



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

IVAN TAIATELE JUNIOR

**COMPOSTAGEM E HIDRÓLISE ABIÓTICA DE BLENDA  
ENTRE AMIDO E OUTROS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS**

---

Londrina  
2017

IVAN TAIATELE JUNIOR

**COMPOSTAGEM E HIDRÓLISE ABIÓTICA DE BLENDA  
ENTRE AMIDO E OUTROS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Bioquímica e Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira.

Co-orientadora: Profa. Dra. Tatiane Cristina Dal Bosco.

Londrina  
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Taiatele Junior, Ivan.

Compostagem e hidrólise abiótica de blendas entre amido e outros polímeros biodegradáveis / Ivan Taiatele Junior. - Londrina, 2017.  
138 f. : il.

Orientador: Suzana Mali.

Coorientador: Tatiane Cristina Dal Bosco.

Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, 2017.

Inclui bibliografia.

1. Polímeros biodegradáveis - Tese. 2. Compostabilidade de embalagens - Tese. 3. Blendas poliméricas - Tese. I. Mali, Suzana. II. Dal Bosco, Tatiane Cristina. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. IV. Título.

IVAN TAIATELE JUNIOR

**COMPOSTAGEM E HIDRÓLISE ABIÓTICA DE BLENDS ENTRE  
AMIDO E OUTROS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Bioquímica e Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Profa. Dra. Suzana Mali de  
Oliveira  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Fábio Yamashita  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Profa. Dra. Paula Tischer  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 22 de fevereiro de 2017.

## AGRADECIMENTOS

Reservo o primeiro e mais profundo agradecimento Àquele que me concedeu o dom da vida, e, a partir deste, tantos outros dons os quais busco utilizar de modo a glorificá-Lo com meu trabalho. Obrigado Senhor por mais essa conquista que conseguimos juntos!

Dedico uma gratidão eterna à minha família; àqueles que me deram a base de educação e de carácter; àqueles que estão ao meu lado e sempre estarão, por quanto tempo Deus permitir. Com carinho especial, agradeço ao meu avô, que não poderá mais me apoiar de maneira concreta, mas que com certeza intercederá por mim eternamente de onde estiver. Obrigado vô pela torcida – tímida, mas fiel – de sempre, e por ter sido meu fã número um!

Também de modo especial agradeço à minha orientadora, professora Suzana Mali, por toda a dedicação e apoio destinados à minha dissertação. Seu profissionalismo e seriedade me fazem apreciar ainda mais seu trabalho e querer construir uma carreira acadêmica semelhante. Faço agradecimentos equivalentes à minha co-orientadora, professora Tatiane Cristina Dal Bosco, que também dedicou muito do seu tempo e atenção em favor do meu trabalho. Sua contribuição foi muito além do apenas “cumprir seu papel”, tendo complementado de maneira harmoniosa os estudos realizados com seu conhecimento técnico. Também a levo como exemplo de profissional acadêmico a ser seguido.

Outros professores também merecem minha gratidão: Janksyn Bertozzi e Roger Nabeyama Michels, parceiros desde a realização do meu TCC, que me deram muito suporte técnico durante a realização dos experimentos; ao Janksyn ainda agradeço pelas contribuições oferecidas na banca de qualificação; Paula Tischer, também pelas contribuições nas bancas e pelo suporte durante a realização de algumas análises; e Fábio Yamashita, pelas contribuições na banca de defesa e pela assessoria no desenvolvimento dos materiais utilizados para o estudo.

Agradeço ainda aos alunos de IC da professora Tatiane por toda a ajuda na realização dos experimentos: Andressa Ferreira Pimenta, Vitor Marques, Giovanni Peixoto e Marcos Candido. Em especial, agradeço à Andressa e ao Vitor, por todo esforço e dedicação que ofereceram. O empenho de vocês foi extremamente fundamental para que os experimentos acontecessem e para que o meu trabalho possuísse tamanho rigor científico.

Por fim, agradeço de modo geral a muitas outras pessoas que de modo mais discreto, mas não menos importante, contribuíram de alguma forma para a realização do meu trabalho, seja por meio de gestos concretos ou apenas por intenções e orações. O meu muito obrigado a todos!

*“A menos que modifiquemos a nossa  
maneira de pensar, não seremos capazes  
de resolver os problemas causados pela  
forma como nos acostumamos a ver o  
mundo”.*

Albert Einstein.

TAIATELE JUNIOR, Ivan. **Compostagem e hidrólise abiótica de blendas entre amido e outros polímeros biodegradáveis**. 2017. 138 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

## RESUMO

Sacolas plásticas feitas de filmes biodegradáveis se mostram uma possível solução para acondicionar resíduos orgânicos cujo destino é a compostagem municipal. Estudos que avaliem a compostabilidade de filmes produzidos a partir de diferentes polímeros biodegradáveis são necessários. O presente estudo teve como objetivo analisar a degradação via compostagem e via hidrólise abiótica de filmes produzidos a partir de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), ácido polilático (PLA), álcool polivinílico (PVA) e de suas blendas com amido termoplástico (TPS). Duas etapas não simultâneas de compostagem de resíduos orgânicos com podas de árvores foram conduzidas: (1) com inserção dos filmes obtidos a partir dos polímeros puros, e duração de 49 dias; e (2) com inserção das blendas, por 70 dias. Ensaio de hidrólise foram então conduzidos para os seis filmes em estudo, os quais foram incubados em meio aquoso e estéril, a 55 °C, por 28 dias. A inserção dos filmes não prejudicou o processo de compostagem, em ambas as etapas, quando analisados os parâmetros temperatura, pH, condutividade elétrica, série de sólidos, relação C/N e reduções de volume e massa. Os teores de macro e micronutrientes dos compostos finais não atingiram o mínimo exigido para todos os parâmetros visando a comercialização. As blendas degradaram mais drástica e rapidamente do que seus respectivos polímeros puros durante a compostagem. Entre os filmes de polímeros puros, destaca-se o PBAT como o que mais se degradou, e entre as blendas, o PLA/TPS e o PBAT/TPS. Os ensaios de hidrólise abiótica mostraram resultados semelhantes: as blendas com amido degradaram mais que os polímeros puros. O destaque entre as blendas foi o PVA/TPS e entre os polímeros puros, o PLA. Concluiu-se que, de modo geral, a hidrólise constitui uma etapa essencial da biodegradação via compostagem, mas que não proporciona degradação tão intensa dos polímeros quando testada isoladamente, em meio estéril. Além disso, algumas embalagens são mais suscetíveis à hidrólise, como o PLA e o PVA/TPS, o que auxilia na assimilação dos oligômeros resultantes pelos microrganismos envolvidos no processo de compostagem, favorecendo, assim, um maior grau de compostabilidade.

**Palavras-chave:** Compostabilidade. PBAT. PLA. PVA. Biopolímeros.

TAIATELE JUNIOR, Ivan. **Composting and abiotic hydrolysis of blends between starch and other biodegradable polymers**. 2017. 138 p. Dissertation (Master's degree in Biotechnology) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

## ABSTRACT

Plastic bags made of biodegradable films are a possible solution to store organic waste which is destined to municipal composting. Studies that assess the compostability of films manufactured from different biodegradable polymers are necessary. This study aimed to analyse the degradation via composting and via abiotic hydrolysis of films manufactured from poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), polylactide acid (PLA), polyvinyl alcohol (PVA) and from their blends with thermoplastic starch (TPS). Two non-simultaneously composting stages using organic waste and tree pruning were conducted: (1) with insertion of the films obtained from neat polymers, and duration of 49 days; and (2) with insertion of the blends, for 70 days. Hydrolysis tests were then conducted for all six films in study, which were incubated in aqueous and sterile medium, at 55 °C, for 28 days. The insertion of the films did not impair the composting process, for both stages, when analysed the parameters temperature, pH, electric conductivity, solids, C/N ratio and volume and mass reductions. Macro and micronutrients contents of the final composts did not reach the minimum required for all parameters when commercialization is aimed. The blends degraded faster and more drastically than their respective neat polymers during composting. Among the neat polymers films, PBAT stands out as the one which degraded most, and among the blends, PLA/TPS and PBAT/TPS. Abiotic hydrolysis tests showed similar results: blends with starch degraded more than neat polymers. The highlight among the blends was PVA/TPS and among the neat polymers, PLA. It was concluded that, generally, hydrolysis constitutes an essential step of biodegradation via composting, although it does not provide polymer degradation as intense as it does when tested singly, on sterile medium. Moreover, some packaging are more susceptible to hydrolysis, such as PLA and PVA/TPS, which helps the assimilation of resulting oligomers by microorganisms responsible for the composting process, and hence favours a higher compostability degree.

**Keywords:** Compostability. PBAT. PLA. PVA. Biopolymers.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Panorama da geração e coleta de Resíduos Sólidos Urbanos em Londrina e nas unidades políticas em que está inserida durante o ano de 2015. ....	18
Figura 2 – Estimativa da composição gravimétrica dos Resíduos Sólidos Urbanos coletados no Brasil em 2012. ....	19
Figura 3 – Escala de prioridades para o gerenciamento dos resíduos sólidos. ....	20
Figura 4 – Fases da temperatura durante a compostagem.....	22
Figura 5 – Diversos produtos fabricados a partir do Ingeo, biopolímero desenvolvido pela NatureWorks.....	30
Figura 6 - Estruturas químicas existentes na molécula de amido, (a) amilose e (b) amilopectina. ....	31
Figura 7 - Estrutura química do PBAT.....	33
Figura 8 - Estrutura química do PLA. ....	35
Figura 9 - Estrutura química do PVA.....	36
Figura 10 – Variação de peso molecular e aparência para garrafas de PLA em condições reais de compostagem. ....	42
Figura 11 – Fluxograma das etapas do estudo. ....	45
Figura 12 – Planta baixa do espaço utilizado na Casa de Vegetação onde foram conduzidas as compostagens. ....	49
Figura 13 – Posicionamento dos sensores de temperatura no interior dos tambores. ....	52
Figura 14 - Formato aproximado do volume ocupado pelo composto.....	54
Figura 15 – Temperatura média ao longo do processo de compostagem da Etapa 1. ....	63
Figura 16 – Variação das temperaturas máximas e mínimas, ao longo do processo de compostagem da Etapa 1.....	64
Figura 17 – Teores de sólidos totais (ST), umidade (UM), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) da poda, dos resíduos orgânicos (RO) e do composto da Etapa 1 após 14, 28 e 49 dias, nos tratamentos T0 (a), T1 (b), T2 (c) e T3 (d). ....	65
Figura 18 – Variação de pH e condutividade elétrica (CE) para a poda, para os resíduos orgânicos (RO) e para o composto da Etapa 1 após 14, 28 e 49 dias, nos tratamentos T0 (a), T1 (b), T2 (c) e T3 (d). ....	69
Figura 19 – Redução de volume dos compostos submetidos aos tratamentos T0, T1, T2 e T3 da Etapa 1.....	70
Figura 20 – Redução de massa dos compostos submetidos aos tratamentos T0, T1, T2 e T3 da Etapa 1.....	71
Figura 21 – Fotografias dos polímeros puros ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT, (b) PLA e (c) PVA. ....	73

Figura 22 - Imagens de MEV da superfície dos polímeros puros ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT, (b) PLA e (c) PVA. ....	75
Figura 23 - Espectros de infravermelho dos polímeros puros ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT, (b) PLA e (c) PVA.....	77
Figura 24 – Variação de temperatura média ao longo do processo de compostagem da Etapa 2.....	78
Figura 25 – Variação das temperaturas (a) máximas e (b) mínimas, ao longo do processo de compostagem da Etapa 2. ....	79
Figura 26 – Teores de sólidos totais (ST), umidade (UM), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) da poda, dos resíduos orgânicos (RO) e do composto da Etapa 2 após 28, 49 e 70 dias, nos tratamentos T0 (a), T1 (b), T2 (c) e T3 (d). ....	80
Figura 27 – Variação de pH e condutividade elétrica (CE) verificada para a poda, para os resíduos orgânicos (RO) e para o composto da Etapa 2 após 28, 49 e 70 dias, nos tratamentos T0 (a), T1 (b), T2 (c) e T3 (d). ....	84
Figura 28 – Redução de volume dos compostos submetidos aos tratamentos T0, T1, T2 e T3 da Etapa 2.....	85
Figura 29 – Redução de massa dos compostos submetidos aos tratamentos T0, T1, T2 e T3 da Etapa 2.....	86
Figura 30 – Fotografias das blendas ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT/TPS, (b) PLA/TPS e (c) PVA/TPS.....	89
Figura 31 – Imagens de MEV da superfície das blendas ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT/TPS, (b) PLA/TPS e (c) PVA/TPS.....	91
Figura 32 – Espectros de infravermelho das blendas ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT/TPS, (b) PLA/TPS e (c) PVA/TPS.....	93
Figura 33 – Fotografias dos polímeros puros ao longo da hidrólise abiótica, (a) PBAT, (b) PLA e (c) PVA.....	94
Figura 34 – Fotografias das blendas ao longo da hidrólise abiótica, (a) PBAT/TPS, (b) PLA/TPS e (c) PVA/TPS.....	95
Figura 35 – Imagens de MEV da superfície dos polímeros puros ao longo da hidrólise abiótica, (a) PBAT, (b) PLA e (c) PVA.....	97
Figura 36 – Imagens de MEV da superfície das blendas ao longo da hidrólise abiótica, (a) PBAT/TPS, (b) PLA/TPS e (c) PVA/TPS.....	98
Figura 37 – Espectros de infravermelho dos polímeros puros e das blendas ao longo da hidrólise abiótica, (a) PBAT, (b) PBAT/TPS, (c) PLA, (d) PLA/TPS, (e) PVA e (f) PVA/TPS. ....	99
Figura 38 – Curvas de TG dos polímeros puros e das blendas antes e após a hidrólise abiótica, (a) PBAT, (b) PBAT/TPS, (c) PLA, (d) PLA/TPS, (e) PVA e (f) PVA/TPS. ....	100
Figura 39 – Massa residual ao longo da hidrólise abiótica.....	102

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formulação das blendas. ....	47
Tabela 2 - Condições de extrusão das blendas. ....	47
Tabela 3 - Análise estatística dos valores finais da série de sólidos da Etapa 1.....	66
Tabela 4 – Teores de Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio (N) e relação C/N para a poda, para os resíduos orgânicos (RO) e para o composto da Etapa 1 após 14, 28 e 49 dias.....	67
Tabela 5 - Análise estatística para os valores finais de pH e condutividade elétrica (CE) da Etapa 1.....	70
Tabela 6 - Análise estatística para os valores finais de redução de volume e massa da Etapa 1.....	72
Tabela 7 - Análise estatística dos valores finais da série de sólidos da Etapa 2.....	81
Tabela 8 – Teores de Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio (N) e relação C/N para a poda, para os resíduos orgânicos (RO) e para o composto da Etapa 2 após 28, 49 e 70 dias.....	82
Tabela 9 - Análise estatística para os valores finais de pH e condutividade elétrica (CE) da Etapa 2.....	85
Tabela 10 - Análise estatística para os valores finais de redução de volume e massa da Etapa 2.....	87
Tabela 11 – Teores de macro e micronutrientes presentes nos compostos finais. ...	87
Tabela 12 - Análise estatística para os valores finais de massa residual da Etapa 3. ....	102

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Número de municípios com usinas de compostagem, quantidade total e porcentagem de resíduos encaminhados para esses locais, em 2008. ....	21
Quadro 2 – Diversas fontes dos polímeros biodegradáveis e seus respectivos exemplos. ....	28
Quadro 3 – Estudos de biodegradabilidade de diferentes biopolímeros em escala real, ambiente ao qual foram expostos e duração da exposição. ....	39
Quadro 4 – Frequência de monitoramento de cada análise realizada para o composto. ....	51
Quadro 5 - Frequência de análise durante a hidrólise. ....	59
Quadro 6 - Resumo das análises conduzidas. ....	59

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS DOMICILIARES .....	17
3.1.1	Gerenciamento dos Resíduos Sólidos Orgânicos Domiciliares .....	20
3.2	COMPOSTAGEM E PARÂMETROS A SEREM MONITORADOS .....	22
3.2.1	Temperatura .....	22
3.2.2	Aeração .....	24
3.2.3	Umidade .....	24
3.2.4	Relação Carbono/Nitrogênio (C/N) .....	25
3.2.5	Granulometria .....	25
3.2.6	Potencial Hidrogeniônico (pH) .....	26
3.3	DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS .....	26
3.3.1	Aplicabilidade .....	29
3.3.2	Polímeros Biodegradáveis .....	31
3.3.2.1	Amido .....	31
3.3.2.2	Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) – PBAT .....	32
3.3.2.3	Ácido polilático – PLA .....	34
3.3.2.4	Álcool polivinílico – PVA .....	36
3.4	COMPOSTABILIDADE DE BIOPOLÍMEROS .....	37
3.5	DEGRADAÇÃO POR HIDRÓLISE .....	43
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>45</b>
4.1	OBTENÇÃO DAS EMBALAGENS .....	46
4.2	PROCESSO DE COMPOSTAGEM .....	47
4.2.1	Dimensionamento dos Reatores .....	48
4.2.2	Preparação do Material e Montagem dos Reatores .....	49
4.2.3	Compostagem dos Filmes a Partir dos Polímeros Puros (Etapa 1) .....	50
4.2.4	Compostagem dos Filmes a Partir das Blendas (Etapa 2) .....	50
4.2.5	Monitoramento do Processo de Compostagem .....	51
4.2.5.1	Temperatura .....	52
4.2.5.2	Aeração e umidade aparente .....	53
4.2.5.3	Reduções de volume e massa .....	53
4.2.5.4	Potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica .....	54
4.2.5.5	Série de sólidos e umidade .....	55
4.2.5.6	Nitrogênio total .....	56
4.2.5.7	Macro e micronutrientes .....	57
4.3	DEGRADAÇÃO POR HIDRÓLISE ABIÓTICA (ETAPA 3) .....	58
4.4	MONITORAMENTO DAS EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS .....	59
4.4.1	Registros Fotográficos .....	59
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	60
4.4.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	61
4.4.4	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	61
4.4.5	Perda de Massa .....	61
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	61

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>63</b>
5.1	ETAPA 1 – COMPOSTAGEM DAS EMBALAGENS DE POLÍMEROS PUROS	63
5.1.1	Parâmetros da Compostagem	63
5.1.1.1	Temperatura	63
5.1.1.2	Série de sólidos	64
5.1.1.3	Carbono orgânico total, nitrogênio total e relação C/N	67
5.1.1.4	Potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica	68
5.1.1.5	Reduções de volume e massa	70
5.1.2	Propriedades das Embalagens	73
5.1.2.1	Registros fotográficos	73
5.1.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	75
5.1.2.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	76
5.2	ETAPA 2 – COMPOSTAGEM DAS BLENDA POLIMÉRICAS	78
5.2.1	Parâmetros da Compostagem	78
5.2.1.1	Temperatura	78
5.2.1.2	Série de sólidos	80
5.2.1.3	Carbono orgânico total, nitrogênio total e relação C/N	82
5.2.1.4	Potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica	83
5.2.1.5	Reduções de volume e massa	85
5.2.1.6	Caracterização do composto final	87
5.2.2	Propriedades das Embalagens	88
5.2.2.1	Registros fotográficos	88
5.2.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	90
5.2.2.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	92
5.3	ETAPA 3 – DEGRADAÇÃO ABIÓTICA POR HIDRÓLISE	94
5.3.1	Propriedades das Embalagens	94
5.3.1.1	Registros fotográficos	94
5.3.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	96
5.3.1.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	98
5.3.1.4	Análise termogravimétrica (TGA)	100
5.3.1.5	Perda de massa	101
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>104</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>107</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>119</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O tratamento e conseqüente reaproveitamento de resíduos orgânicos por meio da compostagem constitui uma técnica que traz muitos benefícios aos municípios que a utilizam para tratar seus resíduos domiciliares, como aumento da vida útil do aterro sanitário e aproveitamento do composto final para adubação. O maior entrave para a realização desse processo, no entanto, é a correta segregação dos resíduos orgânicos, os quais, na maioria das vezes, são acondicionados pela população junto a outros resíduos, como rejeito e reciclável, o que reduz a eficiência da compostagem, uma vez que há uma fração do resíduo coletado que não é biodegradável.

Além da segregação inadequada por parte da população, outra barreira é criada para a compostagem como forma de tratamento para os resíduos orgânicos domiciliares: a sacola plástica onde os mesmos são acondicionados. Essas sacolas geralmente são as mesmas utilizadas para carregar compras do supermercado às casas, e é constituída, na maioria das vezes, de polietileno, um material polimérico não biodegradável. O fato de que é muito oneroso e, muitas vezes, tecnicamente inviável se retirar os resíduos das sacolas, uma a uma, faz com que esse plástico seja inserido no tratamento, o que também diminui a eficácia da compostagem, além de prejudicar a qualidade do composto final.

Por outro lado, materiais poliméricos biodegradáveis têm sido cada vez mais estudados, inclusive para a fabricação de sacolas plásticas. Polímeros a base de amido, por exemplo, possuem alto grau de biodegradabilidade, o que viabilizaria a sua inserção no processo de compostagem, sem afetar a eficiência do tratamento. Polímeros a base de amido apresentam, porém, baixa resistência quando comparados a polímeros tradicionais não biodegradáveis, ou a outros polímeros biodegradáveis mais resistentes. Estudos que norteiem escolhas nas composições de novos polímeros, incluindo blendas entre dois ou mais materiais, são necessários, de modo a garantir tanto seu grau de biodegradabilidade, quanto sua resistência mecânica.

Além disso, há poucos estudos que avaliam não só a biodegradabilidade de polímeros, como também sua compostabilidade quando utilizados no tratamento de resíduos orgânicos. Outra característica importante de ser estudada em um polímero é sua degradabilidade via hidrólise abiótica, uma vez que

se pode identificar a parcela de sua degradação atribuída apenas a mecanismos térmicos em um processo de compostagem. Portanto, se fazem necessários estudos que determinem os materiais mais adequados para a fabricação de sacolas plásticas a serem usadas como dispositivo de acondicionamento para os resíduos domiciliares visando o tratamento posterior dos mesmos.

Nesse sentido, o presente estudo pretende avaliar a compostabilidade de filmes produzidos a partir de blendas entre amido e outros polímeros biodegradáveis, por meio da inserção dessas embalagens no tratamento de resíduos orgânicos via compostagem e também por meio de ensaios de hidrólise abiótica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a degradação via compostagem e via hidrólise abiótica de filmes obtidos a partir de blendas poliméricas entre o amido de mandioca e outros três polímeros biodegradáveis – poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), ácido polilático (PLA) e álcool polivinílico (PVA).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Monitorar o desempenho da compostagem de resíduos orgânicos domiciliares e podas de árvores contendo polímeros puros (PBAT, PLA e PVA) e suas blendas com o amido de mandioca, avaliando a influência desses materiais nos resultados de diversos parâmetros de controle do processo, como temperatura, pH, condutividade elétrica, umidade, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis e nitrogênio total, reduções de massa, volume, relação C/N e composição de macro e micronutrientes do composto;
- Avaliar as alterações estruturais ocorridas nos polímeros puros e nas blendas poliméricas ao longo do processo de compostagem, por meio de registros fotográficos, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e calorimetria diferencial exploratória (DSC);
- Avaliar as alterações estruturais ocorridas nos polímeros puros e nas blendas poliméricas ao longo da hidrólise abiótica, por meio de registros fotográficos, MEV, FTIR, DSC, análise termogravimétrica (TGA) e perda de massa;
- Comparar a compostabilidade entre os polímeros puros, entre cada um deles e sua respectiva blenda com amido, e entre as blendas;
- Avaliar a influência da hidrólise abiótica na degradação via compostagem dos diferentes filmes poliméricos em estudo a partir da comparação entre os resultados da hidrólise e da compostagem.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS DOMICILIARES

Apesar de os resíduos sólidos sempre terem configurado um aspecto ambiental, desde o início de sua geração pelo homem, apenas recentemente se começou a dar importância ao assunto. A intensificação de sua geração – o que pode ser associado ao advento da Revolução Industrial – fez com que o gerenciamento dos resíduos se tornasse mais complexo, e, quando inadequado, responsável por diversos impactos ambientais, associados à qualidade do solo, da água e do ar.

A população brasileira de modo geral e, até pouco tempo, mesmo os especialistas na área de resíduos, possuía dificuldades quanto à ampla compreensão do que os resíduos sólidos são, como podem ser classificados e quais as alternativas para seu gerenciamento. A norma brasileira NBR 10.004:2004, elaborada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e que estabelece a classificação dos resíduos quanto a sua periculosidade, trouxe uma definição completa de resíduos sólidos:

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ABNT, 2004a, p. 1).

Após quase 20 anos de discussão e planejamento, o governo brasileiro elaborou a Lei nº 12.305, de âmbito federal, que instituiu a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010a). Dentre outras providências, a lei classifica os resíduos de acordo com a origem em: (1) resíduos domiciliares; (2) resíduos de limpeza urbana; (3) resíduos sólidos urbanos<sup>1</sup>; (4) resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços; (5) resíduos dos serviços públicos de saneamento básico; (6) resíduos industriais; (7) resíduos de serviços de saúde; (8) resíduos da construção civil; (9) resíduos agrossilvopastoris; (10) resíduos de serviços

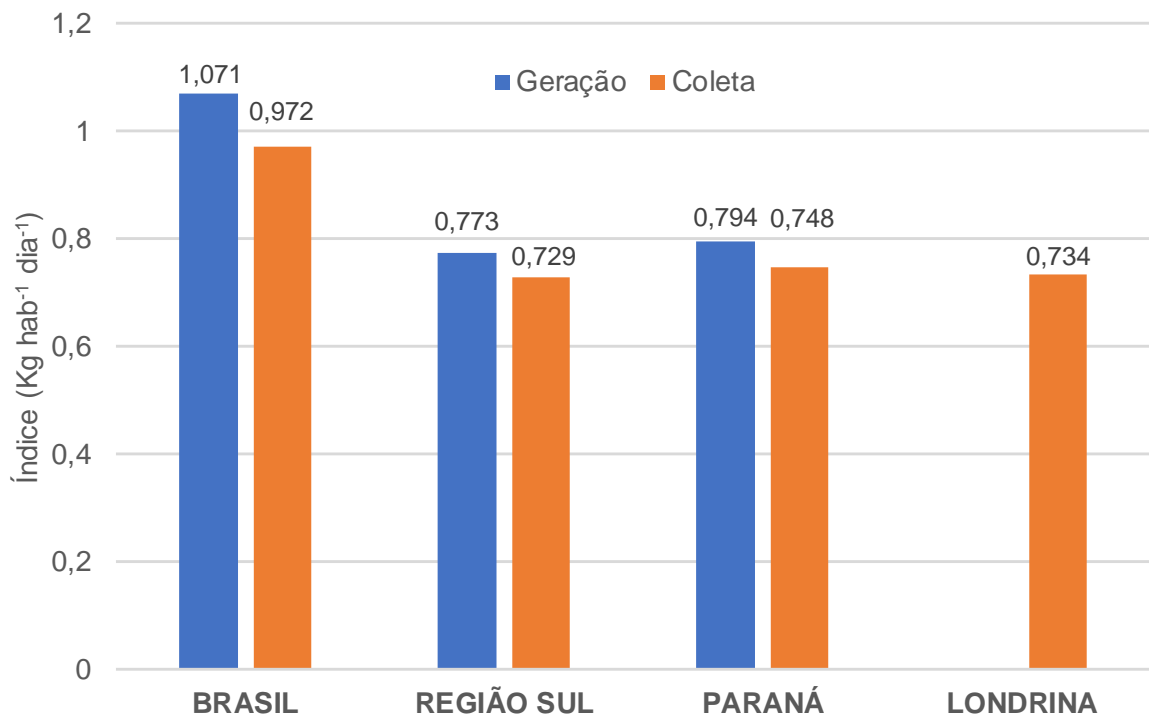
---

<sup>1</sup> Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) são todos aqueles englobados em (1) e (2), ou seja, resíduos domiciliares e resíduos de limpeza urbana (BRASIL, 2010a).

de transportes; e (11) resíduos de mineração (BRASIL, 2010a). Em especial, os resíduos domiciliares constituem os originários de atividades domésticas em residências urbanas, devendo ser disponibilizado de forma adequada para a coleta, ou devolução, no caso dos resíduos inseridos no sistema de logística reversa (BRASIL, 2010a).

A Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) publica anualmente um panorama demonstrativo de diversos parâmetros sobre o gerenciamento dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no Brasil. Dados para a coleta de RSU em Londrina e em cada uma das unidades políticas nas quais está inserida são demonstrados pela Figura 1 (ABRELPE, 2015). É possível notar que o Estado do Paraná possui uma coleta per capita mais alta que a média para a Região Sul. Por sua vez, a coleta de RSU per capita em Londrina é mais baixa que a média para o estado. Esses dados de coleta refletem ainda a própria geração dos resíduos, a qual se pode concluir ser proporcionalmente menor em Londrina do que no território nacional como um todo.

Figura 1 – Panorama da geração e coleta de Resíduos Sólidos Urbanos em Londrina e nas unidades políticas em que está inserida durante o ano de 2015.

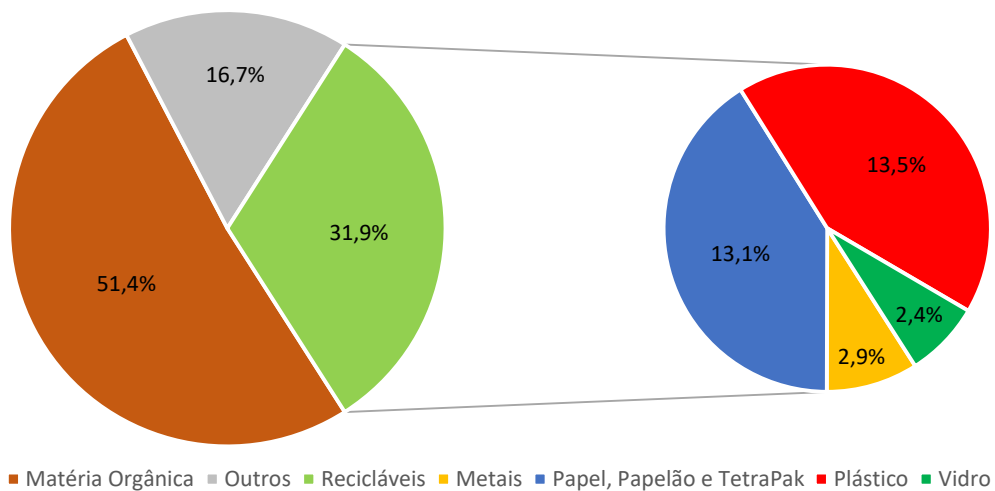


**Fonte:** Adaptado de ABRELPE (2015, 2016).

**Nota:** Os dados referentes a Londrina não foram atualizados no Panorama 2015 (ABRELPE, 2016), tendo sido usados os dados do Panorama 2014 (ABRELPE, 2015), o qual não contempla geração de resíduos por município, apenas coleta.

Os resíduos domiciliares podem ser segregados em grupos, de acordo com algumas características comuns e suas respectivas possibilidades de tratamento. Os principais grupos são os resíduos recicláveis, os resíduos orgânicos, rejeitos e outros resíduos específicos, como pilhas e baterias, lâmpadas, óleo, resíduos eletrônicos, etc. A ABRELPE (2013) apresenta uma estimativa da participação de cada um desses grupos<sup>2</sup> no total de resíduos domiciliares coletados no ano de 2012 em todo o país (Figura 2).

Figura 2 – Estimativa da composição gravimétrica dos Resíduos Sólidos Urbanos coletados no Brasil em 2012.



Fonte: Adaptado de ABRELPE (2013).

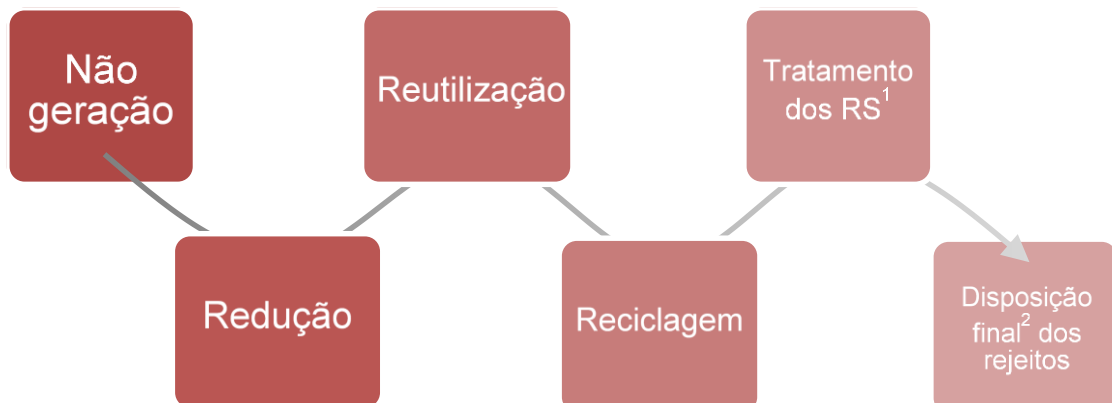
Como pode-se perceber, os resíduos produzidos pelos brasileiros são muito ricos em matéria orgânica. Os resíduos orgânicos representam mais da metade, em massa, de todo o resíduo coletado no país (ABRELPE, 2013). Saber aproveitar essa grande parcela do resíduo adequadamente pode representar, portanto, uma grande oportunidade de crescimento para a economia brasileira. Estudos que avaliem as diversas possibilidades de tratamento e reaproveitamento dos resíduos orgânicos, como compostagem e biodigestão, por exemplo, são necessários de modo a fornecer base científica às decisões de iniciativas públicas e privadas participantes do gerenciamento de resíduos sólidos no país.

<sup>2</sup> Uma vez que os resíduos específicos, como pilhas, lâmpadas, etc., participam do sistema de logística reversa, e, dessa forma, não são coletados pelo sistema público, o estudo não os inclui, constituindo a categoria "Outros" apenas de rejeitos.

### 3.1.1 Gerenciamento dos Resíduos Sólidos Orgânicos Domiciliares

O Decreto nº 7.404/2010, que regulamenta a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), determina uma escala de prioridades (Figura 3) para as ações que envolvem o gerenciamento dos resíduos sólidos: deve-se evitar a geração de resíduos de qualquer natureza (não geração), ou pelo menos gerá-los em menor quantidade (redução); o reaproveitamento dos resíduos para outras utilidades deve ser otimizado (reutilização), mesmo que para isso necessitem ser reprocessados (reciclagem); para aqueles resíduos que não são passíveis de reciclagem, tratamentos adequados devem ser aplicados de modo a reduzir seu impacto ao meio ambiente; por fim, apenas os resíduos que configuram rejeitos, não existindo nenhuma tecnologia que torne viável seu tratamento, devem ser adequadamente dispostos em aterros sanitários (BRASIL, 2010b).

Figura 3 – Escala de prioridades para o gerenciamento dos resíduos sólidos.



**Fonte:** Adaptado de Brasil (2010b).

**Notas:** (1) RS = Resíduos Sólidos; (2) Disposição final ambientalmente adequada; (3) O tamanho da fonte, assim como a coloração em *dégradé*, foram propositalmente utilizados de modo a ilustrar a escala de prioridades decrescente da esquerda para a direita.

De modo especial, os resíduos orgânicos gerados nos domicílios encontram-se no quinto patamar da escala de prioridades da PNRS – Tratamento dos RS –, uma vez que sua geração é inevitável, por constituir basicamente restos de comida, e seu reprocessamento ainda é impossível diante da tecnologia disponível atualmente. Dentre os tratamentos possíveis para os resíduos orgânicos estão a compostagem, a biodigestão anaeróbia e a incineração.

Entretanto, a maioria dos municípios brasileiros não respeitam a escala de prioridades, deslocando os resíduos orgânicos domiciliares para o último

patamar. Um estudo realizado pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA, 2012) mostra o baixo investimento do governo brasileiro no tratamento de resíduos orgânicos via compostagem (Quadro 1). Ou seja, quase todo o resíduo orgânico gerado no Brasil ainda é destinado, junto aos rejeitos, a aterros sanitários, ou pior ainda, a aterros controlados e lixões.

Quadro 1 – Número de municípios com usinas de compostagem, quantidade total e porcentagem de resíduos encaminhados para esses locais, em 2008.

Unidade de Análise	Número de municípios com usinas de compostagem	Quantidade total de resíduos encaminhados para as usinas (t/dia)	Taxa de tratamento por compostagem <sup>1</sup>
<b>Brasil</b>	<b>211</b>	<b>1519,5</b>	<b>1,61%</b>
<b>Estrato Populacional</b>			
Municípios Pequenos	190	497,2	1,22%
Municípios Médios	12	495,0	1,53%
Municípios Grandes	6	527,7	2,48%
<b>Macrorregião</b>			
Norte	3	18,4	0,24%
Nordeste	3	13,0	0,05%
Sudeste	110	684,6	1,95%
Sul	92	475,3	2,48%
Centro-oeste	3	328,2	3,96%

**Fonte:** Adaptado de IPEA (2012).

**Nota:** (1) Porcentagem que a quantidade de resíduos orgânicos destinada a usinas de compostagem representa da quantidade total de resíduos orgânicos coletados (51,4% da quantidade total de resíduos sólidos urbanos coletados).

Em Londrina, a coleta seletiva segregada, prevendo a separação de recicláveis, orgânicos e rejeitos é realizada apenas no quadrilátero central, por meio do programa de Coleta Diferenciada (CMTU, 2014). A Companhia Municipal de Transporte e Urbanização (CMTU) implantou esse projeto piloto visando futuramente tratar os resíduos orgânicos de toda a cidade via compostagem com resíduos de poda de árvores, também abundante e sem destinação adequada atualmente. Os resíduos segregados pelo programa Coleta Diferenciada são então levados à CTR, onde passam por uma peneira rotativa para que parte do plástico das sacolas e outras partículas maiores fiquem retidos. O restante é misturado a podas de árvores e o processo de compostagem é iniciado (CMTU, 2014). O peneiramento, porém, não é eficiente, e muito material não biodegradável, principalmente as sacolas, segue para a compostagem, o que prejudica o andamento do processo e a qualidade do composto final. Além disso, o próprio processo de segregação é dificultoso, e muito material orgânico acaba sendo destinado ao aterro como rejeito.

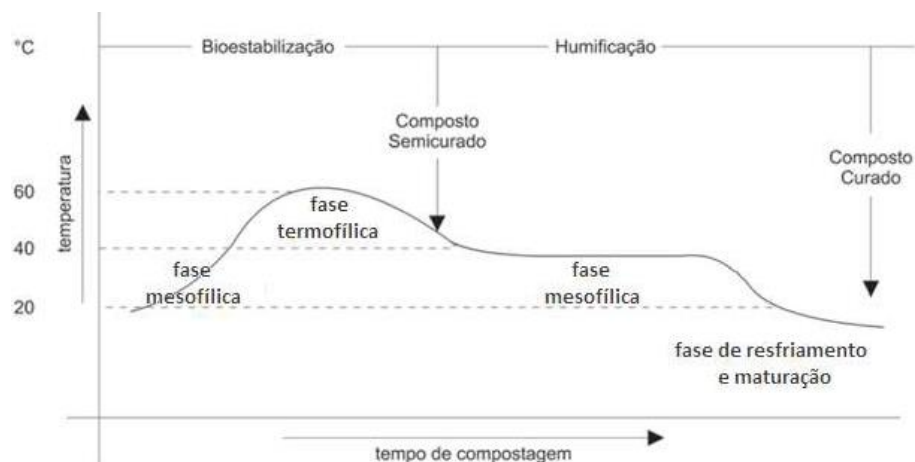
### 3.2 COMPOSTAGEM E PARÂMETROS A SEREM MONITORADOS

A compostagem pode ser definida como um processo de decomposição aeróbia e exotérmica de um substrato orgânico biodegradável, por meio da ação microbiana, com evolução de dióxido de carbono e vapor d'água, resultando em um produto final estável, rico em matéria orgânica mais humificada (KIEHL, 1985; KIEHL, 2004; FIALHO, 2007; MASSUKADO, 2008; INÁCIO et al., 2009). Os principais parâmetros que influenciam no processo de compostagem são: (1) temperatura; (2) aeração; (3) umidade; (4) relação Carbono/Nitrogênio; (5) granulometria; e (6) pH.

#### 3.2.1 Temperatura

A compostagem consiste em um processo exotérmico no qual o calor é gerado por meio da degradação dos resíduos realizada pelos micro-organismos (BARREIRA, 2005). Variações de temperatura ocorrem ao longo da compostagem, podendo-se, na maioria das vezes, verificar quatro fases distintas, ilustradas na Figura 4: (1) fase mesofílica (aquecimento); (2) fase termofílica; (3) fase mesofílica (resfriamento); e (4) fase de maturação (TRAUTMANN et al., 2005; FIALHO, 2007; MASSUKADO, 2008; INÁCIO, 2009).

Figura 4 – Fases da temperatura durante a compostagem.



Fonte: Adaptado de Barreira (2005).

A primeira fase de todo processo de compostagem é a mesofílica (aquecimento), na qual predominam temperaturas moderadas entre 30 e 45 °C. Nesta

etapa também ocorre a expansão das colônias de micro-organismos mesofílicos e a intensificação da ação de decomposição, liberação de calor e elevação da temperatura rumo à próxima fase (TRAUTMANN et al., 2005; INÁCIO, 2009).

A fase seguinte é a termofílica, na qual a temperatura atinge valores máximos, em geral ultrapassando os 55 °C. A taxa de degradação também é máxima e há a manutenção da geração de calor e vapor d'água. As características dos materiais compostados determinam o tempo de duração desta fase (TRAUTMANN et al., 2005; INÁCIO, 2009).

Uma nova fase mesofílica, dessa vez marcada pelo resfriamento, ocorre no processo de compostagem. As substâncias orgânicas mais resistentes que ainda persistiram são então degradadas. Esta fase também é marcada por redução da atividade microbiana e consequente diminuição da temperatura – a qual se aproxima da temperatura ambiente – além de intensa perda de umidade (TRAUTMANN et al., 2005; INÁCIO, 2009).

A quarta e última fase nem sempre é perceptível dependendo do tempo de duração do processo de compostagem. Trata-se do período de estabilização, no qual é produzido um composto maturado, estabilizado e com características semelhantes ao húmus. A taxa de degradação se torna muito baixa pois a atividade microbiana decai significativamente, sendo retomada assim que o composto for adicionado ao solo, liberando nutrientes (TRAUTMANN et al., 2005; INÁCIO, 2009).

A elevação da temperatura e sua manutenção durante a compostagem é importante para o processo, não só por acelerar a biodegradação do material, mas também para a eliminação de organismos patogênicos que possam estar presentes nos resíduos a serem tratados. Para que a sanitização do composto realmente ocorra, Kiehl (2004) indica manutenção de temperaturas acima de 70 °C por longos períodos, devendo-se evitar, porém, que a temperatura ultrapasse os 80 °C, uma vez que isso pode resultar na paralisação do processo e risco de combustão espontânea do composto.

### 3.2.2 Aeração

Segundo Barreira (2005), o oxigênio é um fator limitante do processo de compostagem, já que um ambiente aeróbio propicia uma decomposição mais rápida da matéria orgânica. Dessa forma, o controle da aeração tem como objetivo principal garantir uma quantidade suficiente de oxigênio, evitando assim a anaerobiose. Fernandes e Silva [1999] ressaltam que a aeração das leiras por meio de revolvimentos é responsável ainda por aumentar a porosidade do meio, diminuir o teor de umidade dos resíduos, expor as camadas externas a temperaturas mais elevadas e também eliminar o calor excessivo do interior das leiras.

A demanda por oxigênio varia ao longo da compostagem, sendo maior nas primeiras fases, de degradação rápida da matéria orgânica, e diminuindo conforme a atividade microbiana é reduzida (ANDREOLI et al., 2001). É alertado que o revolvimento deve ser obrigatoriamente realizado caso a temperatura esteja acima dos 70 °C, ou quando a umidade estiver entre 55 e 60% (KIEHL, 2004; BARREIRA, 2005; MASSUKADO, 2008).

### 3.2.3 Umidade

Os nutrientes dissolvidos, imprescindíveis para o metabolismo dos microrganismos, são transportados pela água, devendo o teor de umidade ser um parâmetro muito bem controlado durante a compostagem (FIALHO, 2007). O conteúdo ótimo de umidade varia de acordo com alguns fatores, mas o valor indicado pela literatura é de 40 a 70% (KIEHL, 2004). Valores abaixo de 40% podem inibir a atividade microbiana, retardando o processo de degradação, enquanto valores acima de 70% tendem a favorecer a anaerobiose, em detrimento do processo aeróbio esperado para a compostagem (BARREIRA, 2005; MASSUKADO, 2008).

