

**UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**Avaliação da biodegradação de embalagem comercial a base de amido
a partir da bioatividade do solo e da respirometria**

Fabíola Agnes de Souza Machado

2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Avaliação da biodegradação de embalagem comercial a base de amido
a partir da bioatividade do solo e da respirometria**

FABÍOLA AGNES DE SOUZA MACHADO

Sob a Orientação da Professora
Dilma Alves Costa

Co-orientação dos Professores
Fabíola Oliveira da Cunha
Hélio Fernandes Machado Júnior

Dissertação submetida como requisito parcial para
obtenção do grau de **Mestre em Engenharia
Química**, no Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Área de Concentração em
Tecnologia Química.

**Seropédica, RJ
Junho de 2018**

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a)
autor(a)

M149a Machado, Fabíola Agnes de Souza, 1979-
Avaliação da biodegradação de embalagem comercial a base de
amido a partir da bioatividade do solo e da respirometria / Fabíola Agnes
de Souza Machado. - 2018.
121 f.: il.

Orientadora: Dilma Alves Costa. Coorientadora:
Fabíola Oliveira da Cunha.

Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

1. Embalagem comercial biodegradável. 2. Misturas poliméricas.
3. Teste de Sturm. 4. Bioatividade do solo. 5. C-biomassa microbiana.
I. Costa, Dilma Alves, 1955-, orient. II. Cunha, Fabíola Oliveira da,
1974-, coorient. III Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

FABÍOLA AGNES DE SOUZA MACHADO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, no Programa de pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 12/06/2018

Prof^ª. Dr^ª. Dilma Alves Costa - Departamento de Engenharia Química/Instituto de Tecnologia/UFRRJ (Orientadora)

Prof^ª. Dr^ª. Fabíola Oliveira da Cunha - Departamento de Engenharia Química/Instituto de Tecnologia/UFRRJ (Co-orientadora)

Prof. Dr. Hélio Fernandes Machado Júnior - Departamento de Engenharia Química/Instituto de Tecnologia/UFRRJ (Co-orientador)

Prof. Dr. Rui de Góes Casqueira - Departamento de Engenharia Química/Instituto de Tecnologia/UFRRJ

Dr. André Luis de Sousa dos Santos - Divisão de Separação de Barreiras Técnicas/INMETRO

Aos meus pais Reinaldo (in memoriam) e Leda, pelo incentivo, apoio, força, confiança que sempre depositaram em mim, acreditaram no meu sonho e tornaram ele possível. Muito obrigada, eu amo vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por tudo o que já aconteceu na minha vida até este momento, inclusive pelas dores. Minha compreensão dos desígnios divinos sobre a minha vida ainda é muito superficial para julgar o que quer que seja.

Aos meus pais, Reinaldo e Leda, por me amarem, me incentivarem e se dedicarem incessantemente a mim. De todos os amores possíveis recebidos por mim, o de vocês é o maior, mais completo, mais especial e incondicional, nunca conseguirei compensar devidamente a dedicação que sempre manifestaram.

À minha querida avó Edith pelas intermináveis orações, por abençoar a mim e a este trabalho, à minha querida irmã, amiga e parceira Lucíola por dispensar seu tempo para cuidar da minha filha como se dela fosse. Ao Jorge, parceiro e companheiro paciente, sempre compreensivo com as minhas ausências, por vezes sobrecarregá-lo com os cuidados da casa e da nossa filha. Ao meu irmão Fabrício, que mesmo longe fisicamente, sempre se fez presente com seus conselhos e conversas. Serei eternamente grata, tudo o que eu tenho para lhes dar são palavras de agradecimento.

À minha mais que querida orientadora Dilma Alves Costa. Te agradeço imensamente pela amizade, compreensão, profissionalismo, dedicação, empenho, puxões de orelha, parceria e todo auxílio durante a realização deste trabalho. Te levarei para vida, como exemplo de mulher guerreira, forte, destemida e determinada.

Aos Professores Fabíola Oliveira da Cunha e Hélio Fernandes Machado Júnior pela co-orientação e todo auxílio disponibilizado ao longo da realização deste trabalho.

Às amigas Jéssica Balthazar, Paula Aurora e Kelly Cristina pelos dias e noites de estudo, ajuda, incentivo e brincadeiras, vocês tornaram meus dias mais alegres e leves e à todas as amigas do Laboratório de Polímeros pela ajuda e momentos de descontração. Sou muito agradecida à Laura Cristina Ayres Salgado, aluna de graduação, que muito me ajudou com as análises, mesmo sem ajuda financeira trabalhou arduamente para que esse projeto fosse concluído. Esse trabalho também é seu!

Por fim, e não menos importante, agradeço a você Ísis, minha filha. Pelo simples fato de existir!

