>[69]</sup>.

As proteínas com atividade catalítica envolvendo o metabolismo celular são chamadas de enzimas cuja cinética de reação foi descrita por Michaelis-Menten. Este modelo é utilizado para a descrição cinética de reações enzimáticas simples fornecendo uma relação entre a taxa de reação ( $v$ ) e a concentração de enzima  $[E]$  e substrato  $[S]$ . Além disso, baseia-se no pressuposto de que uma enzima forma um complexo enzima-substrato com uma molécula de substrato e isso se decompõe em enzima e produto ou em seus componentes iniciais.

$$k_2 = k_{cat}$$

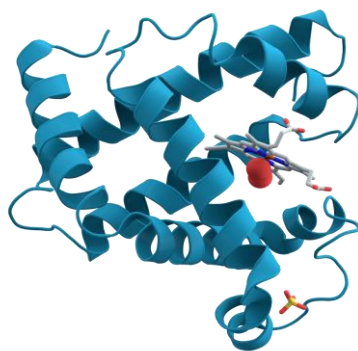
O modelo afirma que, conforme a concentração de substrato aumenta, também aumenta a taxa de reação. Isso acontece linearmente no início e depois se achata até que um novo aumento na concentração do substrato não tenha mais influência na velocidade da enzima, uma vez que ela já está trabalhando na velocidade máxima ( $V_{m\acute{a}x}$ ). A equação de Michaelis-Menten é descrita na Figura 18, observa-se também o modelo de Lineweaver-Burk, no qual há uma linearização da equação de Michaelis e podendo assim obter-se os parâmetros cinéticos como  $K_m$ ,  $v_{m\acute{a}x}$ , colocando  $1/v$  no eixo vertical e  $1/[S]$  no eixo horizontal.  $K_m$  é a constante de Michaelis-Menten e descreve a afinidade do substrato com a enzima, altos valores de  $K_m$  indicam baixa afinidade do complexo enzima-substrato, já em baixos valores de  $K_m$  indicam que alta afinidade com o complexo enzima substrato.  $K_m$  também é a concentração de substrato

quando a velocidade ( $v$ ) é metade da velocidade máxima ( $v_{\text{máx}}$ ) [64][70].



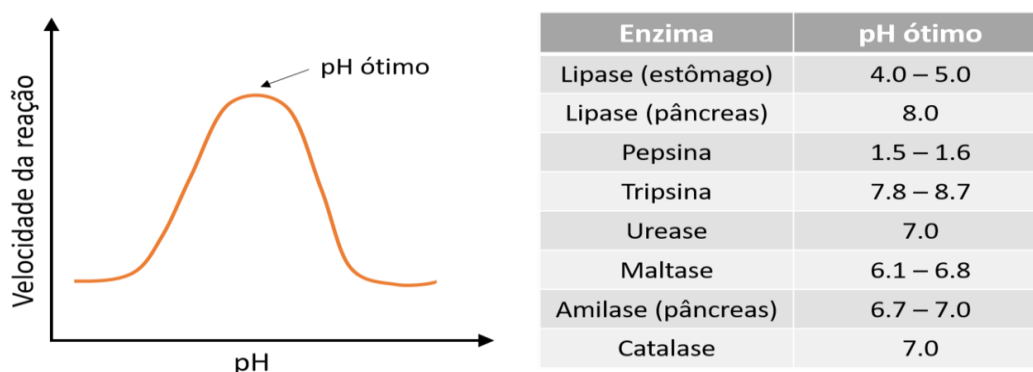
**Figura 18.** Modelo cinético proposto por Michaelis-Menten envolvido em reações enzimáticas [70].

Na Figura 19, observa-se a estrutura terciária de uma enzima como exemplo. As enzimas são formadas por aminoácidos na estrutura primária que envolve ligações covalentes, após isso, inicia-se o enovelamento das enzimas e formação da estrutura secundária com ligações de hidrogênio, ligação de dissulfeto, interações de Van der Waals e London, além de interações eletrostática e hidrofóbicas, com isso formam estruturas como  $\alpha$ -hélice e  $\beta$ -conformação [64]. Essas estruturas novamente têm as mesmas interações secundárias e formam a estrutura terciária das enzimas. A função catalítica de enzimas é muito dependente de sua estrutura terciária, pois pequenas modificações e torções nessa estrutura vão mudar a distância de ligações e simetria do sítio ativo. O sítio ativo de enzimas é onde acontece o acoplamento do substrato por interações secundárias ou ligação coordenada, pois muitos sítios ativos possuem metais como ferro, magnésio, cobre, cobalto em seu sítio de ligação [71].



**Figura 19.** Estrutura terciária de enzima [72].

Como afirmado anteriormente, as interações secundárias fundamentais para a atividade enzimática, com base nisso, o pH desenvolve um papel importante na regulação da velocidade das reações enzimáticas, tendo um patamar ideal para a enzima. Esse pH ideal indica que os grupos funcionais laterais estarão corretamente organizados para o sítio ativo receber o substrato. Além disso, em variações extremas do pH ótimo, a enzima pode sofrer processos de degradação e perda da estrutura terciária, isso ocorre quando há o rompimento dessas interações por via térmica, pH, agitação mecânica extrema e agentes químicos. Como se observa na Figura 20, existem algumas enzimas como lipases do estômago que agem em meio ácido, já lipases de pâncreas em meio mais alcalino <sup>[64]</sup>. A Pepsina, uma hidrolase, encontrada no estômago atua em pH muito baixos, isso ocorre devido a concentração de HCl no estômago que auxilia na degradação de alimentos pela hidrólise de proteínas <sup>[73]</sup>.



**Figura 20.** Influência do pH em reações enzimáticas <sup>[74]</sup>.

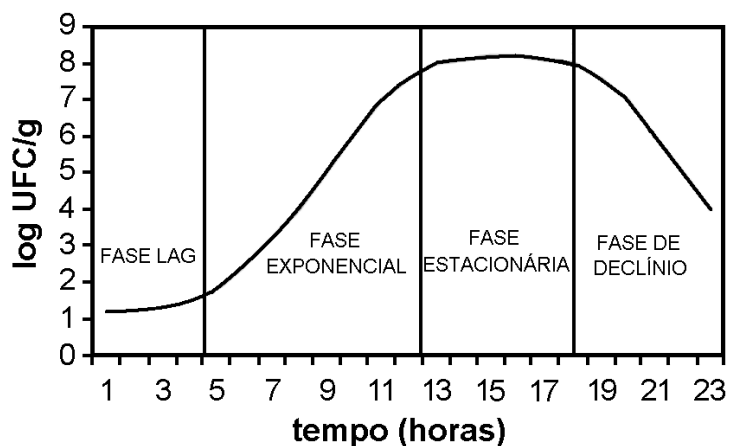
Durante décadas foi entendido que o mecanismo de ação de enzimas se dava pelo modelo de Chave-Fechadura, em que o substrato é específico para o sítio ativo de uma enzima, o que gera a alta seletividade das enzimas. No entanto, Koshland propôs em 1958 a teoria do encaixe induzido, no qual o substrato consegue induzir uma mudança na conformação de uma enzima <sup>[64]</sup>. Isso demonstra que a interação entre a enzima e o substrato não é um processo rígido e sim, um processo no qual a enzima se adapta ao substrato, permitindo desenvolver seu processo catalítico.

### 1.4.3. Biossíntese

O bioquímico francês, Jacques Monod, propôs um modelo matemático para relacionar o crescimento de micro-organismos à concentração de um nutriente limitante em ambiente aquoso <sup>[75]</sup>. A equação de Monod tem a mesma forma que a equação de Michaelis-Menten,



porém difere por ser empírica, enquanto a última é baseada em considerações teóricas.