O “teste da mão” é um teste simples e rápido que ajuda a controlar o teor de umidade durante o processo de compostagem. Nunes (2009) descreve rapidamente o teste, no qual se deve pegar um pouco de composto e comprimi-lo fortemente em uma das mãos: se a água começar a verter por entre os dedos, sem que escorra, está no ponto ideal de umidade. Caso o composto esteja seco demais, deve ser feita a umidificação durante o revolvimento, para que a água seja igualmente distribuída no interior da leira. Mas se o composto estiver muito úmido, deve-se fazer

injeção de ar ou de material seco (MASSUKADO, 2008).

#### 3.2.4 Relação Carbono/Nitrogênio (C/N)

Ambos os elementos carbono e nitrogênio são essenciais para o processo de compostagem, sendo o primeiro importante como fonte de energia para os micro-organismos e o segundo, para síntese de proteínas. A proporção indicada entre os dois elementos é de 30/1 para o início do processo, ou seja, deve haver 30 partes de carbono para cada parte de nitrogênio. Kiehl (2004) considera aceitáveis valores de C/N inicial entre 26/1 e 35/1. Ao final do processo, essa relação chega a valores de 10/1, o que indica que o material foi compostado (BARREIRA, 2005).

A estrutura molecular do material compostado influencia seu processo de decomposição via compostagem. Resíduos ricos em carbono – podas de árvores, serragem e maravalha, por exemplo – degradam de forma mais lenta do que materiais ricos em nitrogênio (MASSUKADO, 2008). Barreira (2005) destaca que resíduos com deficiência em nitrogênio (relação C/N acima de 50/1) podem prolongar o tempo de maturação do composto, ao passo que resíduos com excesso deste elemento (relação C/N abaixo de 10/1) podem reduzir indesejavelmente o tempo de maturação, tornando-a incompleta, e resultar em odores desagradáveis devido à volatilização do excesso de nitrogênio na forma de amônia.

#### 3.2.5 Granulometria

Para Kiehl (2004), a importância da granulometria na compostagem está em reger o movimento de gases e líquidos nas leiras, uma vez que está relacionada ao tamanho das partículas dos materiais nela presentes. Quanto menor a partícula, maior a área superficial, favorecendo o ataque dos micro-organismos que irão degradar o material (KIEHL, 2004). Entretanto, partículas muito pequenas podem favorecer a compactação e dificultar a aeração, devido à reduzida porosidade estabelecida, causando anaerobiose (BARREIRA, 2005; INÁCIO et al., 2009).

Bidone e Povinelli (1999) indicam uma granulometria entre 1 e 5 cm para as partículas no momento de montagem das leiras. Resíduos orgânicos domiciliares, por exemplo, por constituir primariamente restos de comida, já possuem granulometria reduzida, devendo apenas ser triturados previamente à compostagem

caso haja ocorrência de partículas maiores. Resíduos de poda de árvores também já apresentam granulometria ideal nos casos em que o serviço de poda é realizado com o auxílio de um caminhão equipado com triturador, estando o material transportado e destinado às usinas de compostagem pronto para inserção nas leiras.

### 3.2.6 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Os valores de pH para os resíduos que são tratados por meio do processo de compostagem podem variar muito. No entanto, é indicado que o valor do pH para o composto esteja entre 5,5 e 8, de modo a otimizar o processo, pois as bactérias aeróbias preferem valores de pH neutros para se desenvolver (DIAZ et al., 2007). Uma redução do pH pode ser observada na fase inicial da compostagem, devido à formação de ácidos minerais. Com a degradação destes e formação de ácidos orgânicos, que reagem com as bases liberadas da matéria orgânica, o pH passa a manter-se próximo de 7 ou levemente alcalino (KIEHL, 1985).

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2009) publicou a Instrução Normativa nº 25 que determina os níveis de tolerância exigidos em alguns parâmetros para fertilizantes orgânicos destinados à agricultura. Para compostos oriundos de resíduos sólidos domiciliares – classificados como Classe “C” pela norma – são exigidos valores de pH de no mínimo 6,5 (MAPA, 2009). Desta forma, o processo de compostagem não deve ser interrompido antes de ser constatado pH dentro desse limite caso o objetivo seja a comercialização do composto final como fertilizante orgânico.

## 3.3 DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros sintéticos, mais comumente conhecidos como plásticos, são materiais amplamente utilizados na atualidade, estando presentes em uma infinidade de produtos. A alta demanda por esses produtos tem levado à geração de resíduos desses materiais em grandes quantidades, que quase sempre são destinados a aterros sanitários ou lixões. Isso se deve principalmente à deficiência do setor de reciclagem na maior parte do território nacional: o serviço de coleta seletiva está presente em apenas 17% dos municípios brasileiros, atendendo 28 milhões de pessoas – apenas 13% da população total (CEMPRE, 2014). Essa situação leva o

país a perder cerca de R\$ 8 bilhões a cada ano por deixar de processar os resíduos recicláveis em geral (PORTAL BRASIL, 2012).

A maior preocupação em relação ao aterramento desses plásticos reside no fato de não serem materiais biodegradáveis, levando de dezenas a centenas de anos para serem degradados e podendo causar contaminação do solo e das águas subterrâneas. Além disso, outra característica preocupante é que a maioria dos plásticos advém de matéria-prima de fonte não-renovável, principalmente do petróleo, cujos processos de extração e refino geram grandes impactos ambientais (BRITO et al., 2011).

Frente a essas preocupações, diversos novos materiais vêm sendo desenvolvidos numa tentativa de substituir em parte os polímeros convencionais, minimizando seus impactos ao meio ambiente. Dentre eles, pode-se destacar alguns grupos: (1) os polímeros oxibiodegradáveis; (2) os polímeros biodegradáveis; e (3) os biopolímeros.

A adição de determinados aditivos a polímeros convencionais pode acelerar seu processo de degradação oxidativa na presença de luz ou calor. Os então denominados polímeros oxibiodegradáveis têm seu tempo de degradação reduzido, e um plástico que levaria cerca de 400 anos para ser degradado, leva apenas 18 meses (SPITZCOVSKY; NUNES, 2010). Entretanto, nem todos apoiam a utilização desses materiais: alguns pesquisadores afirmam que os plásticos oxibiodegradáveis apenas se desintegram com o passar do tempo, não necessariamente havendo total degradação do material, podendo seus resquícios causar contaminação do solo e de lençóis freáticos (BARBOSA, 2008; SPITZCOVSKY; NUNES, 2010). Fechine et al. (2009) avaliaram a biodegradação de amostras de polipropileno com e sem a adição de agentes pró-oxidantes – previamente expostas à luz ultravioleta (UV) – em solo, e concluíram que apenas amostras do segundo material expostas a UV por 480 horas obtiveram uma pequena variação na perda de massa em relação ao polipropileno puro durante os ensaios de biodegradação. Ou seja, a simples adição de agentes pró-oxidantes não garante a biodegradabilidade ou a compostabilidade de polímeros oxibiodegradáveis, dependendo muito do processo de degradação oxidativa anterior ao de biodegradação (FECHINE et al., 2009; RABELO, 2009).

Os polímeros biodegradáveis, segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2004) são aqueles cujo processo de degradação é resultado da ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e

algas. Diversas normas nacionais e internacionais especificam os critérios para um polímero ser certificado como biodegradável, mas em geral, o material deve emitir cerca de 90% do total de dióxido de carbono teórico que ele poderia emitir – considerando completa degradação – em no máximo 180 dias (ASTM, 2004; ISO, 2007; ABNT, 2008).

Diversas matérias-primas podem ser utilizadas para o processamento desses polímeros (Quadro 2). Em especial, os polímeros biodegradáveis advindos de fontes renováveis são vistos como os mais ecologicamente corretos, pois além de sua biodegradabilidade, possuem outras características que contribuem para a sustentabilidade, como: (1) o menor impacto ambiental relacionado a sua origem; (2) o balanço positivo de dióxido de carbono após a compostagem; e (3) a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado, uma vez que o CO<sub>2</sub> emitido pela degradação do polímero será virtualmente absorvido pelas plantas que servirão novamente de matéria-prima para sua produção (RAY; BOUSMINA, 2005).

Quadro 2 – Diversas fontes dos polímeros biodegradáveis e seus respectivos exemplos.

MATÉRIA-PRIMA	EXEMPLOS DE POLÍMEROS
Fontes naturais renováveis, como polissacarídeos (milho, batata, cana-de-açúcar), proteínas e lipídeos	Amido, Celulose e Caseína
Síntese por bactérias a partir de pequenas moléculas, como o ácido butírico e o ácido valérico	Polihidroxibutirato (PHB) e Polihidroxibutirato-co-valerato (PHB-HV)
Síntese convencional a partir de biomônômeros	Poli (Ácido Lático) (PLA)
Fontes fósseis, como o petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo	Poliesteramidas, Álcool Polivinílico (PVA) e Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)

**Fonte:** Adaptado de Avérous (2008).

São denominados biopolímeros todos os polímeros advindos de matérias-primas de fonte renovável, como o milho, a cana-de-açúcar, a celulose, etc. (ABNT, 2006). Sendo assim, essas fontes possuem um ciclo de vida muito mais curto do que o de fontes não-renováveis, como o petróleo, que demora milhares de anos para se formar. Outra vantagem dos biopolímeros está no fato de que a grande maioria é também biodegradável. A principal desvantagem, porém, é que os biopolímeros possuem restrições quanto a sua aplicabilidade, uma vez que impõem certas dificuldades técnicas, tanto durante seu processamento quanto em sua utilização, possuindo muitas vezes estrutura frágil e baixa resistência mecânica (BRITO et al., 2011).

Como se pode perceber, cada um dos grupos de novos materiais tem suas vantagens e desvantagens. De modo geral, a resistência mecânica dos polímeros é inversamente proporcional a sua biodegradabilidade, conferindo dificuldades para a aplicabilidade de polímeros biodegradáveis. O maior desafio atual para as pesquisas nessa área pode ser resumido, então, no desenvolvimento de “biopolímeros biodegradáveis”, ou seja, polímeros produzidos a partir de fontes renováveis, que degradem naturalmente pela ação de microrganismos, e também que consigam manter características semelhantes àqueles obtidos convencionalmente a partir de fontes fósseis, de modo a possibilitar sua substituição no mercado.

Entre as descobertas de materiais simultaneamente mais resistentes e biodegradáveis, as pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos polímeros tendem atualmente a avaliar a compatibilidade de diferentes polímeros para a fabricação de um mesmo material. Ou seja, alguns polímeros biodegradáveis têm sido misturados em diferentes porcentagens a outros polímeros com menor biodegradabilidade (ou nenhuma), mas com maior resistência mecânica. O material resultante é frequentemente denominado blenda polimérica, que, segundo a IUPAC (1997)<sup>3</sup> significa “uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros” (apud ALEMÁN et al., 2007, p.1817). As blendas são então submetidas a testes mecânicos, de modo a avaliar sua resistência, e também a testes estruturais, térmicos e de biodegradação, a fim de comparar seu grau de biodegradabilidade com os graus dos polímeros convencionais puros (VINHAS et al., 2007; COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008; KIJCHAVENGKUL et al., 2008; PAULA; MANO, 2012; MUNIYASAMY et al. 2013; VERCELHEZE et al., 2013; VIEYRA; AGUILAR-MÉNDEZ; SAN MANTÍN-MARTÍNEZ, 2013; WENG et al., 2013).

### 3.3.1 Aplicabilidade

Os biopolímeros e polímeros biodegradáveis têm sido utilizados na fabricação de uma infinidade de produtos. A empresa americana NatureWorks, por exemplo, desenvolveu o biopolímero denominado “Ingeo”, que consiste de poli (ácido láctico) (PLA) sintetizado a partir de amido de milho, do qual podem ser fabricados produtos que variam de roupas, utensílios de cozinha até bens duráveis (Figura 5).

---

<sup>3</sup> IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")**. MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. (Comps.). 2. ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

Figura 5 – Diversos produtos fabricados a partir do Ingeo, biopolímero desenvolvido pela NatureWorks.



**Fonte:** Adaptado de NatureWorks (2014).

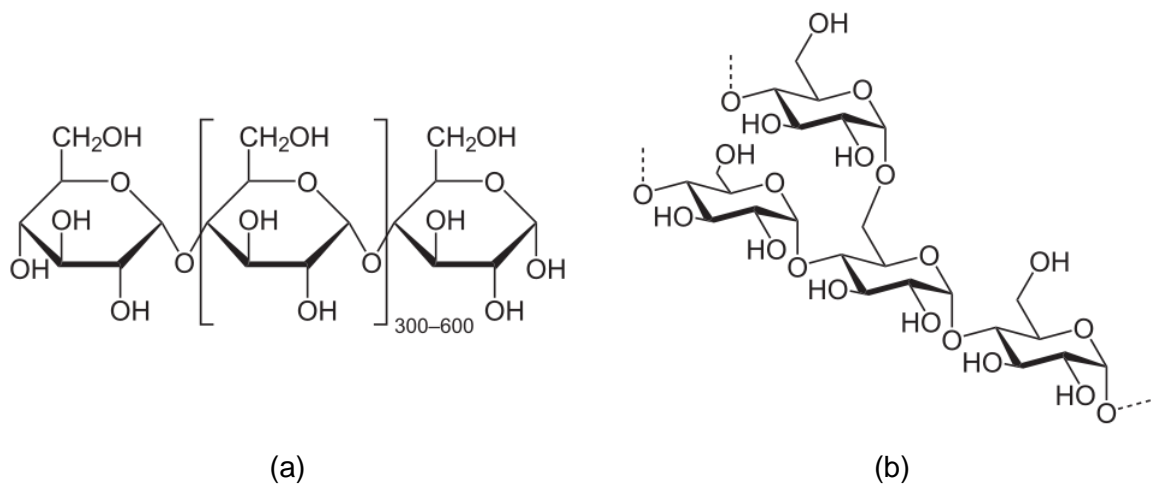
O nosso grupo de pesquisa dentro da Universidade Estadual de Londrina (UEL) tem trabalhado no desenvolvimento de materiais obtidos a partir de polímeros biodegradáveis de variadas fontes, além de blendas entre polímeros de fontes renováveis e não renováveis. O Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, em conjunto com o Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, tem desenvolvido filmes e outros tipos de embalagens expandidas, semirrígidas e rígidas, que são biodegradáveis, a partir de diversos materiais poliméricos, como amido, poli(adipato-co-tereftalato de butileno), ácido polilático e álcool polivinílico, além de blendas a partir da mistura de dois ou mais desses polímeros. De modo especial, o amido é frequentemente estudado em blendas com os demais polímeros uma vez que confere maior grau de biodegradabilidade aos mesmos (SHIRAI et al., 2013; SANTOS et al., 2014; ZANELA et al., 2015; TEODORO et al., 2015). A partir desses polímeros biodegradáveis, é possível produzir sacolas de mercado, embalagens de alimentos, e inúmeras outras aplicações, em que convencionalmente são utilizados polímeros não biodegradáveis, como polietilenos de baixa e alta densidade, entre outros.

### 3.3.2 Polímeros Biodegradáveis

#### 3.3.2.1 Amido

O amido é um polissacarídeo composto por unidades de glicose interligadas entre si. Este polissacarídeo é composto por duas frações: uma linear, denominada amilose, onde as unidades de glicose estão ligadas através de ligações glicosídicas do tipo  $\alpha$  (1-4); e uma ramificada, chamada de amilopectina, onde além das ligações do tipo  $\alpha$  (1-4), nos pontos de ramificação ocorrem ligações do tipo  $\alpha$  (1-6) (Figura 6).

Figura 6 - Estruturas químicas existentes na molécula de amido, (a) amilose e (b) amilopectina.



A proporção entre amilose e amilopectina pode variar de acordo com a fonte do amido, mas a maioria das plantas produz amido contendo 20 a 25% de amilose e 75 a 80% de amilopectina, em massa (BROWN; POON, 2005). A razão amilose/amilopectina influencia em diversas propriedades do amido, como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), por exemplo. Liu et al. (2010) mostraram que um aumento de 0 a 80% de amilose (ou diminuição de 100 a 20% de amilopectina, respectivamente), na composição de um mesmo tipo de amido, levou a um aumento da  $T_g$  de 52 para 60 °C. Ou seja, em geral, quanto maior a razão amilose/amilopectina, maior será a  $T_g$ .

O amido pode ser extraído de diversas fontes, como cereais (trigo, arroz e milho), tubérculos (batata) e raízes (mandioca) (CHIOU et al., 2005). Além

disso, o amido é extremamente versátil nas pesquisas de desenvolvimento de polímeros: pode ser convertido em produtos químicos usados na produção de polímeros sintéticos (etanol, acetona e ácidos orgânicos); pode produzir biopolímeros por meio de processos fermentativos; pode ser hidrolisado e empregado como monômero ou oligômero; ou ainda pode ser enxertado com uma variedade de reagentes para produzir novos materiais poliméricos (BELGACEM; GANDINI, 2008).

Para o processamento do amido, é essencial a presença de um agente plastificante, uma vez que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_f$ ) do amido puro e seco são maiores que sua temperatura de decomposição. Geralmente a água é usada como plastificante, mas outras substâncias também podem ser adicionadas, como glicóis e açúcares, de modo a aumentar a resistência do polímero, uma vez que a água pode escapar rapidamente do produto, causando a fragilidade do material (CHIOU et al., 2005). O amido plastificado por um ou uma mistura de plastificantes dá origem ao amido termoplástico (TPS, do inglês *thermoplastic starch*) (HALLEY, 2005).

A principal vantagem do TPS é seu baixo custo e sua habilidade para ser processado termicamente em equipamentos convencionais de processamento de termoplásticos sintéticos (HALLEY, 2005). Além disso, o TPS também é capaz de ser modificado ou misturado a outros polímeros, melhorando suas condições de processamento e propriedades, além de aumentar seu grau de biodegradabilidade (HALLEY, 2005; FISCHER; VLIENER, 2009). Entretanto, o TPS sem qualquer modificação é muito sensível à umidade, tornando-o mais frágil que a maioria dos plásticos convencionais, o que dificulta sua aceitação pelo setor comercial. O TPS pode ser modificado quimicamente, e seus grupamentos hidroxila podem ser substituídos a fim de diminuir a temperatura de gelatinização, reduzir a cristalização e melhorar a flexibilidade do produto final (HALLEY, 2005).

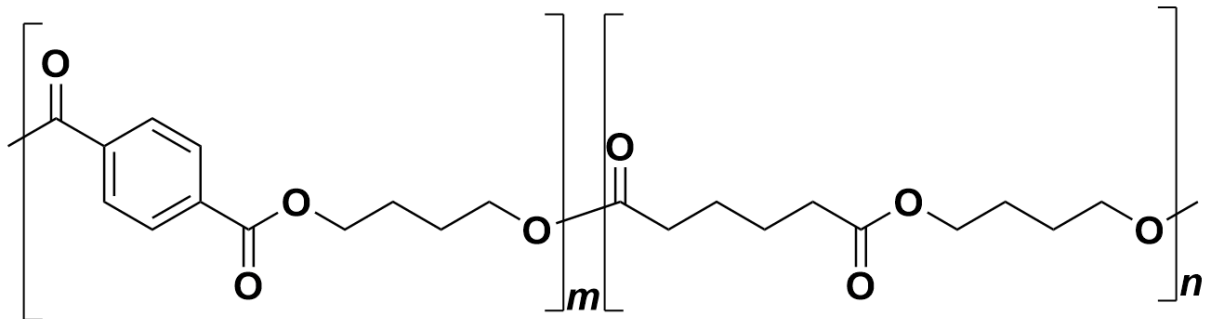
Vários são os itens obtidos atualmente a partir do TPS, tanto em escala laboratorial, quanto em escala industrial. Alguns exemplos são: espumas (expandidos), filmes, sacolas, itens moldados, produtos termoformados e até itens de higiene pessoal (BRITO et al., 2011).

### 3.3.2.2 Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) – PBAT

O Poli(adipato-co-tereftalato de butileno) – ou apenas PBAT – é um

poliéster alifático-aromático obtido a partir dos monômeros 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico, onde o primeiro é utilizado, para formar poliésteres individuais com os dois seguintes (BASF, 2013). Depois disso, os poliésteres de ácido adípico e de dimetil tereftalato (condensação do ácido tereftálico com o metanol) são ligados em uma cadeia de transesterificação, formando o PBAT (ZHAO et al., 2010). É possível observar cada um desses monômeros na molécula de PBAT ilustrada na Figura 7, onde o monômero da direita representa o copoliéster de ácido adípico e o da esquerda, o copoliéster de dimetil tereftalato.

Figura 7 - Estrutura química do PBAT.



O PBAT possui propriedades comparáveis às de muitos plásticos convencionais, também advindos de fontes fósseis (MUNIYASAMY et al., 2013). Trata-se de um material flexível e com boa resistência à água e ao cisalhamento (WENG et al., 2013). Sua temperatura de fusão ( $T_f$ ) se encontra na mesma faixa do polietileno de baixa densidade, entre 110 e 120 °C (BASF, 2013). De fato, o PBAT também é um polímero a base de petróleo, mas pode ser parcialmente obtido de fontes renováveis (MÜLLER et al., 2012). Mesmo quando não utiliza matéria-prima renovável, o PBAT consiste de um polímero biodegradável e compostável.

São diversas as possíveis aplicações do PBAT: embalagens, agricultura, sacolas descartáveis, filmes e membranas (MUNIYASAMY et al., 2013; WENG et al., 2013). A principal limitação na utilização do PBAT reside em seu alto custo, devido a tecnologias avançadas envolvidas em seu processo produtivo, além do alto preço de sua matéria-prima, o petróleo. Entretanto, sua estrutura molecular lhe fornece uma compatibilidade com vários outros polímeros a base de fontes renováveis, o que permite a fabricação de blends entre o PBAT e biopolímeros como amido, celulose e PLA (MUNIYASAMY et al., 2013).

Um dos polímeros feito de PBAT, pioneiros no mercado, é o Ecoflex<sup>®</sup>, da BASF. O produto já ganhou ampla aceitação pelo setor comercial em alguns países, além de possuir vários certificados internacionais de compostabilidade: Australian standard AS 4736; European standard EN 13432; American standard ASTM 6400; e Japanese standard GreenPla (BASF, 2012). A empresa alemã destaca, entre outras vantagens do Ecoflex<sup>®</sup>, a compatibilidade com bioplásticos em blendas, a processabilidade em extrusoras de filmes convencionais e a adequabilidade para embalagens de comida. O Ecovio<sup>®</sup>, outro polímero biodegradável já produzido pela BASF, consiste da blenda entre o Ecoflex<sup>®</sup> e o ácido polilático (PLA), biopolímero sintetizado a partir do amido (BASF, 2012). Nesse último caso, boa parte da blenda polimérica passa a ser produzida por via fermentativa, e, dessa forma, além de ser biodegradável, o PBAT associado ao PLA passa a possuir outra vantagem ambiental, por substituir parcialmente a matéria-prima não renovável por outra renovável (petróleo por amido, respectivamente).

### 3.3.2.3 Ácido polilático – PLA

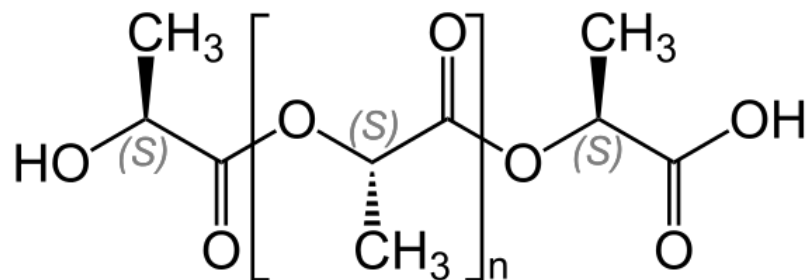
O ácido polilático – PLA, do inglês *poly (lactic-acid)* – é um material produzido basicamente por meio da polimerização de seu monômero ácido láctico. O ácido láctico, por sua vez, pode ser produzido pela hidrólise química da lactonitrila ou pela ação de microrganismos – especialmente da espécie *Lactobacillus* – na fermentação de determinados tipos de carboidratos, como maltose e dextrose (advindo de amido de milho e batata), sacarose (da cana-de-açúcar ou beterraba) e lactose (do soro de leite) (JEM; VAN DER POL; DE VOS, 2010; GARLOTTA, 2001). Entretanto, a produção fermentativa tem se mostrado mais interessante em detrimento da síntese química devido a utilização de fontes renováveis em vez de fósseis, baixo custo dos substratos, baixa temperatura de produção, baixo consumo de energia, além da possibilidade de se obter um isômero puro, ácido L-lático ou ácido D-lático, enquanto a síntese química fornece apenas a mistura racêmica (JOHN; NAMPOOTHIRI; PANDEY, 2007; SOUZA et al., 2013).

De acordo com Auras, Harte e Selke (2004), a obtenção do ácido polilático pode ocorrer de três maneiras: polimerização por condensação direta, condensação desidratante azeotrópica e polimerização pela formação de lactida. A última, porém, pode ser considerada a técnica mais eficaz, uma vez que a primeira

torna difícil a obtenção de PLA de alto peso molecular, e a segunda produz PLA com impurezas devido a adição de catalisadores (BERTHOLD, 1994; AJIOKA et al., 1995a; AJIOKA et al., 1995b; KRICHELDORF; et al., 1996; HYON; JAMSHIDI; IKADA, 1997; GARLOTTA, 2002; AURAS; HARTE; SELKE, 2004; PANG et al., 2010).

O PLA, cuja molécula está representada na Figura 8 pode ser um material semicristalino ou completamente amorfo dependendo de sua estrutura química, além de poder apresentar polimorfismo cristalino (MAGOÑ; PYDA, 2009; CALAFEL et al., 2010). Ele possui boas propriedades ópticas, alta resistência à tração, e suas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_f$ ) estão dentro das faixas de 55 a 60 °C e de 145 a 160 °C, respectivamente (NATUREWORKS, 2014). Além disso, recentemente tem se mostrado um material muito atrativo devido a sua compostabilidade, especialmente para algumas aplicações com descarte rápido, como para embalagens de alimentos ou uso em agricultura (NAMPOOTHIRI; NAIR; JOHN, 2010; GREGOROVA et al., 2011; TABATABAEI; AIJI, 2012).

Figura 8 - Estrutura química do PLA.



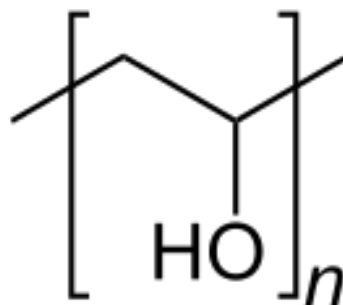
A compostagem foi comprovada ser o ambiente mais adequado para a biodegradação do PLA (KALE et al., 2007). Esse processo de biodegradação ocorre geralmente em duas etapas: (1) hidrólise química, onde há a quebra da cadeia do polímero e conseqüente redução de sua massa molar, formando ácido láctico e seus oligômeros; e (2) mineralização desses compostos de menor massa molar, então mais acessíveis aos microrganismos, que converterão o ácido láctico a biomassa, gás carbônico e água (SIKORSKA et al., 2015). Sukkhum, Tokuyama e Kitpreechavanich (2012) reportaram que alguns microrganismos são capazes de degradar PLA em apenas um passo, conseguindo acessar as moléculas de alta massa molar do polímero. Entretanto, isso não é o caminho predominante, sendo a hidrólise química uma etapa importante e limitante no processo de degradação deste polímero.

A hidrólise do PLA é acelerada em temperaturas acima de seu Tg (56 a 58 °C), o que acontece por um período limitado de tempo na maioria dos processos de compostagem (STLOUKAL et al., 2015). Uma vez que a hidrólise constitui uma etapa limitante no processo de degradação do PLA, intervenções que prolonguem essa fase termofílica podem auxiliar no grau de compostabilidade do polímero. Stloukal et al. (2015), por exemplo, notaram que montmorilonita pode aumentar a compostabilidade do PLA quando associada ao mesmo, uma vez que sua alta hidrofilicidade prolonga a etapa de hidrólise química do polímero.

#### 3.3.2.4 Álcool polivinílico – PVA

O álcool polivinílico – PVA, do inglês poly(vinyl alcohol), ou ainda PVOH - é um polímero biodegradável, solúvel em água e de origem sintética (CHIELLINI et al., 2006). Ao contrário do PLA, o PVA não pode ser produzido a partir da simples polimerização de seu monômero, o álcool vinílico, uma vez que essas substâncias não existem no estado livre. A produção do PVA ocorre, portanto, pela hidrólise parcial ou total do acetato polivinílico, o qual perde seus grupos acetato (TANG; ALAVI, 2011). Ou seja, o acetato vinílico é primeiramente polimerizado, e então o acetato polivinílico resultante é convertido a PVA por reação de transesterificação com etanol (HALLENSLEBEN, 2000). Sua estrutura química pode ser observada na Figura 9.

Figura 9 - Estrutura química do PVA.



O PVA possui excelentes propriedades emulsificante, adesiva, além de formar filme facilmente, o que permite sua utilização como embalagens solúveis em água, adesivos de papel, entre outros usos (CHANG et al., 2003; IBRAHIM; EL-ZAWAWY; NASSAR, 2010). É resistente a óleo, graxa e solvente, além de ser inodoro

e não tóxico (TANG; ALAVI, 2011). Possui  $T_g$  na faixa de 58 a 85 °C e  $T_f$  entre 180 e 190 °C (parcialmente hidrolisado) ou 230 °C (totalmente hidrolisado) (SEKISUI, s.d.). Apesar de possuir fonte fóssil (petróleo), o PVA é inteiramente biodegradável na presença de microrganismos e condições adequadas (CHO; NETRAVALI; JOO, 2012; LUO; NETRAVALI, 2003; STEVENS, 2002). Entretanto, este polímero é degradado por um número limitado de espécies de microrganismos em comparação com a gama de espécies capaz de degradar polímeros alifáticos, como o PLA (CHIELLINI; CORTI; SOLARO, 1999). *Geotrichum fermentans*, *Penicillium sp.*, e *Sphingopyxis sp.* são algumas espécies de fungos que conseguem degradar o PVA (KAWAI; HU, 2009).

Algumas desvantagens do PVA podem ser encontradas na literatura, como seu custo relativamente alto, baixa biodegradabilidade e fraca barreira contra umidade (CHEN et al., 1997; MAO et al., 2000). Nesse sentido, blendas com outros polímeros se tornam uma estratégia interessante de modo a diminuir seu custo, melhorar seu desempenho e ainda torná-lo mais sustentável (TANG; ALAVI, 2011). Siddaramaiah Raj e Somashekar (2004), por exemplo, produziram blendas de PVA com amido em diferentes proporções e perceberam que ao aumentar o conteúdo de amido (até 10%), algumas propriedades mecânicas são mantidas, como resistência a tração, alongação na ruptura e resistência à ruptura. Entretanto, outros estudos mostram que porcentagens maiores de amido (até 40%) podem diminuir a resistência mecânica na blenda PVA-amido (CHEN et al., 2008).

Estudos que avaliem blendas de diferentes polímeros com o PVA, assim como em diferentes proporções, são necessários de modo a otimizar a produção de embalagens biodegradáveis. Além disso, é necessário avaliar também a biodegradabilidade dessas blendas quando inseridas em ambientes reais de compostagem, de modo a prever seu comportamento perante as situações em que essa for a destinação final das embalagens.

#### 3.4 COMPOSTABILIDADE DE BIOPOLÍMEROS

Muito se estuda atualmente sobre biodegradabilidade e compostabilidade de plásticos. Todavia, a frequência com que esses termos são usados de forma incorreta, ou ainda com que um é usado em vez de outro, é grande.

A biodegradabilidade de um polímero, como já dito anteriormente, está relacionada apenas à sua capacidade de ser degradado por meio da ação de

microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas (ASTM, 2004). Por outro lado, a compostabilidade confere ao polímero características que vão além do fato de ele ser biodegradável. Rudnik (2008) deixa claro que a coexistência de ambas as características de “biodegradabilidade” e “compostabilidade” para um mesmo polímero dependerá muito de sua taxa de degradação. Ou seja, a taxa com a qual ocorre o processo de degradação do polímero deve ser consistente com taxas de degradação de outros materiais compostáveis. Rudnik (2008) também afirma que para um polímero biodegradável possuir compostabilidade é necessário existir uma compatibilidade com o processo de compostagem, além de não gerar efeito negativo na qualidade do composto final. As diretrizes da norma brasileira para a certificação de compostabilidade de polímeros convergem aos mesmos requisitos, exigindo testes de toxicidade em plantas, do composto obtido a partir do processo de compostagem do polímero a ser certificado (ABNT, 2008).

É importante esclarecer, portanto, que todo polímero compostável é também biodegradável, mas que o recíproco é falso. Ou seja, alguns polímeros, apesar de biodegradáveis, não possuem compatibilidade com outros resíduos durante o processo de compostagem ou, se possuem, o composto final obtido pode ser prejudicial às plantas se utilizado como adubo. Dessa forma, a avaliação das características de biodegradabilidade e compostabilidade – seguindo diretrizes propostas pelas normas vigentes – em cada novo material polimérico desenvolvido é essencial, de modo a validá-las e certificar o produto, além de permitir comparações entre diferentes polímeros.

Vikman, Itävaara e Poutanen (1995) compararam a perda de peso de diferentes materiais a base de amido em duas situações: (1) incubação com hidrólise enzimática e (2) experimento de compostagem. Apesar de alguns materiais terem atingido 100% de perda de peso em 49 dias de compostagem, os autores concluem que uma desvantagem do experimento em relação à incubação é o maior consumo de tempo para isso acontecer, além da dificuldade de controle dos parâmetros de compostagem (VIKMAN; ITÄVAARA; POUTANEN, 1995). Kale et al. (2007) testaram a biodegradabilidade e a compostabilidade de garrafas feitas do biopolímero PLA, sendo o primeiro parâmetro avaliado por meio da porcentagem de mineralização – relacionada à evolução de dióxido de carbono – e o segundo, por meio da perda de massa molecular. Comparando ambos os testes, os autores chegaram à conclusão de que as garrafas inteiras inseridas em um ambiente real de compostagem

degradaram mais rápido que os fragmentos de garrafa testados *in vitro* (KALE et al., 2007). Entre outros fatores, os autores associam essa variação no tempo de degradação ao tamanho das amostras de polímeros, razão amostra/composto e a natureza do composto (KALE et al., 2007).

Testar a biodegradabilidade de materiais em ambientes simulados, com condições controladas, é importante para se entender a dinâmica que envolve seu processo de degradação, assim como para estimar a que taxa esse processo acontece, de uma maneira mais simples e de fácil reprodução, permitindo ainda a comparação entre vários tipos de materiais em diferentes estudos. No entanto, deve-se também sujeitar esses materiais a condições reais, realizando-se testes em escalas maiores, para que se possa avaliar a eficiência das simulações laboratoriais em reproduzir os processos naturais (VIKMAN; ITÄVAARA; POUTANEN, 1995; KALE et al., 2007; VERCELHEZE et al., 2013; VIEYRA; AGUILAR-MÉNDEZ; SAN MANTÍN-MARTÍNEZ, 2013; WENG et al., 2013). Alguns desses estudos são sintetizados no Quadro 3.

Quadro 3 – Estudos de biodegradabilidade de diferentes biopolímeros em escala real, ambiente ao qual foram expostos e duração da exposição.

AUTORES	BIOPOLÍMERO	AMBIENTE	DURAÇÃO
VIKMAN; ITÄVAARA; POUTANEN (1995)	Amido	Frutas e verduras rejeitadas + cavaco	70 dias
KALE et al. (2007)	PLA	Dejeto bovino + restos de ração bovina + maravalha	30 dias
VERCELHEZE et al. (2013)	Amido, Amido/Fibra, Amido/Argila e Amido/Fibra/Argila	Solo	90 dias
VIEYRA; AGUILAR-MÉNDEZ; SAN MANTÍN-MARTÍNEZ (2013)	PE e PE/Amido	Composto adquirido pronto e enriquecido com N, P, K e Ca	125 dias
WENG et al. (2013)	PLA, PBAT e PLA/PBAT	Solo	120 dias
LIU et al. (2014)	PVA e PVA/celulose	Dejeto bovino, serragem, jornal, pão, folhas, restos de comida e ureia	30 dias

Apesar de muitos materiais biodegradáveis serem corretamente classificados como resíduos orgânicos, sendo, portanto passíveis de compostagem, a realidade do gerenciamento de resíduos sólidos domiciliares no Brasil, aliado à falta de consciência ambiental da população, faz com que a maioria desses materiais sejam destinados a aterros sanitários. Uma vez que esses locais, definidos por lei como forma de disposição final apenas de rejeitos (BRASIL, 2010a; BRASIL, 2010b), se tornam abrigo perpétuo de diversos materiais biodegradáveis, estudos que avaliem o

processo de degradação destes quando em contato direto com o solo são necessários, a fim de estimar o tempo que determinados objetos levarão para se desintegrar completamente nesses ambientes.

Nesse sentido, alguns estudos vêm sendo realizados a fim de avaliar a degradação de certos polímeros biodegradáveis quando em contato com solo. Weng et al. (2013) enterraram amostras de filmes de PLA, PBAT e PLA/PBAT por 120 dias. Análises elementares foram realizadas nas amostras antes e depois da degradação e os resultados mostraram que para todos os materiais, o conteúdo de átomos de carbono diminuiu, enquanto o conteúdo de átomos de oxigênio aumentou, indicando que realmente houve degradação. Outras análises – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) – também comprovaram que os três materiais testados sofreram degradação em solo, apesar de nenhum deles quantificar sua biodegradabilidade (WENG et al., 2013).

Ainda no que se refere a estudos de biodegradabilidade de polímeros em solo, perdas de massa de amostras de bandejas feitas de amido, fibra de bagaço de cana-de-açúcar e montmorilonita foram avaliadas por Vercelheze et al. (2013) após serem inseridas em solo por 90 dias. As bandejas sofreram degradação significativa quando analisados os dados de perdas de massa ao final do período – as de amido puro obtendo o maior valor médio (85,5%) – o que também foi comprovado pela presença de textura irregular e grandes poros em imagens de MEV (VERCELHEZE et al., 2013). A porcentagem de perda de massa ao longo de um processo como esse é, portanto, um bom indicador do grau de degradação atingido durante o tratamento, e conseqüente grau de biodegradabilidade do material, uma vez que a massa perdida consiste na matéria orgânica mineralizada que é agregada ao solo, além de gases volatilizados durante o processo.

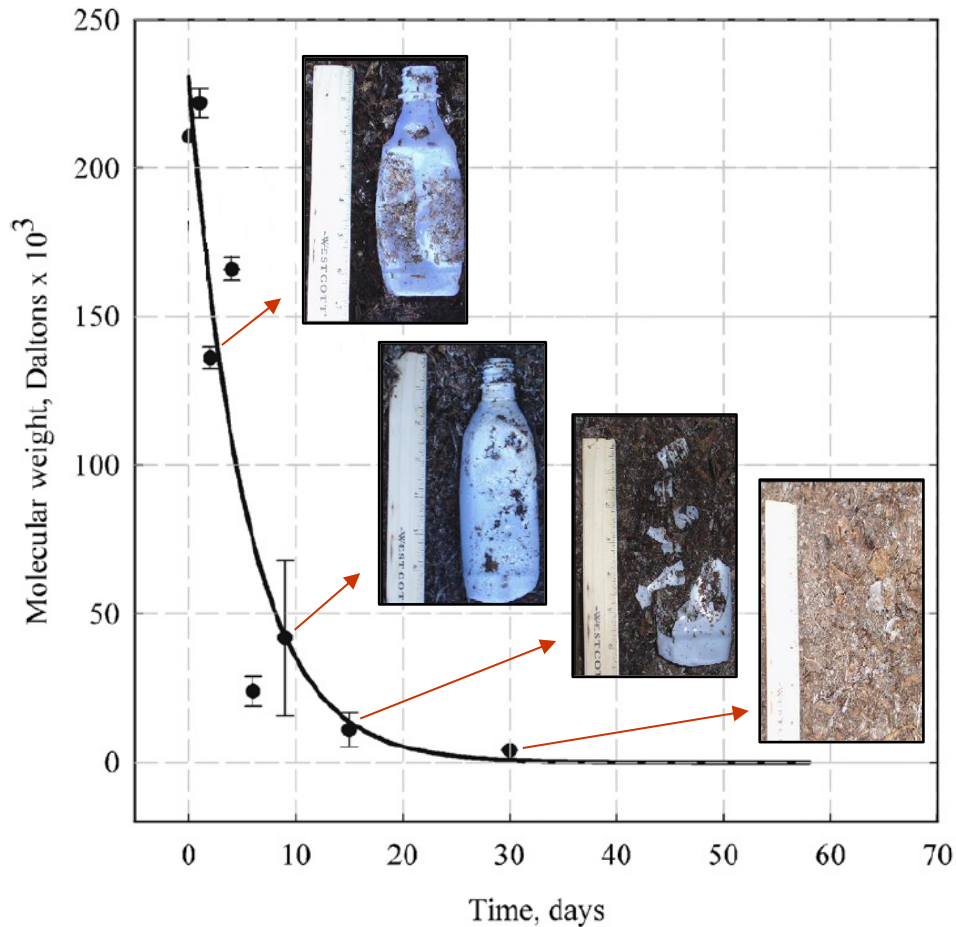
Considerando a melhor hipótese para a destinação final de resíduos orgânicos, na qual estes são compostados em vez de serem dispostos em aterros sanitários, vários estudos avaliam a biodegradabilidade de alguns polímeros em ambientes reais de compostagem. Vikman, Itävaara e Poutanen (1995), por exemplo, avaliaram a degradação de filmes à base de amido quando inseridos em um reator preenchido com restos de frutas e verduras misturados a pedaços de madeira e cascas de árvore. Os três materiais sintetizados pelos autores – a base de amido de

batata, amido de cevada e de amilose modificada – foram completamente degradados após uma semana de compostagem. Outros materiais produzidos e comercializados por indústrias, também a base de amido, foram testados, sendo que um deles (Biopac) degradou completamente após 17 dias e outros quatro materiais ainda estavam presentes, em maior ou menor quantidade, ao final dos 49 dias de experimento (VIKMAN; ITÄVAARA; POUTANEN, 1995). Percebe-se, portanto, que os filmes sintetizados pelos autores obtiveram tempos menores de degradação quando comparados aos filmes comercializados por indústrias. Apesar dos autores não terem discutido essa diferença, acredita-se que os últimos possuem graus menores de biodegradabilidade possivelmente devido à substituição de parte do amido por outro polímero menos biodegradável, a fim de aumentar a resistência mecânica do material resultante e, conseqüentemente, justificar sua comercialização.

O comportamento de outros polímeros biodegradáveis em ambiente de compostagem, como PLA e PBAT, também foi avaliado. Kale et al. (2007) inseriram garrafas de PLA de 500 mL inteiras no interior de leiras com dimensões industriais (6 m de largura x 24 m de comprimento x 3 m de altura), cujo composto consistia de dejetos bovinos, restos de ração bovina e maravalha. Pode-se notar pela Figura 10 a drástica redução do peso molecular do material logo nos primeiros dias, seguido de uma fase de estabilização ao passo que o peso molecular se aproximava de zero, valor esse que seria atingido no 58º dia – estimativa realizada por meio da curva de calibração – caso o experimento não fosse cessado no 30º dia (KALE et al., 2007).

Com a intenção de avaliar o efeito da mudança na composição de copos plásticos a base de polietileno na compostabilidade pela adição de amido, Vieyra, Aguilar-Méndez e San Mantín-Martínez (2013) prepararam blendas desses dois polímeros com concentrações de amido variando de 0 a 50% em massa e inseriram amostras entre duas camadas de um composto pronto comercializado. Ao final de 125 dias, a blenda com 40% de amido em sua composição foi a que obteve maior perda de massa (13,03%), ao contrário do esperado: de que a blenda com maior porcentagem de amido (50%) degradasse mais (VIEYRA; AGUILAR-MÉNDEZ; SAN MANTÍN-MARTÍNEZ, 2013). Os autores explicam que a grande quantidade de amido pode ter provocado alta heterogeneidade entre os polímeros durante a extrusão, podendo causar o cobrimento do amido pelo polietileno na superfície do material.

Figura 10 – Variação de peso molecular e aparência para garrafas de PLA em condições reais de compostagem.



Fonte: Adaptado de Kale et al. (2007).