RESUMO

MACHADO, F. A. de S. **Avaliação da biodegradação de embalagem comercial a base de amido a partir da bioatividade do solo e da respirometria**. 2018, 121 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

Embalagens poliméricas biodegradáveis à base de amido vêm sendo desenvolvidas e estudadas com o objetivo de reduzir o impacto ambiental e o montante de resíduos depositados em aterros sanitários. Este trabalho avaliou os efeitos causados pela biodegradação de embalagens comerciais à base de amido de milho e de mandioca, das empresas Embrapec e Cbpak, respectivamente, na bioatividade do solo e na produção de CO₂, analisando a concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}), a taxa de respiração do solo (RBS), os quocientes metabólico (*q*CO₂) e microbiano (*q*MIC) e a perda de massa após cada período de biodegradação. As embalagens foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TGA), absorção de água, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teor de matéria orgânica, além de perda de massa, enquanto que a qualidade solo foi verificada a partir da determinação do pH, umidade, teor de carbono orgânico e concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}). A produção de CO₂ foi acompanhada por meio do teste de Sturm, mostrando que as duas embalagens analisadas produziram quantidades consideráveis de CO₂, e quando analisadas em conjunto com as perdas de massa revelaram que as massas perdidas ao longo do experimento não corresponderam à massa produzida de CO₂, uma vez que houve mais perda mássica que desprendimento de carbono no sistema fechado. A eficiência da biodegradação alcançada, de 4,82% para a embalagem Cbpak e 0,74% para a embalagem Embrapec revelam que quanto mais complexa a composição do material mais difícil é a sua biodegradação. Os resultados obtidos nas análises químicas e microbiológicas do solo evidenciaram que as populações microbianas do solo se desenvolveram e absorveram grande parte do carbono desprendido sob a forma de CO₂, decorrente da embalagem Embrapec. Contudo, a microbiota do solo não reagiu de forma positiva à incorporação da embalagem Cbpak, provavelmente, em decorrência da falta de umidade do solo, impedindo que a degradação se devolvesse adequadamente.

Palavras-chaves: embalagem comercial biodegradável, misturas poliméricas, teste de Sturm, bioatividade do solo, C-biomassa microbiana.

ABSTRACT

MACHADO, F. A. de S. **Evaluation of the biodegradation of commercial packaging based on starch from soil bioactivity and respirometry.** 2018, 121 p. Dissertation (Master in Chemical Engineering). Institute of Technology, Chemical Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

Biodegradable starch-based polymer packages have been developed and studied with the aim of reducing the environmental impact and the amount of waste deposited in landfills. This research evaluated the biodegradation effects of commercial packages based on cornstarch and cassava starch, manufactured by Embrapac and Cbpac companies, respectively, on soil bioactivity and CO₂ production, analyzing the microbial biomass carbon concentration (C_{mic}), the soil respiration rate (RBS), the metabolic (qCO_2) and microbial ($qMIC$) quotients and weight-loss after each biodegradation period. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TGA), water absorption, scanning electron microscopy (SEM) and organic matter content, in addition to mass loss, while soil quality was verified by pH, moisture, organic carbon percentage and microbial biomass carbon concentration (C_{mic}). The CO₂ production was monitored by the Sturm test, showing that the two analyzed packages produced considerable amounts of CO₂, and when analyzed together with the mass losses, it was shown that the masses lost during the experiment did not correspond to the mass produced of CO₂, since there was more mass loss than carbon release in the closed system. The efficiency of the biodegradation achieved was 4.82% for the Cbpac and 0.74% for the Embrapac samples, showed that the more complex is the composition more difficult is biodegradation. The results obtained in the chemical and microbiological analyzes of the soil showed that the soil microbial populations developed and absorbed much of the carbon released as CO₂, due to the Embrapac packaging. However, the microbial soil did not react positively to the incorporation of the Cbpac packaging, probably due to the lack of soil moisture, preventing the degradation to exceed the abiotic phase.