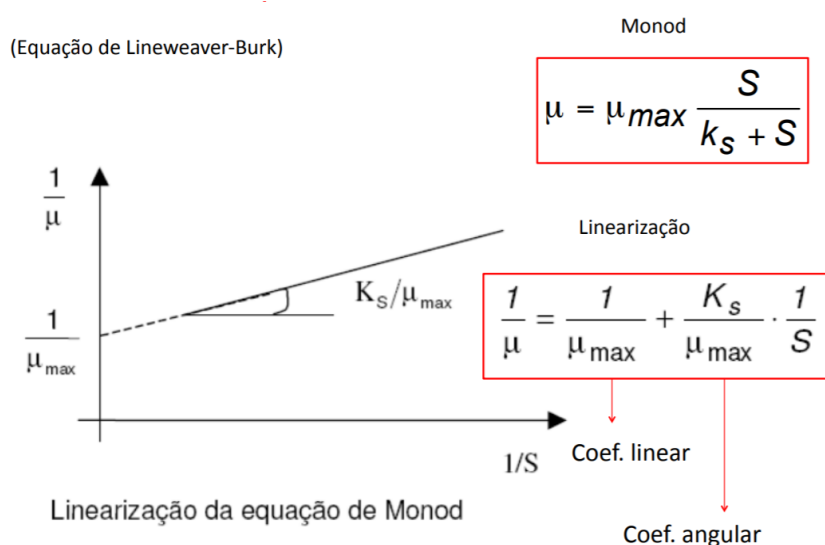


**Figura 21.** Fases do crescimento de micro-organismos proposta por Monod <sup>[76]</sup>.

Durante a fase de latência (fase lag), as bactérias se adaptam às condições de crescimento (Figura 21). Sendo assim, é o período em que as bactérias individuais estão amadurecendo e ainda não são capazes de se dividir. Durante a fase de latência do ciclo de crescimento bacteriano, ocorre a síntese de RNA, enzimas e outras moléculas. Durante a fase de latência, as células mudam muito pouco porque não se reproduzem imediatamente em um novo meio. Por outro lado, a fase logarítmica ou fase exponencial (fase log) é um período caracterizado pela duplicação da célula. O número de novas bactérias que aparecem por unidade de tempo é proporcional à população atual. Se o crescimento não for limitado, a duplicação continuará a uma taxa constante, de forma que o número de células e a taxa de aumento da população dobre a cada período de tempo consecutivo. Para esse tipo de crescimento exponencial, traçar o logaritmo natural do número de células em relação ao tempo produz uma linha reta. A inclinação desta linha é a taxa de crescimento específica do organismo, que é uma medida do número de divisões por célula por unidade de tempo. A taxa real desse crescimento (ou seja, a inclinação da linha na figura) depende das condições de crescimento, que afetam a frequência dos eventos de divisão celular e a probabilidade de sobrevivência de ambas as células filhas. Sob condições controladas, as cianobactérias podem dobrar sua população quatro vezes ao dia e, então, podem triplicar sua população. O crescimento exponencial não pode continuar indefinidamente, entretanto, porque o meio logo fica sem nutrientes e enriquecido com resíduos. A partir disso, surge a fase estacionária que é frequentemente devido a um fator de limitação do crescimento, como o esgotamento de um nutriente essencial ou a formação de um produto inibidor ou a formação de um produto

regulador em excesso, como no caso da produção de etanol, no qual este produto, em maiores concentrações, podem ser tóxicos às novas células em formação, o que gera diminuição da atividade. A fase estacionária resulta de uma situação em que a taxa de crescimento e a taxa de mortalidade são iguais. O número de novas células criadas é limitado pelo fator de crescimento e, como resultado, a taxa de crescimento celular corresponde à taxa de morte celular. O resultado é uma parte linear horizontal “suave” da curva durante a fase estacionária. As mutações podem ocorrer durante a fase estacionária. As espécies reativas de oxigênio geradas endogenamente parecem ser a principal fonte de tais danos. Na fase de morte (fase de declínio), as bactérias morrem. Isso pode ser causado por falta de nutrientes, temperatura ambiente acima ou abaixo da faixa de tolerância da espécie ou outras condições prejudiciais [77].

Como pode se observar na Equação de Monod, visto em Figura 22, sendo que S é a concentração de substrato,  $k_s$  é a constante de crescimento,  $\mu$  é a velocidade de crescimento e  $\mu_{\max}$  é a velocidade máxima de crescimento. Ou seja, a velocidade de crescimento está relacionada com a velocidade máxima ( $\mu_{\max}$ ), com a concentração de substrato e a constante  $k_s$ . A partir da linearização da equação de Monod pode-se obter uma reta e os parâmetros  $\mu_{\max}$  pelo coeficiente linear da reta e  $k_x$  pelo coeficiente angular da reta traçada em  $1/\mu$  sendo o eixo y e  $1/S$  no eixo x. Essa equação é importante para se entender a fase de crescimento microbiano e quais as tendências de metabolismo em cada etapa. Além disso, é possível prever o tempo necessário para a biossíntese desses materiais.



**Figura 22.** Equação de Lineweaver-Burk e Monod [78].

Sendo assim, a taxa de crescimento de micro-organismos é importante para entender a formação de seus metabólitos e proteínas como os PHA, pois geralmente na fase exponencial é a qual a velocidade de consumo de substrato é igual a velocidade de crescimento dos micro-organismos, então há forte interação com produção de vias energéticas seguindo ciclos de síntese proteica, carboidratos e lipídeos. No entanto, na fase estacionária, a taxa de consumo é a mesma de morte, então a concentração de células vivas não muda, o meio começa e se tornar mais escasso de nutrientes essenciais e com isso o organismo inicia processo adaptativo com a produção de metabólitos secundários <sup>[79]</sup>, produção de agentes oxidantes como espécies reativas de oxigênio e entre outros para se proteger e impedir a concorrência de nutrientes por outras espécies.

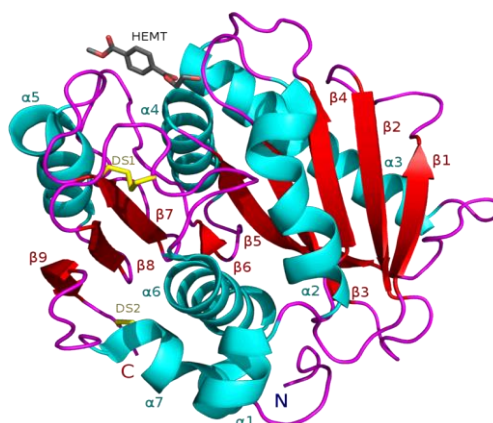
## 2. ESTUDO DE CASO 1: DESPOLIMERIZAÇÃO ENZIMÁTICA DO PET

Como os plásticos são em grande parte exclusivamente de uso único (*single-use*), 95% do valor do material de embalagem de plástico é perdido após um curto tempo de uso. Além dessa problemática tem-se o descarte inadequado o que gera um grande problema ambiental [80]. Para resolver esses problemas, vários programas de reciclagem foram lançados no passado, incluindo a reciclagem e reutilização da embalagem de plásticos. Em particular, recuperadores regeneraram aproximadamente 562 quilotons de flocos e *pellets* limpos de garrafas PET coletadas para reutilização. O PET reciclado (RPET) foi reprocessado em 2016 em fibra (43%), folha e filme (19%), cintas (8%), garrafas de alimentos e bebidas (25%), garrafas não alimentares (4%) e outros usa (1%). Embora a quantidade de RPET tenha aumentado concomitante com a escalada da produção de PET virgem, a reciclagem bruta e as taxas de utilização permaneceram em aproximadamente 30% e 20% nos últimos anos [81], respectivamente [81]. Além disso, o baixo custo do PET virgem afeta a atividade de reciclagem. Em vista disso, processos de reciclagem enzimática do PET se tornam uma possibilidade, devido ao seu processamento mais limpo, utilização de menos energia e recuperação dos monômeros EG e TA.

### 2.1. Processos de despolimerização enzimática

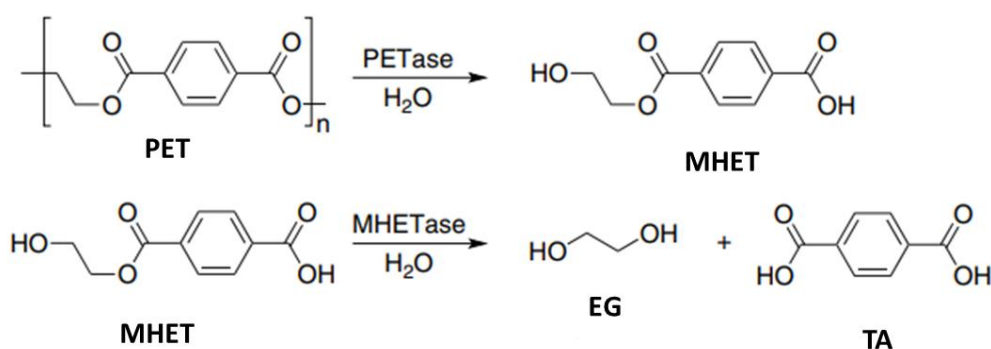
A despolimerização é um processo de degradação de polímeros a fim de se obter os monômeros provenientes da polimerização, sendo um viés que favorece processos de reutilização dos monômeros. No entanto, os métodos químicos para despolimerização conhecidos como em meio básico tornam difíceis a separação dos produtos gerados, além de serem pouco específicos aos aditivos ou blendas utilizados no material. Como visto na introdução deste trabalho, as enzimas são biocatalisadores extremamente seletivos, específicos, as quais são ativadas em meios quimicamente brandos e portanto, menos degradativos e com menor gasto energético.

Em vista disso, pesquisadores da Universidade de Portsmouth do Reino Unido examinaram a estrutura molecular de uma enzima que ocorre naturalmente denominada PETase, a qual foi extraída a partir do micro-organismo *Ideonella sakaiensis* [82].