Liu et al. (2014) produziram espumas a partir de PVA e blendas desse polímero com nanofibrilas de celulose (NC) em diferentes proporções e as inseriram em um ambiente de compostagem. Após 30 dias, notou-se que haviam restado pequenos pedaços das espumas, agora com aspecto de gel. Imagens de MEV revelaram mais rachaduras na superfície das amostras de PVA/NC em comparação com as amostras de PVA puro. Além disso, mais microrganismos puderam ser identificados nas imagens da blenda, o que corrobora o fato de que a nanofibrila de celulose é mais suscetível ao ataque dos microrganismos e consequente biodegradação em ambiente de compostagem em comparação com o PVA puro (LIU et al., 2014).

### 3.5 DEGRADAÇÃO POR HIDRÓLISE

Apesar de a compostagem ser um processo de degradação fundamentalmente biológico, ou seja, que depende fortemente da ação dos microrganismos envolvidos, esse não é o único mecanismo responsável pela degradação de qualquer material submetido à compostagem. Pode-se dizer que, anteriormente ao ataque dos microrganismos, um polímero submetido à compostagem sofre degradação por hidrólise, de modo a se tornar mais disponível à ação microbiana.

A degradação via compostagem de um polímero pode ser dividida, portanto, em duas etapas principais: (1) a degradação por hidrólise, ou despolimerização, na qual o polímero tem suas cadeias quebradas pela ação da umidade e temperatura, o que acarreta principalmente em diminuição do peso molecular, perda de massa e alterações estruturais; e (2) a degradação biótica, ou biodegradação/mineralização, que consiste na assimilação intracelular dos oligômeros resultantes da despolimerização, pelos microrganismos presentes no composto, resultando em gás carbônico e água (SIKORSKA et al., 2012).

Nesse sentido, quando se estuda a degradação de polímeros via compostagem, geralmente o que se observa nos resultados é a influência conjunta dessas duas etapas na estrutura do polímero. É possível, porém, analisar essas influências separadamente submetendo os mesmos polímeros que foram compostados à um ensaio de degradação por hidrólise abiótica. Esse ensaio consiste basicamente em inserir amostras de polímeros em solução aquosa estéril e submeter o sistema a temperaturas próximas àquelas proporcionadas na fase termofílica de um processo convencional de compostagem, ou seja, acima de 40 °C segundo Barreira (2005). A esterilidade do meio é essencial para simular um ambiente livre de microrganismos, o que garante que toda a degradação ocorrida durante o ensaio advém de processos abióticos. Alguns biocidas, como azida de sódio, podem ser utilizados na solução para manter a esterilidade do meio durante todo o período de ensaio (STLOUKAL et al., 2015).

É possível encontrar na literatura estudos que demonstram a importância de se realizar ensaios de hidrólise abiótica com o objetivo de compreender mais a fundo os mecanismos de degradação envolvidos na compostagem. Sikorska et al. (2012), por exemplo, inseriram amostras de PLA em leiras de compostagem, e

também conduziram ensaios de hidrólise abiótica com o mesmo polímero. Os resultados demonstraram o alto grau de degradação do PLA quando submetido apenas à hidrólise, com drásticas diminuições de peso molecular e reduções de massa, além de mudanças estruturais também verificadas. Os autores concluíram, portanto, que a hidrólise possui um papel fundamental no processo de degradação via compostagem do PLA (SIKORSKA et al., 2012).

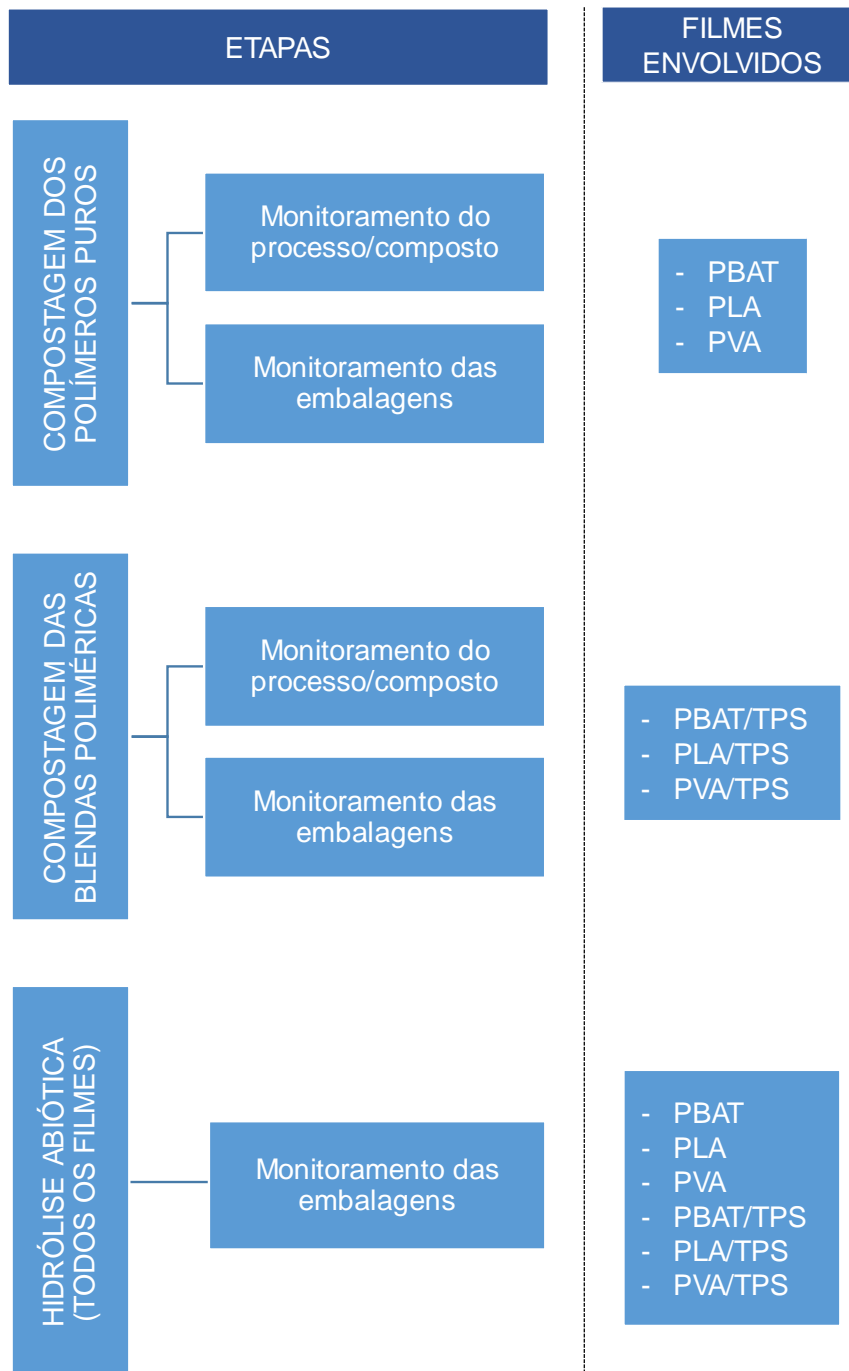
Stloukal et al. (2015) também estudaram o efeito da hidrólise abiótica na degradação do PLA e de blendas entre este polímero e nanocompósitos de argila. Ao comparar parâmetros de modelos matemáticos de biodegradação em compostagem e hidrólise abiótica, os autores perceberam que a última é a etapa limitante da taxa de degradação das blendas de PLA/argila, ou seja, quanto mais suscetível à hidrólise, maior foi o grau de biodegradação via compostagem do material. Foi observado que esse aumento na taxa de biodegradação foi devido à incorporação de argila ao PLA em comparação com o PLA puro (STLOUKAL et al., 2015).

Assim, pode-se dizer que a hidrólise constitui uma etapa inicial de degradação muito importante envolvida na compostagem de polímeros biodegradáveis. Além disso, diferentes polímeros podem ser mais ou menos suscetíveis à essa despolimerização proporcionada pela hidrólise, o que influencia a posterior biodegradação desses materiais quando inseridos na compostagem. Dessa forma, estudos que avaliem não só a compostabilidade de biopolímeros, mas também sua degradação por hidrólise abiótica isoladamente, são necessários para uma compreensão mais ampla dos mecanismos de degradação que a compostagem proporciona a esses materiais.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado em três principais etapas: (1) compostagem dos filmes de polímeros puros; (2) compostagem dos filmes das blendas; e (3) hidrólise abiótica dos filmes em estudo. No fluxograma da Figura 11 estão detalhadas cada uma das etapas.

Figura 11 – Fluxograma das etapas do estudo.



**Nota:** TPS = amido termoplástico (em blendas com outros polímeros).

#### 4.1 OBTENÇÃO DAS EMBALAGENS

Os polímeros escolhidos para o estudo foram o PBAT, o PLA, o PVA e as blendas de cada um destes com o amido termoplástico, ou seja, PBAT/TPS, PLA/TPS e o PVA/TPS. Foi utilizado amido de mandioca fornecido pela Indemil (Brasil), o PBAT fornecido pela BASF (Ecoflex®), o PLA (Ingeo® 3251D) pela Natureworks LLC (Cargill-USA) e o PVA (Selvol® 325) fornecido pela Sekisui Specialty Chemicals America (Dallas-TX-USA). O glicerol grau técnico (Dinâmica, Brasil) foi utilizado como agente plastificante.

As embalagens foram produzidas no Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UEL, pelo processo de extrusão-sopro em balão na forma de filmes flexíveis, utilizando uma extrusora piloto marca BGM (modelo EL-25, Brasil), composta por uma rosca com diâmetro 25 mm, comprimento de 700 mm; acionamento por motor de 10 CV com inversor de frequência; quatro zonas de aquecimento para a produção de pellets e cinco para a de filmes; sistema com ar interno para a formação do balão e anel de ar externo para resfriamento; duas bobinas de acionamento pneumático; controladores e indicadores de temperatura digital microprocessados; controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento; bobinador automático e granulador com regulador de velocidade.

Para a obtenção dos filmes feitos a partir de polímeros puros, os mesmos foram adquiridos comercialmente na forma de pellets. Cada um deles foi então extrusado para a produção de balão, em perfis de temperatura e velocidades de rosca variáveis. Os ajustes para esses parâmetros levaram em conta as condições que proporcionassem filmes com aspecto mais homogêneo e sem bolhas ou furos. Assim, de acordo com a natureza de cada polímero, essas condições variaram para cada extrusão.

Para a obtenção dos filmes feitos a partir de blendas entre o amido e outro polímero biodegradável, foram necessários dois passos. Primeiramente os pellets do polímero puro foram misturados manualmente ao amido e ao glicerol. As formulações para cada blenda estão apresentadas na Tabela 1. Ressalta-se que a porcentagem de amido (ou de TPS) foi estabelecida como a máxima possível que permitisse a obtenção de embalagens via extrusão, já que quanto mais amido, maior a biodegradabilidade conferida à blenda. As proporções polímero:TPS já haviam sido

estabelecidas em estudos prévios como as ideias para cada mistura que permitissem sua processabilidade (OLIVATO et al., 2014; ZANELA et al., 2015; SHIRAI et al., 2016).

Tabela 1 – Formulação das blendas.

Blenda	Polímero (g/100 g)	Amido (g/100 g)	Glicerol (g/100 g)	Proporção Polímero:TPS
PBAT/TPS	43	42	15	43:57
PLA/TPS	50	37,5	12,5	50:50
PVA/TPS	25	40	35	25:75

Cada formulação proposta foi processada para a produção de novos pellets, utilizando-se quatro zonas de aquecimento e uma matriz com seis orifícios de 2 mm de diâmetro. O segundo passo consistiu então de utilizar esses pellets com a nova formulação para a produção de filmes em forma de balão para o PBAT/TPS e de laminados para as blendas de PLA/TPS e de PVA/TPS. Para o balão de PBAT/TPS, utilizou-se o processo de extrusão sopro na extrusora mono-rosca, empregando-se cinco zonas de aquecimento e uma matriz circular de 50 mm de diâmetro com fluxo interno de ar. Já para os laminados, utilizou-se a extrusora dupla-rosca (BGM, modelo D-20, Brasil), também com cinco zonas de aquecimento e abertura da matriz *flat die* de 0,8 mm. As condições de extrusão para cada blenda estão descritas na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Condições de extrusão das blendas.

Blenda	Etapa	Perfil de Temperatura	Velocidade da rosca
PBAT/TPS	Peletização	90/120/120/120 °C	40 rpm
	Extrusão	90/120/120/130/130 °C	35 rpm
PLA/TPS	Peletização	90/180/180/180 °C	30 rpm
	Extrusão	90/170/170/170/170 °C	100 rpm
PVA/TPS	Peletização	90/165/175/165 °C	25 rpm
	Extrusão	90/160/190/190/190 °C	110 rpm

#### 4.2 PROCESSO DE COMPOSTAGEM

Com o objetivo de simular as condições de uma usina de compostagem municipal, foram utilizados resíduos de um restaurante de grande porte

de Londrina, representando os resíduos orgânicos domiciliares, e podas das árvores do município, fornecidos pela própria prefeitura. Apesar de que na maioria das Centrais de Tratamento de Resíduos municipais a compostagem é feita em leiras, reatores foram utilizados para o presente estudo de modo a facilitar os revolvimentos, monitoramento da temperatura, controle da umidade, além de dificultar a proliferação de vetores, como moscas e larvas e o acesso de animais domésticos em busca de alimentação no local onde o estudo foi conduzido.

#### 4.2.1 Dimensionamento dos Reatores

Tambores de 100 L foram utilizados como reatores para o processo de compostagem. A Unidade Experimental (UE), formada pela mistura “resíduos orgânicos + poda”, constituiu o conteúdo dos reatores, aos quais foram adicionados os filmes biodegradáveis. Sabe-se que a escala da compostagem influencia na eficiência do processo, uma vez que leiras ou reatores maiores são capazes, por exemplo, de reter calor em seu interior por mais tempo. Porém, vale ressaltar que a quantidade dos filmes, tanto em massa quanto em volume, pode ser considerada insignificante quando comparada à quantidade composta pela UE, não influenciando no processo de compostagem em relação aos reatores controle (sem adição desse material).

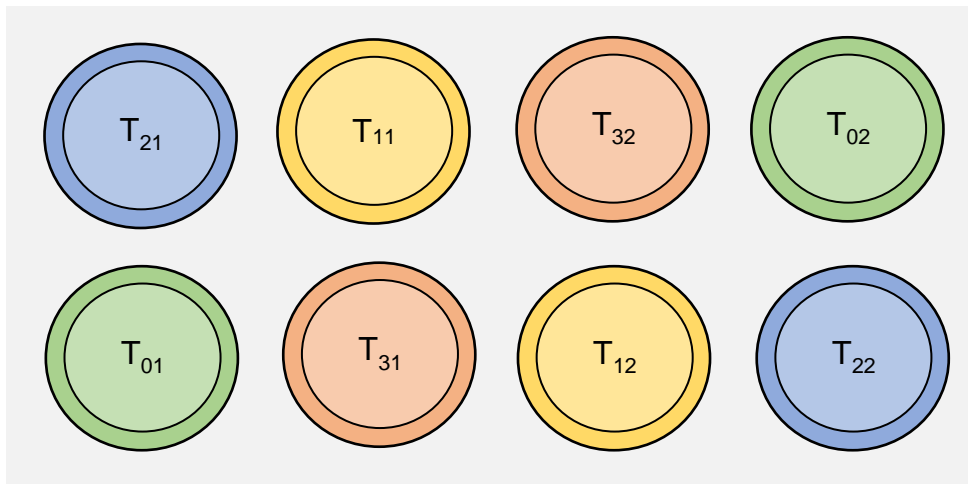
Na definição da UE, desejou-se a princípio que fosse utilizadas quantidades de cada resíduo em proporções que permitissem estabelecer uma relação C/N inicial ideal de 30:1, conforme sugerido por Kiehl (1985) para a otimização do processo. Entretanto, considerando os teores de C e de N já verificados em análises prévias para ambos os resíduos, constatou-se que isso não seria possível devido à quantidade muito superior de poda em relação aos resíduos orgânicos que seria necessária para estabelecer tal C/N inicial.

Dessa forma, utilizou-se uma proporção de 3:1 (em volume) entre a poda e os resíduos orgânicos, a qual já havia sido demonstrada em estudos preliminares como uma proporção eficiente. Para isso, cada UE foi composta por 72 L de poda e 24 L de resíduos orgânicos, distribuídos em 5 camadas intercaladas.

#### 4.2.2 Preparação do Material e Montagem dos Reatores

Os experimentos foram realizados na Casa de Vegetação da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina. A montagem dos reatores seguiu o esquema ilustrado na Figura 12. Nota-se que as repetições de cada tratamento foram dispostas de forma aleatória, a fim de reduzir os erros experimentais pela ação de fatores externos.

Figura 12 – Planta baixa do espaço utilizado na Casa de Vegetação onde foram conduzidas as compostagens.



**Nota:**  $T_{ij}$  representa a repetição  $j$  do tratamento  $T_i$ , ( $T_0$  = verde;  $T_1$  = amarelo;  $T_2$  = azul; e  $T_3$  = laranja).

Os filmes biodegradáveis foram picados em pequenos pedaços de aproximadamente  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  a fim de seguir a recomendação de Bidone e Povinelli (1999) sobre a granulometria dos resíduos no início do processo de compostagem, a qual deve contemplar materiais com dimensões de 1 a 5 cm. Os resíduos orgânicos já estavam disponíveis em granulometrias adequadas, uma vez que compreendiam restos de alimentos descartados, assim como a poda das árvores, que foi triturada logo após o corte, no momento da coleta.

Uma vez adequada a granulometria, a montagem dos reatores se deu por meio da superposição de camadas alternadas de cada resíduo. A primeira e a última camada de cada reator foram sempre constituídas de poda, uma vez que se trata do resíduo de estrutura e desempenha o papel de encobrir os resíduos orgânicos, de modo a evitar mal cheiro e a proliferação de vetores durante a primeira semana de compostagem. Nos tratamentos que contiveram filmes biodegradáveis, alguns de

seus fragmentos foram primeiramente inseridos no interior de meias porosas, de modo a facilitar sua localização durante os revolvimentos e evitar contaminação sem, contudo, prejudicar a interação dos microrganismos em sua superfície (PAULA; MANO, 2012). Esses fragmentos de filmes protegidos pelas meias serviram de amostras para as análises de monitoramento da degradação das embalagens. O restante dos fragmentos, e também as meias, foram colocados sempre sobre a camada de resíduos orgânicos, fazendo então parte das camadas internas do reator durante a montagem.

#### 4.2.3 Compostagem dos Filmes a Partir dos Polímeros Puros (Etapa 1)

Para a primeira etapa de compostagem, três filmes obtidos a partir de polímeros puros foram utilizados: PBAT, PLA e PVA. Dessa forma, quatro tratamentos foram estipulados: T1 = PBAT; T2 = PLA; T3 = PVA; e T0 = controle (sem adição de filmes). Padronizou-se 750 mL de cada filme a serem adicionados em cada reator, o que consistiu quantidades em massa de aproximadamente 36, 147 e 200 gramas, para os filmes de PBAT, PLA e PVA, respectivamente. Essa diferença na massa ocorreu devido às diferentes densidades dos três filmes.

A primeira etapa de compostagem foi iniciada no dia 19/10/2015 e foi finalizada no dia 07/12/2015, com duração de 49 dias (ou 7 semanas). As amostragens do composto ocorreram nos dias 14, 28 e 49, ou seja, com uma frequência de 2 ou 3 semanas. Já as amostragens das embalagens ocorreram nos dias 21 e 49 apenas (frequência de 3 ou 4 semanas).

#### 4.2.4 Compostagem dos Filmes a Partir das Blendas (Etapa 2)

Para a segunda etapa de compostagem, utilizou-se os três filmes obtidos a partir das blendas entre o amido e os polímeros puros: PBAT/TPS, PLA/TPS e PVA/TPS. Dessa forma, quatro tratamentos foram estudados: T1 = PBAT/TPS; T2 = PLA/TPS; T3 = PVA/TPS; e T0 = controle (sem adição de filmes). A quantidade de cada filme adicionada foi novamente determinada de acordo com o menos disponível dos três, e então padronizada para todos. Uma vez que o volume das embalagens seria insignificante a ponto de não influenciar o processo de compostagem, percebeu-se que seria mais adequado garantir uma igualdade em massa para os polímeros.

Dessa vez, então, padronizou-se a massa em vez do volume, sendo adicionados 105 gramas de filme em cada reator, independente da sua composição.

Os reatores da segunda etapa de compostagem foram montados no dia 29/03/2016 e desmontados no dia 07/06/2016, durando 70 dias (ou 10 semanas) no total. As 3 semanas a mais de duração em relação à primeira etapa tiveram o objetivo de verificar se o processo de compostagem se estende além dos 49 dias estabelecidos anteriormente. As amostragens do composto ocorreram nos dias 28, 49 e 70, e as amostragens das embalagens, nos dias 21, 49 e 70, ou seja, ambas com frequência de 3 ou 4 semanas.

#### 4.2.5 Monitoramento do Processo de Compostagem

O processo de compostagem foi monitorado quanto à temperatura, pH, condutividade elétrica, umidade, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis, nitrogênio total e reduções de massa e de volume. Aeração e umidade aparente foram parâmetros controlados durante o processo de compostagem. Análise de macro e micronutrientes também foram realizadas para os compostos finais. A frequência de cada análise/avaliação está demonstrada no Quadro 4.

Quadro 4 – Frequência de monitoramento de cada análise realizada para o composto.

ANÁLISE	FREQUÊNCIA
Temperatura	5 minutos
Aeração	3 ou 4 dias
Umidade aparente	3 ou 4 dias
pH	2 a 4 semanas*
Condutividade Elétrica	2 a 4 semanas*
Umidade	2 a 4 semanas*
Sólidos Totais	2 a 4 semanas*
Sólidos Fixos	2 a 4 semanas*
Sólidos Voláteis	2 a 4 semanas*
Nitrogênio Total	2 a 4 semanas*
Redução de volume	2 a 5 semanas
Redução de massa	Final
Macro e micronutrientes	Final

**Nota:** (\*) A frequência das análises laboratoriais variou de acordo com a etapa de compostagem: 2 ou 3 semanas para a Etapa 1 e 3 ou 4 semanas para a Etapa 2.

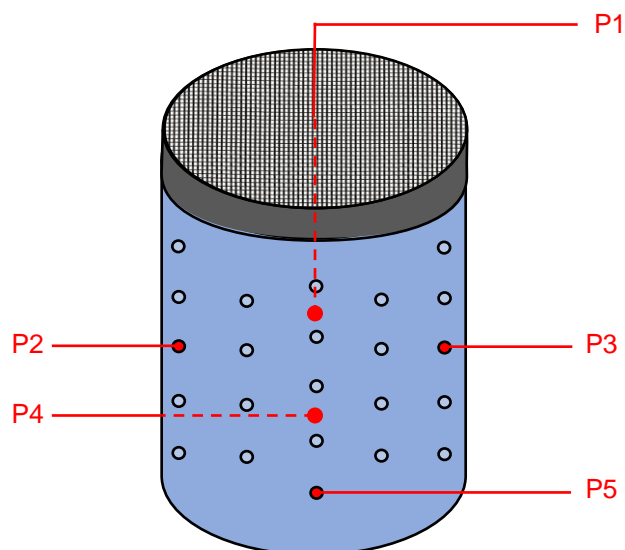
Os parâmetros pH, condutividade elétrica, umidade, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis e nitrogênio total foram obtidos por meio de análises

realizadas no Laboratório de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A coleta de amostras seguiu recomendações da norma NBR 10.007 (ABNT, 2004b), sendo sempre coletadas no mesmo dia do início das análises. As metodologias utilizadas para cada parâmetro estão descritas nas subseções a seguir. Já as análises de macro e micronutrientes foram realizadas pelos laboratórios do IAPAR e da UEM (vide seção 4.2.5.7).

#### 4.2.5.1 Temperatura

A temperatura foi monitorada por meio de um sistema de automação de dados. Cinco sensores de temperatura foram inseridos em cada reator. Os sensores são da marca DS18B20, modelo 560, fabricado pela *Maxim Integrated Products* (San José, CA, EUA), envelopado em aço inox e com amplitude de temperatura de  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O posicionamento dos sensores no interior de cada reator se deu em diferentes pontos, de modo a abranger temperaturas distintas (Figura 13). Todos os sensores foram ligados a uma placa de arduíno equipada de sistema registrador de dados (*datalogger*) junto de um sistema de tempo real que fornece a hora, minuto e segundo da aquisição de dados. O armazenamento de dados de temperatura pelo sistema ocorreu a cada 5 minutos.

Figura 13 – Posicionamento dos sensores de temperatura no interior dos tambores.



#### 4.2.5.2 Aeração e umidade aparente

A aeração foi controlada por meio de revolvimentos realizados manualmente, por meio de rolamentos dos tambores, a cada 3 ou 4 dias (duas vezes por semana). Simultaneamente, a umidade aparente foi controlada por meio do teste da mão, e, quando houve necessidade, foi adicionada água até que a umidade estivesse adequada, ou seja, quando foi possível bolear o composto (NUNES, 2009). O controle da umidade foi realizado durante os revolvimentos de modo a garantir uma distribuição mais homogênea da água na leira.

#### 4.2.5.3 Reduções de volume e massa

Para o monitoramento da redução de volume, uma fita métrica foi instalada no interior de cada reator antes da introdução do material a ser compostado. A altura atingida pelo composto no interior do recipiente era aferida a partir de uma fita métrica colocada anteriormente ao início do processo de compostagem. Além disso, o diâmetro superior do composto também era aferido com uma trena, pois variava de acordo com a altura, uma vez que o formato do tambor não era o de um cilindro regular. Considerando então o formato do conteúdo preenchido pelo composto como sendo de um tronco de cone (

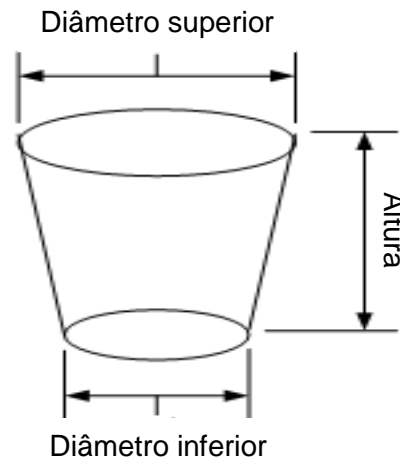
Figura 14), e sabendo o valor do diâmetro inferior, o qual não variava, calculava-se o volume de composto no interior do reator a partir da Equação (1). Ressalta-se que essa aferição de volume era feita logo após os revolvimentos, para que o composto estivesse em um estado menos acomodado e compactado.

$$V = \frac{\pi \cdot h}{3} \cdot \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + \left(\frac{d}{2}\right) \cdot \left(\frac{D}{2}\right) + \left(\frac{D}{2}\right)^2}{1000} \quad (1)$$

onde:

- V é o volume do composto, em litros;
- h é a altura atingida pelo composto, em centímetros;
- d é o diâmetro inferior (fixo), em centímetros; e
- D é o diâmetro superior (variável), em centímetros.

Figura 14 - Formato aproximado do volume ocupado pelo composto.



A pesagem dos compostos foi feita apenas ao final do período de compostagem. Com o auxílio de uma balança, baldes foram pesados vazios, e contendo o composto de cada reator. A diferença de ambas as pesagens foi considerada a massa úmida do composto. A partir dos resultados de teor de umidade obtidos em laboratório durante a caracterização final dos compostos, a massa de água foi descontada, obtendo-se a massa seca de cada composto. Por fim, a diferença entre esta e a massa seca no início da compostagem representou a redução de massa do composto ao longo do processo.

#### 4.2.5.4 Potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica

A metodologia para análise de pH e condutividade elétrica foi adaptada da proposta por Tedesco et al. (1995). Aproximadamente 10 gramas da amostra (ou menos em caso de materiais volumosos) eram colocados em um béquer, pesados em balança analítica e 100 mL de água deionizada eram adicionados com o auxílio de uma proveta. O béquer era inserido em um *shaker* por 30 minutos para promover agitação, e em seguida, retirado do equipamento e deixado em repouso por uma hora. Por fim, pH e condutividade elétrica eram medidos no sobrenadante utilizando, respectivamente, um peagâmetro e um condutímetro de bancada, ambos devidamente calibrados.

#### 4.2.5.5 Série de sólidos e umidade

A metodologia da série de sólidos proposta pela American Public Health Association (APHA, 2012) foi utilizada para a determinação dos teores de umidade, sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis.

Cadinhos devidamente higienizados eram calcinados em mufla, pré-aquecida a 580 °C, por meia hora. Após a mufla ter sido desligada, aguardava-se até que esta atingisse temperatura aproximada de 250 °C, e então os cadinhos eram retirados, com o auxílio de pinça e luva de raspa de couro, e logo em seguida colocados no dessecador. A sílica presente no dessecador era sempre monitorada para que quando esboçasse sinais de saturação (coloração rosa ou roxa) fosse levada à estufa para secar até que retornasse à coloração original azul.

Depois de atingida a temperatura ambiente, os cadinhos eram pesados vazios em balança analítica e a massa anotada era a  $M_0$ . Uma vez tarada a balança, cerca de 5 gramas do material coletado nos reatores eram colocados no interior do cadinho, e a massa anotada consistia na  $M_1$ . Os cadinhos eram deixados em estufa pré-aquecida a 105 °C por 24 horas, retirados e deixados no dessecador novamente. Tendo atingido a temperatura ambiente, mais uma pesagem era feita, sendo a massa denominada de  $M_2$ . Os cálculos dos sólidos totais (ST) e da Umidade (U) eram feitos utilizando as Equações (2) e (3), respectivamente.

$$ST(\%) = \frac{(M_2 - M_0)}{M_1} \times 100 \quad (2)$$

onde:

- ST é o teor de sólidos totais, em porcentagem;
- $M_2$  é a massa da amostra seca + cadinho, em gramas;
- $M_0$  é a massa do cadinho, em gramas; e
- $M_1$  é a massa da amostra úmida, em gramas.

$$U(\%) = 100 - ST(\%) \quad (3)$$

onde:

- U é o teor de umidade, em porcentagem.

Os cadinhos com os materiais já secos em estufa eram imediatamente levados à mufla, que era mantida aquecida a 580 °C, por 2 horas, sendo a portinhola da mufla deixada aberta durante a última meia hora. Aguardava-se até que a mufla fosse resfriada a 250 °C, e então os cadinhos eram levados ao dessecador. Após atingir a temperatura ambiente, os cadinhos eram pesados pela última vez, anotando-se a massa  $M_3$ . Os cálculos dos sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) eram feitos utilizando as Equações (4) e (5), respectivamente.

$$SF(\%) = \frac{(M_3 - M_0)}{(M_2 - M_0)} \times 100 \quad (4)$$

onde:

- SF é o teor de sólidos fixos (teor de cinzas), em porcentagem; e
- $M_3$  é a massa das cinzas da amostra + cadinho, em gramas.

$$SV(\%) = 100 - SF(\%) \quad (5)$$

onde:

- SV é o teor de sólidos voláteis, em porcentagem.

#### 4.2.5.6 Nitrogênio total

As análises para a determinação de nitrogênio total seguiram a metodologia proposta por Malavolta et al. (1997), na qual utiliza-se a digestão sulfúrica com o auxílio de um bloco digestor. A amostra era macerada, tomando-se 0,2 g, ao que eram acrescentados, necessariamente nesta ordem, 1 mL de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), 2 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e 0,7 g de mistura digestora. Para a preparação da mistura digestora foram misturados 100 g de  $NaSO_4$ , 10 g de  $Cu SO_4$  e 1 g de Selênio. Uma vez preparados, os tubos eram dispostos no bloco digestor, ligado inicialmente a 50 °C. A temperatura era gradativamente aumentada, elevando-se em 50 °C a cada meia hora, até que atingisse 350 °C, a partir da qual permanecia constante por uma hora. Após esse período, desligava-se o equipamento e os tubos eram deixados em repouso para esfriar, aguardando-se no mínimo 20 minutos.

Terminada a digestão, as amostras eram destiladas utilizando um destilador Kjeldahl. De modo a evitar o efeito memória do equipamento, uma destilação com água destilada era feita entre as análises de cada amostra.

Por fim, a solução coletada (25 mL de produto da destilação + 5 mL de ácido bórico) era titulada com ácido sulfúrico 0,0025 mol L<sup>-1</sup>, sendo anotado o volume de ácido gasto, para posterior utilização no cálculo do teor de nitrogênio, o qual era feito por meio da Equação (6).

$$N(\%) = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \times 0,7 \times (M^{-1})}{10} \times F \quad (6)$$

onde:

- N é o teor de nitrogênio total, em porcentagem;
- V<sub>amostra</sub> é o volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gasto na titulação da amostra, em mL;
- V<sub>branco</sub> é o volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gasto na titulação do branco, em mL;
- M é a massa da amostra seca a 50 °C por 48 horas, em gramas; e
- F é o fator do ácido, previamente determinado em sua preparação.

#### 4.2.5.7 Macro e micronutrientes

Ao fim de cada etapa de compostagem, os compostos finais foram caracterizados quanto à macro e micronutrientes, de modo a comparar esses parâmetros com as exigências da Instrução Normativa nº 25 do Ministério da Agricultura, Pesca e Abastecimento (MAPA) (BRASIL, 2009). Essa norma estabelece os teores mínimos de cada nutriente, além de outros parâmetros, que permitem a comercialização do composto como fertilizante orgânico. Anteriormente às análises, cada composto foi peneirado em peneira de malha 0,5 cm e então enviados aos respectivos laboratórios terceirizados.

Para a primeira etapa de compostagem, todos os compostos finais foram peneirados e misturados, de modo a obter uma única amostra composta. Isso foi feito com a intenção de reduzir custos com análises terceirizadas. O composto foi então levado ao Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) para caracterização quanto a macro e micronutrientes. Os nutrientes quantificados foram: cálcio, magnésio, cobre, zinco, bário e manganês. Para isso, as amostras passaram por extração em HCl 1 M e em seguida, leitura por espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP OES).

Já para a segunda etapa, decidiu-se por realizar as análises de macro e micronutrientes para os quatro tratamentos separadamente, de modo a possibilitar a comparação entre eles e a avaliação da influência dos filmes na qualidade do

composto final. Os compostos foram então peneirados separadamente, sendo coletadas e homogeneizadas amostras compostas apenas das repetições, totalizando quatro amostras, uma para cada tratamento. Essas amostras foram então enviadas ao Laboratório de Agroquímica e Meio Ambiente, da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Os nutrientes quantificados foram: cálcio, magnésio, cobre, zinco, manganês e ferro. Para estas determinações, as cinzas foram dissolvidas com ácido clorídrico (1:1) e a leitura se deu em ICP OES.

#### 4.3 DEGRADAÇÃO POR HIDRÓLISE ABIÓTICA (ETAPA 3)

Para a terceira etapa deste trabalho, que consistiu em um ensaio de degradação por hidrólise abiótica, todos os seis filmes em estudo foram utilizados: PBAT, PLA, PVA, PBAT/TPS, PLA/TPS e PVA/TPS.

Uma solução de azida de sódio ( $\text{NaN}_3$ ) 2% (m/m) foi preparada para constituir o meio aquoso em que as amostras seriam imersas (STLOUKAL et al., 2015). A azida de sódio é considerada uma substância biocida, inibindo o crescimento de microrganismos e, dessa forma, garantindo o meio abiótico desejado para esta etapa de hidrólise. Aproximadamente 50 mL da solução de  $\text{NaN}_3$  foram inseridos em cada tubo (tubos Falcon de 50 mL, com tampa de plástico em rosca). As tampas foram levemente rosqueadas, para permitir a esterilização da solução interna, e os tubos foram então autoclavados.

As amostras de filmes foram desinfetadas utilizando-se um algodão com álcool 70% e passando levemente em suas superfícies por trás de um bico de Bunsen, e, logo em seguida, imergidas nas soluções dos tubos. Quatro tubos foram preparados para cada filme, contendo duas amostras (duplicata) de  $2 \times 8 \text{ cm}^2$  em cada tubo. Depois de rosquear totalmente as tampas, os tubos foram lacrados com parafilme e dispostos em béqueres. Os béqueres foram incubados em um *shaker* a  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , sem agitação, por 28 dias (ou 4 semanas).

A cada 7 dias, um tubo de cada filme era retirado para o monitoramento da degradação. As amostras eram secas em estufa com ventilação a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h, e então seguiam para as análises. A frequência de cada análise está descrita no Quadro 5.

Quadro 5 - Frequência de análise durante a hidrólise.

ANÁLISES	TEMPO DE ENSAIO (DIAS)				
	0	7	14	21	28
Registros fotográficos	X	X	X	X	X
MEV	X		X		X
FTIR	X	X	X	X	X
TGA	X				X
Perda de massa	X		X	X	X

#### 4.4 MONITORAMENTO DAS EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

O monitoramento da degradação dos filmes biodegradáveis se deu a partir de análises que variaram de acordo com a etapa do estudo. Diversas análises foram conduzidas com os fragmentos das embalagens, em diferentes estágios de cada etapa, de modo a caracterizá-los quanto ao grau de degradação. As análises conduzidas foram registros fotográficos, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TGA) e perda de massa. No Quadro 6 estão resumidas as análises conduzidas para cada uma das etapas. Os detalhes e metodologias de cada análise estão descritos a seguir.

Quadro 6 - Resumo das análises conduzidas.

ANÁLISES	ETAPA 1 Compostagem dos polímeros puros	ETAPA 2 Compostagem das blendas	ETAPA 3 Hidrólise abiótica
Registros Fotográficos	X	X	X
MEV	X	X	X
FTIR	X	X	X
TGA	-	-	X
Perda de massa	-	-	X

##### 4.4.1 Registros Fotográficos

Durante os processos de degradação, tanto na compostagem quanto na hidrólise, fotos foram tiradas dos fragmentos de filmes biodegradáveis no momento em que eram amostrados. A mudança no aspecto visual das embalagens foi então avaliada por meio da comparação de registros fotográficos das amostras em diferentes estágios de degradação. Apesar de não ser possível de verificá-los por meio das fotografias, aspectos relacionados à manuseabilidade também foram discutidos, uma vez que mudanças em relação a isso também foram perceptíveis.

#### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV ocorreram no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL. Para as Etapas 1 e 2, assim que as amostras eram retiradas do composto, pequenos fragmentos eram cortados e imediatamente imersos em uma solução fixadora de microrganismos, onde permaneciam *overnight*. O fixador era preparado logo antes de ser usado, e sua composição possuía glutaraldeído 3% e tampão fosfato 0,1 M, além de água destilada em quantidade suficiente para garantir tais concentrações.

No dia seguinte, a preparação das amostras continuava e os fragmentos passavam por uma série de banhos, cujo protocolo era como segue: 3 banhos de tampão fosfato 0,1 M, 15 minutos cada; 1 banho de ósmio 1%, por 1 hora; mais 3 banhos de tampão fosfato 0,1 M, 15 minutos cada; e então banhos para uma série de álcool, em concentrações de 70, 80, 90 e 100%, respectivamente, sendo 3 banhos de 15 minutos para cada concentração, com exceção do álcool 100% ou puro, para o qual os banhos duravam 10 minutos; ao fim do último banho, os fragmentos eram deixados imersos novamente em álcool 100%, até o momento do recobrimento em ouro.

Para o recobrimento, os fragmentos já fixados eram secos em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035) a 60 °C por 3 h, em seguida mantidos em dessecadores contendo cloreto de cálcio anidro por 1 semana. Depois disso, os fragmentos eram recobertos com uma fina camada de ouro e seguiam para a análise das imagens. Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (Oregon – EUA), e as imagens foram obtidas empregando-se uma voltagem de aceleração de 20 kV. Para as amostras da etapa de hidrólise, apenas o recobrimento com ouro foi necessário, pois não existiam microrganismos a serem fixados por meio dos banhos.

O objetivo desta análise foi verificar nas imagens mudanças no aspecto relacionado à microestrutura, como surgimento de fendas, rachaduras, orifícios, entre outras modificações. Em especial para as amostras da compostagem, outro objetivo foi observar também a presença de possíveis microrganismos aderidos à superfície dos filmes em processo de biodegradação.

#### 4.4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL. As amostras das Etapas 1, 2 e 3 eram secas em estufa ventilada a 60 °C por 24 h, pulverizadas, incorporadas ao brometo de potássio e submetidas à alta pressão para a produção de pastilhas. Para a pulverização, as amostras que não eram tão facilmente maceradas tiveram sua superfície raspada com estilete, de modo a obter fragmentos os mais finos possíveis. A leitura das pastilhas foi conduzida em aparelho de FTIR (Shimadzu FTIR-8300, Japão) com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e escala de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada apenas para os filmes submetido à hidrólise abiótica, sendo conduzida em uma termobalança do Laboratório de Química Inorgânica da UEL. As amostras foram previamente secas em estufa ventilada a 60 °C por 24 h. Para o TGA, aproximadamente 10 mg de cada amostra foram aquecidos de 30 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> e vazão de nitrogênio de 20 mL min<sup>-1</sup>.

#### 4.4.5 Perda de Massa

A perda de massa dos filmes também só foi conduzida para as amostras submetidas ao processo de degradação via hidrólise. Para isso, as amostras foram secas em estufa ventilada a 60 °C por 24 h, deixadas em dessecador para que resfriassem, e então pesadas em balança analítica. A razão entre a massa seca no momento de amostragem e a massa seca inicial foi considerada a porcentagem de massa residual.

### 4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Análises estatísticas foram realizadas para os resultados quantitativos das três etapas de estudo. Médias e desvios padrão foram calculados, em especial

para os valores finais de diversos parâmetros, além de testes de média que também foram aplicados. O software utilizado foi o Statistica 7.0, a análise de variância foi a *One-way ANOVA* (considerando delineamento inteiramente casualizado) e, quando o resultado do teste de média era significativo, um teste de Tukey era aplicado para se descobrir entre quais tratamentos havia diferença. O nível de significância para todas as análises foi de 5%.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

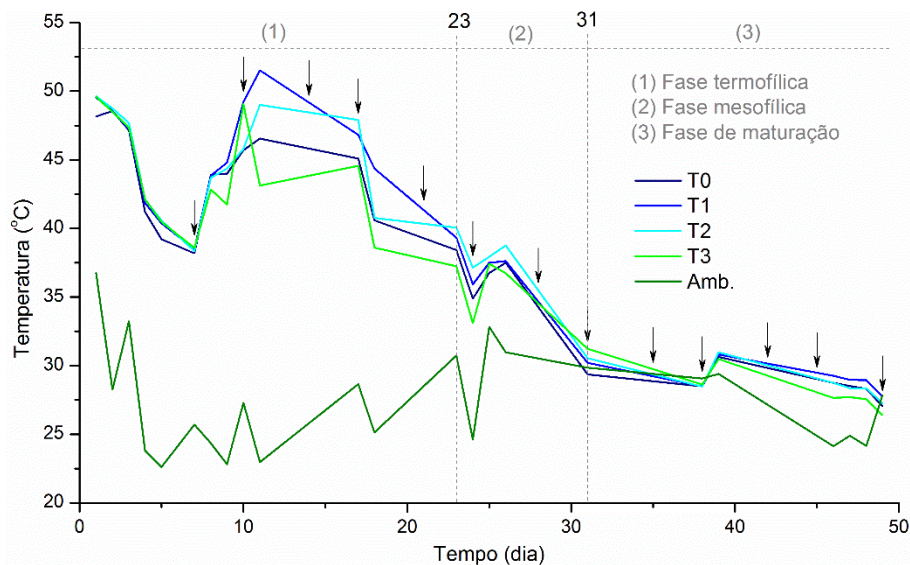
### 5.1 ETAPA 1 – COMPOSTAGEM DAS EMBALAGENS DE POLÍMEROS PUROS

#### 5.1.1 Parâmetros da Compostagem

##### 5.1.1.1 Temperatura

Dada a importância do monitoramento da temperatura para um processo de compostagem, pode-se analisar a variação desse parâmetro na primeira etapa do estudo conforme o gráfico da Figura 15.

Figura 15 – Temperatura média ao longo do processo de compostagem da Etapa 1.