Keywords: Biodegradable commercial packaging, polymer blends, Sturm test, soil bioactivity, microbial C-biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema genérico da biodegradação de polímeros envolvendo fase abiótica e biótica (BARDI & ROSA, 2007)	6
Figura 2.	Integração entre os plásticos biodegradáveis com a disposição final e o processo de degradação (Adaptado de SONG et al., 2009)	7
Figura 3.	Projeção da capacidade global anual de produção de bioplásticos (FONTE: EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018)	12
Figura 4.	Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção (Adaptado de BRITO et al., 2011; SILVA JUNIOR, 2013)	13
Figura 5.	Estruturas dos grânulos de amido: amilose (a) e amilopectina (b) (Fonte: BRANDELERO, 2010)	14
Figura 6.	Produção física de embalagem no Brasil de 2008 até 2017 (FONTE: ABRE, 2018)	18
Figura 7.	Participação de cada segmento na indústria de embalagem em 2017 (FONTE: ABRE, 2018)	19
Figura 8.	Avaliação do ciclo de vida (ACV) do principal mercado de produção de sacolas em geral, mostrado pela BASF (FONTE: BASF - Embalagens compostáveis: um futuro possível)	22
Figura 9.	Princípios para uma embalagem sustentável (FONTE: Adaptado de KHALIL et al., 2016)	23
Figura 10.	Embalagem à base de amido de mandioca: (a) vista externa da embalagem; (b) vista interna da embalagem (SOUZA et al., 2012; ONOFRE et al., 2016)	28
Figura 11.	Ciclo teórico do amido (LADISLAU, 2009)	28
Figura 12.	Húmus utilizado para a realização dos testes, em (a) embalagem comercializada e (b) húmus peneirado	48
Figura 13.	Exemplos de embalagens comercializadas pela empresa Embrapec, (a) copo, (b) prato, (c) bandeja (FONTE: EMBRAPEC, 2018)	51
Figura 14.	Exemplos de copos e bandejas comercializadas pela empresa Cbpak (FONTE: WALLJOBS, 2018)	51
Figura 15.	Amostras das embalagens biodegradáveis usadas nos testes, em (a) da Cbpak, (b) da Embrapec	52
Figura 16.	Esquema do teste de biodegradação (a) solo + amostras; (b) solo + amostras + solo	54
Figura 17.	Esquema do conjunto usado no teste de biodegradação (COSTA, 2012)	55

Figura 18.	Foto dos (a) frascos que compõem o sistema para 1 dos testes de respirometria; (b) os 4 conjuntos completos (Fonte: Adaptado de ROSA et al., 2002; COELHO et al., 2008; NEVES & PIRES, 2011; TAIATELE JUNIOR, 2014)	58
Figura 19.	Curva de DRX das embalagens plásticas (a) Embrapec e (b) Cbpak	61
Figura 20.	Curva termogravimétrica das embalagens plásticas (a) Embrapec e (b) Cbpak	62
Figura 21.	Micrografias da amostra de embalagem Embrapec (a) 400x e (b) 800x, micrografias da amostra de embalagem Cbpak (c) 400x e (d) 600x	65
Figura 22.	Fotos das amostras de embalagem Embrapec (a) antes, (b) após 2h e (c) após 24h do teste de absorção de água; fotos das amostras de embalagem Cbpak (d) antes, (e) após 2h e (f) após 24h do teste de absorção de água	66
Figura 23.	Diagramas climáticos do meteoblue, com as indicações de padrões climáticos típicos e condições previstas (temperatura, precipitação, radiação solar e vento) de Seropédica (METEOBLUE, acesso em 02/05/2018)	68
Figura 24.	Porcentagem do tempo passado nos vários níveis de conforto de umidade, em Seropédica, caracterizados pelo ponto de orvalho: <i>seco < 13°C < confortável < 16°C < úmido < 18°C < abafado < 21°C < opressivo < 24°C < extremamente úmido</i>	69
Figura 25.	Gráfico relacionando as condições climáticas de temperatura do município de Seropédica com a temperatura do laboratório, no período de 03 a 11/05/2018	70
Figura 26.	Gráfico relacionando as condições climáticas de umidade relativa do município de Seropédica com a umidade relativa do laboratório, no período de 03 a 11/05/2018	70
Figura 27.	Fotos da embalagem Cbpak após o ensaio de biodegradação, nos períodos de 0, 5, 30, 60 e 90 dias, no solo húmus	72
Figura 28.	Fotos da embalagem Embrapec após o ensaio de biodegradação, nos períodos de 0, 5, 10, 15, 30, 60 e 90 dias, no solo húmus	72
Figura 29.	Perda de massa durante o teste de biodegradação das embalagens embalagem Embrapec (a) e Cbpak (b)	73
Figura 30.	Micrografias (MEV) da amostra de embalagem de amido de milho/PLA/PP/PSB (Embrapec), após o teste de biodegradação (a) 400x e (b) 600x	75
Figura 31.	Massas de CO ₂ produzidas pelas embalagens (a) Cbpak e (b) Embrapec	77
Figura 32.	Resultados obtidos, em massa de CO ₂ , no teste de Sturm do solo puro e solo + embalagem Embrapec	78

Figura 33.	Massas de CO ₂ produzidas pelas embalagens (a) Cbpak e (b) Embrapec	79
Figura 34.	Porcentagem de biodegradação das embalagens (a) Cbpak e (b) Embrapec	80
Figura 35.	Resultados de Cmic do solo puro utilizado no teste de biodegradação das embalagens (a) Cbpak e (b) Embrapec	83
Figura 36.	Resultados de Cmic do solo submetido ao teste de biodegradação da embalagem Embrapec	85
Figura 37.	Resultados de RBS do solo submetido ao teste de biodegradação da embalagem Embrapec	86
Figura 38.	Resultados de qCO ₂ do solo submetido ao teste de biodegradação da embalagem Embrapec	87
Figura 39.	Resultados de qMIC do solo submetido ao teste de biodegradação da embalagem Embrapec	88