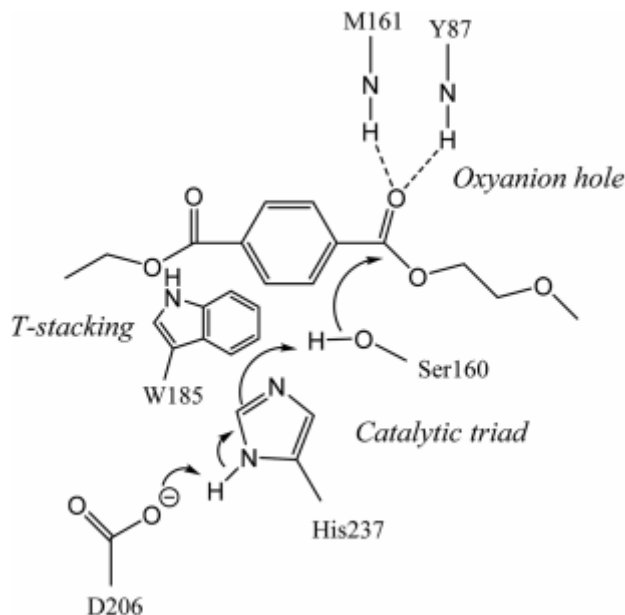
**Figura 23.** Estrutura terciária de PETase [82].

*Ideonella sakaiensis* possui algumas enzimas envolvidas no metabolismo do PET, que foram classificadas como membros da família das tanases [82]. Como visto na Figura 23, duas enzimas participam da hidrólise do PET, sendo elas a PETase que age na hidrólise das ligações ésteres formando o ácido (2-hidroxietil) tereftálico (MHET) e bis-(2-hidroxietil) TA (BHET), o primeiro é substrato para a MHET hidrolase, pois esta enzima utiliza o MHET para formação de TA e EG. Embora seja altamente ativa e específica para MHET, tem efeito BHET e vários outros substratos [83].



**Figura 24.** Reação simplificada da despolimerização do PET via PETase e MHETase [83].

Como visto na Figura 24, o processo de despolimerização total do PET ocorre fundamentalmente via duas enzimas em conjunto com a PETase e a MHETase gerando então EG e TA. Esse é um mecanismo fundamental para processos de reuso de monômeros, visto a alta seletividade e especificidade das enzimas neste processo, o que torna a reciclagem mais viável, até mesmo em misturas complexas de polímeros (blendas, aditivos, compósitos, entre outros).

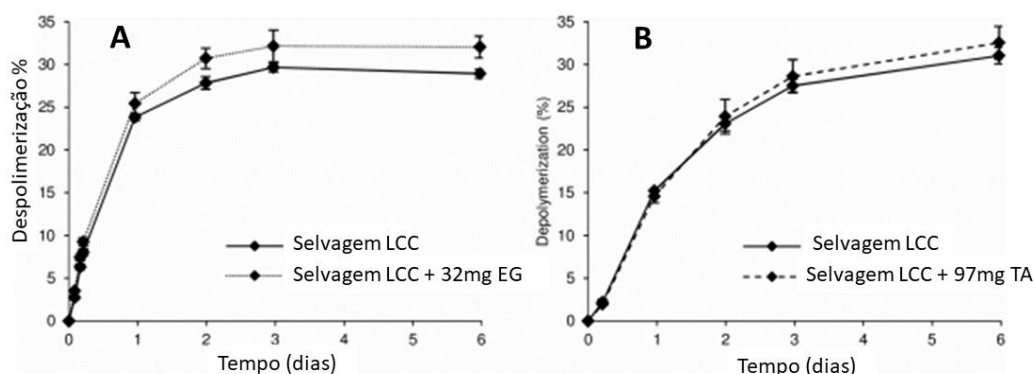


**Figura 25.** Mecanismo de reação da PETase <sup>[84]</sup>.

A estrutura cristalina mostrou que é composta de um domínio  $\alpha/\beta$ -hidrolase e um domínio de tampa. Enquanto o domínio de  $\alpha/\beta$ -hidrolase inclui resíduos de aminoácidos essenciais para a catálise, o domínio de tampa fornece especificidade de substrato. As análises estruturais e bioquímicas para MHETase identificaram que a ligação de MHET à bolsa catalítica induz uma mudança estrutural que fecha o sítio ativo, e que seis resíduos de aminoácidos no domínio da tampa estão em contato direto com o substrato <sup>[84]</sup>, como visto em Figura 25. A carbonila presente na ligação éster forma 2 ligações de hidrogênio com resíduos de aminoácidos presentes, M161 e Y87, no sítio ativo da PETase. Após isso, ocorre uma mudança induzida dos resíduos dos domínios  $\alpha/\beta$ -hidrolase em que o grupo D206 que contém uma carboxila é uma base que abstrai o hidrogênio do His237. Então, por ressonância desse grupo há um ataque ao Ser160 com a captura do hidrogênio, e por fim o oxigênio ataca a ligação éster e inicia a despolimerização do PET.

No entanto, a PETase pode gerar o bis-(2-hidroxietil) TA que é um substrato com baixa interação com a MHETase, e poderia dificultar a reciclagem dos resíduos gerados. Com isso alguns estudos propõem a modificação estrutural desta enzima via adição de ligantes a estrutura terciária a fim de aumentar sua seletividade para ambos substratos bis-(2-hidroxietil)TA e o ácido (2-hidroxietil) tereftálico, podendo assim concluir o processo de despolimerização com maiores rendimentos.

A cinética enzimática dessas enzimas extraídas de *Ideonella sakaiensis* foi acompanhada para terem a otimização dos parâmetros. Como visto na Figura 26 ao se comparar o percentual de despolimerização, no exemplo (A) tem-se a adição de EG, o que mostra uma acentuação na cinética chegando até 30 % de despolimerização em 6 dias, já quando comparado a adição de TA, como no exemplo (B), não há grandes variações na porcentagem de produto despolimerizado, isso mostra grande indício no artigo de que há uma influência do EG no mecanismo de catálise [83].



**Figura 26.** Cinética de despolimerização do PET meio a PETases [35].

Além disso, alguns estudos mostram que a cristalinidade do PET tem papel importante para o processo de despolimerização, uma vez que os domínios cristalinos impedem o acoplamento da enzima por impedimento estérico entre enzima e estrutura cristalina, já PET com menos porcentagem de cristalinidade apresenta maior facilidade de enzimas como as PETases e MHET hidrolase produzirem o EG e o TA.

Como já abordado anteriormente, existem outros métodos degradativos para a reciclagem do PET e gerar o EG e TA. No entanto, esses métodos exigem maior gasto de energia, meios mais degradativos, o que pode acabar gerando subprodutos indesejáveis. Esses problemas são facilmente amenizados quando se utiliza as enzimas no processo de despolimerização, já que as mesmas conseguem se ativar com baixas temperaturas de processo, meios mais brandos, e por fim são seletivas e não produzem subprodutos, o que pode reduzir os custos de produção.

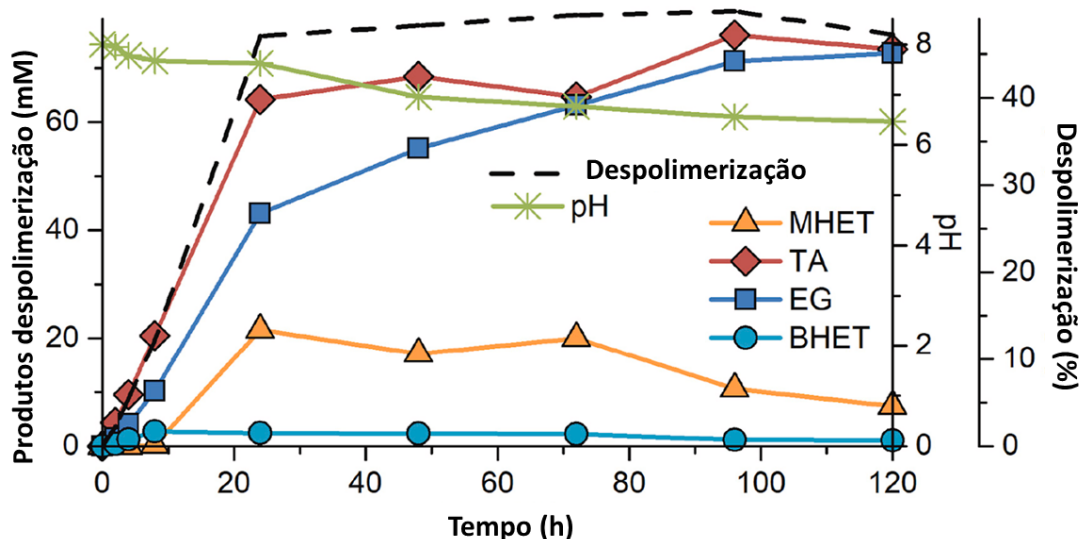


Figura 27. Cinética de despolimerização do PET <sup>[85]</sup>.