**Nota:** T0 = controle; T1 = PBAT; T2 = PLA; T3 = PVA; Amb. = ambiente;  
↓ = revolvimentos.

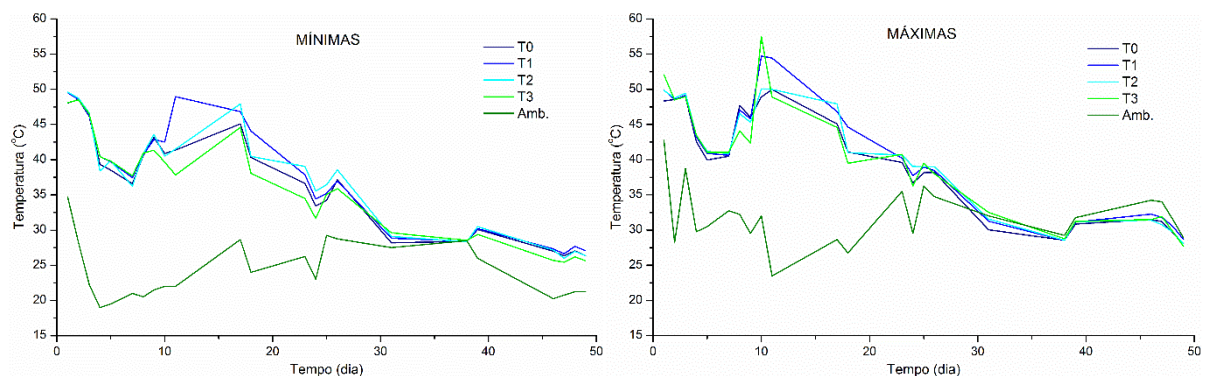
Nota-se que a temperatura nos reatores já se encontrava na faixa considerada termofílica por Barreira (2005) (acima de 40 °C) logo no primeiro dia. Porém, essa temperatura caiu gradativamente até o sétimo dia, quando o primeiro revolvimento foi realizado (indicado pela primeira seta na Figura 15), voltando a aquecer e atingindo valores ainda maiores a partir do décimo dia. A fase termofílica durou aproximadamente 23 dias, a partir de quando a temperatura se manteve abaixo dos 40 °C. Na sequência, a fase mesofílica durou por mais 8 dias, terminando no 31º dia, a partir de quando a fase de maturação se iniciou, caracterizada por temperaturas

muito próximas da ambiente e indicando o fim do processo de compostagem.

É importante perceber que na maior parte do tempo não houve grande diferença entre as temperaturas atingidas pelos quatro tratamentos. Nesse sentido, pode-se afirmar que a inserção das embalagens biodegradáveis não prejudicou a degradação da matéria orgânica, pois não houve diferença entre os tratamentos contendo embalagem e o controle (T0), nem diferença quando comparados os três tratamentos (T1, T2 e T3) entre si, sendo liberadas quantidades similares de calor das reações exotérmicas ocorridas nos quatro reatores.

Na Figura 16 são apresentados os dados de temperaturas mínimas e máximas diárias para todo o período de compostagem. Esses gráficos corroboram o da Figura 15, e além disso, é possível observar os valores extremos de temperatura que ocorreram ao longo do processo: as temperaturas mais alta e mais baixa atingidas, respectivamente, foram de 57,5 °C (T3, no dia 10) e de 25,4 °C (T3, no dia 47). Já a temperatura ambiente obteve seu valor máximo logo no primeiro dia (42,8 °C) e seu valor mínimo no quarto dia (19 °C).

Figura 16 – Variação das temperaturas máximas e mínimas, ao longo do processo de compostagem da Etapa 1.



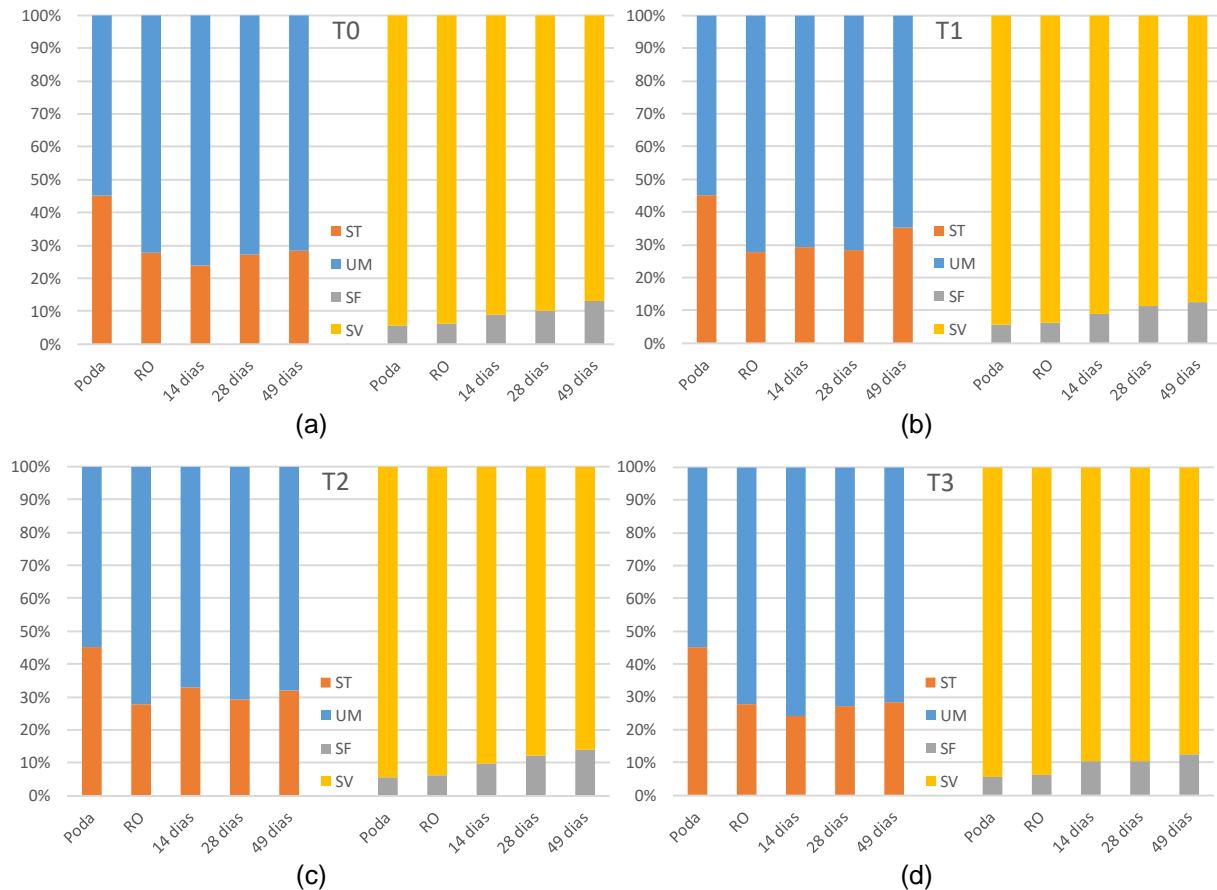
**Nota:** T0 = controle; T1 = PBAT; T2 = PLA; T3 = PVA; Amb. = ambiente.

#### 5.1.1.2 Série de sólidos

No momento da montagem dos reatores, os resíduos orgânicos eram mais úmidos que a poda (Figura 17), com 72,1% e 55% de umidade, respectivamente. Já a composição dos sólidos de ambos foi bem semelhante: 94,5% e 93,9% de sólidos voláteis, e 5,5% e 6,1% de sólidos fixos, respectivamente para a poda e para os resíduos orgânicos. Esse alto teor de sólidos voláteis significa que os dois resíduos escolhidos para a compostagem são ricos em matéria orgânica, o que é indicado para

o tratamento via compostagem.

Figura 17 – Teores de sólidos totais (ST), umidade (UM), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) da poda, dos resíduos orgânicos (RO) e do composto da Etapa 1 após 14, 28 e 49 dias, nos tratamentos T0 (a), T1 (b), T2 (c) e T3 (d).



**Nota:** T0 = controle; T1 = PBAT; T2 = PLA; T3 = PVA.

Avaliando a variação na composição do composto ao longo do processo, verifica-se que para todos os tratamentos, o teor de umidade sempre foi mantido próximo a 70%, o que está de acordo com o intervalo de 40 a 70% proposto por diversos autores como ideal para a degradação da matéria orgânica no processo de compostagem (KIEHL, 2004; BARREIRA, 2005; MASSUKADO, 2008). Nota-se ainda que o teor de sólidos voláteis diminuiu para todos os tratamentos conforme a compostagem avançou. Os valores finais, após 49 dias, variaram entre 86,1% e 87,6%, sendo menores que os valores obtidos para os resíduos que constituíram o composto inicial, demonstrando a volatilização da matéria orgânica em forma de gás carbônico após ser degradada aerobicamente.

Na avaliação dos valores finais da série de sólidos, verifica-se que não houve diferença significativa ( $p>0,05$ ) entre os tratamentos para nenhum dos quatro parâmetros analisados (Tabela 3), e, portanto, conclui-se que a adição e o material das embalagens não influenciou essas características físico-químicas do composto final.

Tabela 3 - Análise estatística dos valores finais da série de sólidos da Etapa 1.

Parâmetro	Tratamento	Média	Desvio Padrão	p-valor (ANOVA)
<b>Sólidos Totais (ST)</b>	T0	28,37	5,27	0,45
	T1	28,40	1,65	
	T2	35,34	6,13	
	T3	31,97	3,64	
<b>Umidade (UM)</b>	T0	71,63	5,27	0,45
	T1	71,60	1,65	
	T2	64,66	6,13	
	T3	68,03	3,64	
<b>Sólidos Fixos (SF)</b>	T0	13,11	2,11	0,63
	T1	12,61	0,55	
	T2	12,41	0,64	
	T3	13,92	0,74	
<b>Sólidos Voláteis (SV)</b>	T0	86,89	2,11	0,63
	T1	87,39	0,55	
	T2	87,59	0,64	
	T3	86,08	0,74	

Reis (2005) conduziu dois experimentos de compostagem com restos de vegetais, lodo de esgoto e podas: um com 900 kg e outro com 1500 kg de resíduos por leira. Foi constatado que o composto submetido ao tratamento nas leiras menores quase não sofreu alteração no teor de sólidos voláteis após o processo, enquanto o composto das leiras maiores apresentou um decréscimo substancial do mesmo parâmetro, em torno de 18%. A autora concluiu que, de modo geral, o tamanho da leira está associado à duração da fase termofílica, de modo que leiras maiores possuem essa fase mais prolongada, proporcionando maior degradação da matéria orgânica e, conseqüentemente, maior diminuição no teor de sólidos voláteis. Nesse sentido, pode-se justificar que o presente estudo não apresentou uma redução tão expressiva de sólidos voláteis devido, entre outros fatores, à escala reduzida do processo, considerando que a massa úmida inicial dos reatores não passou de 37 kg.

### 5.1.1.3 Carbono orgânico total, nitrogênio total e relação C/N

Na Tabela 4 são apresentados mais dados a respeito da caracterização físico-química dos resíduos iniciais e dos compostos: teores de carbono orgânico total (COT), de nitrogênio total (N) e relação C/N.

Tabela 4 – Teores de Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio (N) e relação C/N para a poda, para os resíduos orgânicos (RO) e para o composto da Etapa 1 após 14, 28 e 49 dias.

		PODA	RO	T0	T1	T2	T3
<b>0 dias</b>	COT (%)	38,08±0,13	37,85±0,04	-	-	-	-
	N (%)	1,92±0,06	2,60±0,93	-	-	-	-
	<b>C/N</b>	<b>19,81±0,55</b>	<b>15,56±5,60</b>	<b>17,48±0,06<sup>a</sup></b>	<b>17,53±0,12<sup>a</sup></b>	<b>17,55±0,02<sup>a</sup></b>	<b>17,46±0,09<sup>a</sup></b>
<b>14 dias</b>	COT (%)	-	-	36,89±0,54	36,88±0,35	36,29±0,60	36,04±0,29
	N (%)	-	-	4,08±0,68	3,75±0,19	3,60±0,06	3,68±0,29
	<b>C/N</b>	-	-	<b>9,18±1,65<sup>a</sup></b>	<b>9,85±0,42<sup>a</sup></b>	<b>10,09±0,33<sup>a</sup></b>	<b>9,81±0,68<sup>a</sup></b>
<b>28 dias</b>	COT (%)	-	-	36,15±0,14	35,17±0,32	35,29±2,25	36,06±0,33
	N (%)	-	-	3,44±0,07	3,54±0,22	3,68±0,12	3,71±0,15
	<b>C/N</b>	-	-	<b>10,52±0,16<sup>a</sup></b>	<b>9,96±0,71<sup>a</sup></b>	<b>9,60±0,92<sup>a</sup></b>	<b>9,72±0,48<sup>a</sup></b>
<b>49 dias</b>	COT (%)	-	-	34,54±1,15	35,16±0,27	33,87±0,42	35,08±0,23
	N (%)	-	-	3,35±0,36	3,57±0,18	3,62±0,02	3,70±0,05
	<b>C/N</b>	-	-	<b>10,39±1,48<sup>a</sup></b>	<b>9,85±0,56<sup>a</sup></b>	<b>9,37±0,06<sup>a</sup></b>	<b>9,48±0,06<sup>a</sup></b>

**Notas:** (1) T0 = controle; T1 = PBAT; T2 = PLA; T3 = PVA. (2) Valores de COT estimados a partir da equação [COT = (0,425\*SV) - 2,064], onde SV é o teor de sólidos voláteis na amostra (CARMO; SILVA, 2012). (3) Teores médios ± desvio padrão. (4) Letras diferentes na mesma linha representam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey.

É possível observar que apesar de os teores de COT para a poda e para os resíduos orgânicos serem bem próximos, o teor de nitrogênio total do segundo é maior que o do primeiro. Consequentemente, a relação C/N da poda também é maior que a dos resíduos orgânicos. Na montagem das unidades experimentais, anotou-se a massa de resíduos utilizada em cada tratamento. A partir dos dados já apresentados anteriormente de sólidos fixos, calculou-se a massa seca utilizada de cada componente (poda e RO), e então a quantidade em massa de carbono e de nitrogênio, a partir dos teores de COT e nitrogênio total. Por fim, somou-se as massas de carbono relativos aos dois resíduos e dividiu-se pela soma das massas de nitrogênio, obtendo-se as relações C/N iniciais para cada tratamento. Percebe-se que todas foram muito próximas ( $p > 0,05$ ), o que prova a precisão nas quantidades de cada resíduo utilizadas durante a montagem das unidades experimentais.

Apesar de haver certa oscilação da relação C/N ao longo do processo, verifica-se que esse parâmetro diminuiu ao fim da compostagem em comparação com o valor inicial, para todos os tratamentos, com a maior redução obtida em T2, com C/N = 9,37 após 49 dias, o que significa 46,6% de redução. A diminuição da relação C/N é um indicativo de que houve degradação de matéria orgânica mesmo que o processo tenha iniciado com relação C/N de 17:1, diferente da recomendada por Kiehl (2004), entre 26:1 e 35:1. Resíduos semelhantes aos utilizados neste estudo foram compostados por Reis (2005) que também observou uma diminuição na relação C/N ao longo do processo: de 25:1 para 13:1, representando 48% de redução, valor muito próximo do que foi obtido no presente trabalho.

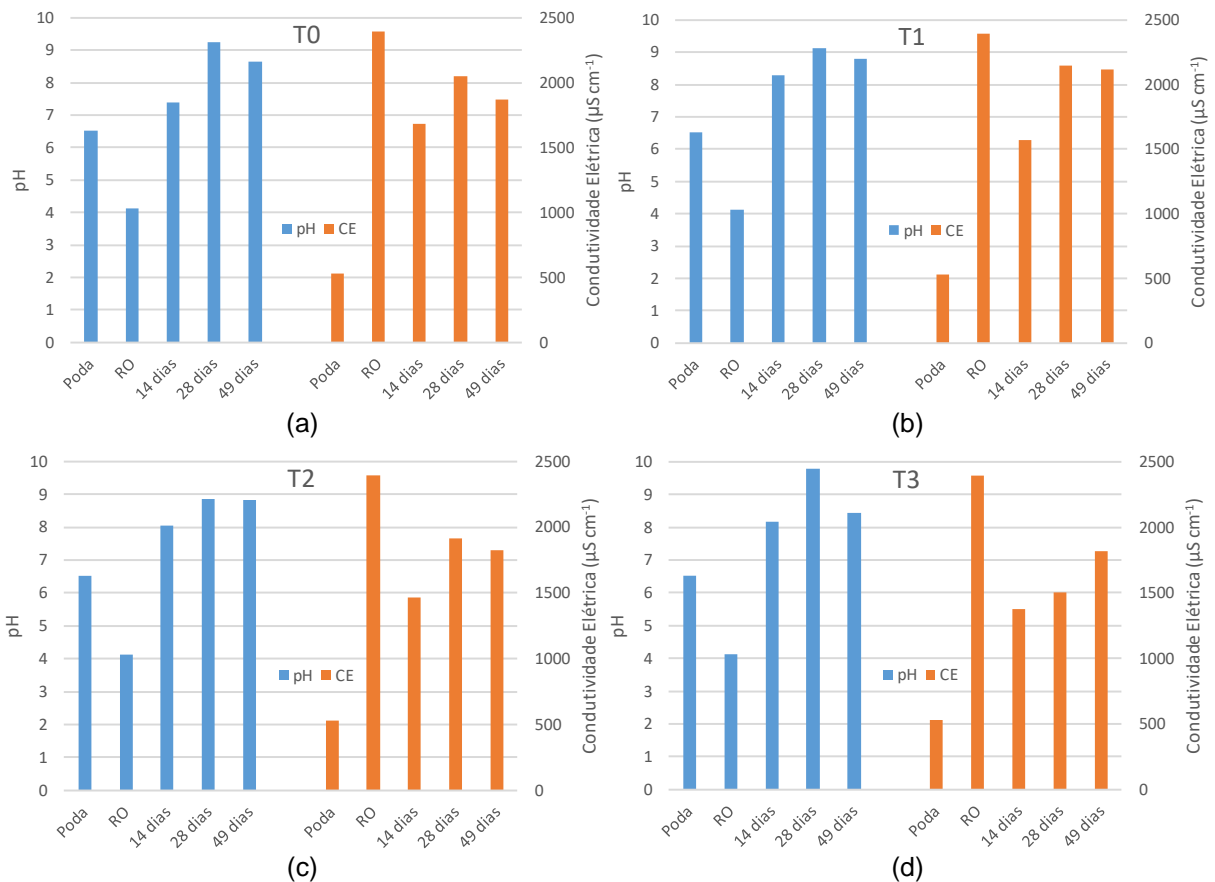
#### 5.1.1.4 Potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica

Ainda a respeito da caracterização físico-química, análises de pH e de condutividade elétrica (CE) foram realizadas para os resíduos iniciais e para os compostos (Figura 18). Os valores iniciais de pH e condutividade elétrica para a poda foram, respectivamente, 6,51 e 531,3  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , enquanto os resíduos orgânicos caracterizavam um material mais ácido (pH = 4,13) e com condutividade bem mais alta que a poda (2397,7  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ).

Durante o processo, o pH do composto se manteve entre 7,4 e 9,8, com valores finais em torno de 8,7 (média entre os quatro tratamentos para o dia 49). Reis (2005), ao compostar resíduos vegetais, lodo de esgoto e podas de árvores, observou pH final do composto próximo a 7, representando a neutralização dos resíduos que possuíam caráter ácido quando *in natura*, anteriormente ao processo de compostagem. Apesar de os compostos finais obtidos no presente estudo serem ligeiramente mais básicos que o obtido por Reis (2005), pode-se afirmar que também houve neutralização da acidez dos resíduos iniciais, considerando que seus valores de pH, principalmente do resíduo orgânico, eram muito baixos.

Para a condutividade elétrica, valores intermediários entre a poda e os resíduos orgânicos ocorreram para os compostos. Apesar dos valores terem oscilado ao longo do processo, quando considerados apenas o primeiro e último valores (dias 14 e 49), a CE sofreu um aumento significativo para todos os tratamentos, devido à concentração de sais ocasionada pela redução de volume e massa, atingindo valores finais entre 1819,5  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (T3) e 2117  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (T1) após

Figura 18 – Variação de pH e condutividade elétrica (CE) para a poda, para os resíduos orgânicos (RO) e para o composto da Etapa 1 após 14, 28 e 49 dias, nos tratamentos T0 (a), T1 (b), T2 (c) e T3 (d).



**Nota:** T0 = controle; T1 = PBAT; T2 = PLA; T3 = PVA.

49 dias. A mineralização da matéria orgânica também contribui para o aumento na concentração de sais solúveis (CAMPBELL; FOLK; TRIPEPI, 1997). Lima et al. (2009) observaram a variação da condutividade elétrica durante a compostagem de diversos resíduos provenientes da produção de biodiesel, e em todos os oito tratamentos empregados houve aumento desse parâmetro ao longo do processo. Para o composto proveniente de “bagaço de cana + cinza de bagaço de cana + esterco de galinha poeadeira + micaxisto + serpentina em pó”, por exemplo, houve acréscimo de 240% na condutividade elétrica, que era de 2500  $\mu\text{S cm}^{-1}$  no início e passou a 8500  $\mu\text{S cm}^{-1}$  no fim da compostagem.

A análise estatística para os valores finais de pH e CE (Tabela 5) mostra que não houve diferença significativa entre os tratamentos ( $p > 0,05$ ), comprovando que a inserção e o material das embalagens não resultaram em variação nesses parâmetros.

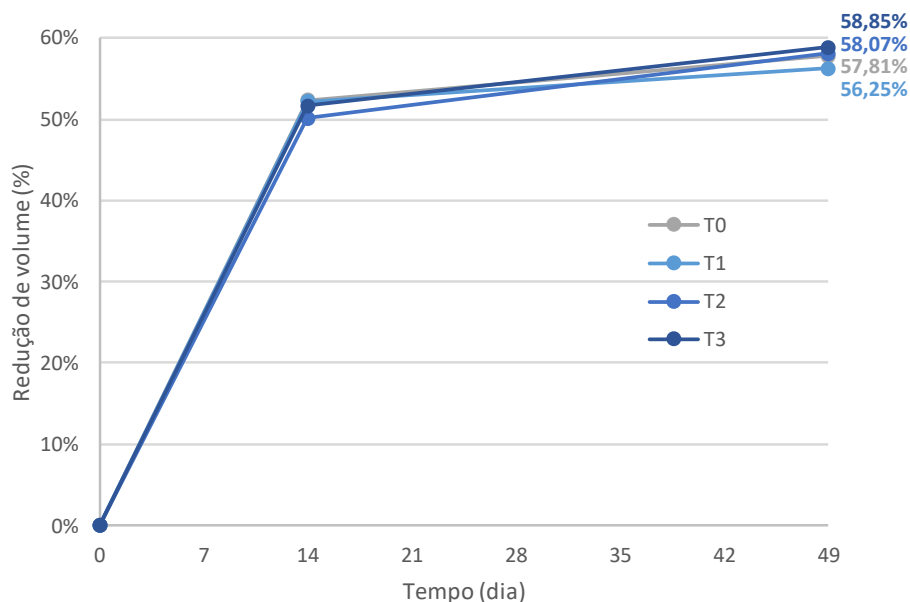
Tabela 5 - Análise estatística para os valores finais de pH e condutividade elétrica (CE) da Etapa 1.

Parâmetro	Tratamento	Média	Desvio Padrão	p-valor (ANOVA)
pH	T0	8,66	0,30	0,84
	T1	8,44	0,86	
	T2	8,82	0,36	
	T3	8,83	0,00	
CE	T0	1873,50	290,62	0,81
	T1	1819,50	135,06	
	T2	2117,00	214,96	
	T3	1824,50	580,53	

#### 5.1.1.5 Reduções de volume e massa

Outros dois importantes parâmetros de análise de eficiência para a compostagem são a redução de volume e a redução de massa. A redução de volume ao longo da compostagem foi similar para todos os tratamentos e os valores finais foram próximos, entre 56,25% (T1) e 58,85% (T3) (Figura 19). Pode-se considerar que todos os tratamentos apresentaram reduções de volume muito representativas, acima de 50%, e que a adição das embalagens biodegradáveis feitas de polímeros puros não prejudicou o processo, uma vez que os valores dos tratamentos T1 a T3 foram próximos ao do tratamento onde não houve adição de qualquer material polimérico (T0).

Figura 19 – Redução de volume dos compostos submetidos aos tratamentos T0, T1, T2 e T3 da Etapa 1.

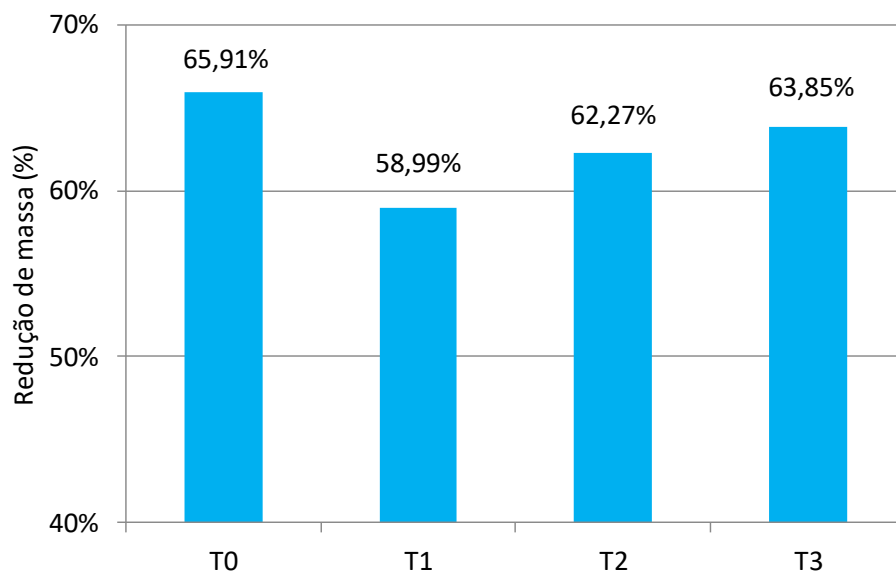


**Nota:** T0 = controle; T1 = PBAT; T2 = PLA; T3 = PVA.

Gorgati (2001) avaliou a compostagem da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos de São Lourenço da Serra e constatou reduções significativas de volume, em torno de 60%. Considerando que os resíduos iniciais deste trabalho se assemelham aos utilizados por Gorgati (2001), é adequado comparar os valores finais de redução de volume entre ambos os trabalhos, que foram muito próximos.

Assim como para o volume, as reduções de massa foram significativas (Figura 20). Todos os tratamentos resultaram em valores acima de 50%, ao fim dos 49 dias de compostagem. O melhor resultado de redução de massa foi observado no T0, que reduziu 65,91% de sua massa seca inicial. Novamente, não se pode afirmar que os polímeros biodegradáveis prejudicaram o processo de compostagem, uma vez que todos os tratamentos tiveram resultados expressivos de redução de massa e próximos entre si.

Figura 20 – Redução de massa dos compostos submetidos aos tratamentos T0, T1, T2 e T3 da Etapa 1.



**Nota:** T0 = controle; T1 = PBAT; T2 = PLA; T3 = PVA.

Em estudo de compostagem de resíduos orgânicos municipais, Gorgati (2001) obteve reduções de massa que variaram de 32 a 61,6%. Verifica-se, portanto, que as reduções de massa alcançadas pelo presente trabalho estão em conformidade com o que se encontra na literatura.

Novamente, é possível comprovar estatisticamente que os resultados de redução de volume e massa não foram influenciados pela adição de embalagens

biodegradáveis no processo de compostagem, uma vez que não houve diferença significativa entre os tratamentos ( $p > 0,05$ ) (Tabela 6).

Tabela 6 - Análise estatística para os valores finais de redução de volume e massa da Etapa 1.

Parâmetro	Tratamento	Média	Desvio Padrão	p-valor (ANOVA)
<b>Redução de volume</b>	T0	57,81	0,74	0,45
	T1	58,85	2,21	
	T2	56,25	1,47	
	T3	58,07	1,10	
<b>Redução de massa</b>	T0	65,91	2,21	0,48
	T1	63,85	0,27	
	T2	58,99	7,24	
	T3	62,27	3,41	

É importante ressaltar que as reduções de volume e massa são grandes vantagens adquiridas com a implementação de um tratamento via compostagem. Em se tratando de destinação final de resíduos sólidos urbanos, como podas de árvores e resíduos orgânicos domiciliares, o presente estudo comprova que a compostagem se mostra uma alternativa interessante para os municípios, uma vez que todo o volume e massa desses resíduos deixa de ser disposto em aterros sanitários. Dessa forma, aumenta-se a vida útil do aterro por receber menos volume de resíduo, além de diminuir a geração de lixiviado e gás metano por receber menos massa de resíduos biodegradáveis.

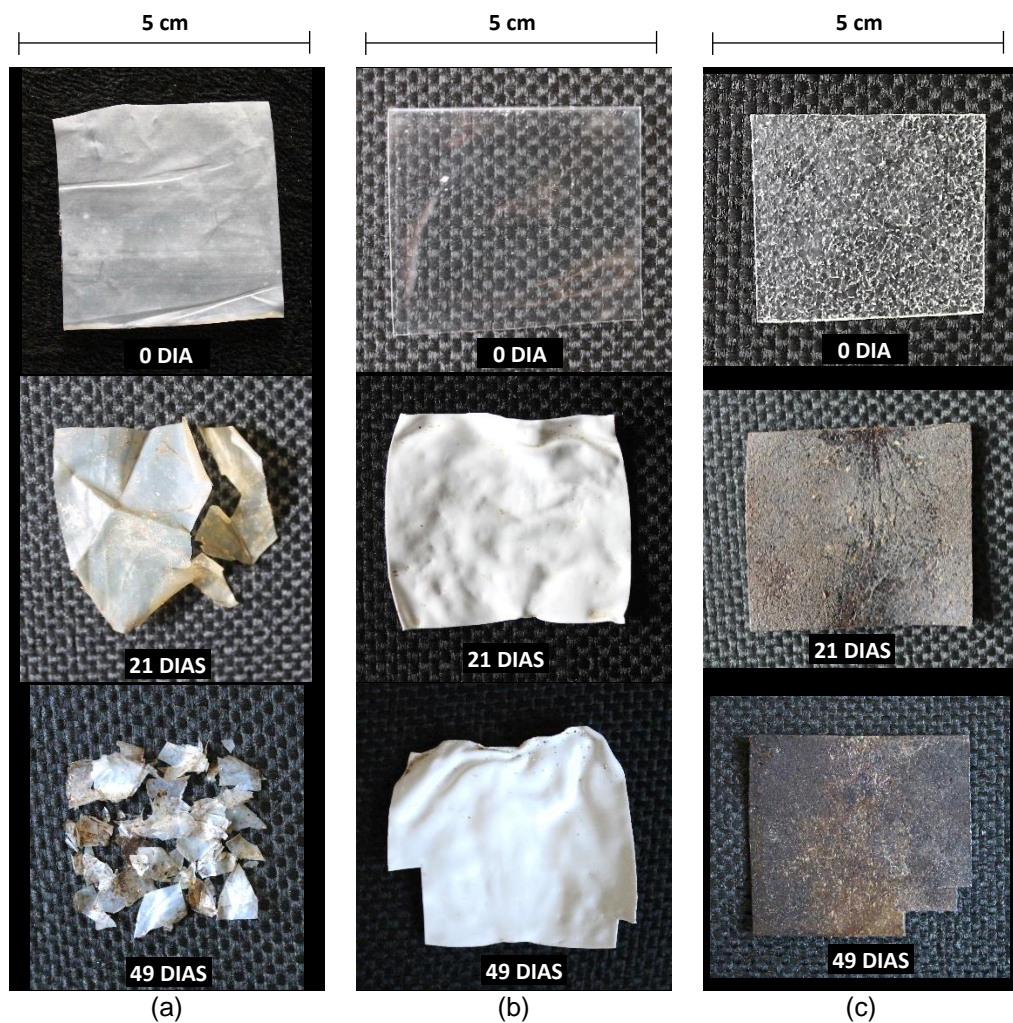
Há gestores municipais que se preocupam com a não utilização do composto final, pois muitas vezes ainda não existem políticas públicas que estimulem o interesse em utilizá-lo como adubo, o que acaba resultando em seu acúmulo nas usinas de compostagem. Entretanto, mesmo que não se utilize como adubo, o composto pode ser, na pior das hipóteses, usado como material para as coberturas diárias das células do aterro municipal, sendo que muitas vezes a compostagem ocorre dentro da própria Central de Tratamento de Resíduos (CTR) do município. Nesse sentido, este trabalho demonstra mais uma vez que a redução de massa e volume é vantajosa mesmo nesse cenário, pois antes de ser depositada no aterro, toda a matéria orgânica passa por um tratamento adequado que a reduz aproximadamente pela metade (tanto em volume quanto em massa), proporcionando as mesmas vantagens já citadas quanto à vida útil do aterro e à geração de lixiviado e metano.

## 5.1.2 Propriedades das Embalagens

### 5.1.2.1 Registros fotográficos

Fotografias foram tiradas das amostras de embalagens em intervalos de tempo predeterminados e estão ilustradas na Figura 21.

Figura 21 – Fotografias dos polímeros puros ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT, (b) PLA e (c) PVA.



Percebe-se que a mudança no aspecto das amostras se deu de diferentes maneiras e intensidades para cada polímero. O PBAT, que a princípio possuía aspecto translúcido e esbranquiçado, se apresentou um pouco mais opaco e amarelado após 21 dias de compostagem, além de ter se dividido em duas partes. Após 49 dias, o mesmo polímero teve as mesmas características de opacidade e coloração mantidas, porém, estava muito mais desintegrado que aos 21 dias.

Por sua vez, o PLA, que no início do experimento era isento de coloração, sendo transparente e ligeiramente maleável, mudou drasticamente seu aspecto: aos 21 dias, sua amostra se apresentou completamente opaca, de coloração branca, e com baixa maleabilidade, tendo se tornado quebradiço. Essas características não sofreram mais variação ao longo da compostagem, uma vez que aos 49 dias o aspecto da amostra era praticamente o mesmo.

Por fim, o PVA, que inicialmente também era isento de coloração, porém translúcido, após 21 dias de compostagem, adquiriu uma cor escura, próxima ao marrom, e também se tornou opaco. A partir daí, assim como para o PLA, o processo de compostagem também não teve mais influência no aspecto das amostras de PVA, visto a similaridade entre as amostras aos 21 e 49 dias.

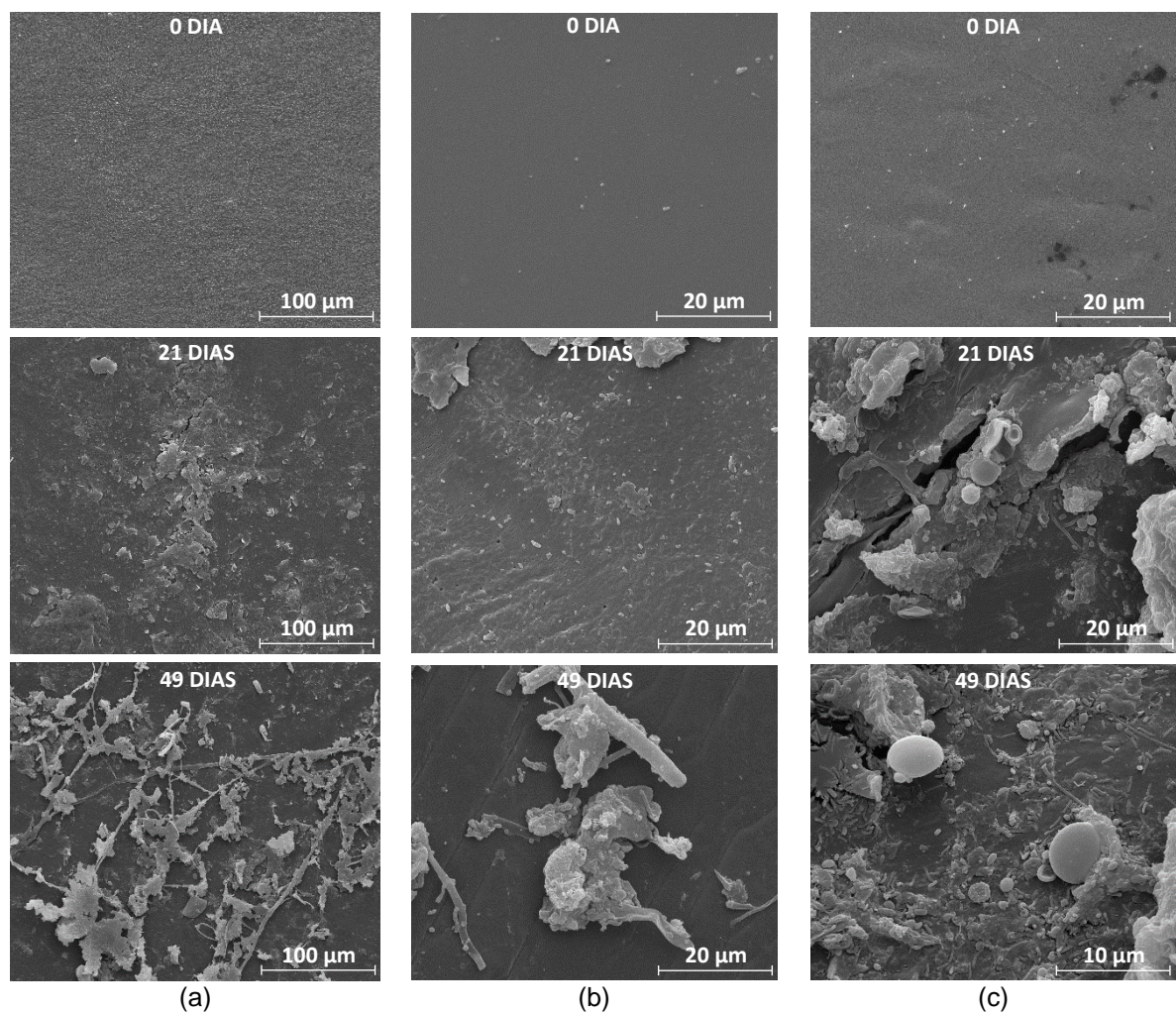
Tabasi e Aiji (2015) realizaram testes de compostabilidade para PBAT e PLA e encontraram aspectos semelhantes e divergentes: as amostras de PLA também se tornaram esbranquiçadas após 30 dias, porém, ao contrário do presente estudo, estavam bem desintegradas. Para o PBAT, observou-se o contrário: o aspecto também se modificou para amarelado, mas as amostras permaneceram inteiras, enquanto neste trabalho foi observada a completa desintegração do PBAT após 49 dias. Essa diferença de resultados visuais se deve especialmente ao fato de que a compostagem de Tabasi e Aiji (2015) ocorreu em escala laboratorial, onde a temperatura foi mantida em 55 °C, enquanto a compostagem deste trabalho ocorreu em escala real, em que a fase termofílica durou apenas 23 dias e com muita oscilação na temperatura (quase sempre abaixo dos 55 °C). Assim, pode-se supor que o PLA é mais suscetível à degradação térmica – mais intensa no estudo de Tabasi e Aiji (2015) – e que o PBAT é mais suscetível à degradação microbiana – mais intensa no presente estudo, devido, possivelmente, à disponibilidade maior de microrganismos comparado ao composto já maturado utilizado na compostagem laboratorial.

Araújo et al. (2014) também compostaram amostras de PLA, que apresentaram aspecto com regiões mais transparentes e outras mais esbranquiçadas após 3 e 6 semanas. Ao analisar a variação do peso molecular para amostras dessas diferentes regiões, Araújo et al. (2014) verificaram que as regiões mais brancas possuíam menor peso molecular que as transparentes, o que significa maior grau de degradação. Assim, o branqueamento das amostras de PLA durante a compostagem de fato sugere a degradação desse material.

### 5.1.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Além de registros fotográficos, as amostras das embalagens submetidas à compostagem foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o objetivo de avaliar modificações sofridas em sua microestrutura (Figura 22).

Figura 22 - Imagens de MEV da superfície dos polímeros puros ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT, (b) PLA e (c) PVA.



De acordo com a Figura 22, percebe-se que os três polímeros possuíam superfícies lisas e homogêneas, o que foi modificado por meio do processo de compostagem: superfícies mais irregulares, algumas com presença de fraturas, foram observadas para as amostras aos 21 e 49 dias. Foi possível observar também a presença de microrganismos aos 49 dias: hifas de fungos (PBAT) e bactérias cocos (PVA). A preferência do ataque microbiano ao PBAT em detrimento do PLA sugerida

no tópico anterior pode ser confirmada por essas imagens de MEV, que mostram uma maior população de microrganismos aderidos à superfície do primeiro (Figura 22a,b).

Tabasi e Aiji (2015) também encontraram rachaduras na superfície de amostras de PLA submetidas a 10 dias de compostagem. Como a hidrólise é a primeira etapa na biodegradação desse polímero, rachaduras e fendas como essas indicam possivelmente alta concentração de cadeias hidrolisadas de PLA (TABASI; AIJI, 2015).

Qiu e Netravali (2013) observaram por meio de MEV quebras na microestrutura de amostras de PVA submetidas à compostagem. Além dessas rachaduras, que apareceram a partir de 45 dias, foram observadas hifas de fungos na superfície do polímero, corroborando os resultados apresentados na Figura 22 (QIU; NETRAVALI, 2013).

#### 5.1.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

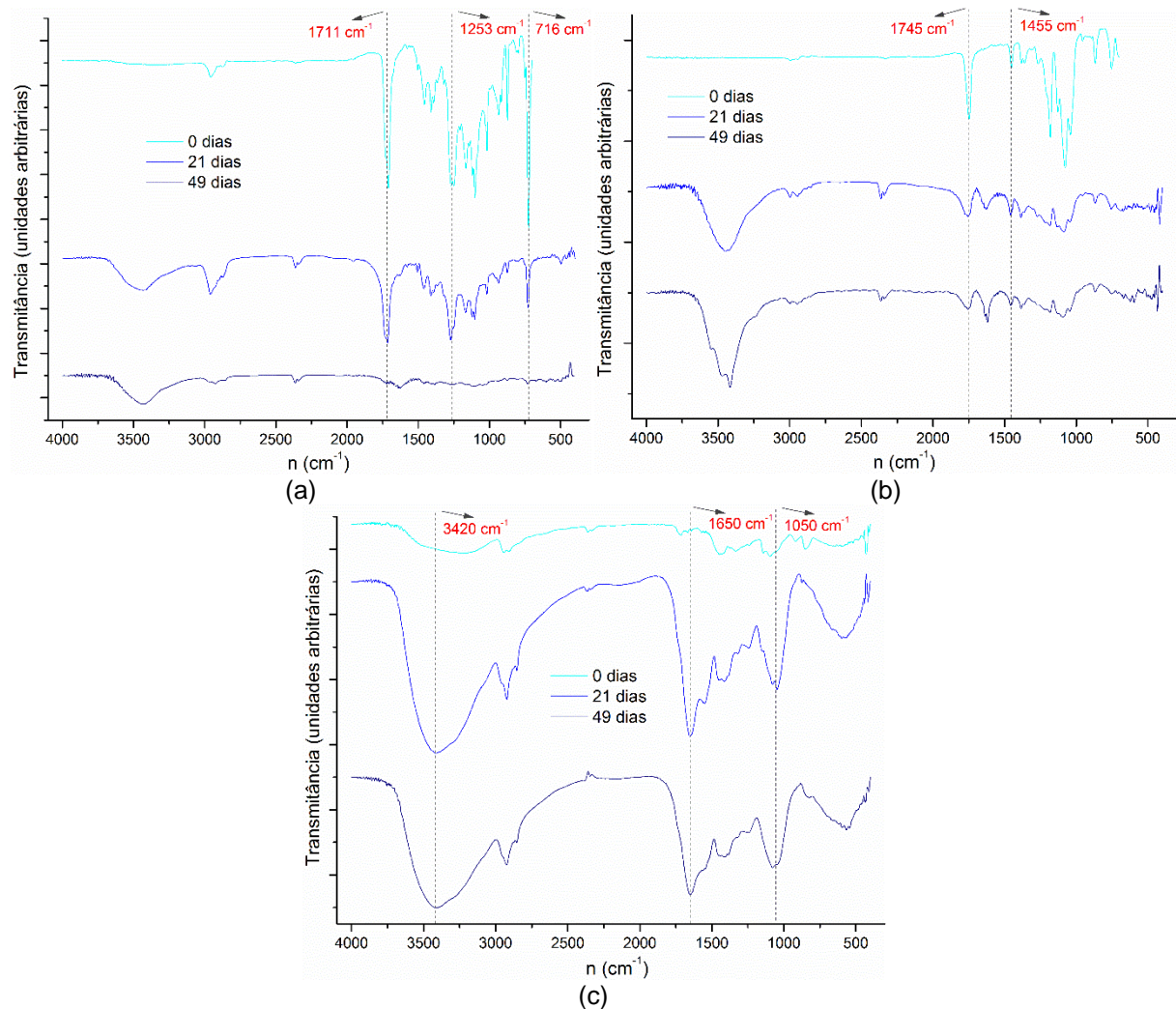
Espectros de FTIR das amostras de embalagem em seu estado natural, e após 21 e 49 dias de compostagem estão apresentados na Figura 23. Essa figura traz os diferentes espectros obtidos ao longo do tempo plotados de maneira estratificada, para facilitar a comparação entre eles. Ressalta-se, porém, que, os mesmos espectros foram previamente plotados de maneira sobreposta para uma análise mais fiel (não achatada) das intensidades de cada banda observada (Apêndice A).