LISTA DE QUADROS

Quadro 1.	Polímeros biodegradáveis com potencial para substituir os polímeros convencionais.....	10
Quadro 2.	Estrutura química dos principais biopolímeros/polímeros biodegradáveis (Adaptado de GHANBARZADEH & ALMASI, 2013)	11
Quadro 3.	Principais funções das embalagens (adaptado de MESTRINER, 2002)	17
Quadro 4.	Esquemas de certificação e etiquetas para polímeros ambientalmente degradáveis (Adaptado de GUZMAN et al., 2011)	25
Quadro 5.	Polímeros biodegradáveis: Categoria, nome genérico e nome comercial (Trade name) (Adaptado de INNOCENTINI-MEI & MARIANI, 2005)	26
Quadro 6.	Principais poliésteres comerciais biodegradáveis co-extrudados com amido (Adaptado de MALI et al., 2010)	29
Quadro 7.	Fatores ambientais ativos no solo e seus possíveis efeitos sobre degradação de polímeros (BASTIOLI, 2005)	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Teor de amilose de alguns produtos vegetais fontes de amido (Fonte: Adaptado de CARR, 2007; MALI et al., 2010; OLIVEIRA, 2011; ARIETA, 2014)	14
Tabela 2.	Características de alguns amidos comerciais (JACOB, 2006; CORRADINI et al., 2007)	15
Tabela 3.	Tempo de degradação de materiais de embalagem (Adaptado de JORGE, 2013)	21
Tabela 4.	Testes de biodegradação relatados na literatura entre 1999-2015 (Fonte: CASTRO-AGUIRRE et al., 2017)	37
Tabela 5.	Estágios da degradação térmica da embalagem Embrapec, com a temperatura inicial de degradação (on-set), a temperatura final de degradação (end-set) e a percentagem de perda de massa de cada estágio	63
Tabela 6.	Estágios da degradação térmica da embalagem Cbpak, com a temperatura inicial de Tabela degradação (on-set), a temperatura final de degradação (end-set) e a percentagem de perda de massa de cada estágio	64
Tabela 7.	Valores das condições climáticas de temperatura e umidade relativa do município de Seropédica e do laboratório, no período de 03 a 11/05/2018	69
Tabela 8.	Valores de pH e umidade obtidos durante o teste de biodegradação/análise de C_{mic}	74
Tabela 9.	Valores da redução das massas e da evolução da produção de CO_2 no teste de respirometria (teste de Sturm)	76
Tabela 10.	Valores de umidade, pH e carbono orgânico dos solos antes e depois do teste de Sturm	76
Tabela 11.	Análise química (C_{org}) e microbiológicas (C_{mic} , C_{mic}/C_{org}) do solo puro (Húmus)	81
Tabela 12.	Análise química (C_{org}) e microbiológicas (C_{mic} , RBS, qCO_2 , C_{mic}/C_{org}) do solo puro (Húmus)	81
Tabela 13.	Análise química (C_{org}) e microbiológicas (C_{mic} , C_{mic}/C_{org}) do solo durante o teste de biodegradação da embalagem Cbpak	83
Tabela 14.	Análise química (C_{org}) e microbiológicas (C_{mic} , RBS, qCO_2 , C_{mic}/C_{org}) do solo submetido a biodegradação da embalagem Embrapec	84

LISTA DE EQUAÇÕES

$Polímero + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + Biomassa + Resíduo$	Equação 1
$Polímero \rightarrow CO_2 + CH_4 + H_2O + Biomassa + Resíduo$	Equação 2
$\% Umidade = \frac{(a - b)}{b} \cdot 100$	Equação 3
$P = \frac{C_p \cdot f \cdot m \cdot \Delta T}{t}$	Equação 4
$t = \frac{k \cdot m}{P}$	Equação 5
$C_{I,NI} = \frac{(V_b - V_{am}) \cdot 0,03 \cdot 3 \cdot 1000 \cdot (Vol\ extrator)}{(Vol\ extrato) \cdot m_{solo}}$	Equação 6
$C_{mic} = \frac{C_I - C_{NI}}{K_c}$	Equação 7
$\% \text{ água absorvida} = \frac{m_u - m_s}{m_s} \cdot 100$	Equação 8
$C (\%) = \frac{Ic}{(Ic + Ia)} \times 100$	Equação 9
$\% MO = \frac{P - (T - C)}{P} \cdot 100$	Equação 10
$\% \text{ variação de massa} = \frac{(M_0 - M)}{M_0} \cdot 100$	Equação 11
$RBS = ((V_b - V_a) \times M \times 6 \times 1000) / (Ps) / T$	Equação 12
$qCO_2 = (RBS) / C_{mic}$	Equação 13
$qMIC = \frac{C_{mic}}{COT} \times 100 (\%)$	Equação 14
$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$	Equação 15
$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$	Equação 16
$M(CO_2) = (V_b - V_{am}) \cdot 22 \cdot 0,05$	Equação 17
$ThCO_2 = M_{TOT} \cdot C_{TOT} \cdot 44/12$	Equação 18
$\%Bio = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{ThCO_2} \times 100$	Equação 19