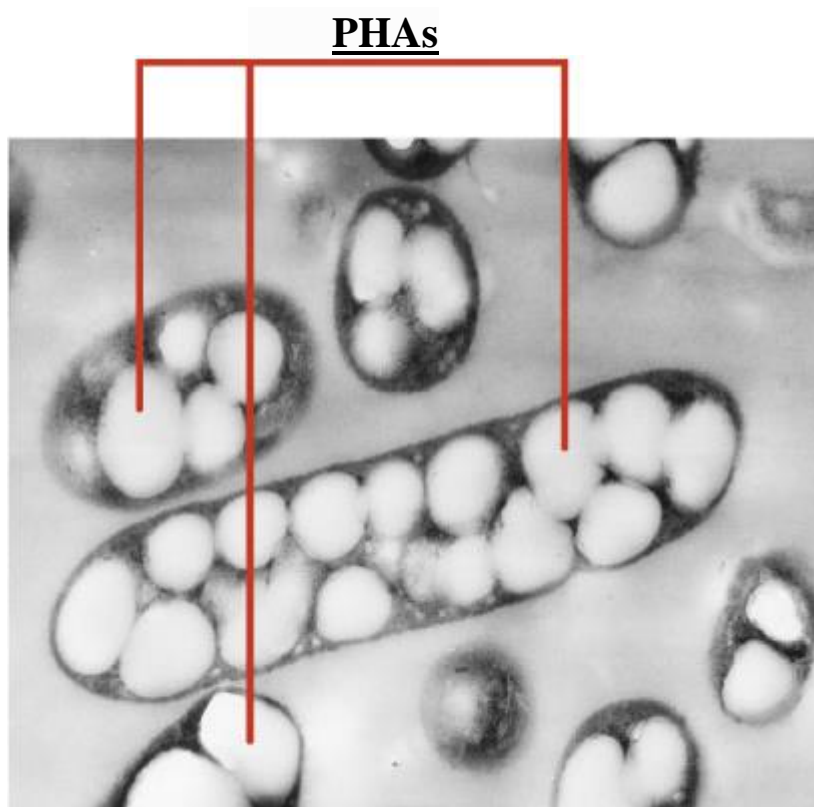
Como visto na Figura 27, a medida que decorre a reação de despolimerização, há formação de MHET que é resultado da PETase, após isso, há maior formação de EG e TA decorrente da ação da MHET hidrolase. Ao fim do processo descrito, o pH final é menor que o inicial devido a formação de ácido tereftálico. Já a concentração de BHET se mantém constante, pois é um dos produtos gerados pela hidrólise do PET pela PETase, porém é consumido mais lentamente ao fim da reação devido a baixa interação com a MHET hidrolase.

Como já discutido, meros de poli(tereftalato de etileno) são ligados por ligações éster, que podem ser hidrolisadas por muitas enzimas hidrolíticas encontradas na natureza. Teoricamente, isso torna o PET mais suscetível à degradação natural do que as poliolefinas, já que não existem enzimas conhecidas que possam quebrar diretamente suas ligações C – C. Uma das principais razões para a baixa biodegradabilidade do PE e de outras poliolefinas são as ligações C – C minimamente reativas <sup>[86]</sup>. Outros fatores, como a flexibilidade da cadeia do polímero, sua cristalinidade e hidrofobicidade da superfície, também limitam a degradação enzimática.



### 3. ESTUDO DE CASO 2: POLIMERIZAÇÃO VIA MICROBIANA DE PHAS

Os PHAs são poliésteres acumulados pelas bactérias (Figura 28) quando existe abundância de carboidrato e ausência de outro nutriente essencial, como, por exemplo, o nitrogênio. Os PHAs possuem propriedades semelhantes aos plásticos. Dependendo de sua composição podem ser apresentar características de um termoplástico, que pode ser moldado com o aumento da temperatura, ou podem se assemelhar com elastômeros <sup>[87]</sup>.

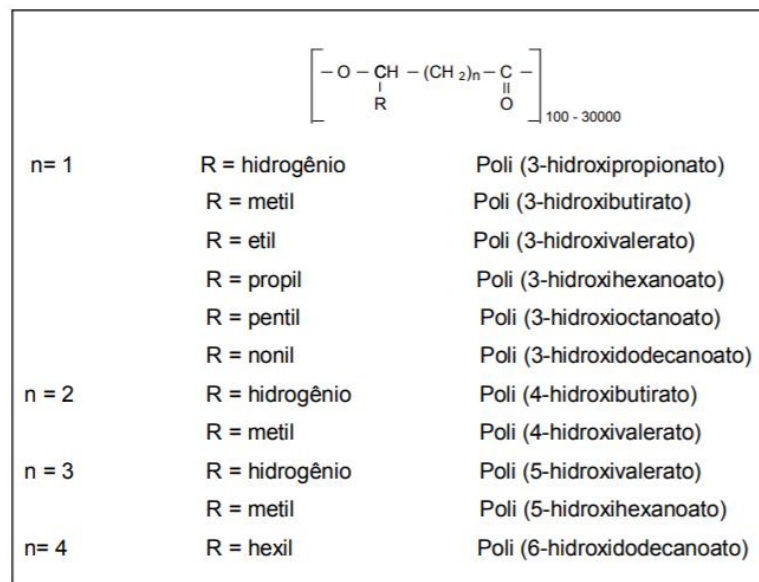


**Figura 28.** Células bacterianas contendo grânulos de polímero biodegradável, da família dos poli-hidroxialcanoatos no seu interior <sup>[88]</sup>.

Ou seja, dependendo do tipo de fonte de carbono que é fornecido à bactéria, pode-se obter uma diferente composição do polímero. O maior controle da composição dos PHAs pode ser alcançado com o estudo do metabolismo deste microrganismo. Os PHAs possuem interesse comercial por serem biodegradáveis, biocompatíveis e podem ser sintetizados a partir de matérias-primas renováveis pela agricultura, sendo uma alternativa mais sustentável, ao uso dos plásticos de origem petroquímica.

### 3.1. Processos de biopolimerização de PHAs

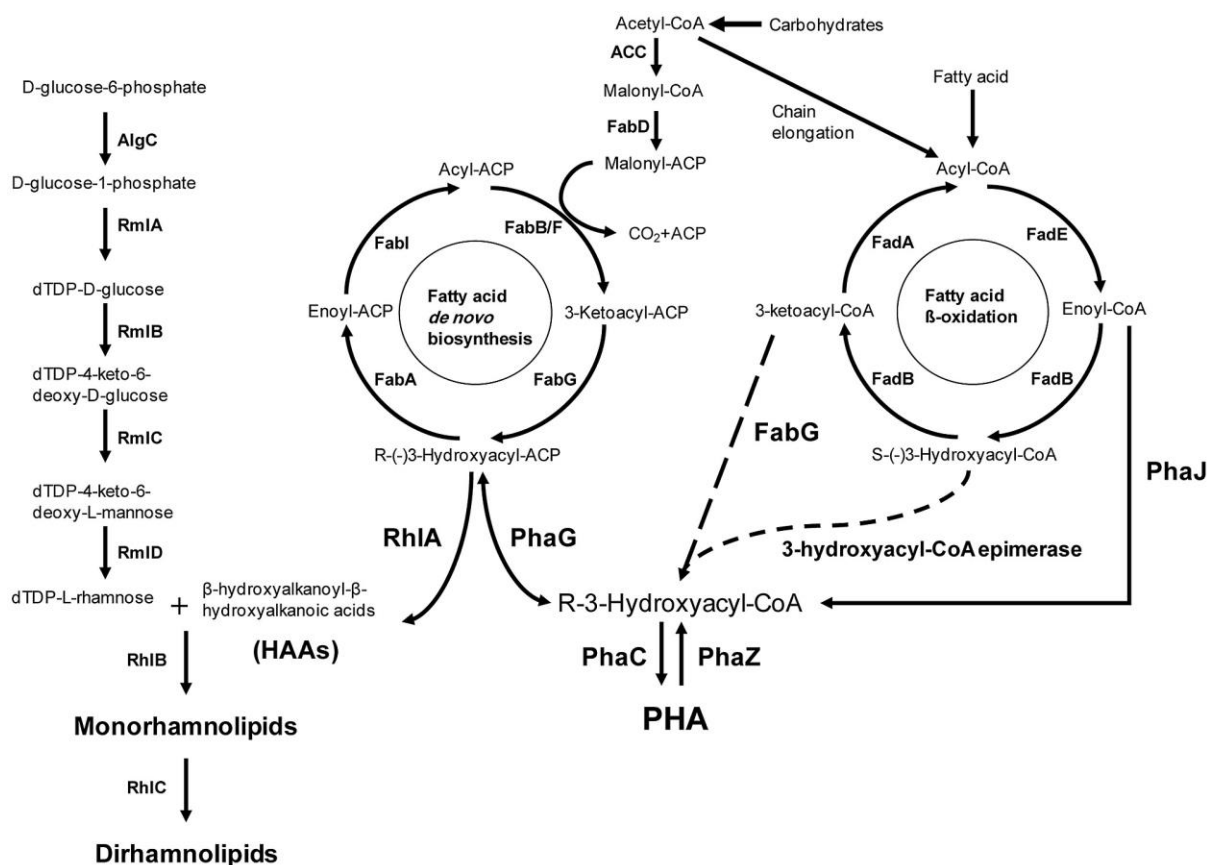
O processo de polimerização em rotas sintéticas já foi avaliado anteriormente, e o que difere a biopolimerização é o fato de que esta utiliza-se de microrganismos capazes de produzir polímeros a partir de seu metabolismo primário para manter sua estrutura (parede celular, membranas, vesículas, entre outras). Um exemplo disso são as *Pseudomonas sp* modificada geneticamente para polimerização do PHAs em excesso a partir do reciclo de ácido tereftálico e etileno glicol [89]. Os micro-organismos capazes de acumular PHAs são geralmente as bactérias cujas cepas têm velocidade específica de crescimento e de produção de PHA elevados que possam utilizar substratos de baixo custo, que apresentam uma porcentagem de PHA em relação à massa total seca. Essas bactérias podem produzir tanto o polihidroxialcanoato de cadeia lateral média (PHAMSC) quanto o de cadeia lateral longa (PHALCL). Na Figura 29 há alguns exemplos do tamanho da cadeia de PHAs, essas variações podem alterar as propriedades do material.