Analisando primeiramente os espectros relativos ao PBAT (Figura 23a), verifica-se algumas bandas características:  $1711\text{ cm}^{-1}$ , relacionada a grupos carbonila C=O;  $1253\text{ cm}^{-1}$ , relacionada às ligações C-O de éster; e  $716\text{ cm}^{-1}$ , relacionada a quatro ou mais grupos metileno (KIJCHAVENGKUL; AURAS; RUBINO, 2008; TABASI; AIJI, 2015). As três bandas tiveram suas intensidades reduzidas em 21 dias e desapareceram após 49 dias, indicando a degradação parcial da cadeia do polímero, nas regiões em que se encontram as ligações cujas bandas foram destacadas.

Para os espectros obtidos para o PLA, destacam-se duas bandas:  $1745\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à deformação axial C=O; e  $1455\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à deformação angular de  $\text{CH}_3$  assimétrico (TABASI; AIJI, 2015). Ambas as bandas reduziram em intensidade e praticamente sumiram após 49 dias de compostagem.

Dessa forma, também se confirma a degradação de regiões da cadeia polimérica onde essas ligações se encontram.

Figura 23 - Espectros de infravermelho dos polímeros puros ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT, (b) PLA e (c) PVA.



Por fim, o PVA também apresentou algumas bandas características:  $3420\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à deformação axial O-H;  $1650\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à deformação axial C=O; e  $1050\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à deformação axial C-O (SINGHA; KAPOOR, 2014). Verifica-se, porém, que ao contrário do que ocorreu para o PBAT e o PLA, as bandas do PVA aumentaram em intensidade conforme a compostagem avançou. Contudo, isso não quer dizer que o polímero não se degradou e o contrário ainda pode ser justificado. Qiu e Netravali (2013), por exemplo, também identificaram um aumento na intensidade da banda entre  $1750$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , relacionada à deformação axial C=O, após amostras de PVA serem submetidas à compostagem e concluíram que a

degradação formou grupos  $\beta$ -hidroxilcetona e 1,3-dicetona por meio da clivagem da cadeia do polímero por enzimas. Portanto, o mesmo pode ter ocorrido com as amostras de PVA do presente estudo, o que sugere no mínimo uma degradação parcial.

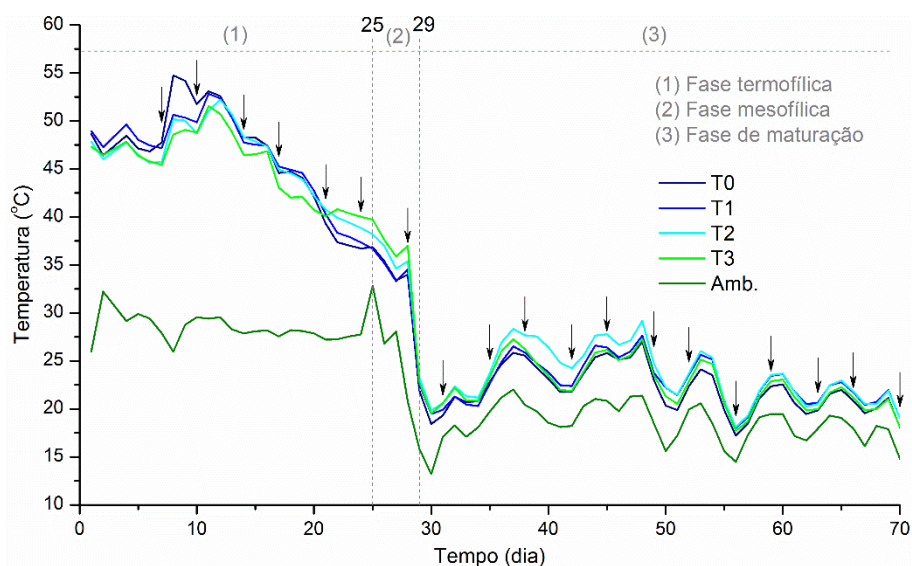
## 5.2 ETAPA 2 – COMPOSTAGEM DAS BLENDS POLIMÉRICAS

### 5.2.1 Parâmetros da Compostagem

#### 5.2.1.1 Temperatura

Assim como para a primeira etapa, a temperatura foi novamente monitorada com alta frequência, e a variação das médias diárias ao longo do processo de compostagem estão apresentadas na Figura 24. Percebe-se que durante a primeira fase, manteve-se o mesmo padrão observado para a primeira etapa: valores acima dos 40 °C logo no primeiro dia – o que configura fase termofílica (BARREIRA, 2005) –, com aumento súbito imediatamente após o primeiro revolvimento – indicado pela primeira seta –, ocorrido no sétimo dia.

Figura 24 – Variação de temperatura média ao longo do processo de compostagem da Etapa 2.



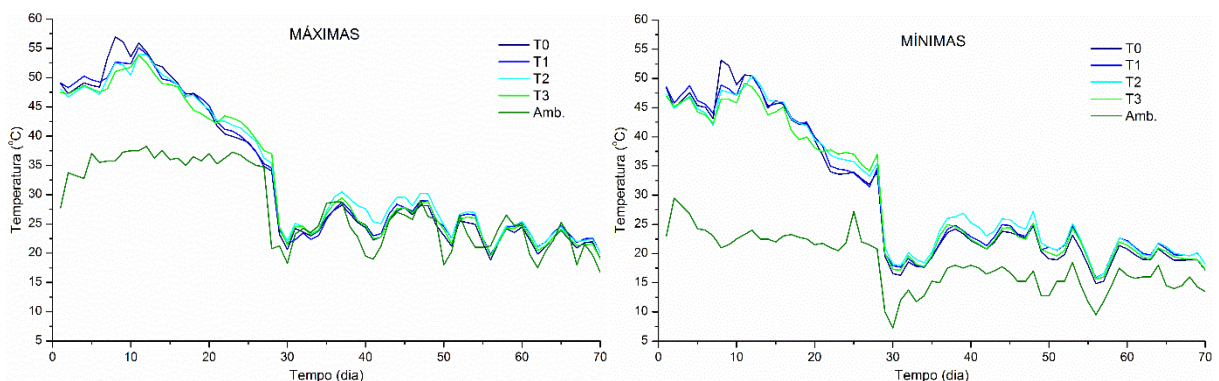
**Nota:** T0 = controle; T1 = PBAT/TPS; T2 = PLA/TPS; T3 = PVA/TPS; Amb. = ambiente; ↓ = revolvimento.

A duração da fase termofílica foi de 25 dias, 2 a mais que a da primeira etapa. Já a fase mesofílica foi bem mais curta, durando apenas 4 dias – metade do tempo em comparação com a primeira etapa –, acabando no 29º dia, a partir de quando as temperaturas nos reatores passaram a ficar muito próximas da temperatura ambiente (fase de maturação). Ressalta-se que a curta duração da fase mesofílica, caracterizada por temperaturas entre 30 e 40 °C, se deve à drástica queda de temperatura ambiente ocorrida entre os dias 26 e 28/04/16 (dias 28 e 30 do processo), provocada pela chegada de uma frente fria na região. A duração total do processo foi maior que o da primeira etapa, sendo interrompido apenas após 70 dias. Entretanto, os 21 dias a mais não acrescentaram muita informação quanto ao monitoramento de temperatura, uma vez que a fase de maturação já havia se iniciado muito antes.

Da mesma forma que na primeira etapa, a compostagem com as blendas também não apresentou grande diferença entre as temperaturas atingidas pelos quatro tratamentos. Portanto, a inserção das embalagens biodegradáveis a partir das blendas não prejudicou a degradação da matéria orgânica, pois não houve diferença entre cada tratamento contendo embalagem e o controle (T0), nem diferença quando comparados os três tratamentos (T1, T2 e T3) entre si.

Na Figura 25 são apresentados os dados de temperatura mínima e máxima diárias para todo o período dessa segunda etapa de compostagem. Destaca-se os valores extremos de temperatura que ocorreram ao longo do processo: as temperaturas mais alta e mais baixa atingidas, respectivamente, foram de 57,0 °C (T0, no dia 8) e de 14,9 °C (T0, no dia 56). Já a temperatura ambiente obteve seu valor máximo no dia 12 (38,3 °C) e seu valor mínimo no dia 30 (7,3 °C).

Figura 25 – Variação das temperaturas (a) máximas e (b) mínimas, ao longo do processo de compostagem da Etapa 2.

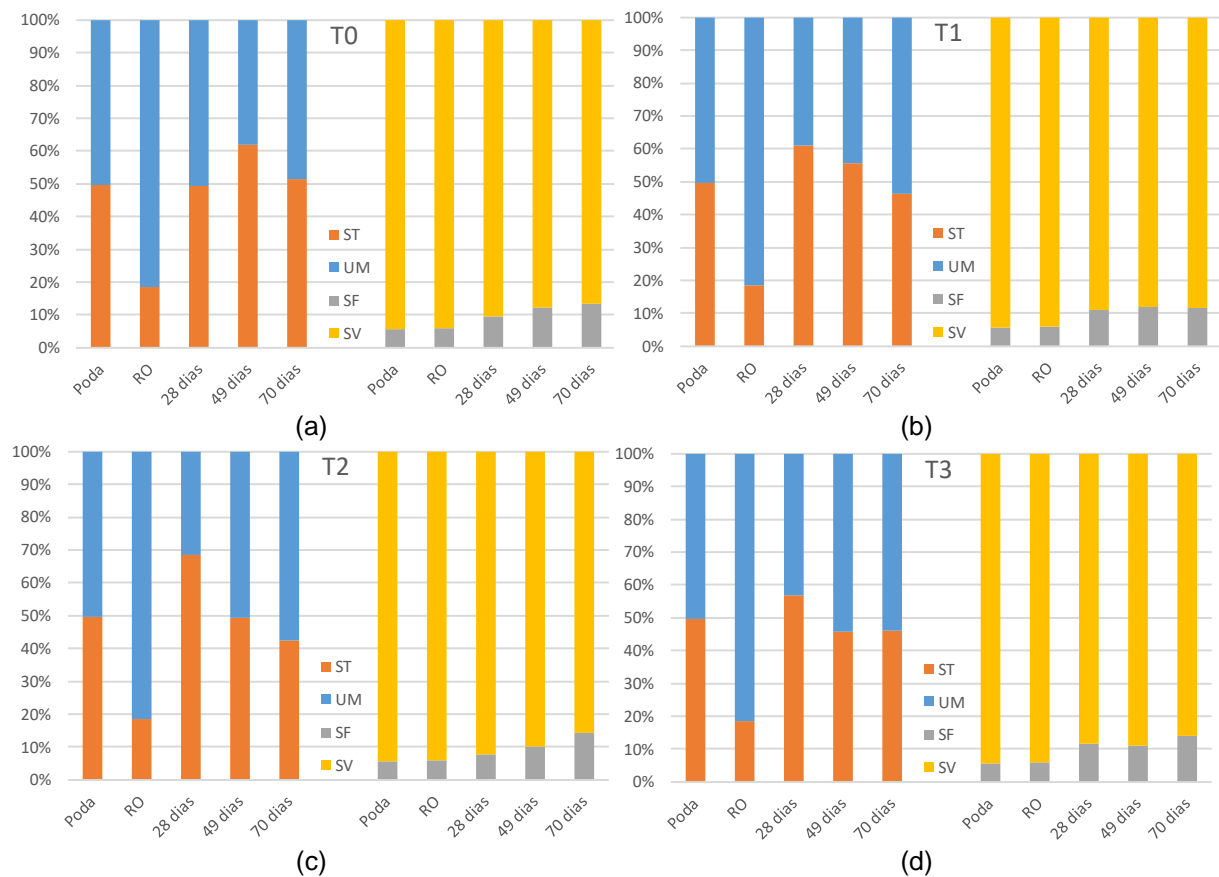


**Nota:** T0 = controle; T1 = PBAT/TPS; T2 = PLA/TPS; T3 = PVA/TPS; Amb. = ambiente.

### 5.2.1.2 Série de sólidos

Os resultados de teores de umidade e de sólidos totais, fixos e voláteis estão expressos nos gráficos da Figura 26. Verifica-se que os resíduos orgânicos eram mais úmidos que a poda (81,4% e 50,2% de umidade, respectivamente), diferença ainda maior do que os resíduos utilizados para a primeira etapa. Já a composição dos sólidos totais de ambos foi praticamente a mesma: 94,5% e 94,2% de sólidos voláteis, e 5,5% e 5,8% de sólidos fixos, respectivamente para a poda e para os resíduos orgânicos. Esse alto teor de sólidos voláteis significa que os dois resíduos escolhidos para a compostagem são ricos em matéria orgânica, o que justifica mais uma vez a utilização desse tratamento.

Figura 26 – Teores de sólidos totais (ST), umidade (UM), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) da poda, dos resíduos orgânicos (RO) e do composto da Etapa 2 após 28, 49 e 70 dias, nos tratamentos T0 (a), T1 (b), T2 (c) e T3 (d).



**Nota:** T0 = controle; T1 = PBAT/TPS; T2 = PLA/TPS; T3 = PVA/TPS.

Observando agora a composição do composto ao longo do processo, pode-se afirmar que, com exceção do tempo 28 dias para o tratamento T2, o teor de

umidade sempre foi mantido entre 38 e 58%, o que está muito próximo do intervalo de 40 a 70% proposto por diversos autores como ideal para a degradação da matéria orgânica (KIEHL, 2004; BARREIRA, 2005; MASSUKADO, 2008). Nota-se que o teor de sólidos voláteis do composto diminuiu para todos os tratamentos conforme a compostagem avançou. Os valores finais após 49 dias variaram entre 85,8% e 88,5%, sendo menores que os valores obtidos para os resíduos que constituíram o composto inicial, demonstrando a volatilização da matéria orgânica em forma de gás carbônico após ser degradada aerobicamente. Como a segunda etapa de compostagem teve a mesma escala que a primeira, com os reatores não possuindo massa úmida inicial superior a 37 kg, justifica-se a redução de sólidos voláteis menor quando comparada à de Reis (2005), que estudou a compostagem de restos de vegetais, lodo de esgoto e podas em leiras de tamanhos muito maiores.

Na Tabela 7 pode-se observar os desvios padrão para as médias dos valores finais da série de sólidos. Nota-se também que não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os tratamentos para nenhum dos quatro parâmetros, o que nos permite concluir que a inserção e o material das embalagens na compostagem não interferiram na série de sólidos ao fim da compostagem.

Tabela 7 - Análise estatística dos valores finais da série de sólidos da Etapa 2.

Parâmetro	Tratamento	Média	Desvio Padrão	p-valor (ANOVA)
<b>Sólidos Totais (ST)</b>	T0	51,51	9,14	0,61
	T1	46,27	5,94	
	T2	42,43	0,85	
	T3	46,14	6,62	
<b>Umidade (UM)</b>	T0	48,49	9,14	0,61
	T1	53,73	5,94	
	T2	57,57	0,85	
	T3	53,86	6,62	
<b>Sólidos Fixos (SF)</b>	T0	13,38	0,35	0,69
	T1	11,54	0,85	
	T2	14,16	2,87	
	T3	14,07	3,67	
<b>Sólidos Voláteis (SV)</b>	T0	86,62	0,35	0,69
	T1	88,46	0,85	
	T2	85,84	2,87	
	T3	85,93	3,67	

### 5.2.1.3 Carbono orgânico total, nitrogênio total e relação C/N

Na Tabela 8 são apresentados os dados de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total e relação C/N dos resíduos iniciais e dos compostos. Nota-se que a poda utilizada para a segunda etapa era mais rica em nitrogênio que a poda da primeira etapa (N = 1,92%). Essa diferença é explicada por se tratar de lotes diferentes, obtidos em épocas diferentes, e a poda da segunda etapa estava mais verde e fresca, visto que fora obtida mais próximo do dia da montagem do experimento. Os teores de nitrogênio da poda e dos resíduos orgânicos inclusive estão bem mais próximos dessa vez, resultando em relações C/N não tão divergentes entre si: 14,6:1 para a poda e 13,07:1 para os resíduos orgânicos. Todas as relações C/N iniciais para os tratamentos estiveram entre 14,02 e 14,05, sendo muito próximas entre si ( $p > 0,05$ ), o que prova a precisão nas quantidades de cada resíduo utilizadas durante a montagem das unidades experimentais.

Tabela 8 – Teores de Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio (N) e relação C/N para a poda, para os resíduos orgânicos (RO) e para o composto da Etapa 2 após 28, 49 e 70 dias.

		PODA	RO	T0	T1	T2	T3
0 dias	COT (%)	38,12±0,27	37,96±0,05	-	-	-	-
	N (%)	2,61±0,07	2,90±0,24	-	-	-	-
	C/N	<b>14,60±0,48</b>	<b>13,07±1,12</b>	<b>14,02±0,01<sup>a</sup></b>	<b>14,03±0,04<sup>a</sup></b>	<b>14,05±0,01<sup>a</sup></b>	<b>14,05±0,03<sup>a</sup></b>
28 dias	COT (%)	-	-	36,42±0,25	35,73±1,52	37,17±0,15	35,51±2,25
	N (%)	-	-	3,40±0,17	3,05±0,04	3,18±0,03	3,05±0,07
	C/N	-	-	<b>10,74±0,60<sup>a</sup></b>	<b>11,70±0,35<sup>a</sup></b>	<b>11,69±0,17<sup>a</sup></b>	<b>11,66±1,01<sup>a</sup></b>
49 dias	COT (%)	-	-	35,32±0,81	35,41±0,71	36,19±0,20	35,77±0,84
	N (%)	-	-	3,89±0,37	3,80±0,27	3,49±0,11	3,56±0,08
	C/N	-	-	<b>9,10±0,66<sup>a</sup></b>	<b>9,35±0,84<sup>a</sup></b>	<b>10,36±0,39<sup>a</sup></b>	<b>10,04±0,00<sup>a</sup></b>
70 dias	COT (%)	-	-	34,75±0,15	34,97±0,12	34,42±1,22	34,46±1,56
	N (%)	-	-	3,92±0,06	3,60±0,00	3,80±0,11	3,59±0,32
	C/N	-	-	<b>8,86±0,10<sup>a</sup></b>	<b>9,73±0,04<sup>a</sup></b>	<b>9,06±0,59<sup>a</sup></b>	<b>9,64±1,28<sup>a</sup></b>

**Notas:** (1) T0 = controle; T1 = PBAT/TPS; T2 = PLA/TPS; T3 = PVA/TPS. (2) Valores de COT estimados a partir da equação [COT = (0,425\*SV) - 2,064], onde SV é o teor de sólidos voláteis na amostra (CARMO; SILVA, 2012). (3) Teores médios ± desvio padrão. (4) Letras diferentes na mesma linha representam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey.

Assim como para a primeira etapa, e de acordo com o esperado, a relação C/N tendeu a diminuir ao longo do processo de compostagem para todos os tratamentos, com a maior redução obtida por T0, chegando a uma C/N = 8,86 após 70 dias (36,8% menor que a C/N inicial). Ainda assim, a análise estatística mostrou

que essa redução em T0 não foi significativamente maior que a de outros tratamentos, pois as relações C/N finais não tiveram diferença significativa entre os quatro tratamentos ( $p > 0,05$ ). Portanto, nota-se que a relação C/N, ou a sua diminuição ao longo da compostagem, não foi influenciada pela inserção ou pelo material das embalagens.

Novamente, mesmo não tendo sido possível proporcionar um valor inicial para a relação C/N entre 26:1 e 35:1 – faixa considerada ideal por Kiehl (2004) –, houve degradação de matéria orgânica, comprovada pela redução desse mesmo parâmetro ao longo do processo. Essa redução, porém, não foi tão expressiva quanto à da primeira etapa ou quanto à obtida por Reis (2005) ao compostar resíduos semelhantes.

#### 5.2.1.4 Potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica

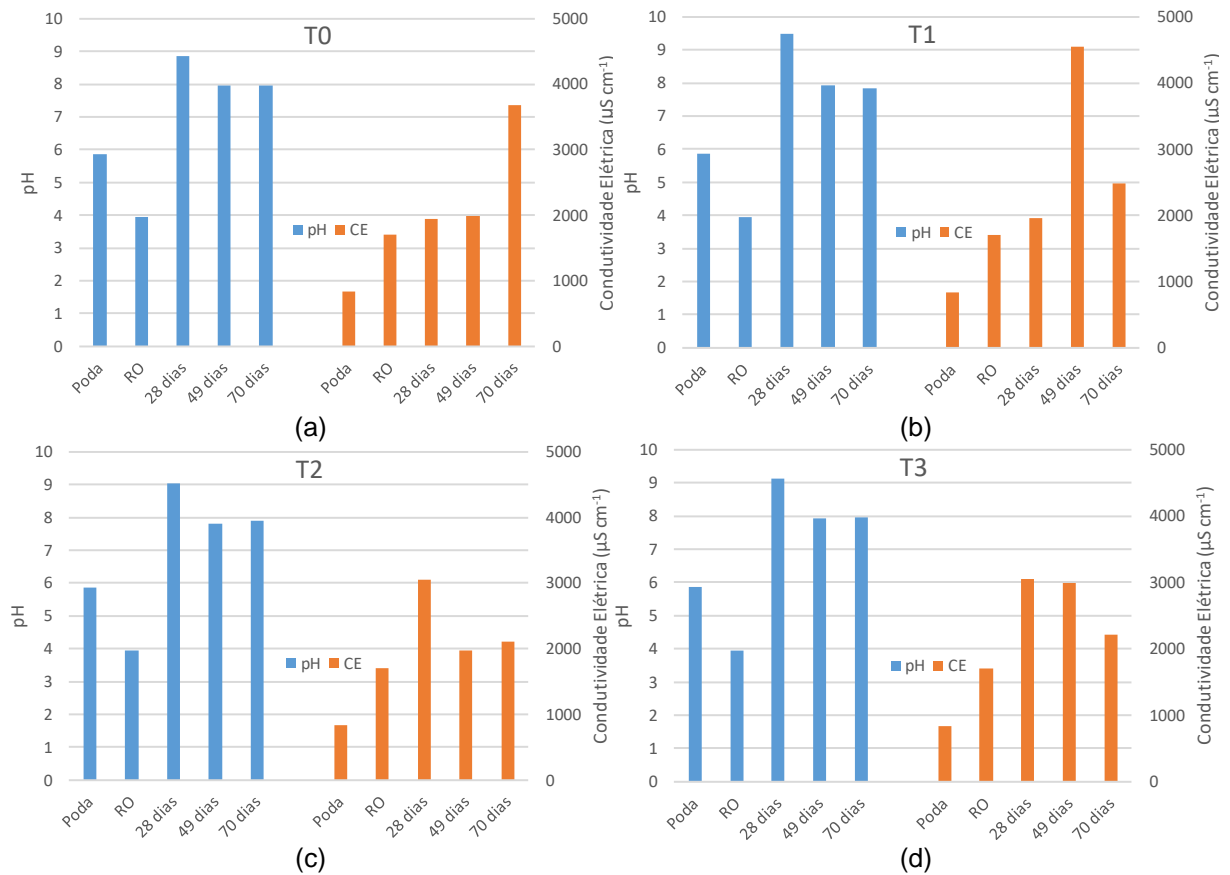
Os resultados de pH e de condutividade elétrica (CE) para os resíduos iniciais e para os compostos estão apresentados na Figura 27. Os valores iniciais de pH e condutividade elétrica para a poda foram, respectivamente, 5,88 e  $830 \mu\text{S cm}^{-1}$ , e para os resíduos orgânicos foram 3,95 e  $1697 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Ou seja, as mesmas características relativas entre os dois resíduos observadas na primeira etapa foram recorrentes: os resíduos orgânicos apresentaram caráter mais ácido e com condutividade elétrica bem mais alta que a poda.

Durante o processo, o pH do composto se manteve entre 7,8 e 9,5, com valores finais em torno de 7,9 (média entre os quatro tratamentos para o 70º dia). Dessa vez, os compostos finais apresentaram pH final mais próximo do observado por Reis (2005), e conseqüentemente mais próximos da neutralidade ( $\text{pH} = 7$ ), que os compostos da primeira etapa. Assim, houve novamente a neutralização da acidez dos resíduos iniciais, cujos valores de pH eram muito baixos. Além disso, os valores finais para todos os tratamentos foram muito próximos, indicando que a inserção das embalagens não influenciou em variação de pH para o composto final.

Valores de CE intermediários entre a poda e os resíduos orgânicos ocorreram para os compostos. Houve oscilação ao longo do processo novamente mas, considerando os valores para o 28º e 70º dias, a CE sofreu um aumento significativo para todos os tratamentos, atingindo valores finais entre  $2102,5 \mu\text{S cm}^{-1}$  (T2) e  $3685 \mu\text{S cm}^{-1}$  (T0). Portanto, a mineralização da matéria orgânica e as

consequentes reduções de massa e volume contribuíram de novo para o aumento na concentração de sais solúveis (CAMPBELL; FOLK; TRIPEPI, 1997), e assim, a CE sofreu elevação ao longo da compostagem.

Figura 27 – Variação de pH e condutividade elétrica (CE) verificada para a poda, para os resíduos orgânicos (RO) e para o composto da Etapa 2 após 28, 49 e 70 dias, nos tratamentos T0 (a), T1 (b), T2 (c) e T3 (d).



**Nota:** T0 = controle; T1 = PBAT/TPS; T2 = PLA/TPS; T3 = PVA/TPS.

A análise estatística presente na Tabela 9 comprova que, apesar das oscilações de pH e CE ao longo do processo, os valores finais desses parâmetros não sofreram influência das embalagens inseridas na compostagem, uma vez que não houve diferença significativa entre os tratamentos ( $p > 0,05$ ).

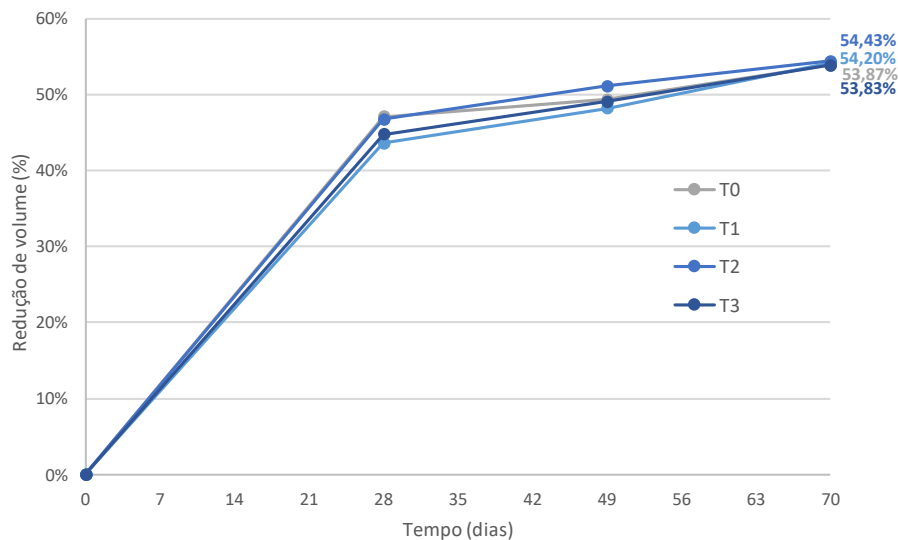
Tabela 9 - Análise estatística para os valores finais de pH e condutividade elétrica (CE) da Etapa 2.

Parâmetro	Tratamento	Média	Desvio Padrão	p-valor (ANOVA)
pH	T0	7,97	0,27	0,87
	T1	7,84	0,04	
	T2	7,91	0,22	
	T3	7,98	0,12	
CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	T0	3685,00	289,91	0,38
	T1	2484,50	231,22	
	T2	2102,50	1040,15	
	T3	2212,50	1396,54	

### 5.2.1.5 Reduções de volume e massa

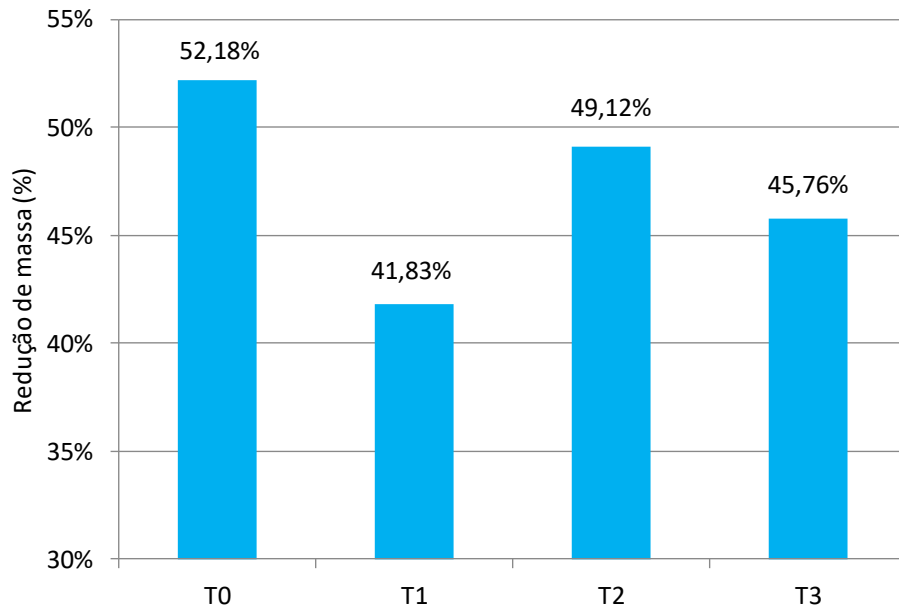
Os resultados para a redução de volume e para a redução de massa estão ilustrados nas Figura 28 e Figura 29, respectivamente. A redução de volume ao longo da compostagem foi semelhante em todos os tratamentos, e os valores finais foram muito próximos, entre 53,83% (T3) e 54,43% (T2). Pode-se considerar que todos os tratamentos possuíram reduções de volume representativas, acima de 50%, e que a adição das embalagens biodegradáveis feitas a partir de blendas entre amido e polímeros puros não prejudicou o processo, uma vez que os valores dos tratamentos T1 a T3 foram próximos ao do tratamento onde não houve adição de qualquer material polimérico (T0).

Figura 28 – Redução de volume dos compostos submetidos aos tratamentos T0, T1, T2 e T3 da Etapa 2.



**Nota:** T0 = controle; T1 = PBAT/TPS; T2 = PLA/TPS; T3 = PVA/TPS.

Figura 29 – Redução de massa dos compostos submetidos aos tratamentos T0, T1, T2 e T3 da Etapa 2.



**Nota:** T0 = controle; T1 = PBAT/TPS; T2 = PLA/TPS; T3 = PVA/TPS.

Vale ressaltar que, considerando a inclinação ascendente do final das curvas da Figura 28, reduções de volume ainda maiores poderiam ter sido observadas caso a compostagem fosse prolongada. Contudo, essa tendência não necessariamente seria mantida, e, levando em conta que os valores finais de redução de volume estão próximos aos encontrados na literatura (GORGATI, 2001), acredita-se que 70 dias foram suficientes para se obter bons resultados para esse parâmetro, próximos da estabilização do nível de redução.

As reduções de massa também foram significativas, como se pode observar na Figura 29. Os valores estiveram entre 41,83% (T1) e 52,18% (T0) de redução após 70 dias de compostagem. Novamente, não se pode afirmar que os polímeros biodegradáveis prejudicaram o processo de compostagem, uma vez que todos os tratamentos tiveram resultados expressivos de redução de massa e relativamente próximos entre si. Apesar de serem valores menores que os obtidos na primeira etapa, as reduções de massa da segunda etapa ainda estão em conformidade com os valores encontrados na literatura (GORGATI, 2001).

A análise de variância apresentada na Tabela 10 apenas comprova que as embalagens não influenciaram os valores finais de redução de volume e massa, uma vez que não houve diferença significativa entre os tratamentos ( $p > 0,05$ ).

Tabela 10 - Análise estatística para os valores finais de redução de volume e massa da Etapa 2.

Parâmetro	Tratamento	Média	Desvio Padrão	p-valor (ANOVA)
Redução de volume	T0	53,87	0,77	0,99
	T1	54,20	2,63	
	T2	54,43	2,03	
	T3	53,83	3,64	
Redução de massa	T0	52,18	3,80	0,51
	T1	41,83	12,05	
	T2	49,12	3,40	
	T3	45,76	1,88	

### 5.2.1.6 Caracterização do composto final

Os resultados de macro e micronutrientes para os compostos finais obtidos a partir das Etapas 1 e 2 estão apresentados na Tabela 11. Ressalta-se que para a Etapa 1, uma amostra composta foi obtida a partir da mistura dos compostos de todos os tratamentos, enquanto para a Etapa 2, amostras de cada tratamento foram encaminhadas separadamente para as análises.

Tabela 11 – Teores de macro e micronutrientes presentes nos compostos finais.

NUTRIENTE	ETAPA 1	ETAPA 2				MAPA TTM
	AC	T0	T1	T2	T3	
Ca (%)	2,54	15,02	13,53	13,34	11,94	<b>1,00</b>
Mg (%)	*0,38	2,57	2,65	2,60	2,40	<b>1,00</b>
B (%)	*#0,00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	<b>0,03</b>
Cu (%)	*#0,00	*0,04	*0,01	0,06	*0,01	<b>0,05</b>
Fe (%)	n.a.	0,44	0,59	0,64	0,64	<b>0,20</b>
Mn (%)	*0,03	*0,02	*0,03	*0,03	*0,03	<b>0,05</b>
Zn (%)	*0,01	1,74	*0,04	*0,04	*0,04	<b>0,10</b>

**Notas:** AC = amostra composta; T0 = controle; T1 = PBAT/TPS; T2 = PLA/TPS; T3 = PVA/TPS; TTM = teor total mínimo (exigido pelo MAPA); n.a. = não analisado; \* = não conformidade; # = detectado abaixo da magnitude  $10^{-3}$ .

O elemento cálcio está presente em teores superiores ao mínimo exigido pelo MAPA (2009) para todos os compostos analisados. Já o teor de magnésio foi coerente com a norma para os compostos da Etapa 2, mas inferior ao permitido para a amostra composta advinda da Etapa 1. O elemento boro, analisado apenas para o composto da primeira etapa, e o elemento manganês, analisado para todos os 5 compostos, não atingiram os teores mínimos exigidos. O teor de cobre supriu a exigência do MAPA apenas para o composto do tratamento T2, enquanto o teor de

zinco supriu apenas para T0, ambos da Etapa 2. Por fim, o elemento ferro, analisado apenas para os compostos da Etapa 2, alcançou teores acima do mínimo exigido para todos os tratamentos.

Além dos macronutrientes secundários e micronutrientes contidos na Tabela 11, a Instrução Normativa do MAPA (2009) também estabelece requisitos para nitrogênio (mínimo de 0,5%), carbono orgânico total (COT, mínimo de 15%) e relação C/N (máximo de 20). É possível constatar que os 8 compostos finais obtidos nas duas etapas do presente estudo possuíam valores compatíveis com esses requisitos, para os três parâmetros, o que demonstra uma adequação à exigência da normativa (Tabela 4 e Tabela 8).

Pode-se observar que os compostos obtidos em ambas as etapas de compostagem deste estudo não podem ser comercializados como fertilizante orgânico, uma vez que não suprem as exigências mínimas para todos os macro e micronutrientes (MAPA, 2009). Entretanto, como o objetivo não é a comercialização, verifica-se que alguns destes compostos possuíam quantidades satisfatórias de alguns nutrientes, podendo trazer aumento de produtividade quando aplicado ao solo em determinadas culturas, como por exemplo espécies de alface. Estudos adicionais de produtividade envolvendo o plantio dessas culturas e a utilização desses compostos devem ser conduzidos de modo a confirmar essa hipótese.

Nota-se também que a influência das embalagens no teor de macro e micronutrientes do composto final é incerta. Algumas diferenças aleatórias foram verificadas entre os tratamentos para alguns elementos, porém isso não pode ser atribuído apenas à inserção de diferentes filmes biodegradáveis no composto.

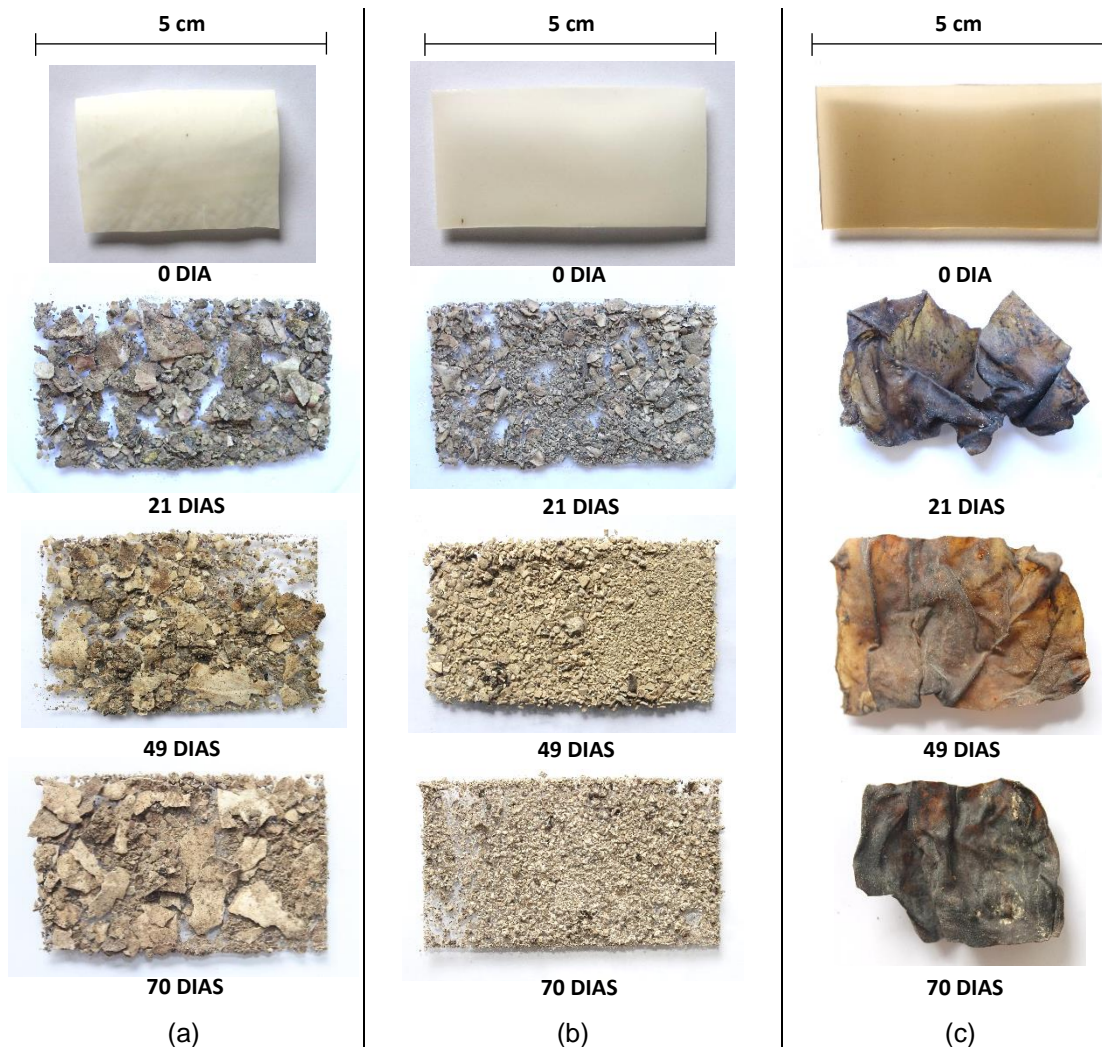
## 5.2.2 Propriedades das Embalagens

### 5.2.2.1 Registros fotográficos

As fotografias das amostras de embalagem produzidas a partir de blendas entre o amido e diferentes polímeros, em diferentes tempos de compostagem estão ilustradas na Figura 30. A amostra de PBAT/TPS, que no início do processo apresentava coloração leitosa e um pouco transparente, se tornou totalmente opaca, mais escura e já muito fragmentada logo aos 21 dias de compostagem. O aspecto da amostra não se modificou muito mais no restante do tempo (49 e 70 dias) a não ser

peelo fato de que era possível de ser esfarelada cada vez mais facilmente.

Figura 30 – Fotografias das blendas ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT/TPS, (b) PLA/TPS e (c) PVA/TPS.



A amostra de PLA/TPS (Figura 30b) também apresentava aspecto semelhante ao PBAT/TPS, exceto por sua rigidez e espessura, ambas um pouco maiores do que as do segundo. O resultado visual de degradação do PLA/TPS ao longo do tempo de compostagem também foi muito semelhante ao do PBAT/TPS: tornou-se mais escuro e opaco em apenas 21 dias de processo, além de se apresentar inteiramente fragmentado. Com o passar do tempo, esses fragmentos foram se tornando cada vez menores, até que aos 70 dias a amostra possuía uma granulometria muito baixa, sendo muito facilmente esfarelada com as mãos.

Por último, a amostra de PVA/TPS (Figura 30c) também sofreu modificações visuais durante a compostagem, mas de maneira diferente que as

amostras de PBAT/TPS e PLA/TPS. Inicialmente, o PVA/TPS apresentava certa transparência e uma coloração amarelo-dourada. Aos 21 dias, a amostra dessa embalagem já tinha adquirido o aspecto que perdurou até o fim dos 70 dias de compostagem: coloração mais escura, rigidez comparado com seu estado inicial, mas ainda com certa maleabilidade, e presença de rugas o que demonstra que o processo fez com que o material franzisse. Ressalta-se que a amostra de PVA/TPS adquiriu o aspecto ilustrado nas fotos da Figura 30c depois de seco (naturalmente, a temperatura ambiente), sendo que seu aspecto imediatamente após a retirada do interior do composto era bem diferente: além de úmido, possuía coloração mais clara, estava menos enrugado, menos rígido e conseqüentemente mais maleável (mais ainda que em seu estado inicial).

Fazendo-se um comparativo entre os aspectos das embalagens feitas a partir dos polímeros puros (Etapa 1) e das blendas destes com amido termoplástico (TPS) (Etapa 2), percebe-se que, para as amostras em seu estado natural, o amido conferiu mais coloração e opacidade às embalagens em geral (vide Figura 21 e Figura 30). A olho nu pode-se afirmar também que o amido deu origem a blendas muito homogêneas com os três outros polímeros em estudo. Em relação à variação do aspecto das embalagens durante o processo de compostagem, é nítido que as blendas com amido sofreram modificações mais drásticas e mais rapidamente, em comparação com os polímeros puros. Isso está relacionado ao fato de o amido ser mais biodegradável que os outros três polímeros, e, portanto, ao constituir parte de uma blenda com um deles, torna a embalagem mais biodegradável, e, conseqüentemente mais suscetível à degradação do que embalagens feitas apenas com esses polímeros puros.