LISTA DE ABREVIACÕES

ABRE - Associação Brasileira de Embalagens
ACV – Avaliação do ciclo de vida
AFNOR – Associação Francesa de Normalização
ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais
ATBC – Citrato de acetil-tri-n-butilo
BaCO₂ – Carbonato de bário
BDPs – Polímeros biodegradáveis
Biopol – Poli (hidroxi butirato) / Mistura de poli (hidroxi valerato)
BSI – Instituto Britânico de Normalização
C/N – Razão carbono/nitrogênio
CAB – Acetato de butirato de celuose
CC – Cálcio comercial
CD – Desintegração complete
CEN – Comitê Europeu de Normalização
CH₄ – Metano
CMC – Carboximetilcelulose
C_{mic} – Carbono de biomassa microbiana
CMR – Respirometria de medição cumulativa
CO₂ – Gás carbônico ou dióxido de carbono
COT – Carbono orgânico total
CP – Celulose em pó
DBO - Demanda bioquímica de oxigênio
DDGS – destiladores grãos secos com solúveis
DEQ – Departamento de Engenharia Química
DIN – Instituto Alemão de Normalização
DMR – Respirometria de medição direta
DRX – Difração de raios-X
DS – Grau de substituição/grau de acetilação
DSC – Calorimetria de varredura diferencial
Embrapec – Empresa Brasileira de Produtos Ecologicamente Corretos
EPI – Produto ambiental Inc. contendo 3% de aditivo plástico totalmente degradável
EPS – Poliestireno expandido
FDA – Administração de Alimentos e Medicamentos

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho
H₂O – Água
HCl – Ácido clorídrico
HCNM – Hidrocarboneto não metânico
IF – Instituto de Florestas
ISO – Organização Internacional de Normalização
LABEQ – Laboratório de Engenharia Química
LAQM – Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira
MA – Ácido malônico
Mater-Bi – Amido / Mistura de resina hidrofílica-biodegradável
MEV ou SEM – Microscopia eletrônica de varredura
mm – Milímetro
M_n – Peso molecular numérico médio
MO – Matéria orgânica
MOT – Massa orgânica total
M_w – Peso molecular médio
NDIR – Espectroscopia não dispersiva de infravermelho
NH₃ – Amônia
NPQM – Núcleo de Pesquisa em Qualidade da Madeira
NS – Não especificado
O₂ – Oxigênio
ONORM – Instituto Austríaco de Normalização
OPA – Organização para Proteção Ambiental
p/v – Peso/volume
PBAS ou PBSA – Poli(adipato-co-succinato de butileno)
PBAT – Poli (butilenoatipato-co-tereftálico)
PBT – Politereftalato de butileno
PCL – Poli (caprolactona)
PE – Polietileno
PEBD ou LDPE – Polietileno de baixa densidade
PEG – Poli(etilenoglicol)
PET – Poli(tereftalato de etileno)
PGA – Ácido poliglicólico
pH – Potencial hidrogeniônico
PHA – Poli(hidroxialcanoatos)