**Figura 29.** Estrutura geral dos PHAs [90].

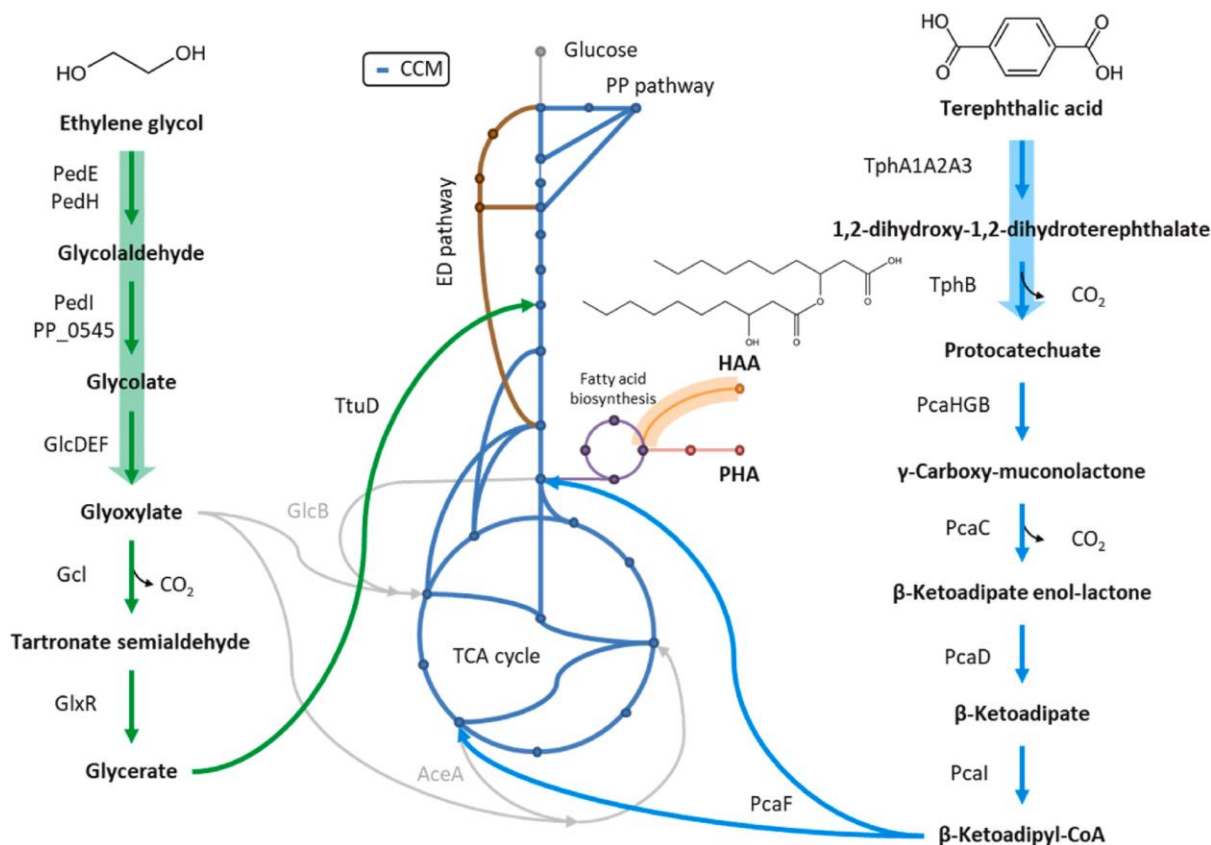
Um exemplo de rota de biossíntese se dá pela produção dos poli-hidroxialcanoatos (PHA), os quais são produzidos por algumas bactérias (Ex.: *Burkholderia sp.*, *Pseudomonas sp.*) como bioplásticos por muitos anos, o qual pode representar 80% da massa seca de bactérias [91]. No entanto, sua comercialização ainda está em andamento, isso se deve principalmente a questões relacionadas com a dificuldade de produção, o que gera um aumento no custo de

produção, e além disso sua alta dispersividade em massa molares e estruturas gera instabilidade nas propriedades termo-mecânicas [92]. Esses PHAs como se observa na Figura 30, é utilizado por bactérias como um desvio de rotas energéticas para acúmulo de carbono em forma de polímero, a fim de aumentar a produção as bactérias são privadas de nutrientes essenciais (nitrogênio e fósforo), e contam com uma fonte abundante de carbono [92].



**Figura 30.** Rotas de biossíntese de PHAs [93].

São conhecidos mais de 150 monômeros, ou seja, metabólitos microbianos que podem formar a cadeia principal deste polímero [87], o que pode gerar grande variação nas propriedades mecânicas. No esquema acima os PHAs podem ser formados a partir de um desvio do ciclo de Krebs, ou da via dos Lipídios que podem formar o R-3-hidroxiacil-CoA, que a partir da enzima PhaC se polimeriza em PHA. Estes possuem importantes propriedades que permitem sua aplicação em diversas áreas como substitutos dos plásticos convencionais em aplicação *single-use* como é o caso das poliolefinas que possuem baixa degradabilidade na natureza. No entanto, uma aplicação de grande importância para os PHAs se dá em biomateriais de alto custo utilizados como fios de suturas em cirurgias em humanos e outros animais [94].



**Figura 31.** Metabolismo do EG e TA em micro-organismos para produção de PHAs <sup>[95]</sup>.

As vias metabólicas para a metabolização do etilenoglicol (EG) e do ácido tereftálico (TA) estão descritas na Figura 31. No lado esquerdo, as etapas enzimáticas para a conversão de EG no intermediário do metabolismo central do carbono (2-fosfo-glicerato) são mostradas em verde. As linhas cinzas representam caminhos nos quais EG serve apenas como fonte para equivalentes redox e geração de CO<sub>2</sub>. No lado direito, a conversão de TA em intermediário como succinato e acetil-CoA é representada em azul claro. As setas grossas sombreadas representam as reações que foram adicionadas ao modelo metabólico.

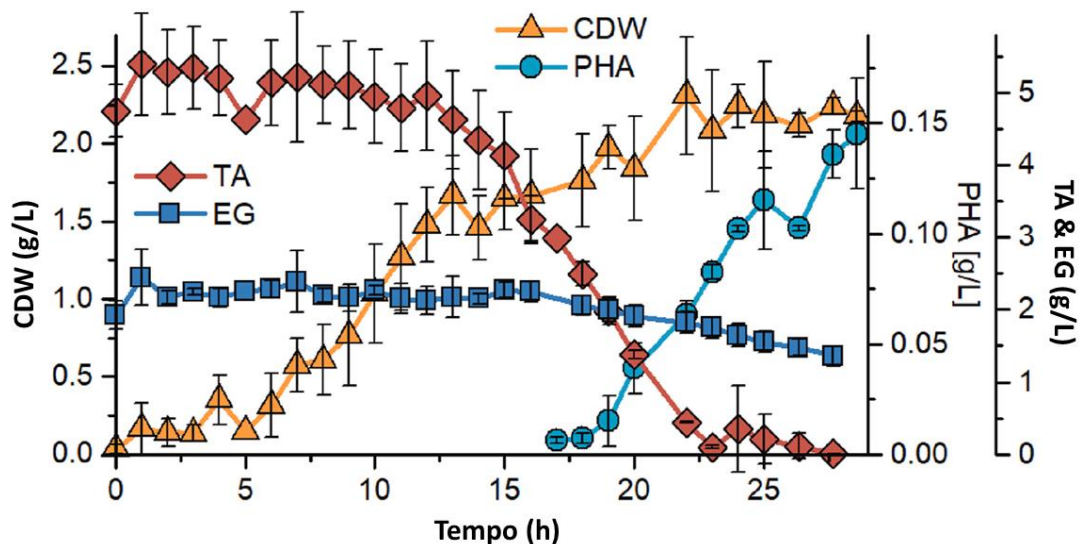


Figura 32. Cinética de biossíntese de PHAs<sup>[85]</sup>.