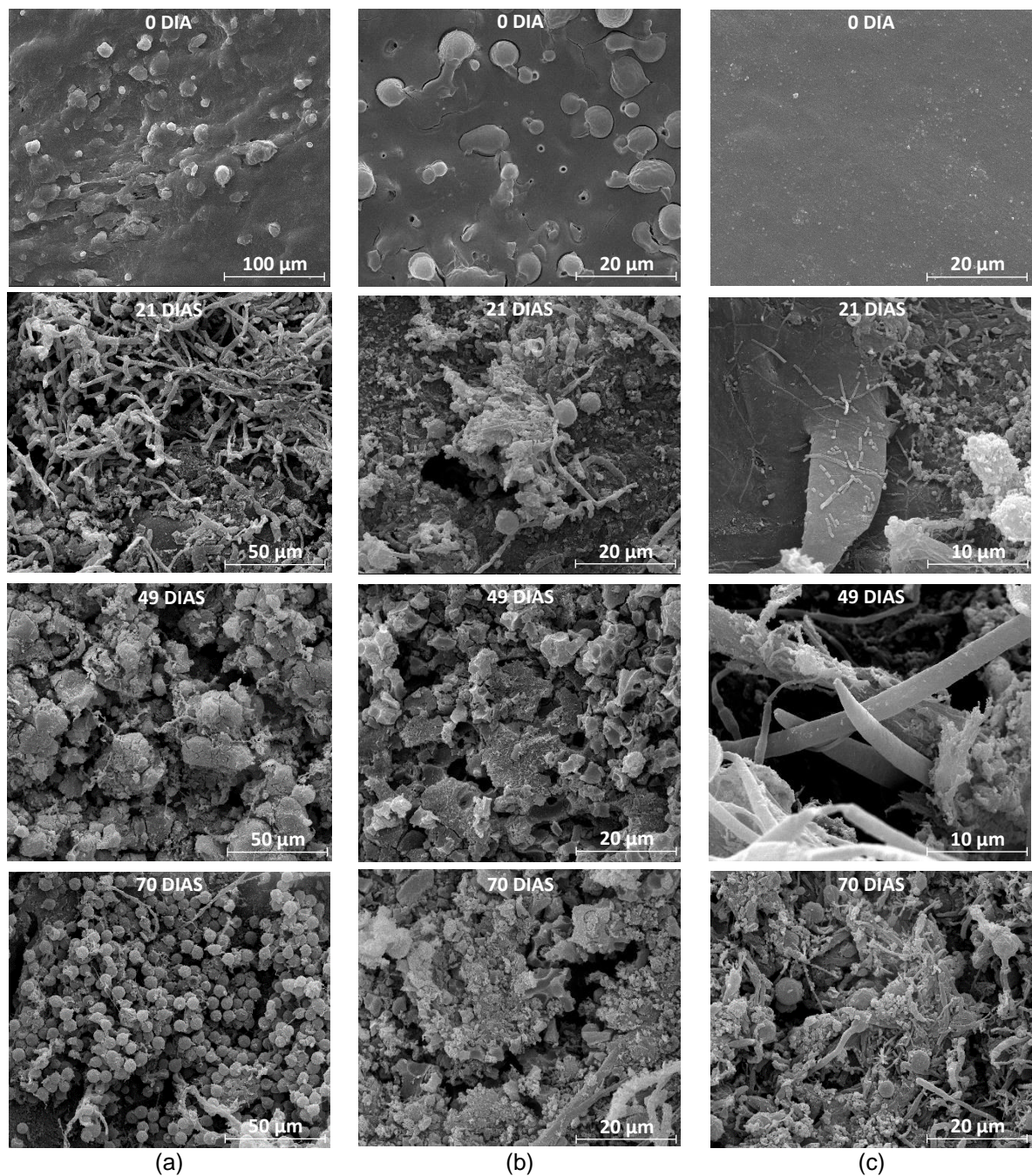
#### 5.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Afim de melhor elucidar as modificações sofridas na microestrutura das amostras das embalagens pelo processo de compostagem, imagens de MEV em diferentes tempos estão ilustradas na Figura 31.

Assim como para as embalagens feitas a partir dos polímeros puros, as amostras de blendas também tiveram sua superfície bastante modificada pela compostagem: superfícies irregulares, rachaduras e orifícios apareceram nas imagens de 21, 49 e 70 dias, o que não existia nas imagens das amostras em seu estado

natural (dia 0). Alguns orifícios possuem formato arredondado e regular, o que indica a possível degradação de grânulos de amido que se encontravam nesses orifícios antes de serem consumidos. Isso demonstra, mais uma vez, o maior grau de biodegradabilidade do amido em relação aos polímeros PBAT, PLA e PVA, pois o primeiro fora consumido pelos microrganismos mais rapidamente, restando apenas a matriz constituída pelos segundos.

Figura 31 – Imagens de MEV da superfície das blendas ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT/TPS, (b) PLA/TPS e (c) PVA/TPS.



Também é possível observar a presença de diversos tipos de microrganismos: hifas de fungos (PBAT/TPS, em 21, 49 e 70 dias; PLA/TPS, em 21 dias; e PVA/TPS, em 21 e 70 dias), bactérias do tipo cocos (PBAT/TPS, em 21 e 70 dias; e PVA/TPS, em 21 e 70 dias) e bactérias do tipo bacilos (PVA/TPS, em 21 dias). Isso demonstra a variedade de microrganismos envolvidos em um processo de degradação via compostagem.

Ao se comparar as imagens de MEV das amostras de embalagens produzidas a partir dos polímeros puros (Figura 22) com as das embalagens produzidas com as blendas (Figura 31), verifica-se, em primeiro lugar, que as superfícies dos polímeros puros se apresentaram muito mais lisas e homogêneas, pois os grânulos de amido são facilmente identificáveis nas blendas, com exceção da PVA/TPS, cuja superfície continua homogênea, possivelmente devido a uma maior interação do amido com o PVA do que com o PBAT ou PLA. Essa alta homogeneidade da blenda PVA/TPS também foi observada em imagens de MEV por Singha e Kapoor (2014).

A comparação com as imagens da Figura 22 nos revela ainda que que as superfícies das embalagens de polímeros puros foram muito menos colonizadas do que as superfícies das embalagens feitas a partir das blendas com amido. Isso se justifica pela maior biodegradabilidade conferida ao amido em relação aos outros polímeros, o qual, ao ser inserido em uma blenda, torna a embalagem mais atrativa aos microrganismos e, conseqüentemente, mais suscetível ao seu ataque.

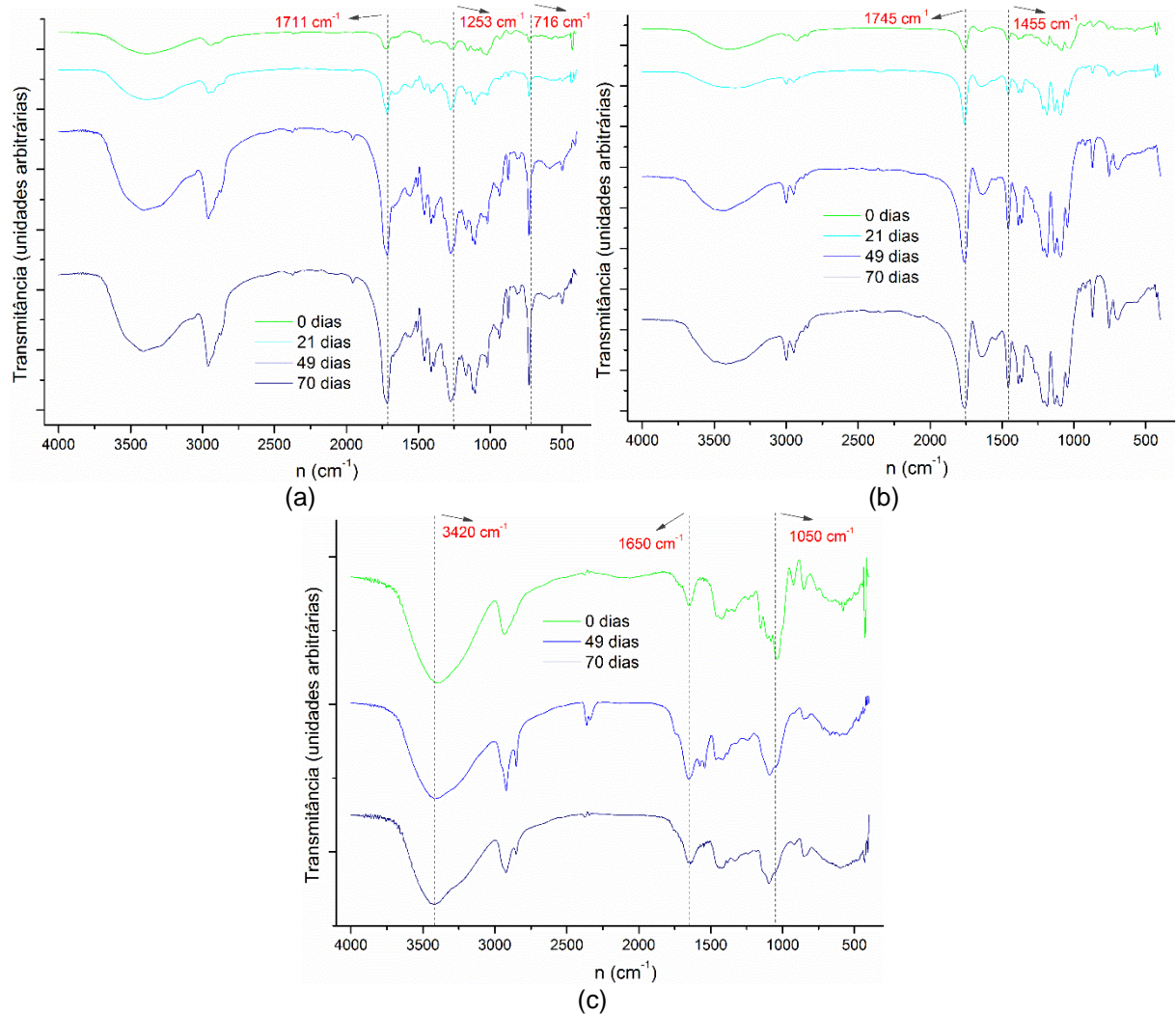
#### 5.2.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR para as amostras das blendas submetidas à compostagem estão apresentados na Figura 32. Novamente ressalta-se que, apesar desses espectros estarem estratificados em relação ao tempo, os mesmos foram anteriormente plotados de maneira sobreposta para garantir uma análise mais fiel (não achatada) das intensidades de cada banda observada (Apêndice B).

As mesmas bandas observadas para os espectros da Etapa 1 (Figura 23) foram novamente identificadas de modo a possibilitar a comparação entre as etapas. De modo geral, pode-se afirmar que não houve o desaparecimento de bandas, como ocorreu para os espectros de algumas amostras analisadas na etapa anterior: as amostras de PBAT/TPS e PLA/TPS não apresentaram modificações estruturais

sensíveis à análise de FTIR como aconteceu para seus respectivos polímeros puros (PBAT e PLA); já para o PVA/TPS, não houve o desaparecimento de nenhuma banda característica, assim como foi para o PVA puro.

Figura 32 – Espectros de infravermelho das blends ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT/TPS, (b) PLA/TPS e (c) PVA/TPS.



Vale ressaltar que o não desaparecimento das bandas não significa que as amostras de embalagens não sofreram degradação, apenas que essa degradação não gerou alterações que pudessem ser identificadas por meio da análise de FTIR, ou ainda que a degradação, do contrário, foi responsável pela liberação de novos compostos – possivelmente monômeros – o que se refletiu no surgimento de determinadas bandas ao longo do processo de compostagem.

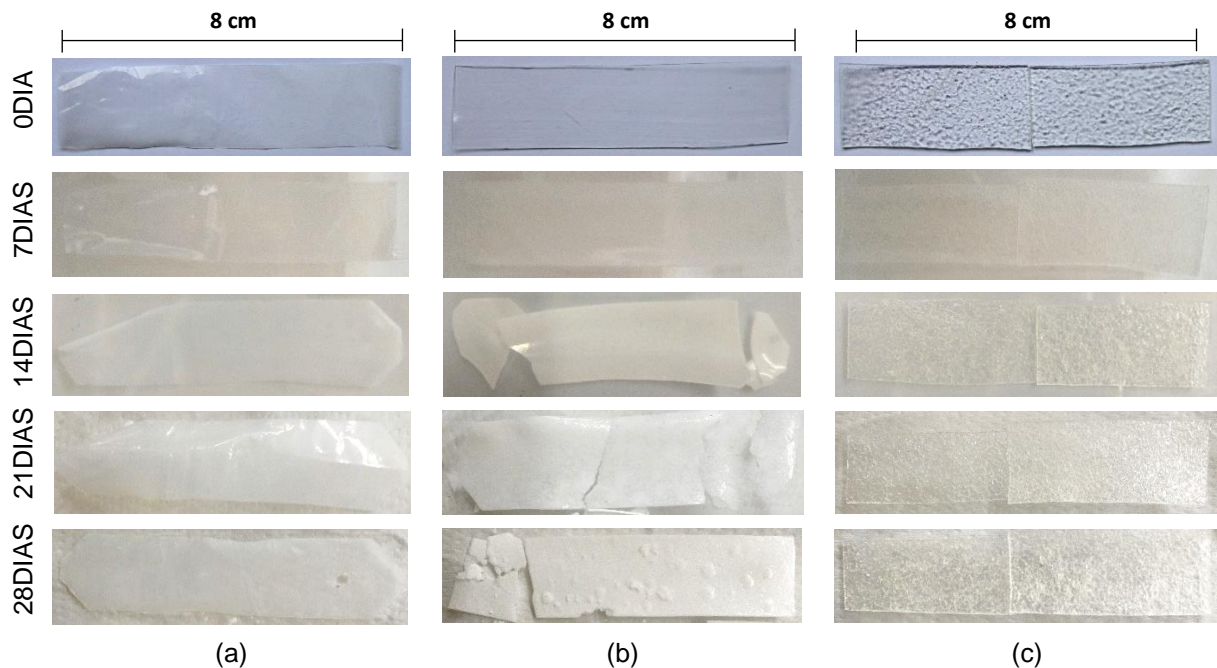
### 5.3 ETAPA 3 – DEGRADAÇÃO ABIÓTICA POR HIDRÓLISE

#### 5.3.1 Propriedades das Embalagens

##### 5.3.1.1 Registros fotográficos

Assim como para as etapas de compostagem, fotografias também foram tiradas das amostras de embalagens submetidas ao processo de hidrólise abiótica (Figura 33 e Figura 34).

Figura 33 – Fotografias dos polímeros puros ao longo da hidrólise abiótica, (a) PBAT, (b) PLA e (c) PVA.



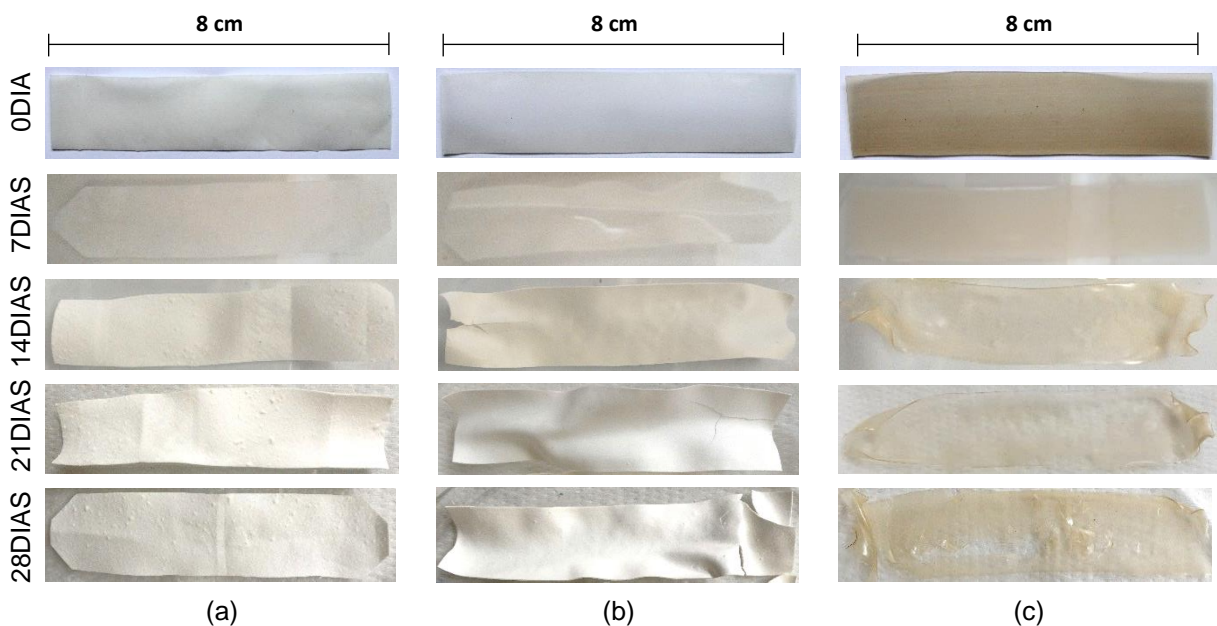
É possível observar na Figura 33 que o PBAT e o PVA quase não sofreram mudança no seu aspecto, apenas tendo sua espessura diminuída, e tendo aparecido um orifício na amostra de PBAT ao fim dos 28 dias de ensaio. Em contrapartida, o PLA mudou de aspecto logo na primeira semana de hidrólise, adquirindo coloração esbranquiçada e perdendo a transparência que a amostra tinha em seu estado original. Além disso, o PLA também foi se tornando cada vez mais quebradiço, o que se comprova pelos fragmentos que foram se separando do restante da amostra.

Avaliando, portanto, apenas as fotografias, pode-se dizer que, dentre

as três embalagens feitas a partir dos polímeros puros, a que mais sofreu degradação por meio da hidrólise foi a de PLA. Isso corrobora com a hipótese levantada anteriormente de que o PLA é mais suscetível à degradação térmica por hidrólise, enquanto o PBAT (e possivelmente o PVA também) é mais suscetível à degradação microbiana. É válido apontar novamente a constatação de Araújo et al. (2014) que comprovaram que regiões brancas do PLA possuem menor peso molecular que as regiões transparentes. Isso permite associar o branqueamento das amostras de PLA submetidas à hidrólise à sua degradação abiótica.

Avaliando a Figura 34, nota-se que, em geral, as blendas sofreram mais variação de aspecto durante a hidrólise do que os polímeros puros. O PBAT/TPS se tornou mais esbranquiçado, mais áspero, menos espesso e adquiriu uma superfície mais irregular, o que se deve provavelmente à degradação mais rápida de um constituinte da blenda, restando predominantemente a matriz do outro.

Figura 34 – Fotografias das blendas ao longo da hidrólise abiótica, (a) PBAT/TPS, (b) PLA/TPS e (c) PVA/TPS.



Algo semelhante também ocorreu com o PLA/TPS: conforme a hidrólise avançou, sua amostra se tornou mais esbranquiçada, mais áspera e menos espessa, porém mais rígida e quebradiça, como pode ser percebido pela fragmentação das extremidades. A maior variação no aspecto, porém, ocorreu para o PVA/TPS. Sua amostra perdeu coloração e opacidade, tornando-se mais clara e transparente; também se tornou muito rígida e menos espessa, tão fina a ponto de

existirem regiões completamente degradadas no meio da amostra.

Se forem levadas em conta apenas as fotos da Figura 34, pode-se afirmar que, dentre as embalagens produzidas a partir das blendas dos polímeros puros com o amido termoplástico, a de PVA/TPS foi a mais vulnerável à degradação abiótica por hidrólise. Quando as seis embalagens são comparadas entre si, percebe-se que, em geral, a hidrólise foi capaz de solubilizar mais as blendas do que os polímeros puros, o que faz sentido pela presença do amido nas primeiras.

Uma vez que, dentre os polímeros puros e dentre as blendas, as embalagens mais suscetíveis à hidrólise foram, respectivamente, o PLA e o PVA/TPS, é importante ter ciência de que produtos obtidos a partir desses filmes, como sacolas de mercado, por exemplo, podem não ser tão resistentes à umidade. Portanto, quando o objetivo da embalagem a ser fabricada for armazenamento de líquidos ou de produtos muito úmidos, as formulações de PLA e PVA/TPS testadas no presente estudo podem não ser adequadas.

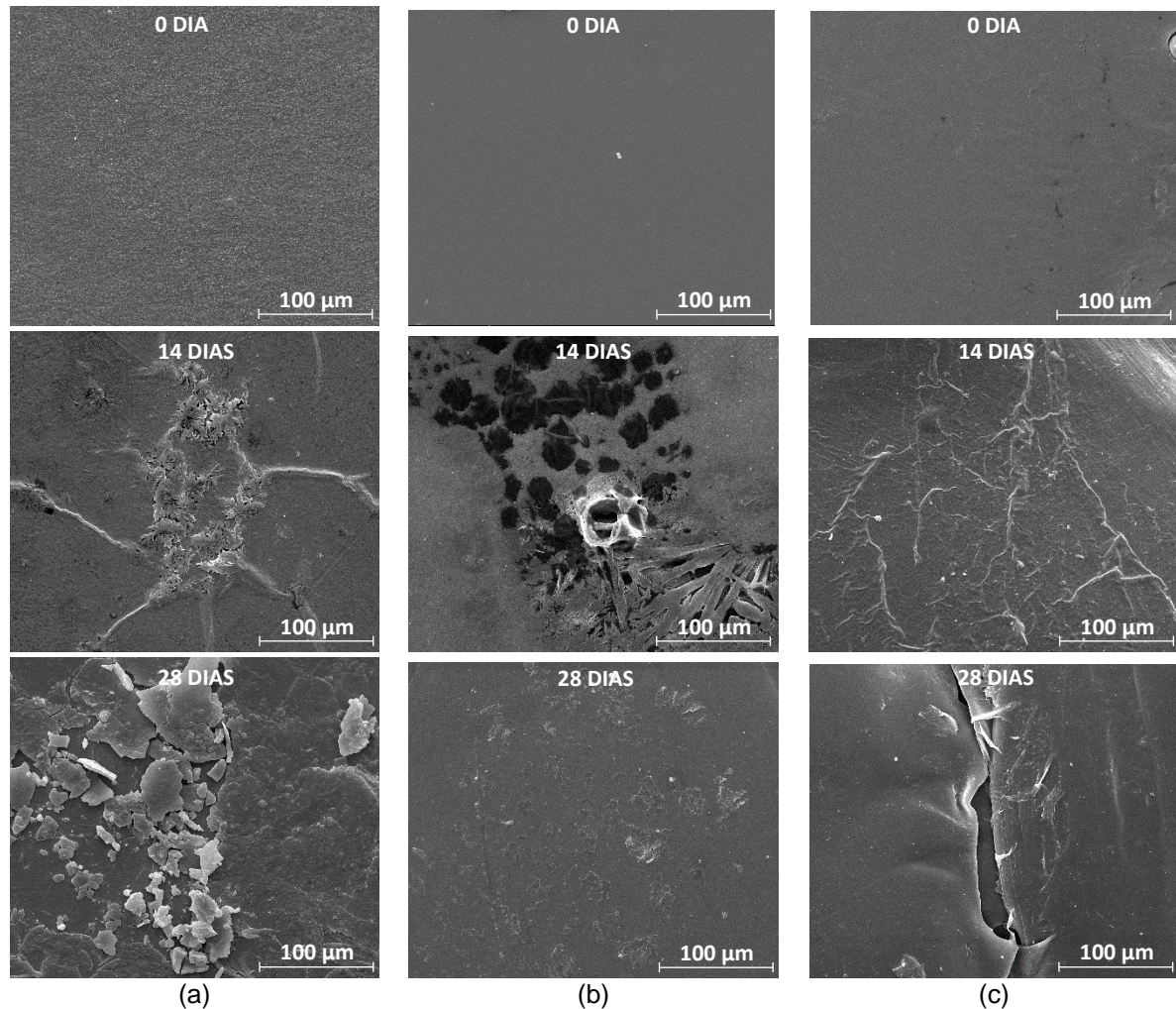
Por fim, se forem comparadas as fotos da mesma embalagem quando submetida à degradação por hidrólise e quando submetida ao processo de compostagem, será possível notar que, para todas elas, a compostagem foi responsável por uma degradação de maior grau que a hidrólise abiótica. O principal fator que corrobora essa constatação é que na compostagem, além da degradação por hidrólise – que também ocorre por causa do alto teor de umidade do composto – ocorre também a degradação microbiana, pela presença de microrganismos que se desenvolvem no composto.

### 5.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV feitas das amostras em diferentes tempos de hidrólise estão apresentadas nas Figura 35 e Figura 36. Em primeiro lugar, pode-se verificar que a microestrutura das embalagens feitas a partir de polímeros puros sofre alterações com a hidrólise abiótica: fraturas, ranhuras e superfícies irregulares aparecem após 14 e 28 dias para os três polímeros, que no início apresentavam superfícies lisas e homogêneas (Figura 35). Deve-se destacar a degradação de maior grau notada para o polímero PLA aos 14 dias, onde a superfície da amostra encontra-se totalmente deteriorada. A degradação identificada ao fim do ensaio para o mesmo material não aparenta ter se mantido tão intensa simplesmente por uma questão de

amostragem no momento da escolha da região para a imagem.

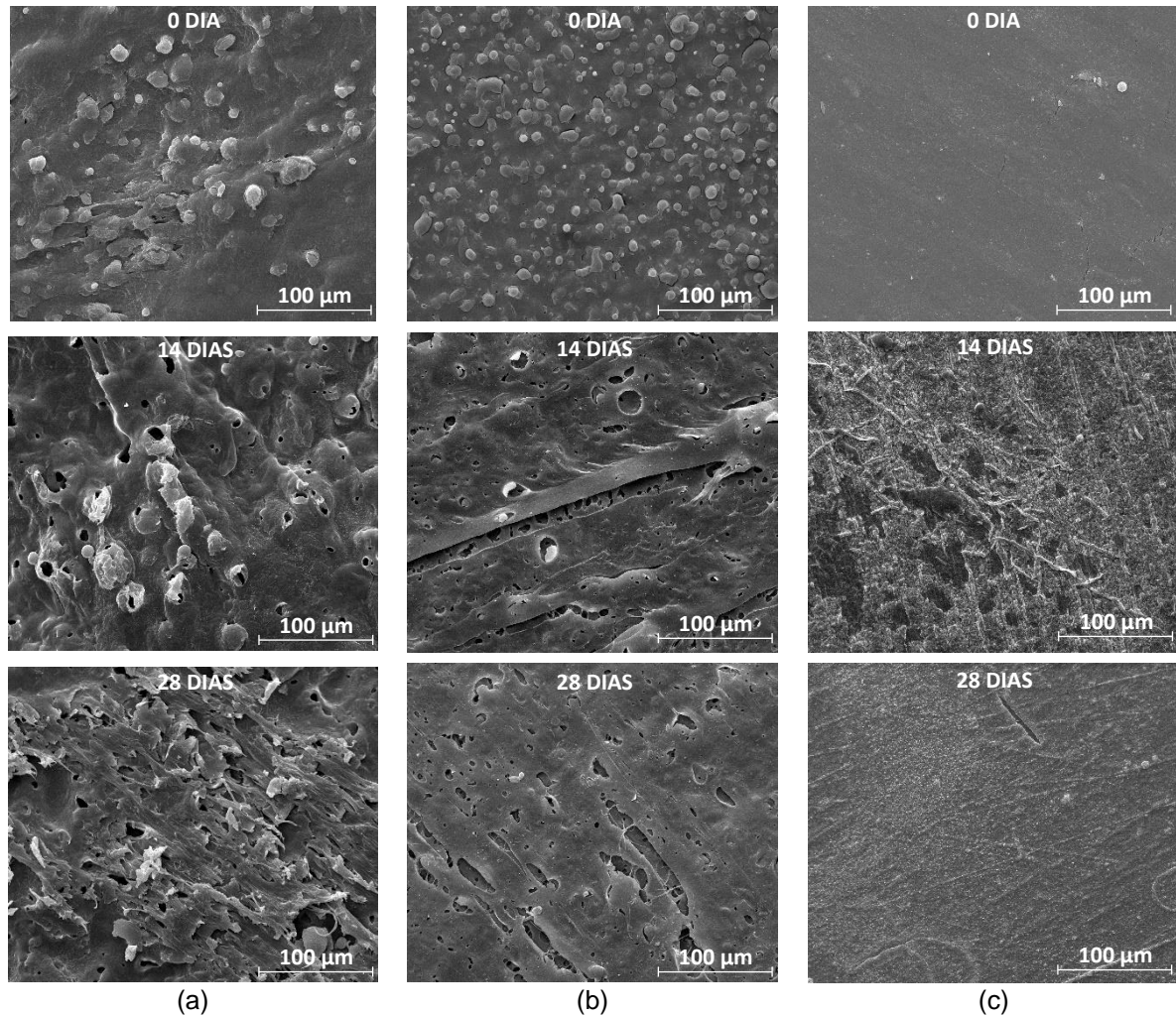
Figura 35 – Imagens de MEV da superfície dos polímeros puros ao longo da hidrólise abiótica, (a) PBAT, (b) PLA e (c) PVA.



Da mesma forma que os polímeros puros, as embalagens produzidas a partir das blendas também sofreram modificações visíveis em sua microestrutura devido à hidrólise. Muitas fraturas e orifícios apareceram logo aos 14 dias e reincidiram aos 28 dias, para o PBAT/TPS e o PLA/TPS (Figura 36). Esses orifícios se devem ao fato de que os grânulos de amido presentes na superfície heterogênea dessas blendas foram rapidamente solubilizados na solução aquosa, restando apenas a matriz formada pelo outro polímero, a qual também foi parcialmente degradada.

Já a blenda PVA/TPS apresentou modificações diferentes ao longo da hidrólise, semelhantes a ranhuras na superfície da amostra. O mesmo padrão de orifícios de fato não era esperado, uma vez que o PVA possui uma maior interação com o amido do que o PBAT ou PLA, formando uma blenda mais homogênea.

Figura 36 – Imagens de MEV da superfície das blendas ao longo da hidrólise abiótica, (a) PBAT/TPS, (b) PLA/TPS e (c) PVA/TPS.



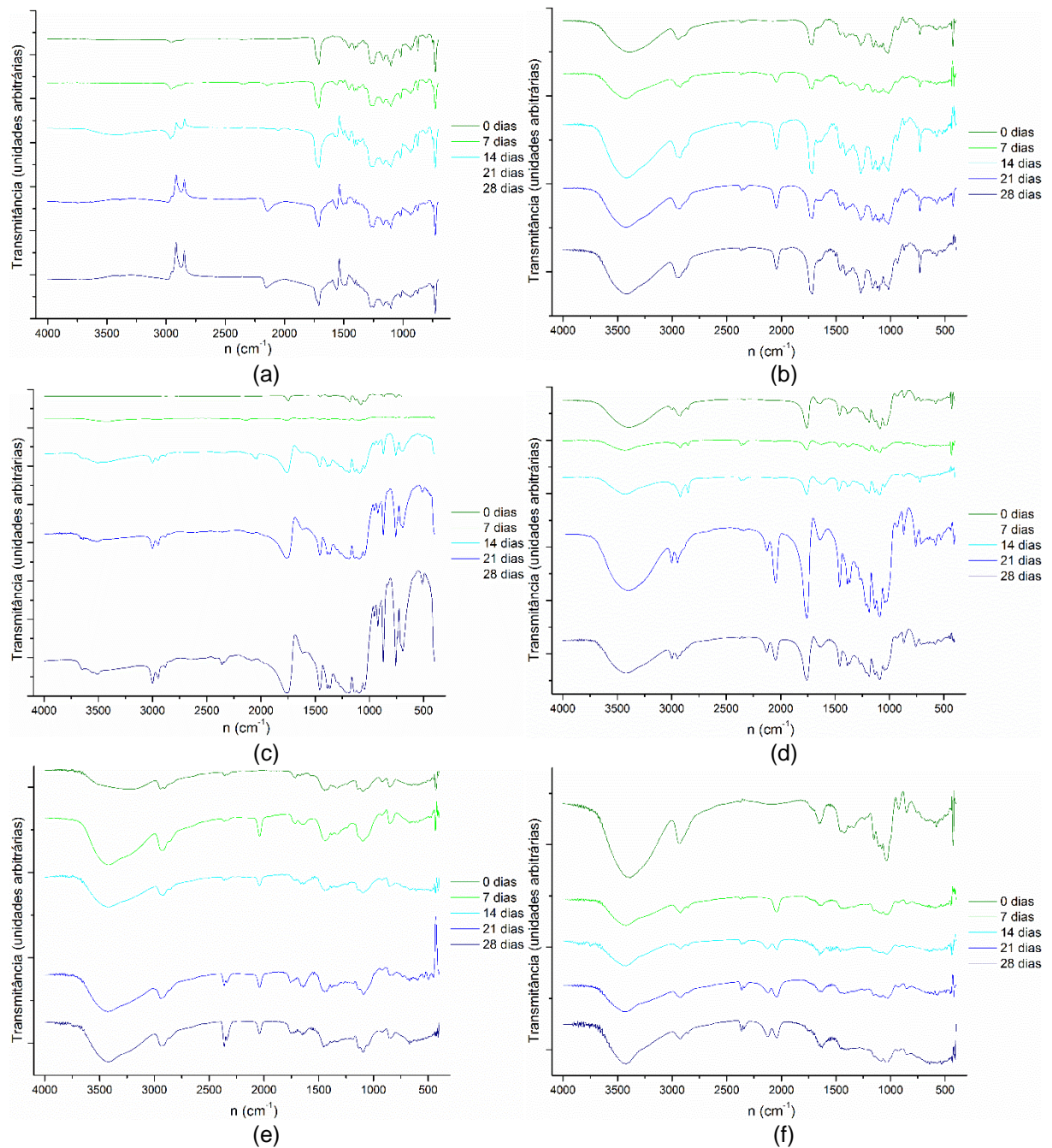
Nota-se que, diferentemente das imagens de MEV para as etapas anteriores de compostagem, não há presença de microrganismos nas imagens da Figura 35 e Figura 36, uma vez que os ensaios de hidrólise foram conduzidos em meio estéril, justamente para proporcionar uma degradação abiótica.

### 5.3.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de FTIR para as amostras antes e durante a hidrólise abiótica estão apresentados na Figura 37. De forma geral, não puderam ser observadas muitas diferenças no perfil de bandas das amostras submetidas à hidrólise abiótica. O que se percebe é apenas uma alteração na intensidade de algumas bandas, mas sem que se possa fazer uma relação com o mecanismo

envolvido na hidrólise abiótica. Pode-se perceber que alterações observadas nos espectros de FTIR ao longo do processo de compostagem (Figura 23 e Figura 32) foram mais pronunciadas para todas as amostras que as alterações observadas para hidrólise abiótica.

Figura 37 – Espectros de infravermelho dos polímeros puros e das blends ao longo da hidrólise abiótica, (a) PBAT, (b) PBAT/TPS, (c) PLA, (d) PLA/TPS, (e) PVA e (f) PVA/TPS.



### 5.3.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Para a etapa da hidrólise, a termogravimetria também foi aplicada a fim de analisar a degradação sofrida pelas embalagens. Nota-se pela Figura 38 que todas as embalagens obtidas a partir de polímeros puros (PBAT, PLA e PVA) possuíram apenas uma  $T_{m\acute{a}x}$  e uma  $T_{90}$ , tanto antes quanto depois da hidrólise. Com exceção do PBAT, cujas curvas em 0 e 28 dias ficaram praticamente sobrepostas, os outros dois polímeros puros sofreram mudanças em seus perfis de TGA, e tanto a  $T_{m\acute{a}x}$  quanto a  $T_{90}$  diminuiriam para ambos.

Quando se observa os gráficos de TGA referentes às embalagens obtidas a partir das blendas, percebe-se que as curvas apresentaram mais oscilações em comparação com as curvas de seus respectivos polímeros puros, o que de fato é característico de uma blenda e isso se reflete no maior número de  $T_{m\acute{a}x}$  (duas ou três por material). Após a hidrólise, as três blendas perderam uma  $T_{m\acute{a}x}$  cada, e os valores das que restaram foram alterados. Já as  $T_{90}$ , com exceção para o PLA/TPS que teve seu valor mantido exatamente o mesmo, aumentaram após a degradação para as outras duas blendas.

Figura 38 – Curvas de TG dos polímeros puros e das blendas antes e após a hidrólise abiótica, (a) PBAT, (b) PBAT/TPS, (c) PLA, (d) PLA/TPS, (e) PVA e (f) PVA/TPS.

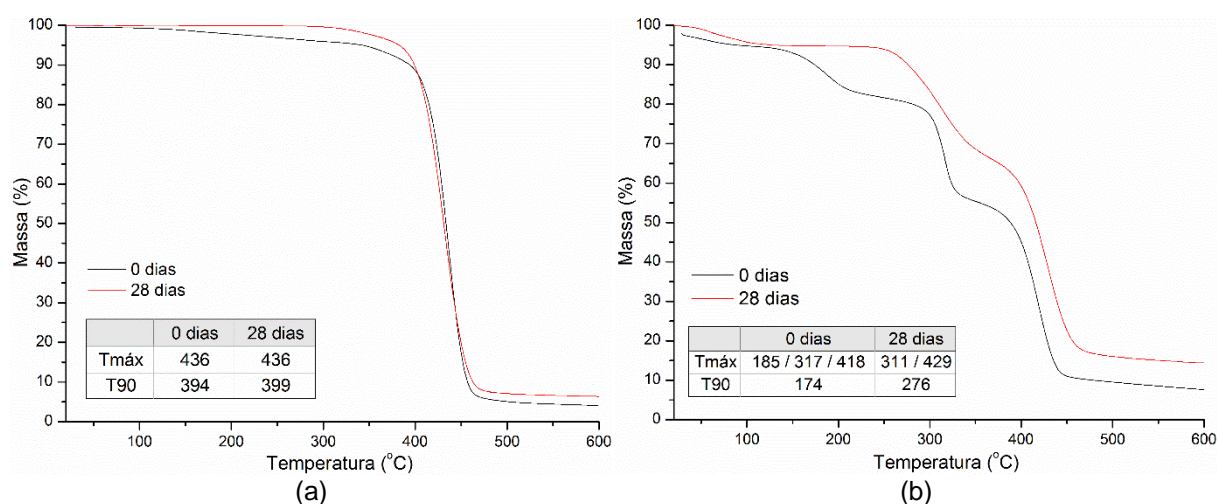
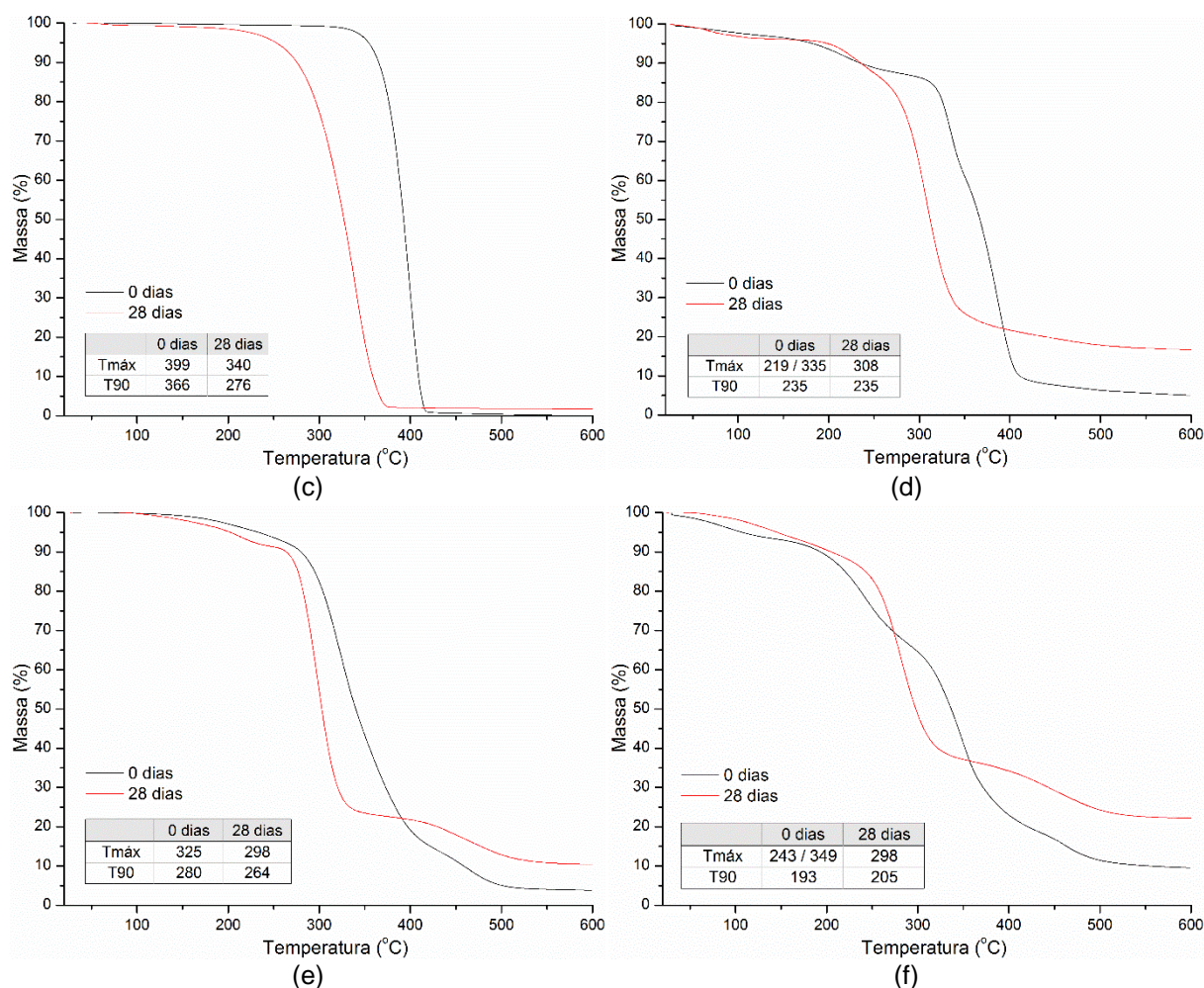


Figura 38 – Curvas de TG dos polímeros puros e das blendas antes e após a hidrólise abiótica, (a) PBAT, (b) PBAT/TPS, (c) PLA, (d) PLA/TPS, (e) PVA e (f) PVA/TPS. (Continuação).



### 5.3.1.5 Perda de massa

Com o objetivo de quantificar a degradação das embalagens por meio da hidrólise, a perda de massa das amostras foi monitorada ao longo dos ensaios, e os resultados estão apresentados em forma de porcentagem de massa residual (Figura 39 e Tabela 12). Vale ressaltar que essa perda de massa é resultado de uma somatória entre os mecanismos de degradação térmica e solubilização das substâncias presentes nos filmes.

A primeira observação a ser destacada é o fato das três blendas terem perdido mais massa do que seus respectivos polímeros puros, ou seja, quando comparados entre si os pares PBAT e PBAT/TPS ( $p < 0,05$ ); PLA e PLA/TPS ( $p < 0,05$ ); e PVA e PVA/TPS ( $p < 0,05$ ). Isso é reflexo de que o amido não só confere maior

biodegradabilidade às blendas, como também a torna mais suscetível à degradação abiótica por hidrólise, uma vez que o amido é um polímero muito higroscópico e se dissolve rapidamente na solução aquosa. Entretanto, o polímero puro que mais degradou (PLA) não teve diferença significativa ( $p>0,05$ ) em relação à blenda que menos degradou (PBAT/TPS). Essa constatação demonstra que nem sempre a simples presença de amido significará uma maior degradabilidade via hidrólise em comparação absoluta com polímeros puros.

Figura 39 – Massa residual ao longo da hidrólise abiótica.

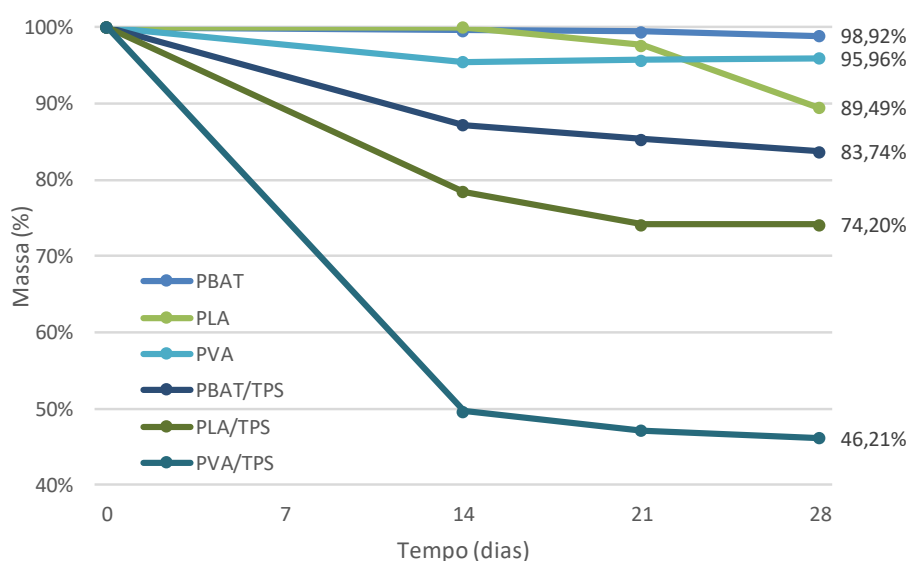


Tabela 12 - Análise estatística para os valores finais de massa residual da Etapa 3.