PHB – Poli(hidroxibutirato)
PHBV – Poli(hidroxibutirato-co-valerato)
PI – Polidispersividade
PIIB – Poli(isobutileno)
PLA – Poli (ácido láctico)
 PO_4^{2-} – Íon fosfato
PP – Polipropileno
PS – Poliestireno
PTT – Politereftalato de trimetileno
PVA – Poli (álcool vinílico)
PVC – Poli (cloreto de vinila)
PVOH – Poli (álcool vinílico)
PVP – Polivinilpirrolidona
Q – Quitosana
 qCO_2 – Quociente metabólico do solo
 qMIT – Quociente microbiano do solo
RBS – Respiração basal do solo
RDC – Resolução da Diretoria Colegiada
RMN – Ressonância magnética nuclear
RMNH – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
 SO_4^{2-} – Íon sulfato
SP – Solo puro
St – Amido de milho
TGA – Análise termogravimétrica
 T_{gel} – Temperatura de gelatinização
TNT – Tecido não tecido
TPCS – Amido de milho termoplástico
TPS – Amido termoplástico
UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
UNI – Instituto Italiano de Normalização
UV – Ultravioleta
Xc – Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1.	MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	1
2.	INTRODUÇÃO	2
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1.	Degradação de Polímeros	3
3.2.	Biodegradação Microbiana	4
3.3.	Polímeros Biodegradáveis/Biopolímeros	8
3.3.1.	Diferentes tipos de amido utilizados como polímero biodegradável	13
3.3.1.1.	Amido termoplástico	15
3.4.	Embalagem	16
3.4.1.	Embalagens comerciais biodegradáveis	20
3.4.2.	Embalagens à base de amido	26
3.4.3.	Mercado nacional dos biodegradáveis	29
3.5	Biodegradação de Embalagens Comerciais	31
3.5.1.	Biodegradação de embalagens comerciais contendo amido	32
3.6.	Liberação de CO₂ na Biodegradação das Embalagens	35
3.7.	O ambiente do solo	40
3.7.1.	Matéria orgânica e carbono orgânico do solo	43
3.7.2.	Índices microbianos do solo (respiração basal do solo e quociente metabólico)	44
3.7.3.	Comportamento dos polímeros no solo	45
3.7.3.1.	Polímero submetido ao solo	45
4.	OBJETIVOS	46
4.1.	Objetivos Específicos	46
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	47
5.1.	Materiais e Reagentes	47
5.2.	Preparo do solo	48
5.3	Caracterização do solo	48
5.3.1	Determinação do pH	48
5.3.2.	Umidade atual	48
5.3.3.	Determinação da concentração de carbono de biomassa microbiana (C _{mic}) do solo	49
5.4.	Preparo das amostras das embalagens comerciais biodegradáveis	51
5.5.	Caracterização das embalagens comerciais biodegradáveis	52

5.5.1.	Absorção de água	52
5.5.2.	Análise termogravimétrica (TGA)	53
5.5.3.	Difração de raios-X (DRX)	53
5.5.4.	Microscopia eletrônica de varredura	53
5.5.5.	Determinação do teor de matéria orgânica (MO) das embalagens biodegradáveis	53
5.6.	Teste de biodegradação	54
5.7.	Análise da concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}) do solo durante o teste de biodegradação	55
5.8.	Método de determinação de carbono orgânico total do solo – Analisador elementar	55
5.8.1.	Carbono orgânico total (TOC)	56
5.9.	Cálculo da respiração microbiana (respiração basal) e do quociente metabólico do solo	56
5.10.	Ensaio de respirometria	57
5.11.	Cálculo de percentagem de biodegradação	58
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
6.1.	Caracterização do solo puro	60
6.1.1.	Determinação do pH e da umidade	60
6.1.2.	Percentagem de carbono orgânico	60
6.1.3.	Concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic})	60
6.2.	Caracterização das embalagens plásticas comerciais biodegradáveis	60
6.2.1.	Difração de raios-X (DRX)	61
6.2.2.	Análise termogravimétrica (TGA)	62
6.2.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	64
6.2.4.	Absorção de água	65
6.2.5.	Teor de matéria orgânica das embalagens	67
6.3.	Teste de Biodegradação	67
6.4.	Teste de Respirometria (Teste de Sturm)	75
6.4.1.	Perda de massa das embalagens	75
6.4.2.	Condições dos sistemas do teste de Sturm	76
6.4.3.	Produção de CO_2	77
6.5.	Análise da Qualidade do Solo	80
6.5.1.	Análises químicas e microbiológicas do solo puro e do solo + embalagem durante o teste de biodegradação	80
7.	CONCLUSÕES	89

8.	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	90
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1. MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

Fazer um estudo investigativo sobre a biodegradação de embalagens comerciais consideradas biodegradáveis.

Avaliar a influência da biodegradação de dois tipos de embalagens comerciais à base de amido (milho e mandioca) na bioatividade do solo e na liberação de CO₂.

2. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a expansão urbana têm provocado um aumento na produção de resíduos orgânicos (biodegradáveis), bem como de materiais com altos ciclos de vida, os quais são dificilmente biodegradáveis ou não se biodegradam. Os primeiros estudos envolvendo o conceito de biodegradação foram realizados a fim de aprimorar as propriedades dos materiais poliméricos, com o objetivo de protegê-los contra a decomposição por bactérias e fungos, o que lhes conferiu resistência a ataques químicos e biológicos. Entretanto, o acúmulo de grandes volumes de resíduos sólidos de difícil degradação, como os plásticos, levou ao aumento da poluição ambiental, causada pela alta geração de resíduos sólidos. O gerenciamento dos resíduos plásticos, que constituem a maior parcela dos materiais descartados, se tornou prioridade e, dentre as técnicas conhecidas a biodegradação de polímeros destaca-se por ser um método que consiste na ação de micro-organismos na quebra de moléculas complexas em moléculas simples facilmente absorvidas pelos organismos e meio ambiente, sendo considerada como uma das alternativas menos agressivas ao meio ambiente (NEVES & PIRES, 2011).