Os monômeros obtidos por hidrólise enzimática de PET foram inicialmente utilizados para a conversão em PHA usando *Pseudomonas umsongensis*, como descrito na Figura 32. Os PHAs são uma família de poliésteres de armazenamento de carbono e energia bacterianos, que representaram 1,2% do mercado global de bioplásticos em 2019. A bioconversão do PET hidrolisado em PHA foi realizada em um reator descontínuo de 5 L. O TA foi completamente consumido por 23 horas de cultivo, enquanto o EG foi consumido a uma taxa 3,5 vezes menor e não atingiu o esgotamento completo. Ao usar uma mistura sintética de TA e EG, a taxa de depleção de EG foi muito maior. A maior biomassa alcançada foi de 2,3 g / L após 22 h de incubação, permanecendo em um nível semelhante pelas próximas 5 h. O nitrogênio foi completamente exaurido após 16 h de cultivo, correspondendo ao início do acúmulo de PHA. Um rendimento final de 0,21 gCDW / g substrato foi alcançado, incluindo a porção PHA da biomassa<sup>[85]</sup>.

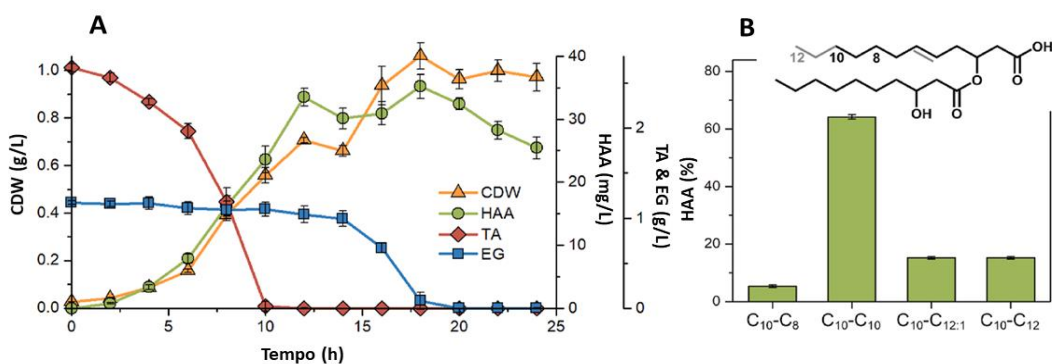
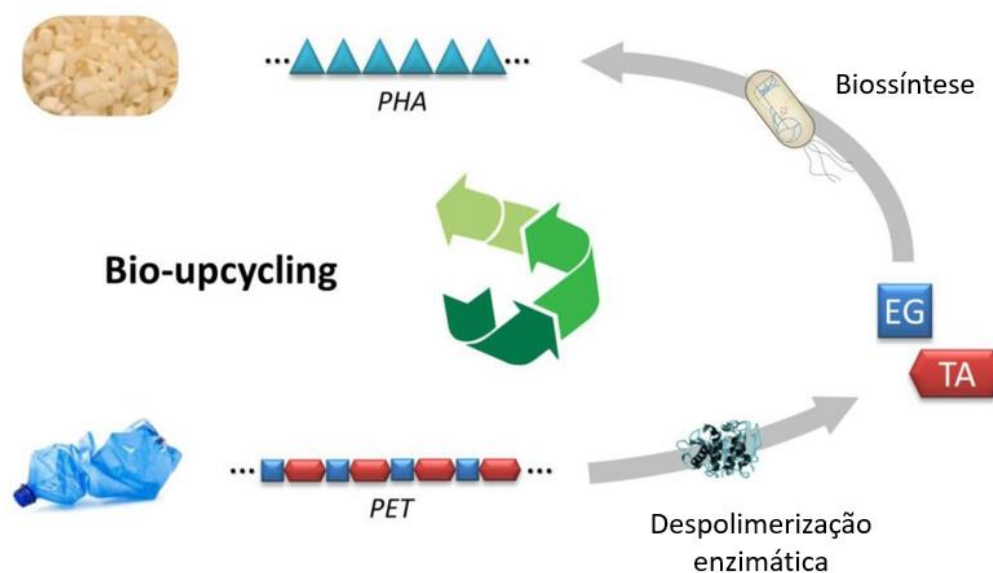


Figura 33. (A) cinética de formação de HAA (B) estruturas de PHAs<sup>[85]</sup>.

O PHA de comprimento de cadeia médio produzido por *P. umsongensis* a partir de PET hidrolisado consistia em C10 (61% molar), C12 (24% molar) e C8 (15% molar). O rendimento de PHA com base no substrato total usado foi de 0,014 gPHA / gsubstrato <sup>[85]</sup>, como visto na Figura 33. As PHA sintases de *Pseudomonas sp.* apresentam especificidade por hidroxiaçil-Coa de cadeia média e estes substratos podem ser produzidos a partir da beta oxidação de ácidos graxos de cadeia longa ou média, sendo assim, esses ácidos graxos são os substratos para a biossíntese de PHAs. Como visto na Figura 34, um esquema resumindo a produção de PHA a partir de PET o que gera uma reciclagem inteligente ou de *bioupcycling* uma vez que o produto tem maior valor agregado.



**Figura 34.** Rota de *bioupcycling* a partir do PET para formação de PHAs <sup>[85]</sup>.

Dois áreas de aplicações são destacadas, embalagens e aplicações médicas. A principal desvantagem do PHA na sua utilização como *commodity* biodegradável é seu custo de produção elevado comparado aos polímeros provenientes do petróleo, mesmo assim seu mercado potencial inclui embalagens, itens de uso descartáveis, utilidades domésticas, eletrodomésticos, eletroeletrônicos, agricultura e estabilização do solo, adesivos, tintas e revestimentos. Embora muitas possibilidades venham sendo exploradas para baixar seu custo de produção, o PHA ainda não está em condições de concorrer com plásticos convencionais tais como polipropileno e poliestireno. Na Tabela 2 são apresentados alguns exemplos de empresas especializadas na produção de PHAs.

**Tabela 2.** Produtos comerciais de PHAs <sup>[96]</sup>.

<b>Nome</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Origem</b>
Biopol	Monsanto - Metabolix	EUA
Mirel	Metabolix / ADM	EUA
Biocycle	PHB Industrial S/A	Brasil
Enmat	Tianan	China
Biomer L	Biomer	Alemanha
Nodax	Procter & Gamble	EUA

#### 4. CONCLUSÃO

As embalagens utilizadas em alimentos foram fundamentais para o desenvolvimento urbano e crescimento populacional devido às propriedades de melhor armazenamento de alimentos. Um exemplo desses polímeros é o PET, que foi empregado em garrafas de bebidas gaseificadas e embalagens flexíveis. No entanto, isso gera anualmente um enorme montante de resíduos sólidos devido ao seu *single-use* e ao descarte inadequado. Uma maneira de reduzir esse problema é com a reciclagem de polímeros, sendo a reciclagem enzimática mais seletiva e efetiva, pois pode-se obter os monômeros EG e TA com menor gasto energético. Ademais, há estudos que mostram como reutilizar esses monômeros para a biossíntese de PHAs que são polímeros biodegradáveis, termoplásticos e/ou elastômeros provenientes de rotas metabólicas de *Pseudomonas sp.*

Portanto, esses processos visam a reciclagem e reutilização inteligente do PET, já que com a produção de PHA tem-se um polímero com maior valor agregado, o que acarreta na diminuição das emissões de CO<sub>2</sub> provenientes de plásticos *single use* e não-biodegradáveis, o que por fim contribuiu para o meio ambiente e a economia circular.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Vicentino, C. HISTÓRIA GERAL. Vol. único. Editora Scipione. 2011
- [2] Kenneth R. Berger. A BRIEF HISTORY OF PACKAGING. University of Florida. 2002
- [3] Risch, S. J. FOOD PACKAGING HISTORY AND INNOVATIONS. AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY. 2009.
- [4] Scheider, U. et al. IMPACTS OF POPULATION GROWTH, ECONOMIC DEVELOPMENT, AND TECHNICAL CHANGE ON GLOBAL FOOD PRODUCTION AND CONSUMPTION. Agricultural Systems. 2010.
- [5] Aaron, L. et al. INNOVATIVE FOOD PACKAGING SOLUTIONS. Scientific Status Summary. Journal of Food Science. Vol 73. 2008.
- [6] Berdanier, Carolyn D. PhD. FOOD SHORTAGES DURING WORLD WAR II: CAN WE LEARN FROM THIS EXPERIENCE?. History of Food. Vol 41. 2006.
- [7] Pérez, S. Mackie, W. STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF CELLULOSE. CERMAV-CNRS. 2008.
- [8] Seymour, R. Kauffman, G. THE RISE AND FALL OF CELLULOID. Journal of Chemical Education. 1992.
- [9] American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks. "BAKELITE: THE WORLD'S FIRST SYNTHETIC PLASTIC". 2015.
- [10] HERMANN STAUDINGER. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1953/staudinger/facts/>>. Acessado em: 26/12/2020.
- [11] Brandsch, P. Mercea, M. Rüter. et al. MIGRATION MODELLING AS A TOOL FOR QUALITY ASSURANCE OF FOOD PACKAGING. Food additives and contaminants. 2010
- [12] Al-Ali Alma'adeed, M., & Krupa, I. POLYOLEFIN COMPOUNDS AND MATERIALS. Springer Series on Polymer and Composite Materials. 2016.
- [13] Seymour, F. PIONEERS IN POLYMER SCIENCE. Springer Science & Business Media. 2012.
- [14] Wyrwa, J. Barska, A. INNOVATIONS IN THE FOOD PACKAGING MARKET: ACTIVE PACKAGING. European Food Research and Technology. 2017.
- [15] Jia-Wei Han. Garcia, L. et al. FOOD PACKAGING: A COMPREHENSIVE REVIEW AND FUTURE TRENDS. 2018.
- [16] Geyer, R. Jambeck, J. Law, K. L. PRODUCTION, USE, AND FATE OF ALL PLASTICS

EVER MADE. Research Article Plastics. 2017.