Embalagem	Média	Desvio Padrão	Teste de Tukey
PBAT	98,92	0,13	a
PVA	95,96	0,00	a b
PLA	89,49	0,14	b c
PBAT/TPS	83,74	0,27	c
PLA/TPS	74,20	5,11	d
PVA/TPS	46,21	0,76	e

**Nota:** Para o teste de Tukey, letras diferentes representam diferença significativa ( $p<0,05$ ).

Entre os polímeros puros, o que apresentou o menor teor de massa residual após hidrólise abiótica foi o PLA (89,49% de massa residual), seguido do PVA (95,96% de massa residual), ao fim dos 28 dias de ensaio (Figura 39), no entanto, não houve diferença estatisticamente significativa entre estas duas amostras. Sikorska et al. (2012) também realizaram ensaios de degradação por hidrólise abiótica com PLA

e notaram uma perda de massa em torno de 40% em apenas 21 dias, e ultrapassando os 65% após 42 dias. A razão mais provável para a grande diferença entre esses resultados e os obtidos no presente trabalho é que Sikorska et al. (2012) utilizaram uma temperatura superior, de 70 °C, contra os 55 °C utilizados neste estudo.

Dentre os polímeros puros, o PBAT apresentou a maior massa residual (98,92%), que foi significativamente maior que o valor obtido para o PLA puro, mas não se mostrou diferente do valor obtido para o PLA (Figura 39). Já entre as blendas, o destaque foi o PVA/TPS, cuja massa residual no fim dos ensaios foi de 46,21% em média. Ou seja, mais da metade da massa seca das amostras dessa blenda foi perdida apenas pelo processo de hidrólise abiótica, o que confirma a expectativa gerada a partir das fotografias da Figura 34.

Diferente do que aconteceu para os polímeros puros, a degradação das blendas foi muito mais heterogênea, com maiores variações entre os resultados (Figura 39), havendo diferença significativa entre todas as amostras quando estas foram comparadas (Tabela 12).

Verifica-se também que o polímero puro mais degradado a partir da hidrólise (PLA) não foi o mesmo presente na blenda mais degradada (PVA/TPS). Uma possível conclusão disso é que o amido, quando associado a outro polímero em uma blenda, pode modificar sua degradabilidade, o tornando mais ou menos suscetível à hidrólise. Entretanto, isso só poderia ser afirmado se as blendas utilizadas nesse estudo contivessem a mesma proporção polímero:TPS, o que não aconteceu. O PVA/TPS, por exemplo, contém proporcionalmente muito mais amido que as outras duas blendas, o que justamente pode ter levado ao resultado mais expressivo de perda de massa.

Em geral, pode-se concluir que há uma grande heterogeneidade entre as seis embalagens testadas quanto à degradabilidade via hidrólise abiótica. Apesar de a associação do amido com determinado polímero certamente o tornar mais suscetível à hidrólise, o grau que isso ocorre ainda é incerto e pode variar de polímero para polímero. Estudos posteriores são então necessários, principalmente envolvendo blendas com a mesma proporção polímero:TPS, de modo a esclarecer esses mecanismos.

## 6 CONCLUSÃO

O monitoramento do desempenho da compostagem nas Etapas 1 e 2 permite concluir que:

- A inserção das embalagens de PBAT, PLA, PVA, PBAT/TPS, PLA/TPS e PVA/TPS não teve influência na variação de temperatura ao longo do processo de compostagem;
- Tanto os polímeros puros quanto as blendas não prejudicaram o processo de compostagem, uma vez que valores finais de pH, CE, série de sólidos, relação C/N e reduções de volume e massa não mostraram diferença significativa entre os tratamentos;
- A influência das embalagens no teor de macro e micronutrientes do composto final é incerta e estes não poderiam ser comercializados por não atender todas as exigências do MAPA. Ainda assim, o atendimento de alguns requisitos aponta para uma possível vantagem no uso desses compostos como fertilizante orgânico, além do fato de que a compostagem solucionou o aspecto ambiental dos resíduos a partir de um tratamento adequado.

A partir dos resultados das análises estruturais nas embalagens submetidas às Etapas 1 e 2, pode-se afirmar que:

- Fotografias demonstraram que o aspecto das embalagens obtidas a partir das blendas apresentou maiores modificações que o das obtidas a partir de seus respectivos polímeros puros; que a de PBAT foi a que mais se modificou na Etapa 1; e que as de PBAT/TPS e PLA/TPS foram as que mais se modificaram na Etapa 2;
- A microestrutura das embalagens durante a compostagem, avaliada por MEV, sofreu muito mais modificações nas blendas com amido do que nos polímeros puros, as primeiras possuindo mais rachaduras, orifícios e tendo a superfície mais colonizada por

microrganismos;

- Os espectros de FTIR das amostras mostraram modificações em algumas bandas que corroboraram as alterações observadas por MEV e pelas imagens das embalagens após o processo de compostagem.

Conclui-se ainda, a partir dos dados obtidos da Etapa 3, que:

- As blendas tiveram seu aspecto visual mais modificado pela hidrólise abiótica do que seus respectivos polímeros puros. Dentre estes, o PLA foi o que sofreu maior modificação, e dentre aquelas, o PVA/TPS;
- As imagens de MEV corroboraram as fotografias, demonstrando que também a nível de microestrutura as blendas sofreram maiores modificações do que os polímeros puros;
- A perda de massa foi mais acentuada para as embalagens feitas de blendas com amido do que para as feitas de polímeros puros. Dentre estas, os destaques, com menor massa residual, foram as de PLA e PVA. Dentre aquelas, o destaque foi a de PVA/TPS.

Comparando-se as três etapas do estudo, pode-se concluir que o processo de compostagem foi responsável por uma degradação de maior grau que a hidrólise abiótica. O principal fator que corrobora essa constatação é que na compostagem, além da degradação por hidrólise – que também ocorre por causa do alto teor de umidade do composto – ocorre também a degradação microbiana, pela presença de microrganismos que se desenvolvem no composto.

Por fim, conclui-se que, os três polímeros puros testados neste trabalho quando associados ao amido apresentam maior degradabilidade abiótica, biodegradabilidade e compostabilidade do que quando testados puros. Entretanto, essas propriedades são acentuadas em graus diferentes para cada polímero e para a proporção de amido utilizada. A utilização do amido proporciona, portanto, vantagens em relação à compostabilidade quando este for aplicado em blendas com o PLA, PVA ou PBAT para obtenção de embalagens biodegradáveis. No entanto, faz-se necessário relacionar estes resultados com estudos de resistência mecânica e

estabilidade ao armazenamento destes materiais obtidos a partir das blendas para avaliar o custo-benefício da incorporação do amido, dependendo da aplicação da embalagem, de seu descarte e sua destinação final depois de usada.

## REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004a.
- \_\_\_\_\_. **NBR 10007**: resíduos sólidos: amostragem. São Paulo, 2004.
- \_\_\_\_\_. **NBR 15448-1**: embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis: parte 1: terminologia. Rio de Janeiro, 2006.
- \_\_\_\_\_. **NBR 15448-2**: embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis: parte 2: biodegradação e compostagem: requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2008.
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil - 2012**. São Paulo-SP. [2013]. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2012.pdf>>. Acesso em: 26 maio 2014.
- \_\_\_\_\_. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil - 2014**. São Paulo-SP. [2015]. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2014.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2016.
- \_\_\_\_\_. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil - 2015**. São Paulo-SP. [2016]. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2015.pdf>>. Acesso em: 9 fev. 2017.
- AJIOKA, M.; ENOMOTO, K.; SUZUKI, K.; YAMAGUCHI, A. **Bull Chem Soc Jpn**, v. 68, pp.2125-2135, 1995b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.68.2125>>. Acesso em: 22 jan. 2016.
- \_\_\_\_\_. The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid. **J Environ Polym Degrad**, v. 3, pp. 225-234, 1995a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02068677>>. Acesso em: 22 jan. 2016.
- ALEMÁN, J.; CHADWICK, A.; HE, J.; HESS, M.; HORIE, K.; JONES, R. G.; KRATOCHVÍL, P.; MEISEL, I.; MITA, I.; MOAD, G.; PENCZEK, S.; STEPTO, R. F. T. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 10, pp. 1801-1829, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1351/pac200779101801>>. Acesso em: 11 jan. 2017.
- ALMEIDA, Thiago B. F.; PRADO, Renato de M.; CORREIA, Marcus A. R.; PUGA, Aline P.; BARBOSA, José C. Avaliação nutricional da alface cultivada em soluções nutritivas suprimidas de macronutrientes. **Revista Biotemas**, Jaboticabal, v. 24, n. 2, p.27-36, jun. 2011.
- ANDREOLI, C. V.; FERREIRA, A. C.; CHERUBINI, C.; TELES, C. R.; CARNEIRO, C.; FERNADES, F. Higienização do Lodo de Esgoto. In: **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Cleverson Vitório Andreoli (coordenador). Rio de Janeiro : RiMa, ABES, 2001.
- APHA. AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and**

**wastewater**. 22 ed. Washington: American Public Health Association, 2012.

ARAÚJO, A.; OLIVEIRA, M.; BOTELHO, G.; MACHADO, A. V. Biodegradation assessment of PLA and its nanocomposites. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 21, pp. 9477-9486, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-2256-y>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

ARAÚJO, Wellington F.; SOUSA, Kelly T. S. de; VIANA, Thales V. de A.; AZEVEDO, Benito M. de; BARROS, Márcio M.; MARCOLINO, Estênia. Resposta da alface a adubação nitrogenada. **Revista Agro@ambiente**, Boa Vista, v. 5, n. 1, p.12-17, jan/abril. 2011.

ASTM. **ASTM Standard D6400**: standard specification for compostable plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. **Macromol Biosci**, v. 4, pp. 835-864, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/mabi.200400043>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

AVÉROUS, L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In: Belgacem Mohamed N.; Gandini Alessandro. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Oxford: Elsevier, 2008. Disponível em: <<http://www.tex.tuiasi.ro/biblioteca/carti/CARTI/Textile/Monomers,%20Polymers%20and%20Composites%20from%20Renewable%20Resources/Monomers,%20Polymers%20and%20Composites%20from%20Renewable%20Resources.pdf>>. Acesso em: 28 maio 2014.

BARBOSA, Luiza O. **Dúvidas sobre sacolas de plástico oxibiodegradável persistem**. AgSolve. 2008. Disponível em: <<http://www.agsolve.com.br/noticia.php?cod=518>>. Acesso em: 28 maio 2014.

BARREIRA, L. P. **Avaliação das usinas de compostagem do estado de São Paulo em função da qualidade dos compostos e processos de produção**. 2005. 204f. Tese (Doutorado em Saúde Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

BASF. **Ecoflex**. 2012. Disponível em: <[http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en\\_GB/function/conversions:/publish/common/upload/biodegradable\\_plastics/Ecoflex\\_Brochure.pdf](http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/function/conversions:/publish/common/upload/biodegradable_plastics/Ecoflex_Brochure.pdf)>. Acesso em 29 maio 2014.

BASF. **Product Information ecoflex® F Blend C 1200**. 2013. Disponível em: <<http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/literature-document:/Brand+ecoflex-Product+Data+Sheet--Ecoflex+F+Blend+C1200-English.pdf>>. Acesso em: 26 jan. 2017.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. The State of the Art. In: Belgacem, M. N.; Gandini, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Oxford: Elsevier, 2008.

BERTHOLD, B. **Process for preparing polyesters based on hydroxycarboxylic acids**. US Patent, 5302694, 1994.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos: EDUSP, 1999. 109p.

BRASIL. Decreto nº 7404, de 23 de dezembro de 2010. Regulamenta a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 23 dez. 2010b. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/Decreto/D7404.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/Decreto/D7404.htm)>. Acesso em: 3 jun. 2014.

\_\_\_\_\_. Lei nº 12305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 3 ago. 2010a. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm)>. Acesso em: 22 fev. 2014.

\_\_\_\_\_. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 25, de 23/07/2009**. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=20542>> Acesso em 04 de fev., 2015.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011. Disponível em: <<http://cct.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/222/204>>. Acesso em: 19 dez. 2013.

BROWN, W. H.; POON, T. Introduction to organic chemistry. 3 ed., Wiley, 2005.

BRUNINI, Orivaldo. **Quantificação das Necessidades Hídricas de Culturas para Manejo de Irrigação**. Brasil: Fundag - Fehidro, 2000. 16 p

CALAFEL, M.; REMIRO, P.; CORTÁZAR, M.; CALAHORRA, M. Cold crystallization and multiple melting behavior of poly(l-lactide) in homogeneous and in multiphasic epoxy blends. **Colloid and Polymer Science**, v. 288, pp. 283-296, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00396-009-2156-3>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

CAMPBELL, Alton G.; FOLK, Richard L.; TRIPEPI, Robert R. Wood ash as amendment in municipal sludge and yard waste composting processes. **Compost Science & Utilization**, v. 5, n. 1, pP. 62-63, 1997. Disponível em: <<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=9703240195&site=ehost-live>>. Acesso em: 20 nov. 2014.

CARMO, D. L. do; SILVA, C. A. Métodos de Quantificação de Carbono e Matéria Orgânica em Resíduos Orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p. 1211-1220, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v36n4/15.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2014.

CEMPRE. **Pesquisa Ciclossoft 2014**. 2014. Disponível em: <<http://cempre.org.br/ciclossoft/id/2>>. Acesso em: 19 jan. 2016.

CHANG, J. H.; JANG, T.; IHN, K. J.; LEE, W.; SUR, G. S. Poly (vinyl alcohol) nanocomposites with different clays: Pristine clays and organoclays. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, pp. 3208–3214, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.12996>>. Acesso em: 25 jan. 2016.

CHEN, L.; IMAN, S. H.; STEIN, T. M.; GORDON, S. H.; HOU, C. T.; GREENE, R. V. Starch-polyvinyl alcohol cast film-performance and biodegradation. **Polymer Preprints**, v. 37, pp. 461–462, 1997.

CHEN, X.; CAO, X.; CHANG, P. R.; HUNEALUT, M. A. Comparative study on the films of poly (vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly (vinyl alcohol)/native pea starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, pp. 8–17, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.10.015>>. Acesso em: 25 jan. 2016.

CHENG, H. N.; GROSS, R. A. Green polymer chemistry: biocatalysis and biomaterials. In: Cheng, H. N.; Gross, R. A. **Green polymer chemistry: biocatalysis and biomaterials**. Washington, DC: ACS Symposium Series, 2010.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; GRAZIANO, D. S.; D'ANTONE, S. Oxo-biodegradable polymers – effect of hydrolysis degree on biodegradation behaviour of poly(vinyl alcohol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, pp. 3397-3406, 2006.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; SOLARO, R. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, pp. 305–312, 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00206-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00206-7)>. Acesso em: 25 jan. 2016.

CHIOU, B. S.; GLENN, G. M.; IMAM, S. H.; INGLESBY, M. K.; WOOD, D. F.; ORTS W. J. Starch Polymers: Chemistry, Engineering, and Novel Products. In: Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

CHO, D.; NETRAVALI, A. N.; JOO, Y. L. Mechanical properties and biodegradability of electropun soy protein isolate/PVA hybrid nanofibers. **Polym Degrad Stab**, v. 97, pp. 747–754, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.02.007>>. Acesso em: 25 jan. 2016.

CMTU. **Limpeza Urbana**. Londrina. 2014. Disponível em: <<http://www.cmtuld.com.br/index.php/diretoria-de-operacoes/limpeza-publica>>. Acesso em: 4 jun. 2014.

COELHO, Nadjane S.; ALMEIDA, Yêda M. B.; VINHAS, Glória M. A. Biodegradabilidade da Blenda de Poli( $\beta$ -Hidroxibutirato-co-Valerato)/Amido Anfótero na Presença de Microrganismos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, pp. 270-276, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v18n3/14.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2014.

DAL BOSCO, Tatiane C. **Leiras de compostagem de resíduos orgânicos domiciliares com podas de árvores na CTR de Londrina**. 2014. 2 fotografias, color.

DIAZ, L.F.; SAVEGE, G.M. Factors that affect the process. In: Diaz, L.F.; De Bertoldi, M.; Bidlingmaier, W. (Org). **Compost Science and Technology**. 1ed. Stentiford. 2007. p.49-56.

EMATER - INSTITUTO PARANAENSE DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL. **Manual de Olericultura Orgânica**. Curitiba: Emater, 2007. 128 p.

EMBRAPA. **Como Plantar Hortaliças**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 33 p.

FECHINE, G. J. M.; ROSA, D. S.; REZENDE, M. E.; DEMARQUETTE, N. R. Effect of UV Radiation and Pro-Oxidant on PP Biodegradability. **Polymer Engineering and Science**, v. 49, n. 1, pp. 123-128, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pen.21230>>. Acesso em: 26 dez. 2013.

FERNANDES, Fernando; SILVA, Sandra Márcia C. P. da. **Manual Prático Para a Compostagem de Biossólidos**. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB). Rio de Janeiro : ABES, 91 p., [1999].

FIALHO, L.L. **Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos**. 2007. 170f. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica) – Universidade de São Paulo, São Carlos. 2007.

FISCHER, H. R.; DE VLIÉGER, J. J. Starch-Based Nanocomposites Using Layered Minerals. In: Yu, L. **Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.

GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, oo. 63-84, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1020200822435>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

GORGATI, Cláudia Queiroz. **Resíduos Sólidos Urbanos em Área de Proteção aos Mananciais - Município de São Lourenço da Serra - SP: Compostagem e Impacto Ambiental**. 2001. 81 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2001.

GREGOROVA, A.; SEDLARIK, V.; PASTOREK, M.; JACHANDRA, H.; STELZER, F. Effect of compatibilizing agent on the properties of highly crystalline composites based on poly(lactic acid) and wood flour and/or mica. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, pp. 372, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10924-011-0292-6>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

HALLENSLEBEN, M. L. “Polyvinyl Compounds, Others” in **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

HALLEY, P. F. Thermoplastic starch biodegradable polymers. In: Smith, R. **Biodegradable Polymers for Industrial Application**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005.

HAN, C. C.; KAMMER, H.; HAR, S. L.; WINIE, T. Morphologies and kinetics of isothermal crystallization for green polymer blends comprising PHBV and ENR: influence of rubbery phase. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**. v. 3, n. 1, 2011.

HYON, S.; JAMSHIDI, K.; IKADA, Y. Synthesis of polylactides with different molecular weights. **Biomaterials**, v. 18, pp. 1503-1508, 1997. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00076-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00076-8)>. Acesso em: 22 jan. 2016.

IAPAR – INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. **Agrometeorologia – Dados Diários de Londrina**. 2016 Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=1828>>. Acesso em: 23 nov. 2016.

IBRAHIM, M. M.; EL-ZAWAWY, W. K.; NASSAR, M. A. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/nanospherical cellulose particle films. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, pp. 694–699, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.09.030>>. Acesso em: 25 jan. 2016.

INÁCIO, C. T.; MILLER, P. R. M. **Compostagem: Ciência e prática para gestão de resíduos orgânicos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009. 156 p.

IODANSKII, A. L.; KAMAEV, P. P.; OL'KHOV, A. A.; WASSERMAN, A. M. Water transport phenomena in 'green' and 'petrochemical' polymers. Differences and similarities. **Desalination**. v. 126, 1999.

IPEA. **Caderno de Diagnóstico – Resíduos Sólidos Urbanos**. Brasília-DF. 2012. Disponível em: <[http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009\\_relatorio\\_residuos\\_solidos\\_urbanos.pdf](http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009_relatorio_residuos_solidos_urbanos.pdf)>. Acesso em: 4 jun. 2014.

ISO. **ISO 14855-2: determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions: method by analysis of evolved carbon dioxide: part 2: gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test**. 2007.

JEM, K. L.; VAN DER POL, J. F.; DE VOS, S. In: Chen GQ (ed) **Plastics from bacteria: natural functions and applications**. Springer, Heidelberg, pp. 323–346, 2010.

JOHN, R. P.; NAMPOOTHIRI, K. M.; PANDEY, A. Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 74, n. 3, pp. 524-534, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00253-006-0779-6>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

KALE, Gaurav; AURAS, Rafael; SINGH, Sher Paul; NARAYAN, Ramani. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. **Polymer Testing**, v. 26, pp. 1049-1061, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.006>>. Acesso em: 4 maio 2014.

KAWAI, F.; HU, X. Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 84, pp. 227-237, 2009.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba. Editora Agronômica Ceres Ltda., 1985. 492p.

\_\_\_\_\_. **Manual da Compostagem: Maturação e Qualidade do Composto**. 4ªed. Piracicaba. 2004. 173p.

KIJCHAVENGKUL, Thitisilp; AURAS, Rafael; RUBINO, Maria; NGOUAJIO, Mathieu; FERNANDEZ, R. Thomaz.. Assessment of aliphatic–aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part II: Laboratory simulated conditions. **Chemosphere**, v. 71, pp. 1607–1616, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.037>>. Acesso em: 30 abr. 2014.

KIJCHAVENGKUL, Thitisilp; AURAS, Rafael; RUBINO, Maria. Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. **Polymer Testing**, v. 27, pp. 55-60, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.08.007>>. Acesso em: 22 nov. 2016.

KRICHELDORF, H. R.; KREISER-SAUNDERS, I.; JURGENS, C.; WOLTER, D. **Macromol Symp**, v. 85, pp.103-113, 1996.

LIMA, Claudivan C.; MENDONÇA, Eduardo S.; SILVA, Ivo R.; SILVA, Luis H. M.; ROIG, Assunción. Caracterização química de resíduos da produção de biodiesel compostados com adição mineral. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, pp. 334-340, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v13n3/v13n03a16.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2014.

LIU, D.; MA, Z.; WANG, Z.; TIAN, H.; GU, M. Biodegradable poly(vinyl alcohol) foams supported by cellulose nanofibrils: processing, structure, and properties. **Langmuir**, v. 30, pp. 9544-9550, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/la502723d>>. Acesso em: 25 jan. 2016.

LIU, P; YU, L.; WANG, X.; LI, D.; CHEN, L.; LI, X. Glass transition temperature of starches with different amylose/amylopectin ratios. **Journal of Cereal Science**, v. 51, pp. 388-391, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2010.02.007>>. Acesso em: 25 jan. 2017.

LÚCIO, Alessandro D. C.; HAESBAERT, Fernando M.; SANTOS, Daniel; BENZ, Wilson. Estimativa do tamanho de parcela para experimentos com alface. **Horticultura Brasileira**, Santa Maria, v. 29, n. 4, p.510-515, out/dez 2011.

LUO, S.; NETRAVALI, A. N. A study of physical and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) during composting. **Polym Degrad Stab**, v. 80, pp. 59–66, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00383-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00383-X)>. Acesso em: 25 jan. 2016.

MAGOÑ, A.; PYDA, M. Study of crystalline and amorphous phases of biodegradable poly(lactic acid) by advanced thermal analysis. **Polymer**, v. 50, pp. 3967-3973, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.052>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. Ed. Piracicaba: Potafos, 1997. 319p.

MAO, L. J.; IMAM, S.; GORDON, S.; CINELLI, P.; CHIELLINI, E. Extruded cornstarch–glycerol–polyvinyl alcohol blends: Mechanical properties, morphology and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 8, pp. 205–211, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1023/A:1015201928153>>. Acesso em: 25 jan. 2016.

MAPA. Instrução Normativa nº 25, de 23 de julho de 2009. Aprova as normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 28 jul. 2009. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=recuperarTextoAtoTematicaPortal&codigoTematica=1229186>>. Acesso em: 4 jun. 2014.

MASSUKADO, L. M. **Desenvolvimento do processo de compostagem em unidade descentralizada e proposta de software livre para o gerenciamento municipal dos resíduos sólidos domiciliares**. 2008. 204 f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S. Films and Coatings Produced from Biopolymers and Composites. In: Telis, V. R. N. **Biopolymer Engineering in Food Processing**. CRC Press, 384 p., 2012.

MUNIYASAMY, Sudhakar; REDDY, Murali M.; MISRA, Manjusri; MOHANTY, Amar. Biodegradable green composites from bioethanol co-product and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Industrial Crops and Products**, v. 43, pp. 812-819, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.031>>. Acesso em: 30 abr. 2014.

NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. **Bioresource Technol**, v. 101, pp. 8493–8501, 2010.

NATUREWORKS. **Ingeo resin product guide**. 2014. Disponível em: <[http://www.natureworksllc.com/~media/Technical\\_Resources/one-pagers/ingeo-resin-grades-brochure\\_pdf.pdf](http://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/one-pagers/ingeo-resin-grades-brochure_pdf.pdf)>. Acesso em: 26 jan. 2017.

NATUREWORKS. **Product & Applications**. [2014?]. Disponível em: <<http://www.natureworksllc.com/Product-and-Applications>>. Acesso em: 28 maio 2014.

NUNES, M. U. C. Compostagem de resíduos para produção de adubo orgânico na pequena propriedade. **Circular técnico – Embrapa Tabuleiros Costeiros**, Aracaju, n.59, 7p., dez. 2009. Disponível em: <[http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes\\_2010/ct\\_59.pdf](http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes_2010/ct_59.pdf)>. Acesso em: 4 jun. 2014.

OLIVATO, J. B.; MÜLLER, C. M. O.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN. Physical and structural characterisation of starch/polyester blends with tartaric acid. **Materials Science and Engineering C**, v. 39, pp. 35-39, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2014.02.020>>. Acesso em: 24 abr. 2017.

ONETEMP. **Exemplo de sensor de temperatura**. 2014.1 fotografia, color.

Disponível em: <<http://www.onetemp.com.au/p/1183/tmcx-hd-temperature-sensors-for-hobo-data-loggers-u12-and-zw-series>>. Acesso em: 9 jun. 2014.

PANG, X.; ZHUANG, X.; TANG, Z.; CHEN, X. Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization. **Biotechnol J**, v. 5, pp. 1125-1136, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/biot.201000135>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

PAULA, Everton Luiz de; MANO, Valdir. Preparação, caracterização e estudos de biodegradação de blendas à base de PDLLA e PVP. **Química Nova**, v. 35, n. 6, pp. 1084-1089, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000600003>>. Acesso em: 19 fev. 2014.

PORTAL BRASIL. **Reciclagem atinge apenas 8% dos municípios brasileiros**. 2012. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2012/04/reciclagem-atinge-apenas-8-porcento-dos-municipios-brasileiros>>. Acesso em: 28 maio 2014.

QIU, K.; NETRAVALI, A. N. A Composting Study of Membrane-Like Polyvinyl Alcohol Based Resins and Nanocomposites. **J. Polym. Environ.**, v. 21, pp. 658-674, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10924-013-0584-0>>. Acesso em: 26 jan. 2016.

RABELO, Denilson. **Parecer Técnico**. Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 2009. Disponível em: <<http://www.inp.org.br/pt/downloads/Documento2.pdf>>. Acesso em: 26 dez. 2013.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, pp. 962-1079, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.05.002>>. Acesso em: 3 jun. 2014.

REIS, Mariza Fernanda Power. **Avaliação do Processo de Compostagem de Resíduos Sólidos Urbanos**. 2005. 238 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

RUDNIK, Ewa. Compostable Polymer Materials: Definitions, Structures, and Methods of Preparation. In: Ebnesajjad, Sina. **Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications**. William Andrew, 462 p., 2013.

SAADI, Z.; CESAR, G.; BEWA, H.; BENGUIGUI, L. Fungal Degradation of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) in Soil and in Compost. **J. Polym. Environ.**, v. 21, pp. 893-901, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10924-013-0582-2>>. Acesso em: 22 nov. 2016.

SANTOS, R. A. L.; MÜLLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; YAMASHITA, F. Starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/montmorillonite films produced by blow extrusion. **Química Nova (Impresso)**, pp. 937-942, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140170>>. Acesso em: 25 jan. 2016.

SCOTT, G. 'Green' polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, n. 1, 2000.

SEKISUI. **Selvol™: polyvinyl alcohol: a versatile high performance polymer.**

S.d. Disponível em: <[http://www.sekisui-sc.com/wp-content/uploads/SelvolPVOH\\_Brochure\\_EN.pdf](http://www.sekisui-sc.com/wp-content/uploads/SelvolPVOH_Brochure_EN.pdf)>. Acesso em: 26 jan. 2017.

SHIRAI, M. A.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; YAMASHITA, F.; GARCIA, P. S.; MÜLLER, C. M. O. Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, pp. 19-22, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.038>>. Acesso em: 25 jan. 2016.

SHIRAI, M. A.; OLIVATO, J. B.; DEMIATE, I. M.; MÜLLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Poly(lactic acid)/thermoplastic starch sheets: effect of adipate esters on the morphological, mechanical and barrier properties. **Polímeros**, v. 26, n. 1, pp. 66-73, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2123>>. Acesso em: 24 abr. 2017.

SHOGREN, R. L.; LAWTON, J. W.; DOANNE, W. M.; TIEFENBACHER, F. K. Structure and morphology of baked starch foams. **Polymer**, v. 39, n. 25, pp. 6649-6655, 1998.

SIDDARAMAIAH RAJ, B.; SOMASHEKAR, R. Structure-property relation in polyvinyl alcohol/starch composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, pp. 630-635, 2004.

SIKORSKA, W.; MUSIOL, M.; NOWAK, B.; PAJAK, J.; LABUZEK, S.; KOWALCZUK, M.; ADAMUS, G. Degradability of polylactide and its blend with poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] in industrial composting and compost extract. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 101, pp. 32-41, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.021>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

SIKORSKA, W.; RICHERT, J.; RYDZ, J.; MUSIOL, M.; ADAMUS, G.; JANEK, H.; KOWALCZUK, M. Degradability studies of poly(L-lactide) after multi-reprocessing experiments in extruder. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, pp. 1891-1897, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.049>>. Acesso em: 14 abr. 2016.

SINGHA, A. S.; KAPOOR, H. Effects of plasticizer/cross-linker on the mechanical and thermal properties of starch/PVA blends. **Iran Polym J**, v. 23, pp. 655-662, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s13726-014-0260-9>>. Acesso em: 26 jan. 2016.

SOUZA, P. M. S.; MORALES, A. R.; MARIN-MORALES, M. A.; MEI, L. H. I. PLA and Montmorillonite Nanocomposites: Properties, Biodegradation and Potential Toxicity. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, pp. 738-759, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10924-013-0577-z>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

SPITZCOVSKY, Débora; NUNES, Mônica. **O plástico oxibiodegradável é uma boa opção?** Planeta Sustentável. Editora Abril. 2010. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/desenvolvimento/plastico->

oxibiodegradavel-uso-sacola-plastica-descartavel-546601.shtml>. Acesso em: 28 maio 2014.

STEVENS, E. S. **Green plastics: an introduction to the new science of biodegradable plastics**. Princeton University Press, Princeton, pp 10–30, 2002.

STLOUKAL, P.; PEKAROVÁ, S.; KALEDOVA, A.; MATTAUSCH, H.; LASKE, S.; HOLZER, C.; CHITU, L.; BODNER, S.; MAIER, G.; SLOUF, M.; KOUTNY, M. Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process. **Waste Management**, v. 42, pp. 31-40, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.006>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

SUKKHUM, S.; TOKUYAMA, S.; KITPREECHAVANICH, V. Poly(l-lactide)-degrading enzyme production by actinomyces keratinilytica t16-1 in 3 l airlift bioreactor and its degradation ability for biological recycle. **J. Microbiol. Biotechnol**, v. 22, pp. 92-99, 2012. Disponível em: <[http://refhub.elsevier.com/S0964-8305\(15\)00095-5/sref68](http://refhub.elsevier.com/S0964-8305(15)00095-5/sref68)>. Acesso em: 22 jan. 2016.

TABASI, R. Y.; AIJI, A. Selective degradation of biodegradable blends in simulated laboratory composting. **Polymer Degradation and Stability**, v. 120, pp. 435-442, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.020>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

TABATABAEI, S. H.; AIJI, A. Crystal structure and orientation of uniaxially and biaxially oriented PLA and PP nanoclay composite films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, pp. 4854-4863, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.35563>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, pp. 7-16, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030>>. Acesso em: 25 jan. 2016.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2 ed. Porto Alegre: Dpto. de Solos da UFRGS, 1995, 175 p.

TEODORO, A. P.; MALI, S.; ROMERO, N.; DE CARVALHO, G. M. Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement: Physical and mechanical characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 126, pp. 9-16, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.021>>. Acesso em: 25 jan. 2016.

TRAUTMANN, N.; OLYNCIW, E.. Compost Microorganisms – The Phases of Composting. In: **Cornell Composting, Science & Engineering**. 2005. Disponível em: < <http://compost.css.cornell.edu/microorg.html> > Acesso em: 3 jun. 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA (UFBA). **Metabolismo microbiano**. Disponível em: <<http://www.microbiologia.ufba.br/aulas/Metabolismos%20Microbiano.pdf>>. Acesso em: 01 dez. 2010.

VERCELHEZE, Ana Elisa S.; OLIVEIRA, André L. M.; REZENDE, Maria Inês; MULLER, Carmen M. O.; YAMASHITA, Fábio; MALI, Suzana. Physical Properties, Photo- and Bio-degradation of Baked Foams Based on Cassava Starch, Sugarcane Bagasse Fibers and Montmorillonite. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, pp. 266-274, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10924-012-0455-0>>. Acesso em: 8 nov. 2013.

VIDIGAL, Sanzio M.; SEDIYAMA, Maria A. N.; GARCIA, Neusa C. P.; MATOS, Antônio T. Produção de Alface Cultivada com Diferentes Compostos Orgânicos e Dejetos Suínos. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 15, n. 1, p.35-39, maio 1997.

VIEYRA, H.; AGUILAR-MÉNDEZ, M. A.; SAN MANTÍN-MARTÍNEZ, E. Study of Biodegradation Evolution During Composting of Polyethylene–Starch Blends Using Scanning Electron Microscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 2, pp. 845-853, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.37818>>. Acesso em: 4 maio 2014.

VIKMAN, Minna; ITÄVAARA, Merja; POUTANEN, Kaisa. Measurement of the Biodegradation of Starch-Based Materials by Enzymatic Methods and Composting. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v. 3, n. 1, pp. 23-29, 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02067790>>. Acesso em: 5 maio 2014.

VINHAS, Glória M.; ALMEIDA, Yêda M. B.; LIMA, Maria Alice G. de A.; SANTOS, Livia A. Estudo das Propriedades e Biodegradabilidade de Blendas de Poliéster/Amido Submetidas ao Ataque Microbiano. **Química Nova**, v. 30, n. 7, pp. 1584-1588, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000700016>>. Acesso em: 22 abr. 2014.

WENG, Yun-Xuan; JIN, Yu-Juan; MENG, Qing-Yang; WANG, Lei; ZHANG, Min; WANG, Yu-Zhong. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, pp. 918-926, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.001>>. Acesso em: 5 maio 2014.

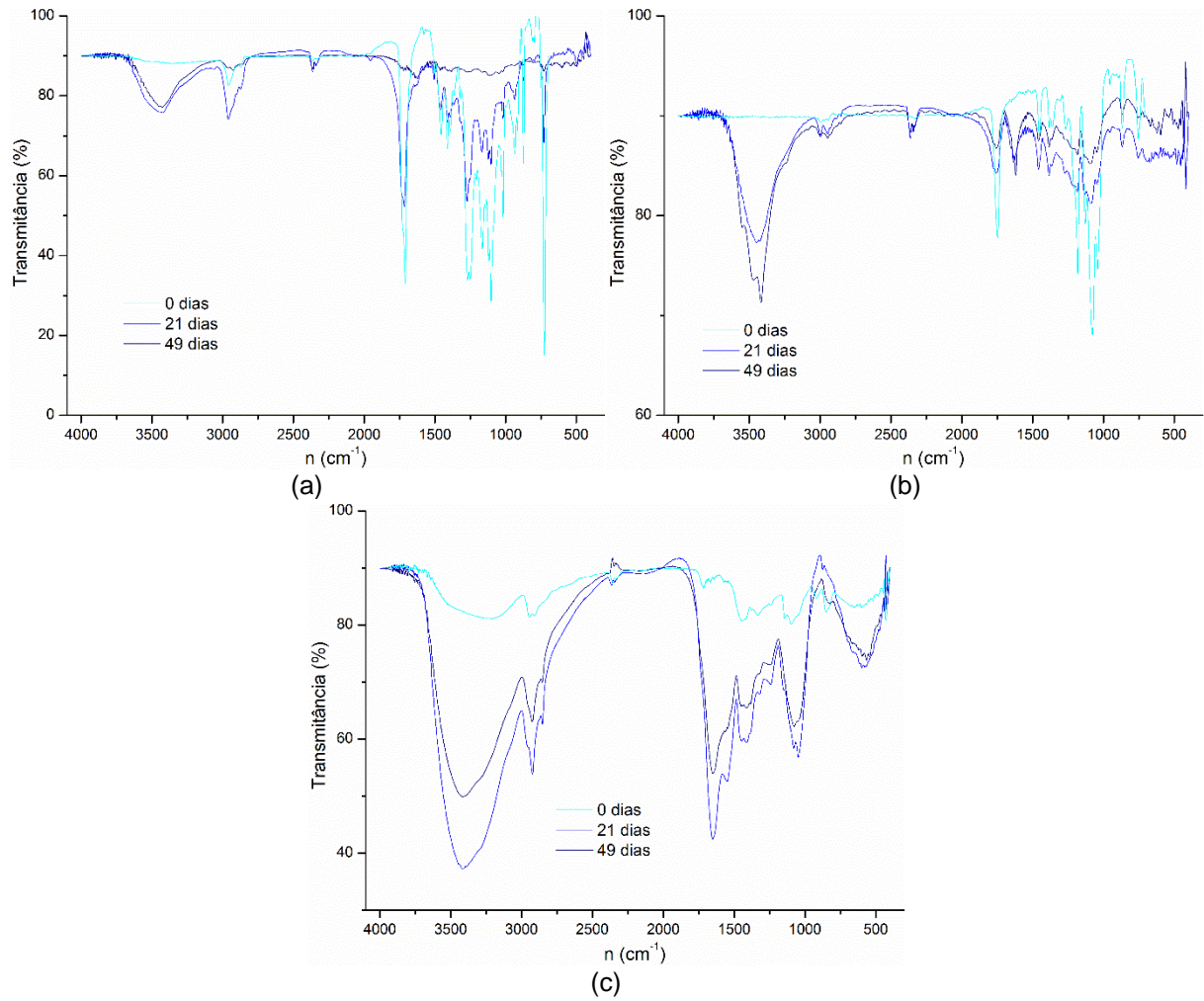
ZANELA, J.; SHIRAI, M. A.; REIS, M. O.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Mixture design to develop biodegradable sheets with high levels of starch and polyvinyl alcohol. **Starke (Weinheim)**, v. 67, pp. 1011-1019, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/star.201500094>>. Acesso em: 25 jan. 2016.

ZANELA, J.; REIS, M. O.; DIAS, A. P.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Laminados biodegradáveis de blendas de amido de mandioca e poli(vinil álcool): efeito da formulação sobre a cor e opacidade. **Polímeros**, v. 25, n. 3, pp. 326-329, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1468>>. Acesso em: 24 abr. 2017.

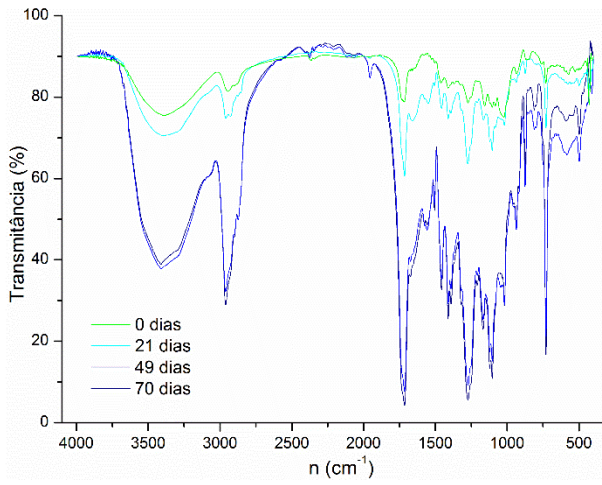
ZHAO, Peng; LIU, Wanqiang; WU, Qingsheng; REN, Jie. Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters/poly(lactic acid) blends. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, pp. 1-8, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2010/287082>>. Acesso em: 26 jan. 2017.

## APÊNDICES

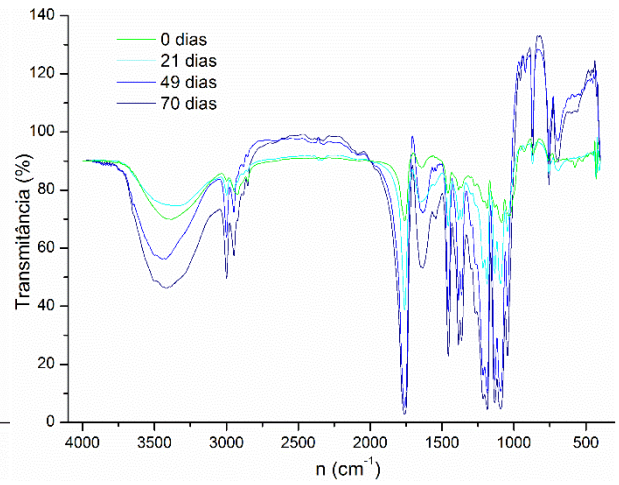
Apêndice A - Espectros de infravermelho sobrepostos dos polímeros puros ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT, (b) PLA e (c) PVA.



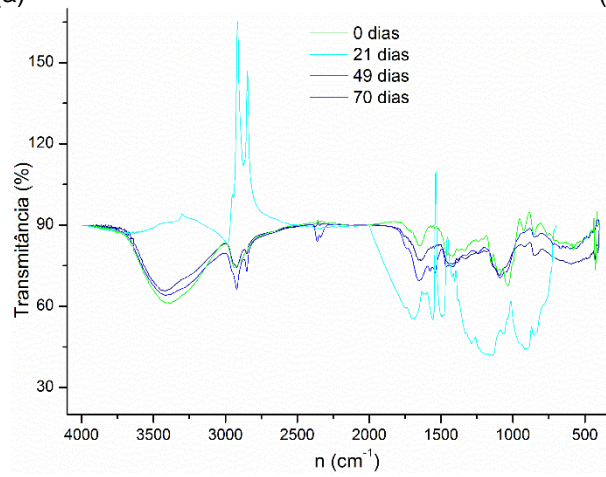
Apêndice B - Espectros de infravermelho sobrepostos das blendas ao longo do processo de compostagem, (a) PBAT/TPS, (b) PLA/TPS e (c) PVA/TPS.



(a)



(b)



(c)

Apêndice C - Artigo enviado para publicação em revista científica.

## **Degradability via abiotic hydrolysis and via composting of blends based on cassava starch and other biodegradable polymers**

Ivan Taiatele Junior <sup>a</sup>; Suzana Mali de Oliveira <sup>a,4</sup>; Tatiana Cristina Dal Bosco <sup>b</sup>; Fábio Yamashita <sup>c</sup>; Paula C.S. Faria-Tischer <sup>a</sup>; Janksyn Bertozzi <sup>d</sup>; Roger Nabeyama Michels <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Department of Biochemistry and Biotechnology, CCE, State University of Londrina, PO Box 6001, 86051-990 Londrina, PR, Brazil; <sup>b</sup> Department of Environmental Engineering, Federal University of Technology – Parana, 86036-370 Londrina, PR, Brazil; <sup>c</sup> Department of Food Science and Technology, CCA, State University of Londrina, PO Box 10011, 86057-970 Londrina, PR, Brazil; <sup>d</sup> Department of Chemistry, Federal University of Technology – Parana, 86036-370 Londrina, PR, Brazil; <sup>e</sup> Department of Mechanical Engineering, Federal University of Technology – Parana, 86036-370 Londrina, PR, Brazil.

**Abstract:** Starch may improve biodegradability and compostability of other materials when associated with them in polymer blends. The aim of the present study was to assess the degradability via hydrolysis and via composting of blends between thermoplastic starch (TPS) and poly[(butylene adipate)- co -(terephthalate)] (PBAT), polylactide acid (PLA) and polyvinyl alcohol (PVA). PVA/TPS stood out as the most homogeneous blend and the one which most lost weight during hydrolysis tests, remaining 46.21% of initial weight. On the other hand, PBAT/TPS and PLA/TPS undergone more drastic and rapid degradation during composting than PVA/TPS. The formers became very fragmented after 21 days of composting, while the latter was visually modified but remained unbroken until day 70. Results of volume and weight loss for the compost were very substantial and showed no significant difference between treatments, what proves that packaging did not interfere on composting process. Although all composts obtained can not be commercialised due to unfulfillment of normative requirements, some macro and micronutrients contents indicate that they are likely able to provide increase of productivity when utilised as organic fertiliser. Finally, more drastic degradation was observed on samples which undergone composting than the ones subjected to abiotic hydrolysis, since composting also includes microbial degradation in addition to hydrolysis step.