As moléculas orgânicas xenobióticas compreendem vários tipos de compostos, aplicados na indústria química e em materiais, tal como agrotóxicos, corantes, fármacos e plásticos e, portanto, podem ser tóxicas e/ou recalcitrantes (de difícil degradação) a sistemas biológicos existentes no ambiente natural, uma vez que não fazem parte do conjunto de moléculas produzidas pelo metabolismo evolutivo que propicia a vida na Terra. Por estas razões há, atualmente, uma grande preocupação em se desenvolver biotecnologias ou materiais biodegradáveis a fim de prevenir a contaminação do meio ambiente com materiais xenobióticos (GAYLARDE et al., 2005).

Os processos biológicos de degradação, enquadrados na categoria de biodegradação, utilizam, geralmente, micro-organismos autóctones (do próprio ambiente) ou introduzidos (em estado nativo ou geneticamente modificados) com capacidade de biodegradar moléculas xenobióticas, resultando em produtos de degradação com estruturas menos recalcitrantes em relação à molécula original, ou na mineralização do xenobiótico, produzindo compostos químicos simples, como: CO_2 , H_2O , NH_3 , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} . A biodegradação é mais provável quando a estrutura química do xenobiótico é semelhante à estrutura de moléculas naturais, como no caso de polímeros biodegradáveis (GAYLARDE et al., 2005).

Muitas pesquisas têm sido realizadas no desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis de fontes renováveis, uma vez que a disponibilidade de biopolímeros é abundante na natureza e alguns possuem custo relativamente baixo (PEREIRA et al., 2014).

Muitos dos materiais xenobióticos e/ou seus produtos de degradação resultam em efeitos nocivos e/ou mutagênicos aos organismos vivos, podendo levar à eliminação seletiva de indivíduos e acarretam em modificações na estrutura ecológica e funcional da comunidade biológica (GAYLARDE et al., 2005).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Degradação de Polímeros

Os polímeros, assim como todos os materiais, estão suscetíveis à deterioração devido a interações com o ambiente, essas interações comprometem a utilização desses materiais devido às alterações sofridas em suas propriedades físicas, mecânicas ou de aparência. Para diferentes tipos de materiais os mecanismos de deterioração são diferentes, nos polímeros esse processo é chamado de degradação, podendo ocorrer uma degradação físico-química, envolvendo fenômenos físicos e químicos, relacionada com o rompimento das ligações covalentes, originando radicais livres que interagem de maneiras diferentes com o meio e, também, com o próprio polímero, modificando e deteriorando progressivamente as propriedades do material. Com isso o polímero perde a sua funcionalidade, pois suas propriedades físicas e químicas são alteradas (CALLISTER JUNIOR, 2008).

Para Paoli (2008) qualquer alteração que modifique a qualidade de interesse do material polimérico, ou seja, a flexibilidade, a resistência elétrica, a resistência mecânica, o aspecto visual e a dureza, podem ser entendidos como degradação.

Existem parâmetros físicos e químicos que influenciam no processo de degradação de polímeros (GAYLARDE et al., 2005; NEVES & PIRES, 2011).

Os principais parâmetros físicos que influenciam no processo de degradação são: natureza física da matriz onde o composto é encontrado (solo, água, sedimento), temperatura e luz.

Diversos fatores químicos podem influenciar, acelerando ou reduzindo, a taxa de degradação de um poluente. Entre esses fatores incluem-se a composição química da matriz ambiental, que define a capacidade nutritiva, o pH, umidade, teor de oxigênio dissolvido, o potencial redox do meio e a composição e estrutura química do poluente. A presença de outros compostos xenobióticos de estrutura simples pode também dificultar o metabolismo de moléculas mais complexas, pois a comunidade microbiana direcionaria seu metabolismo para degradar, preferencialmente, moléculas menos complexas (GAYLARDE et al., 2005; NEVES & PIRES, 2011).

Normalmente, os polímeros são expostos a diferentes tipos de iniciação de degradação simultaneamente, sendo assim as formas e intensidade da interação entre os agentes degradadores e o material determina o mecanismo de deterioração deste. Dentre os principais mecanismos de degradação de polímeros estão: degradação térmica; fotoquímica; por radiação de alta energia; mecânica; abiótica (hidrólise e oxidação). Porém, a degradação que envolve atividade biológica é chamada de biodegradação (PAOLI, 2008; GARRISON et al., 2016).

Em relação às reações que resultam na degradação dos polímeros, a classificação pode ser bem abrangente se relacionada aos tipos de reações que ocorrem no decorrer da degradação ou aos tipos de processos de iniciação destas reações. Para Paoli

Esta divisão visa uma melhor compreensão do processo global de degradação de polímeros e suas causas, e modo a entendê-lo e fornecer subsídios para a escolha da forma de estabilização de um determinado material em uma aplicação específica. (2008, p. 25)

Dentre os mecanismos de degradação podem ser destacadas a degradação hidrolítica e a biodegradação.