[17] Hopewell, J. Dvorak, R. Kosior, E. PRODUCTION, USE, AND FATE OF ALL PLASTICS EVER MADE. PLASTICS RECYCLING: CHALLENGES AND OPPORTUNITIES. 2009.

[18] Food Packaging MARKET BY MATERIAL (Paper & Board, Plastic, Glass, Metal), Type (Rigid, Semi-Rigid, Flexible), Application (Dairy, Bakery, Confectionery, Convenience Foods, Fruits, Vegetables, Meat, Sauces, Dressings) - Global Trends & Forecast. 2019

[19] Bowen, J. J. GLOBAL PRODUCTION NETWORKS, THE DEVELOPMENTAL STATE AND THE ARTICULATION OF ASIA PACIFIC ECONOMIES IN THE COMMERCIAL AIRCRAFT INDUSTRY. 2007

[20] Piragibe, A. Balbo, I. Garrido, J. M. FUSÃO E AQUISIÇÃO COMO ESTRATÉGIA CONQUISTA DE NOVOS MERCADOS. Trabalho de conclusão de curso. UNISALESIANO. 2010

[21] Moura, R. A, Banzato, J. M. EMBALAGEM: ACONDICIONAMENTO, UTILIZAÇÃO E COMERCIAL. São Paulo: Fundação Getúlio Vargas, 1990.

[22] Aznar, M. Vera, P. Canellas, E. Nerín, C., Mercea, P. COMPOSITION OF THE ADHESIVES USED IN FOOD PACKAGING MULTILAYER MATERIALS AND MIGRATION STUDIES FROM PACKAGING TO FOOD. Journal of Materials Chemistry. 2011

[23] ANVISA. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/#/visualizar/26724>>. Acessado em 26/12/2020.

[24] MATERIAL STRUCTURE. Disponível em: <<https://www.favouritepackaging.com.au/custom-flexible-packaging/material-structure/>>. Acessado em: 26/12/2020

[25] Campanellaa, G. Ghaania, M. Stefano, Q. ON THE ORIGIN OF PRIMARY AROMATIC AMINES IN FOOD PACKAGING MATERIALS. Trends in Food Science & Technology. Vol 46. 2015.

[26] Hadad D, Geresh S and Sivan A. BIODEGRADATION OF POLYETHYLENE BY THE THERMOPHILIC BACTERIUM *BREVIBACILLUS BORSTELNSIS*. Journal of Applied Microbiology. 2005

[27]Pereira, A. Freitas, D. USO DE MICRO-ORGANISMOS PARA A BIORREMEDIAÇÃO DE AMBIENTES IMPACTADOS. UFLA

[28] TEMPO DE DEGRADAÇÃO DE MATERIAIS. Disponível em: <[https://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/reciclagem/tempo\\_de\\_decomposicao\\_dos\\_materiais.html](https://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/reciclagem/tempo_de_decomposicao_dos_materiais.html)>. Acessado em: 05/01/2021.

[29] TEMPO DE DEGRADAÇÃO DO LIXO: Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/curiosidades/tempo-decomposicao-lixo.htm>>. Acessado em: 05/01/2021.

[30] Efimova, I., Bagaeva, M., Bagaev, A., Kileso, A., & Chubarenko, I. P.. SECONDARY MICROPLASTICS GENERATION IN THE SEA SWASH ZONE WITH COARSE BOTTOM SEDIMENTS: Laboratory Experiments. *Frontiers in Marine Science*, 5. 2018.

[31] MICROPLÁSTICOS NO SAL. Disponível em: <https://www.nationalgeographicbrasil.com/planeta-ou-plastico/2018/10/microplasticos-encontrados-em-90-por-cento-do-sal-de-cozinha>>. Acessado em: 27/12/2020

[32] Lebreton, L. et al. EVIDENCE THAT THE GREAT PACIFIC GARBAGE PATCH IS RAPIDLY ACCUMULATING PLASTIC. *Scientific Reports*. 2018.

[33] THE GREAT PACIFIC GARBAGE PATCH. Disponível em: <https://www.forbes.com/sites/scottsnowden/2019/05/30/300-mile-swim-through-the-great-pacific-garbage-patch-will-collect-data-on-plastic-pollution/?sh=4e0ff620489f>>. Acessado em: 26/12/2020.

[34] Cole, M. Lindeque, P. Filerman, E. Halsband, C. Rhys, G. Moger, J. Galloway, T. MICROPLASTIC INGESTION BY ZOOPLANKTON. *Environ. Sci. Technol.* 2013.

[35] Canevarolo, S. Ciência dos Polímeros. UM TEXTO BÁSICO PARA TECNÓLOGOS E ENGENHEIROS. Artliber. 2010.

[36] POLÍMEROS, O QUE SÃO. Disponível em: < Polímeros: o que são, tipos, exemplos e biodegradáveis - Toda Matéria ([todamateria.com.br](http://todamateria.com.br))>. Acesso em: 13/06/2021.

[37] Van der Vegt, A. K.; Govaert, L. E. POLYMEREN, VAN KETEN TOT KUNSTOF. VSSD. 2005.

[38] M. S. Rabello. R. M. R. Wellen. ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO A FRIO DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (PET) PARA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS. Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais. 2008

[39] Gomes, R. AVALIAÇÃO DA DESPOLIMERIZAÇÃO DO POLI(TERFETALATO DE ETILENO) POR GLICERÓLISE. Universidade Federal Do Espírito Santo Centro Universitário Norte Do Espírito Santo Departamento De Ciências Naturais. 2017.

[40] Romão, W. Spinacé, M. Paoli, M. POLI(TEREFTALATO DE ETILENO), PET: UMA REVISÃO SOBRE OS PROCESSOS DE SÍNTESE, MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO E SUA RECICLAGEM. Instituto de Química. UNICAMP, 2009.

[41] PET AMORFO. Disponível em: <Crystalline vs. Amorphous PET : *Plastics Technology* ([ptonline.com](http://ptonline.com))>. Acesso em: 10/05/2021.

[42] G. W. Ehrenstein; Richard P. Theriault. POLYMERIC MATERIALS: STRUCTURE,

PROPERTIES, APPLICATIONS. Hanser Verlag. 2001.

[43] Marçal, L. D. ESTUDO DA COPOLIMERIZAÇÃO DE ADITIVOS MELHORADORES DO ÍNDICE DE VISCOSIDADE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal De São João Del-Rei Ouro Branco. 2018

[44] ATKINS, P.W.; JONES, Loretta. PRINCÍPIOS DE QUÍMICA: QUESTIONANDO A VIDA MODERNA E O MEIO AMBIENTE. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

[45] Callister Jr., W.D., CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS, UMA INTRODUÇÃO, 7ª Edição, Ed. Guanabara, 2008.

[46] ENERGIA UV-VIS. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet>> Acessado em: 27/03/2021.

[47] Geo. W. Robertson. THE LIGHT COMPOSITION OF SOLAR AND SKY SPECTRA AVAILABLE TO PLANTS. Ecology Society of America. 1966.

[48] Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvyan, J.R., INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA, Cengage. Learning, 2010.

[49] Scurlock, R. et al. SINGLET OXYGEN AS A REACTIVE INTERMEDIATE IN THE PHOTODEGRADATION OF AN ELECTROLUMINESCENT POLYMER. Journal of American Chemistry. 1995.

[50] Berit Gewert. Merle M. Plassmanna. Matthew MacLeod. A PATHWAYS FOR DEGRADATION OF PLASTIC POLYMERS FLOATING IN THE MARINE ENVIRONMENT. ENVIRONMENTAL SCIENCE: PROCESSES & IMPACTS. 2015.

[51] RECICLAGEM DE POLÍMEROS. Disponível em: <<https://oplastico.wordpress.com/reciclagem/>>. Acessado em: 27/03/2021.

[52] Bentes, V. HIDRÓLISE BÁSICA DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS DE PET PÓS-CONSUMO E DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DOS MONÔMEROS DE PARTIDA. Universidade Federal Do Amazonas. 2008.