**Keywords:** Poly[(butylene adipate)- co -(terephthalate)]; Polylactide acid; Polyvinyl alcohol; Compostability; Biopolymers.

### **1 Introduction**

The production of petrochemical plastics started over the past 50 years, from 15 million tonnes in 1964 to 300 million tonnes in 2014, and is expected to double over the next 20 years<sup>1</sup>. Packaging materials are the largest plastics application, representing 26% of the total volume of plastics used worldwide<sup>1</sup>. These materials are now causing serious environmental problems,

---

<sup>4</sup> Corresponding author. Tel.: +55 43 3371-5473; E-mail address: [smali@uel.br](mailto:smali@uel.br) (S. Mali).

and millions of tons of these non-degradable plastics accumulate in the environment every year, ending up in landfills and oceans, since only 7 per cent of all plastic waste produced is effectively recycled<sup>2</sup>.

There are different technologies available for the treatment of conventional plastic packaging waste that have been reported to reduce the environmental impact of the discard of synthetic packaging materials, such as integrated collection and incineration with energy recovery, selective combustion of plastics with high calorific value and use as a reducing agent in blast furnaces or as feedstock for recycling<sup>3</sup>.

The development of biodegradable materials, mainly for short duration uses can be an interesting strategy to reduce the use of synthetic materials<sup>3-7</sup>. In 2016, about 1.0 million tons of biodegradable plastics were produced throughout the world, including poly[(butylene adipate)- co -(terephthalate)] (PBAT), poly(butylene succinate) (PBS), polylactic acid (PLA), poly(hydroxy alkanates) (PHA), starch blends and other materials, such as polyvinyl alcohol (PVA). Thus, biodegradable plastics still represent less than one per cent of the about 300 million tonnes of plastic produced annually. However, as the demand is rising and with more technologies and products emerging, the market is growing by about 20 to 100 per cent per year<sup>8</sup>.

Unlike conventional petrochemical-based polymers, biodegradable polymers can be composted<sup>3</sup>. Composting has become an attractive alternative to conventional landfilling practices for the treatment of solid wastes containing an organic constituent<sup>9</sup>. It is a predominantly aerobic process and can be considered as nature's way of recycling<sup>10</sup>.

According to ASTM 6400-04<sup>11</sup>, composting is a process where biodegradable materials are decomposed and transformed into a humus-like substance called compost, CO<sub>2</sub>, water and minerals by microorganisms through a controlled biological process. The requirements for a material to be termed as compostable include mineralization, i.e. biodegradation to carbon

dioxide, water and biomass, disintegration into a composting system, and completion of its biodegradation during the end-use of the compost, which, moreover, must meet relevant quality criteria, with no ecotoxicity<sup>12</sup>.

The composting process proceeds through two steps of primary degradation and ultimate mineralization. During primary degradation, called abiotic hydrolysis, the bonds between polymers monomers are cleaved hydrolytically to lower molecular weight (MW) fragments, which in a subsequent step can be assimilated by microorganisms and ultimately mineralized to end-products<sup>9</sup>.

The objectives of this study were to evaluate the abiotic hydrolysis and the composting process of films obtained from polymer blends between cassava starch and three other biodegradable polymers: PBAT, PLA and PVA.

## **2 Material and Methods**

### **2.1 Packaging manufacturing**

Cassava starch (Indemil, Brazil), PBAT or Ecoflex® (BASF, Germany), PLA or Ingeo® 3251D (Natureworks LLC, USA), PVA or Selvol® 325 (Sekisui, USA) and glycerol (Dinamica, Brazil) were the materials used for packaging manufacturing. TPS was considered the mixture between starch and glycerol, and it was blended with the other three polymers, resulting in the blends in study: PBAT/TPS, PLA/TPS and PVA/TPS. Formulations for these blends are described in Table 1. Polymer:TPS proportion was set according to the maximum quantity of TPS able to generate the blown films considering machinability of each formulation.

First step of packaging production was pelletisation of blends formulation using a laboratory mono-screw extruder (EL-25 model, BGM, Brazil), with a screw diameter and length of 25 and 700 mm, respectively. Four heating zones were set and the temperature profiles and screw speed were different for each formulation: 90/120/120/120 °C and 40 rpm for

PBAT/TPS; 90/180/180/180 °C and 30 rpm for PLA/TPS; 90/165/175/165 °C and 25 rpm for PVA/TPS.

Production of films was then held, blown films for PBAT/TPS and laminates for PLA/TPS and PVA/TPS. PBAT/TPS films were blown using the same mono-screw extruder, now with five heating zones (90/120/120/130/130 °C) and screw speed of 35 rpm. PLA/TPS and PVA/TPS laminates were processed using a twin-screw extruder (D-20 model, BGM, Brazil), also with five heating zones and different screw speeds: 90/170/170/170/170 °C, 100 rpm and 90/160/190/190/190 °C, 110 rpm, respectively.

## 2.2 Abiotic hydrolysis tests

A microbial growth-inhibiting substance ( $\text{NaN}_3$ , 2% w/w) was prepared as the medium for incubation of packaging samples. 50 mL of  $\text{NaN}_3$  solution were inserted in each test tube, caps were lightly screwed to allow solution sterilisation and then all tubes were autoclaved. Films were cut into 2 x 8 cm<sup>2</sup> pieces, which were disinfected using alcohol 70% and immediately immersed into the tubes. Four tubes were prepared for each packaging, containing two samples each (duplicate). After completely screwed, the caps were sealed with parafilm and the tubes were then incubated at 55 °C for 28 days.

One tube per packaging were taken out of incubator on a weekly basis, and the films samples were dried in a forced ventilation laboratory oven, at 60 °C, for 24 h, before the analyses. Degradation monitoring was assessed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (7 days frequency), Scanning Electronic Microscopy (SEM) (14 days frequency), weight loss (after 14, 21 and 28 days) and Thermogravimetric Analysis (TGA) (only initial and final).

For FTIR, samples were pulverised, incorporated to potassium bromate and undergone high pressure for pellet formation. Pellets were read with 4 cm<sup>-1</sup> resolution and 4000 to 400 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> range (Shimadzu FTIR-8300, Japan). For SEM, some fragments were cut from packaging samples, covered with a thin layer of gold and analysed on microscope (FEI Quanta 200, USA) using acceleration voltage of 20 kV. For TGA, about 10 mg of samples were heated from 30 to 600 °C, at heating rate of 20 °C min<sup>-1</sup> and nitrogen flow rate of 20 mL min<sup>-1</sup>.

### 2.3 Composting

Organic waste from a restaurant – which represented household organic waste – and tree pruning were utilised in order to simulate the conditions of a municipal composting facility. Instead of windrows, in-vessel composting was applied, using 100 L barrels as reactors. This facilitates revolving, temperature monitoring, humidity control, and hampers the proliferation of biological vectors.

The experimental unit consisted in 72 L of tree pruning plus 24 L of organic waste, distributed in 5 alternate layers. Biodegradable packaging was cut into 5 x 5 cm<sup>2</sup> pieces and some of them were protected with porous socks to ease tracking and avoid contamination, with no prejudice to microbiota interaction on their surface. These protected samples were used for the degradation monitoring during composting. During experiment set up, all packaging fragments, including protected ones, were distributed through the inner layers of the reactors. The weight of packaging inserted in each barrel was 105 g, including in replicates, resulting in eight reactors and four treatments: T1 = PBAT/TPS; T2 = PLA/TPS; T3 = PVA/TPS; and T0 = control.

Composting process was held for 70 days and it was monitored as to temperature, pH and electric conductivity (EC)<sup>13</sup>, humidity, total solids (TS), fixed solids (FS) and volatile solids (VS)<sup>14</sup> in order to ensure equal conditions for all treatments. This was verified by comparing final values between treatments, resulting in no significant difference ( $p > 0.05$ ) for all parameters except temperature (Table 2).

Temperature was collected every 5 minutes by a data automated system, with five sensors per reactor, plus two sensors for room temperature, all connected to an arduino plate with datalogger and real time clock. Temperature oscillation was very similar for all treatments: thermophilic phase lasted 25 days, reaching maximum temperature of 57 °C; mesophilic phase was short due to climatic conditions, lasting only 4 days; and maturation phase started on day 29 and was maintained until the end of the process, reaching minimum temperature of 14.9 °C.

Volume loss was monitored by measuring volume at days 0, 28, 49 and 70, whilst weight loss was only verified at the end of the process, comparing to initial weight. For macro and micronutrients analyses, samplings of final composts were sent to an outsourced laboratory, which conducted extraction with HCl 1 M and then reading by Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP OES). Carbon/nitrogen ratio (C/N) was also obtained for final composts from Total Organic Carbon (TOC) contents – calculated using VS results and the equation  $[TOC = (0.425 \times VS) - 2.064]$ <sup>15</sup> – and from total nitrogen (N) contents<sup>16</sup>. Aeration and apparent humidity<sup>17</sup> were only controlled during the process, with 3 to 4 days frequency.

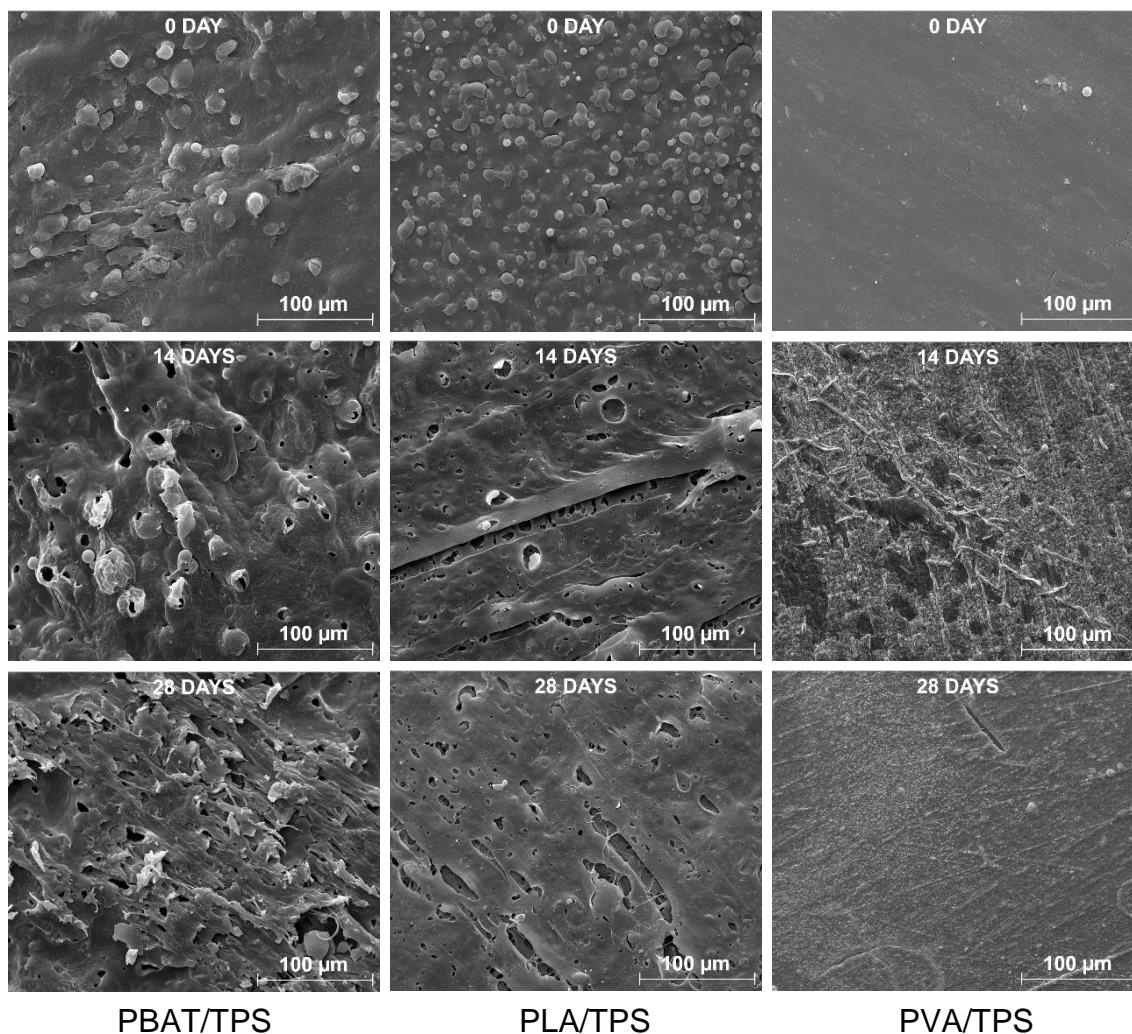
Packaging sampling occurred at days 21, 49 and 70. Packaging were monitored as to photographs, SEM and FTIR. For FTIR, same methods as for hydrolyses samples were applied. For SEM, in turn, additional preparation procedures were applied before samples fragments are covered with gold: (1) immersion in a fixative solution – glutaraldehyde 3%, phosphate buffer 0.1 M – right after removal from compost, until next day (overnight); (2) washing in phosphate buffer 0.1 M – 3 times, 15 min. each – to remove glutaraldehyde; (3) immersion in osmium 1% for 1h; (4) washing in 70, 80, 90 and 100% ethanol, respectively – 3 times each concentration, 15 min. each washing, (10 min. for 100% ethanol) – to remove osmium; (4) immersion in 100% ethanol until the moment of covering with gold.

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 Hydrolysis

Visible modifications on the microstructure of the packaging were noticed by SEM images (Figure 1). Many cracks and orifices showed up at days 14 and 28 on the surfaces of PBAT/TPS and PLA/TPS samples. These orifices are related to the starch granules present on the heterogenous blends which were dissolved on the aqueous solution, and the matrix of the other polymer (PBAT and PLA) was partially degraded but remained entire.

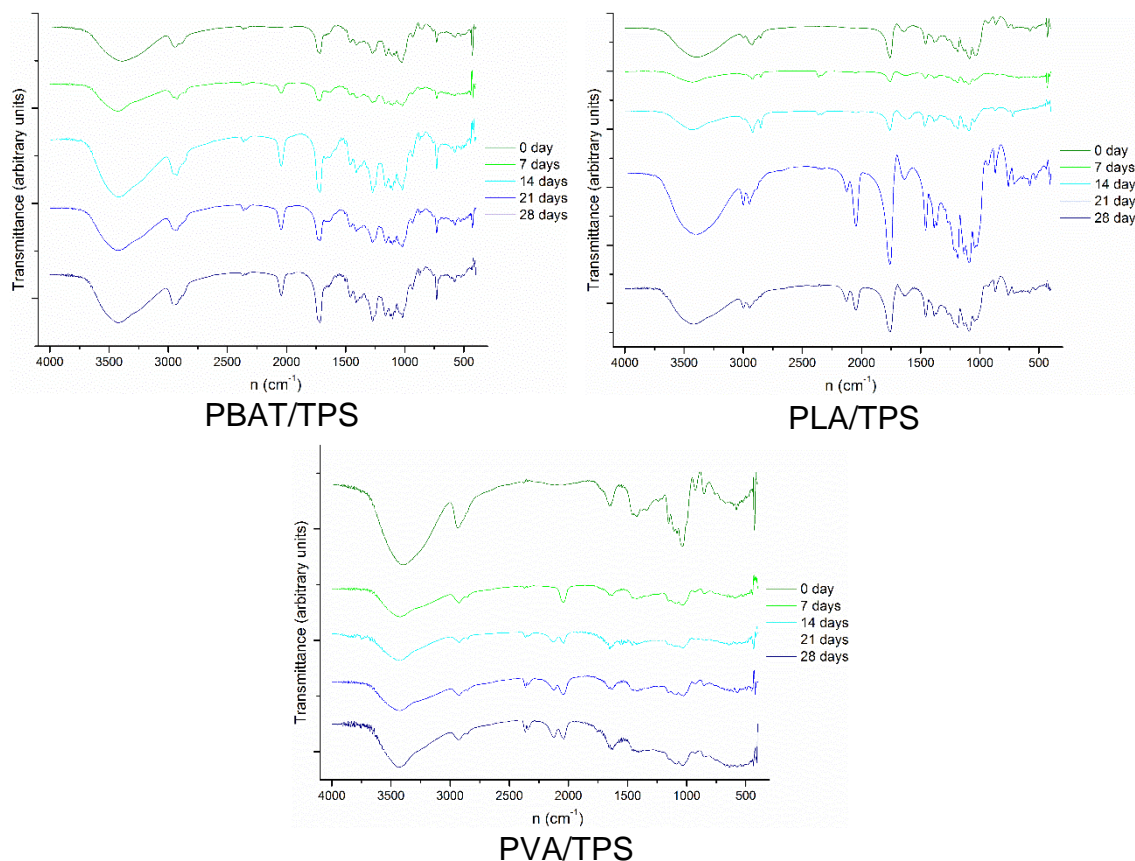
Figure 1 – SEM images from packaging surface along the abiotic hydrolysis.



FTIR spectra for samples before and during hydrolysis are presented in Figure 2. In general, it was not possible to observe much difference on bands profile. In fact, intensity

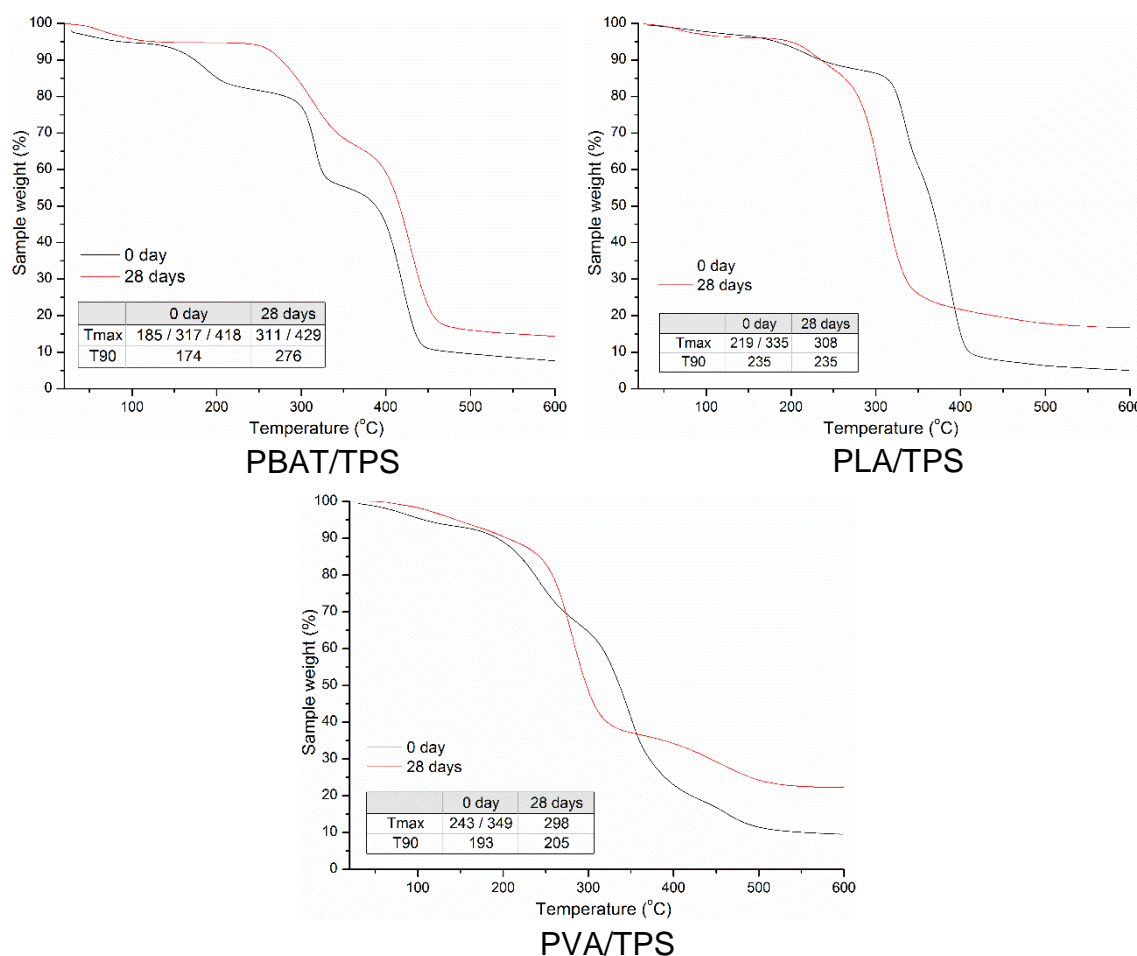
alteration in some bands can be noticed, but it does not allow to relate this to the degradation mechanism that occurs along the abiotic hydrolysis.

Figure 2 – FTIR spectra of packaging samples along the abiotic hydrolysis.



TGA results before and after hydrolysis are illustrated in Figure 3. Some oscillation can be observed for all packaging, what was expected for it comes to blends between two polymers. This fact also reflects on  $T_{max}$  number, which was two or three per material. After hydrolysis, however, this number decayed one unit, i. e., each packaging lost one  $T_{max}$  at the end of degradation process, and the remaining  $T_{max}$ 's were altered.  $T_{90}$ 's for PBAT/TPS and PVA/TPS reached higher values after hydrolyses in comparison with their initial values. The same pattern did not occur to PLA/TPS, whose  $T_{90}$  remained the same after degradation.

Figure 3 – TGA curves before and after the abiotic hydrolysis.

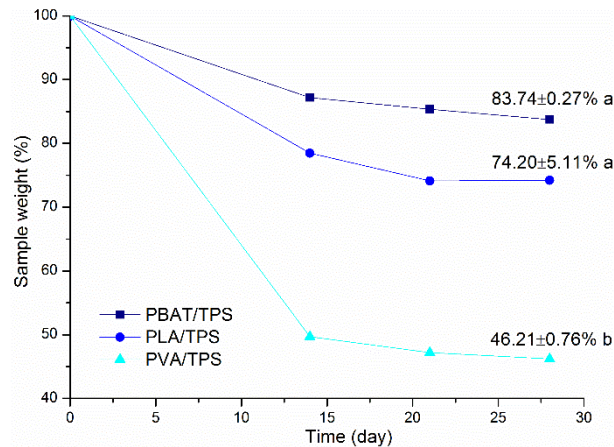


During hydrolysis, packaging samples were also weighted and the results are shown in Figure 4. PVA/TPS stands out as the packaging which presented the highest weight loss along the hydrolysis, remaining only 46.21% of the initial weight after 28 days. Thus, more than half the weight of the PVA/TPS samples at the beginning of the test were lost (53.79%, in average), either for dissolution or degradation mechanisms. PVA/TPS remaining weight was even significantly lower than that for PBAT/TPS and PLA/TPS ( $p < 0.05$ ).

PBAT/TPS and PLA/TPS reached, at the end of 28 days, the remaining weights of 83.74% (16.26% weight loss) and 74.20% (25.80% weight loss), respectively. Both values presented no significant difference though ( $p > 0.05$ ), so the vulnerability of these materials to dissolution/degradation via abiotic hydrolysis is similar for the time interval tested. It is important to reinforce that the polymer:TPS proportions are different for the three packaging:

PVA/TPS has the highest starch content, and that is the likely reason for this packaging samples present the lowest remaining weight after hydrolysis, since starch is highly soluble and vulnerable via thermic degradation.

Figure 4 – Weight loss along the abiotic hydrolysis.



### 3.2 Composting

The visual aspect modification of the packaging samples provided by the composting can be observed in Figure 5. PBAT/TPS sample was milky coloured and a little transparent at the beginning, and became completely opaque, with darker colouration and very fragmented soon at day 21. This aspect remained the same until day 70, except for the fact that the sample became easier to be crumbled with time.

PLA/TPS sample had visual aspect similar to PBAT/TPS, except for the stiffness and thickness, both higher for the former than for the latter. The visual impact from degradation along composting was also similar: PLA/TPS became darker, opaquer and completely fragmented at day 21 already. The PLA/TPS fragments became even smaller with time until day 70, when the sample had very low granulometry and could be easily crumbled.

Figure 5 – Photographs of the packaging samples along the composting process.

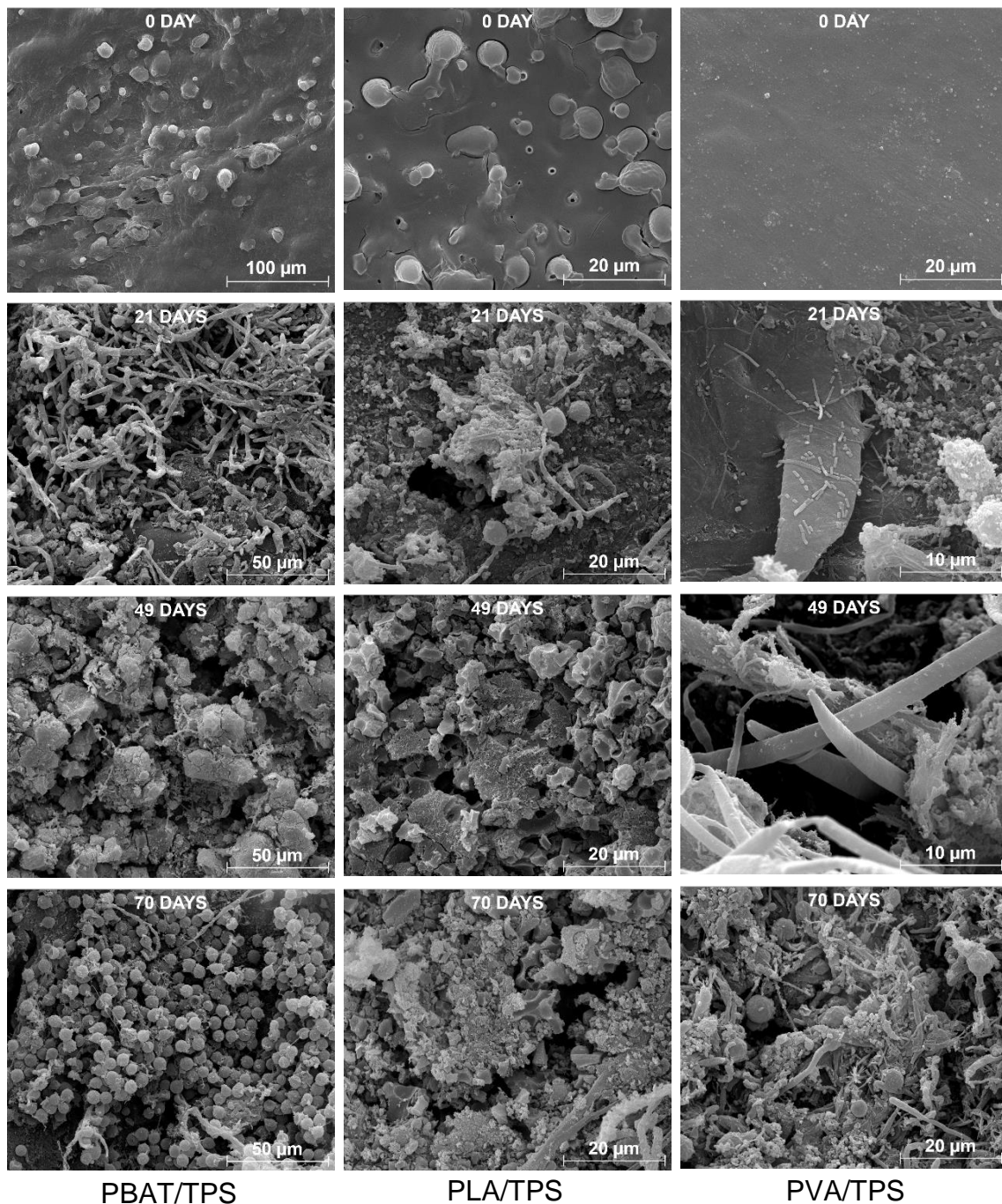


PVA/TPS, in turn, undergone different visual modifications along composting compared to PBAT/TPS and PLA/TPS: its sample was initially golden coloured and a little transparent; but at day 21, it already became darker, stiffer, some wrinkles showed up, and this aspect lasted until day 70.

Observing the SEM images from the packaging samples during composting (Figure 6), it can be noted that samples surfaces were very modified: irregular surfaces, cracks and orifices appeared after 21, 49 and 70 days. Some of these orifices are round-shaped, what indicates the possible degradation of starch granules which were positioned in these orifices before consumption. This fact corroborates the greater biodegradability of starch in comparison with PBAT, PLA and PVA, since it was first and rapidly consumed by microorganisms, and the

remaining matrix was composed by the other polymers. The starch granules, and hence the orifices generated by their degradation, were only noticeable at PBAT/TPS and PLA/TPS samples. PVA, in turn, produced a more homogeneous blend with TPS, possibly because of its higher interaction with starch than PBAT or PLA.

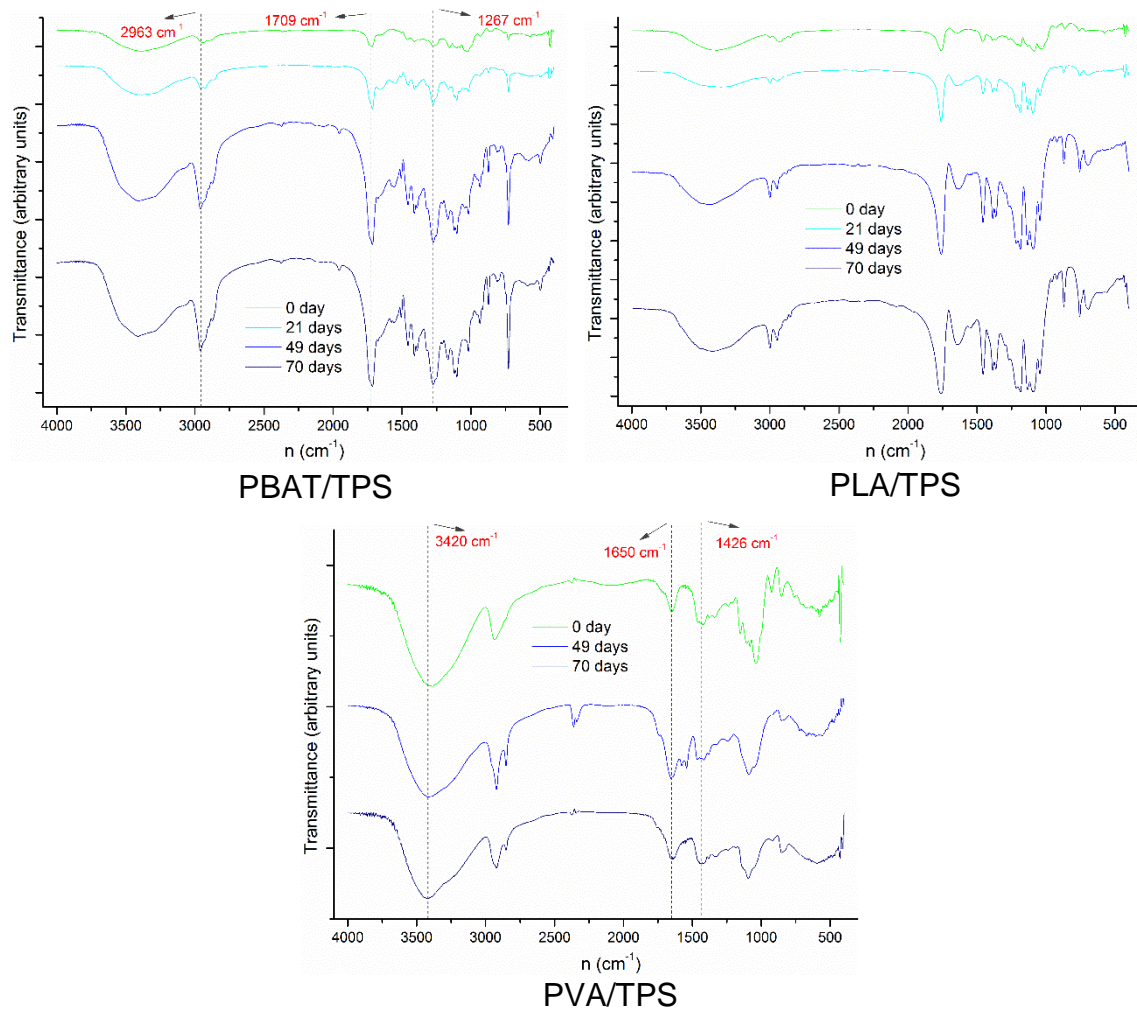
Figure 6 – SEM images from packaging surface along the composting process.



It is also possible to observe the presence of several types of microorganisms: fungal hyphae (PBAT/TPS at days 21, 49 and 70; PLA/TPS, at day 21; and PVA/TPS, at days 21 and 70), cocos-like bacteria (PBAT/TPS, at days 21 and 70; and PVA/TPS, at days 21 and 70), and bacillus-like bacteria (PVA/TPS, at day 21). This indicates the variety of microorganisms involved in the degradation process via composting.

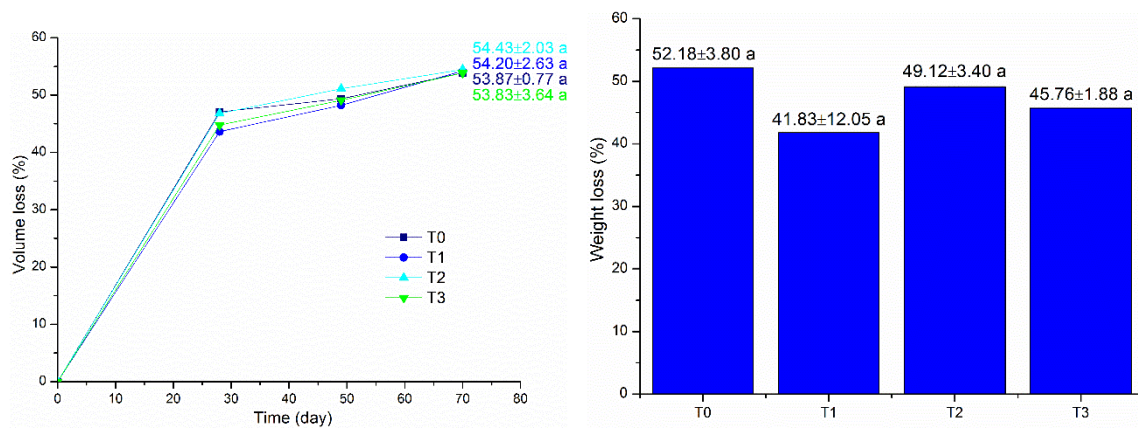
FTIR spectra for the samples which undergone composting are presented in Figure 7. Some bands can be identified for PVA/TPS:  $3420\text{ cm}^{-1}$ , related to the O–H stretching;  $1650\text{ cm}^{-1}$ , related to the O–H bending; e  $1426\text{ cm}^{-1}$ , related to CH or  $\text{CH}_2$  bending<sup>18</sup>.

Figure 7 – FTIR spectra of packaging samples along the composting.



Volume and weight loss results are shown in Figure 8. All treatments presented significant volume losses (over 50%) and the values were very similar, ranging from 53.83 to 54.43%. Considering the ascending aspect of the curves ends, it might be possible to obtain even higher volume losses if the process had continued. However, this tendency would not necessarily be maintained and 70 days was likely enough time to obtain volume losses very close to optimum results when taking into account some literature findings<sup>19</sup>.

Figure 8 – Volume and weight loss along composting.



Weight losses were also very significant, ranging from 41.83 to 52.18% at the end of the process. The values for all treatments were similar and again, in accordance with literature findings<sup>19</sup>. The letter “a” in front of each value (Figure 8) only proves statistically that there was no significant difference between treatments for either volume or weight losses ( $p > 0.05$ ). This means that none of the packaging in study influenced on final values of these parameters, i. e., the insertion of PBAT/TPS, PLA/TPS or PVA/TPS packaging in composting provides volume and weight loss results as satisfactory as composting with no packaging added.

Macro and micronutrients results may be checked in Table 3. It is observed that only calcium, magnesium and iron were nutrients present in enough quantities for commercialisation in all four composts. Copper and zinc contents were only coherent with MAPA<sup>20</sup> requirements

for composts from a single treatment: T2 and T0, respectively. The Minimum Total Content (MTC) for Manganese, in turn, was not reached by the composts of any treatment.

Besides these secondary macronutrients and micronutrients analysed, MAPA's Normative Instruction<sup>20</sup> also establishes requirements for total nitrogen (N, minimum of 0.5%), total organic carbon (TOC, minimum of 15%) and C/N ratio (maximum of 20). The final values of these three parameters demonstrate adequacy with the normative for all composts (Table 3).

From results in Table 3 it is possible to conclude that none of the four composts are allowed to be commercialised as organic fertilizer in Brazil as they are not in total agreement with the normative. However, since commercialisation is not the aim of this study and all composts own, in fact, satisfactory contents for most the nutrients, an increase in productivity is likely to occur when applying these composts to soil for some cultures. Additional productivity tests are then necessary to prove this hypothesis.

Finally, for N, TOC and C/N parameters, it is possible to affirm that there was no significant difference between treatments, what means that insertion of packaging did not influence on these parameters. However, the influence of the packaging in study on Ca, Mg, Cu, Fe, Mn and Zn contents remains uncertain.

#### **4 Conclusion**

The main conclusion of this study is that the insertion of PBAT/TPS, PLA/TPS and PVA/TPS packaging in composting did not influence negatively either on process itself or on compost quality. Moreover, among the three materials tested, PVA/TPS was the most susceptible to hydrolysis while PBAT/TPS and PLA/TPS were the most susceptible to composting. Finally, more drastic degradation was observed on samples which undergone composting than the ones subjected to abiotic hydrolysis, since composting also includes microbial degradation in addition to hydrolysis step.

## Acknowledgments

The authors thank: the researchers from the Department of Science and Food Technology (UEL) for packaging production; IC scholarship holders (UTFPR) for laboratory analyses; and CAPES for funding.

## References

1. Neufeld L, Stassen F, Sheppard R and Gilman T. *The new plastics economy: rethinking the future of plastics*. World Economic Forum 2016. [http://www3.weforum.org/docs/WEF\\_The\\_New\\_Plastics\\_Economy.pdf](http://www3.weforum.org/docs/WEF_The_New_Plastics_Economy.pdf) [Accessed 21 march 2017].
2. Pathal S, Sneha CLR and Mathew BB, *J Polym Biopolym Phys Chem* **2**: 84-90 (2014).
3. Song JH, Murphy RJ, Narayan R and Davies GBH, *Phil Trans R Soc B* **364**: 2127-2139 (2009)
4. Lucas N, Bienaime C, Belloy C, Queneudec M, Silvestre F and Nava-Saucedo JE, *Chemosphere* **73**: 429-442 (2008).
5. Olivato JB, Marini J, Yamashita F, Pollet E, Grossmann MVE and Avérous L, *Mater. Sci. Eng., C* **70**: 296-302 (2017).
6. Shirai MA, Olivato JB, Demiate IM, Müller CMO, Grossmann MVE and Yamashita F, *Polim.: Cienc. Tecnol.* **26**: 66-23 (2016).
7. Zanela J, Casagrande M, Shirai MA, Lima VA and Yamashita F, *Polim.: Cienc. Tecnol.* **26**: 193-196 (2016).
8. European bioplastic, 2017. <http://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/> [Accessed 21 march 2017].
9. Stloukal P, Pekarová S, Kalendova A., Mattausch H., Laske S, Holzer C, Chitu L, Bodner S, Maier G, Slouf, M. and Koutny, M, *Waste Manage* **42**: 31-40 (2015).
10. Kijchavengkul T and Auras R, *Polym Int* **57**:793–804 (2008)
11. ASTM D 6400-04 Standard specification for compostable plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA (2004).
12. Rudnik E, Compostable polymer materials — definitions, structures and methods of preparation, in: *Compostable Polymer Materials*. Elsevier, Amsterdam, pp.10-36 (2008).
13. Tedesco MJ, Gianello C, Bissani CA, Bohnen H and Volkweiss SJ, *Análises de solo, plantas e outros materiais*, 2nd ed. Dpto. de Solos da UFRGS, Porto Alegre, 175 pp., (1995).
14. APHA, AWWA, WEF, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22nd ed. American Public Health Association, Washington, 1360 pp., (2012).

15. Carmo DL and Silva CA, *Rev. Bras. Cienc. Solo* **36**: 1211-1220 (2012).
16. Malavolta E, Vitti GC and Oliveira SA, *Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações*, 2nd ed. Potafos, Piracicaba, 319 pp., (1997).
17. Nunes MUC, *Compostagem de resíduos para produção de adubo orgânico na pequena propriedade*. [http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes\\_2010/ct\\_59.pdf](http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes_2010/ct_59.pdf) [accessed 5 April 2017].
18. Singha AS, Kapoor H, *Iran. Polym. J.* **23**: 655-662 (2014). doi:10.1007
19. Gorgati CQ, *Resíduos Sólidos Urbanos em Área de Proteção aos Mananciais - Município de São Lourenço da Serra - SP: Compostagem e Impacto Ambiental*. <http://hdl.handle.net/11449/101902> [accessed 5 April 2017].
20. MAPA. Instrução Normativa 25/2012. <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=recuperarTextoAtoTematicaPortal&codigoTematica=1229186> [accessed 5 April 2017].

## Tables

Table 1 – Blends formulations.

BLEND	POLYMER (kg/100 kg)	STARCH (kg/100 kg)	GLYCEROL (kg/100 kg)	PROPORTION Polymer:TPS
PBAT/TPS	43	42	15	43:57
PLA/TPS	50	37,5	12,5	50:50
PVA/TPS	25	40	35	25:75

Table 2 – Composting final conditions.

Parameter	T0	T1	T2	T3
pH	7.97±0.27 <sup>a</sup>	7.84±0.04 <sup>a</sup>	7.91±0.22 <sup>a</sup>	7.98±0.12 <sup>a</sup>
EC (mS cm <sup>-1</sup> )	3.69±0.29 <sup>a</sup>	2.48±0.23 <sup>a</sup>	2.10±1.04 <sup>a</sup>	2.21±1.40 <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> O (%)	48.49±9.14 <sup>a</sup>	53.73±5.94 <sup>a</sup>	57.57±0.85 <sup>a</sup>	53.86±6.62 <sup>a</sup>
TS (%)	51.51±9.14 <sup>a</sup>	46.27±5.94 <sup>a</sup>	42.43±0.85 <sup>a</sup>	46.14±6.62 <sup>a</sup>
VS (%)	86.62±0.35 <sup>a</sup>	88.46±0.85 <sup>a</sup>	85.84±2.87 <sup>a</sup>	85.93±3.67 <sup>a</sup>
FS (%)	13.38±0.35 <sup>a</sup>	11.54±0.85 <sup>a</sup>	14.16±2.87 <sup>a</sup>	14.07±3.67 <sup>a</sup>

**Notes:** T0 = control; T1 = PBAT/TPS; T2 = PLA/TPS; T3 = PVA/TPS; EC = electrical conductivity; H<sub>2</sub>O = humidity; TS/VS/FS = total/volatile/fixe solids; a = same letter in the same row means no significant difference (p>0.05).

Table 3 – Macro and micronutrients contents at final compost.

<b>NUTRIENT</b>	<b>T0</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>MTC</b>
<b>Ca (%)</b>	15.02	13.53	13.34	11.94	<b>1.00</b>
<b>Mg (%)</b>	2.57	2.65	2.60	2.40	<b>1.00</b>
<b>Cu (%)</b>	*0.04	*0.01	0.06	*0.01	<b>0.05</b>
<b>Fe (%)</b>	0.44	0.59	0.64	0.64	<b>0.20</b>
<b>Mn (%)</b>	*0.02	*0.03	*0.03	*0.03	<b>0.05</b>
<b>Zn (%)</b>	1.74	*0.04	*0.04	*0.04	<b>0.10</b>
<b>N (%)</b>	3.92 <sup>a</sup>	3.60 <sup>a</sup>	3.80 <sup>a</sup>	3.59 <sup>a</sup>	<b>0.50</b>
<b>TOC (%)</b>	34.75 <sup>a</sup>	34.97 <sup>a</sup>	34.42 <sup>a</sup>	34.46 <sup>a</sup>	<b>15.00</b>
<b>C/N (%)</b>	8.86 <sup>a</sup>	9.73 <sup>a</sup>	9.06 <sup>a</sup>	9.64 <sup>a</sup>	<b>20.00</b>

**Notes:** T0 = control; T1 = PBAT/TPS; T2 = PLA/TPS; T3 = PVA/TPS; MTC = minimum total content (maximum for C/N) required by MAPA<sup>20</sup>; \* = non conformity; a = same letter in the same row means no significant difference (p>0.05).