[53] Costa, C. et al. DEGRADAÇÃO MICROBIOLÓGICA E ENZIMÁTICA DE POLÍMEROS: UMA REVISÃO. Química Nova. 2015.

[54] UPCYCLING. Disponível em: <What Is Upcycling: A Simple Upcycling Definition Around Sustainability (youmatter.world)>. Acesso em: 20/03/2021.

[55] UPCLYCLING LOGO. Disponível em: <[https://stock.adobe.com/br/search?k=upcycling&asset\\_id=37960769](https://stock.adobe.com/br/search?k=upcycling&asset_id=37960769)>. Acessado em: 17/03/2021.

[56] BIOUPCYCLING. Disponível em: <Bio-upcycling of plastic waste| A Sustainable Future | Microbiology Society>. Acesso em: 20/03/2021.

[57] MIXED PLASTICS BIODEGRADATION AND UPCYCLING USING MICROBIAL COMMUNITIES. Disponível em: <<https://news.bio-based.eu/mixed-plastics-biodegradation-and-upcycling-using-microbial-communities/>>. Acessado em: 27/03/2021.

[58] FARIAS, Robson Fernandes de; SOUZA, Alexandre Araújo de. CINÉTICA QUÍMICA: TEORIA E PRÁTICA. Editora Átomo. 2013

[59] CATALISADORES. Disponível em: <Catalisador. Definição de catalisador e catálise - Manual da Química (manualdaquimica.com)> Acessado em: 21/12/2020

[60] ENERGY IN CATALYTIC REACTIONS. Disponível em: <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Activation\\_energy.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Activation_energy.svg)>. Acessado em: 21/01/2020

[61] M. W. Chase, NIST – JANAF THERMOCHEMICAL TABLES, 4th Edition, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph 9, 1998.

[62] J. L. Figueiredo e F. Ramôa Ribeiro; CATÁLISE HETEROGÊNEA; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989

[63] P. W. N. M. van Leeuwen and J. C. Chadwick. HOMOGENEOUS CATALYSTS: ACTIVITY - STABILITY - DEACTIVATION. Wiley-VCH, Weinheim, 2011

[64] Lehninger, A. Nelson, D. L. PRINCÍPIOS DE BIOQUÍMICA DE LEHNINGER. 6 ed. Editora Artmed 2014.

[65] RECICLAGEM. Disponível em: <Types of Recycling | ISM Waste & Recycling> Acesso em: 13/02/2021.

[66] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson and D. F. Wass. THE SEARCH FOR NEW-GENERATION OLEFIN POLYMERIZATION CATALYSTS: LIFE BEYOND METALLOCENES. 1999

[67] Shamiri, A. et al. THE INFLUENCE OF ZIEGLER-NATTA AND METALLOCENE CATALYSTS ON POLYOLEFIN STRUCTURE, PROPERTIES, AND PROCESSING ABILITY. Materials. 2014.

[68] Lewis. et al. BIOLOGIA MOLECULAR DA CÉLULA. 6ed. Editora Artmed. 2017.

[69] SÍNTESE PROTEICA. Disponível em: <<https://www.biologianet.com/biologia-celular/sintese-proteica.htm>>. Acessado em: 22/01/2021.

[70] CINÉTICA ENZIMÁTICA. Disponível em: <[http://graduacao.iqsc.usp.br/files/Aula10BioqI\\_CineticaEnzimatica.pdf](http://graduacao.iqsc.usp.br/files/Aula10BioqI_CineticaEnzimatica.pdf)>. Acessado em: 22/01/2021.

[71] Thomson AJ, Gray HB. BIOINORGANIC CHEMISTRY. CURRENT OPINION IN CHEMICAL BIOLOGY. 1998.

[72] ENZYME. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Enzyme>>. Acessado em: 22/01/2021.

[73] PEPSINA. Disponível em: <Enzima – Wikipédia, a enciclopédia livre (wikipedia.org)>. Acesso em: 13/04/2021.

[74] ENZIMA. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Enzima>. Acessado em: 23/01/2021.

[75] Monod, Jacques. THE GROWTH OF BACTERIAL CULTURES. Annual Review of Microbiology. 1949.

[76] Robazza, W. S. Teleken, J. T. Gomes, G. A. MODELAGEM MATEMÁTICA DO CRESCIMENTO DE MICRORGANISMOS EM ALIMENTOS. TEMA. 2010.

[77] Rodriguez-Gomes, R. MODELING OF SUBSTRATE DEGRADATION AND MICROORGANISM GROWTH IN AN UASB REACTOR. Chemical Science and Engineering. 2011.

[78] Schmidell. et al. BIOTECNOLOGIA INDUSTRIAL. Editora Edgard Butchler LTDA. 2001.

[79] Korkina L, Kostyuk V, Potapovich A, Mayer W, Talib N, De Luca C. SECONDARY PLANT METABOLITES FOR SUN PROTECTIVE COSMETICS: FROM PRE-SELECTION TO PRODUCT FORMULATION. Cosmetics. 2018.

[80] DEPRECIAÇÃO DE PLÁSTICOS SINGLE-USE. Disponível em: <Circular Economy - Borealis (borealisgroup.com)>. Acesso em: 13/06/2021

[81] Spinacé, M. A. S. Peoli, M. A. A TECNOLOGIA DE RECICLAGEM DE POLÍMEROS. Química Nova. 2005

[82] Tanasupawat, S. Takehana, T. Yoshida, S. Hiraga, K. Oda, K. IDEONELLA SAKAIENSIS SP. NOV., ISOLATED FROM A MICROBIAL CONSORTIUM THAT DEGRADES POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE). International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. 2016.

[83] Knotta, B. et al. CHARACTERIZATION AND ENGINEERING OF A TWO-ENZYME SYSTEM FOR PLASTICS DEPOLYMERIZATION. University of California. 2020.

[84] He, L. Wang, L. Li, C. PROTEIN CRYSTALLOGRAPHY AND SITE-DIRECT MUTAGENESIS ANALYSIS OF THE POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

HYDROLASE PETASE FROM IDEONELLA SAKAIENSIS. 2020.

[85] Tiso, T. et al. BIO-UPCYCLING OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE. BioRxiv. 2020.

[86] Frenchetti, S. Marconato, J. C. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS - UMA SOLUÇÃO PARCIAL PARA DIMINUIR A QUANTIDADE DE RESÍDUOS PLÁSTICOS. Química Nova. 2006.

[87] Lenz, R. W. Marchessault. BACTERIAL POLYESTERS: BIOSYNTHESIS, BIODEGRADABLE PLASTICS AND BIOTECHNOLOGY. Biomacromolecules. 2005.

[88] Mohapatra, S.; Sarkar, B.; Samantaray, D. P.; Daware, A.; Maity, S.; Pattnaik, S.; Bhattacharjee, S. BIOCONVERSION OF FISH SOLID WASTE INTO PHB USING BACILLUS SUBTILIS BASED SUBMERGED FERMENTATION PROCESS. Environmental Technology. 2017.

[89] Saranya, V. et al. EFFECT OF NITROGEN AND CALCIUM SOURCES ON GROWTH AND PRODUCTION OF PHA OF PSEUDOMONAS SP. LDC-5 AND ITS MUTANT. Research Journal of Biological Sciences. 2010.

[90] Nadya Virginia Lima Peixoto Maia. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS COM POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)) (PHB) E AMIDO DE MILHO PARA PRODUÇÃO DE PLÁSTICO BIODEGRADÁVEL. Dissertação de mestrado. UFSC. 2016.

[91] Rodriguez, P. et al MICROBIAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE POLYESTER COPOLYMERS FROM BURKHOLDERIA CEPACIA AND CUPRIAVIDUS NECATOR STRAINS USING CRUDE GLYCEROL AS SUBSTRATE. Agriculture, Agribusiness and Biotechnology. 2019.

[92] Bugnicourt, E. Cinelli, B. Lazzeri, A. Alvarez, V. POLYHYDROXYALKANOATE (PHA): REVIEW OF SYNTHESIS, CHARACTERISTICS, PROCESSING AND POTENTIAL APPLICATIONS IN PACKAGING. Polymer Letter. 2014.

[93] Pisco, A. et al. COMMUNITY STRUCTURE EVOLUTION AND ENRICHMENT OF

GLYCOGEN-ACCUMULATING ORGANISMS PRODUCING POLYHYDROXYALKANOATES FROM FERMENTED MOLASSES. *Applied and Environmental Microbiology*. 2009.

[94] SuchadaChanprateep. CURRENT TRENDS IN BIODEGRADABLE POLYHYDROXYALKANOATES. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2010.

[95] Kenny, T. et al. BIOGENESIS OF MEDIUM-CHAIN-LENGTH POLYHYDROXYALKANOATES. *Environmental Science and Technology*. 2008.

[96] EMPRESAS VENDEDORAS DE PHA. Disponível em: <Top 6 Vendors in the Polyhydroxyalkanoate Market from 2017 to 2021: Technavio | Business Wire> Acesso em: 13/06/2021.