A degradação hidrolítica requer a presença de grupos hidrolisáveis tais como ésteres ou amidas presentes no amido, nos poliésteres, polianidridos, policarbonatos, poliamidas ou

poliuretanos, por exemplo. Compostos dessa natureza absorvem umidade do ambiente, levando a clivagem hidrolítica das cadeias poliméricas por agentes químicos ou enzimáticos.

O processo de biodegradação envolve a ruptura de ligações covalentes pela ação de enzimas, organismos vivos e/ou a secreção de seus produtos. O processo é afetado pela quantidade e tipo de micro-organismos disponíveis e pela sua atividade microbiana a qual pode ser condicionada por fatores tais como: temperatura, umidade, pH, razão C/N e a quantidade de oxigênio disponível. A biodegradação pode ocorrer fora das células (exobiodegradação) ou dentro delas (endobiodegradação) ou eventualmente por meio de uma combinação desses dois mecanismos (KRZAN et al., 2006; SEPULVEDA, 2010).

3.2. Biodegradação Microbiana

A biodegradação consiste na decomposição da matéria orgânica como resultado da atividade de organismos vivos, sobretudo os que pertencem à microfauna do solo, ar e água, micro-organismos como fungos e bactérias, que tipicamente secretam enzimas que fragmentam ligações químicas específicas ou realizam reações químicas muito específicas, levando a produtos de baixo peso molecular que podem então ser utilizados em outros processos, por outros organismos. Os micro-organismos que realizam a biodegradação são chamados decompositores que, no meio ambiente, têm a função de decompor a matéria orgânica complexa em elementos minerais capazes de serem utilizados novamente pelos seres vivos produtores ou também de serem reintroduzidos nos ciclos biogeoquímicos, como o ciclo do carbono, água, hidrogênio e enxofre. Para que esse processo aconteça, é necessário levar em consideração, além dos fatores biológicos, os fatores físicos que também possam estar envolvidos como ventos, chuva, temperatura e pH, dentre outros. Há também de se avaliar as composições químicas do ambiente onde ocorre o processo de biodegradação (solo, água e ar). Por tudo isso não se pode considerar a biodegradação como sendo simplesmente o resultado da ação enzimática de micro-organismos sem levar em consideração as condições ambientais (PAOLI, 2008; LEJA & LEWANDOWICZ, 2010; GARRISON et al., 2016).

Os fatores abióticos, como temperatura, umidade e pH são capazes de afetar as taxas de biodegradação e hidrólise. Quando acontece aumento de umidade e de temperatura, a reação de hidrólise e a atividade microbiana também aumentam, porém em temperaturas muito altas a atividade microbiana diminui ou até cessa. Em ambientes de elevada umidade, as reações de hidrólise se intensificam e acarretam em mais cisões de cadeias, ampliando os sítios de ataque dos micro-organismos. O pH afeta a taxa de hidrólise uma vez que para os polímeros hidrolisáveis as reações podem ser catalisadas em meio ácido ou básico (KIJCHAVENGKUL et al., 2010; LAMBERT et al., 2014).

A técnica de biodegradação já é empregada há décadas, no entanto a biodegradação de polímeros sintéticos é um método de degradação muito lento, o que por vezes inviabiliza sua utilização. Assim, uma alternativa encontrada pelo mercado dos polímeros foi sintetizar materiais biodegradáveis como uma opção menos agressiva ao meio ambiente, valorizando seu uso (COSTA, 2012).

O ciclo biogeoquímico do carbono está diretamente relacionado com a biodegradação, visto que o gás carbônico é um dos principais compostos resultantes desse processo. Esse ciclo está estreitamente associado ao ciclo do oxigênio, uma vez que a fotossíntese tanto remove o CO₂, como produz O₂, enquanto que os processos respiratórios produzem CO₂ e removem O₂ (ZILBERMAN, 1997; MADIGAN et al., 2010).

As etapas iniciais da biodegradação podem envolver também processos abióticos (térmicos, fotoquímicos) e além do processo biótico que degrada os polímeros formando

espécies de baixo peso molecular, sob condições adequadas. Entretanto essas espécies fragmentadas devem ser completamente degradadas (processo de mineralização) por micro-organismos; caso contrário, existem potenciais consequências ambientais (SONG et al., 2009).

Para Berticelli et al. (2016), são duas as fases da compostagem: a biodegradação e a humificação (ou cura, ou maturação). Na biodegradação, ou bioestabilização, existe uma imensa atividade microbiológica com rápida modificação da matéria orgânica, muito consumo de oxigênio pelos micro-organismos com aumento da temperatura e mudanças notórias no aspecto físico dos subprodutos em processo de compostagem, apresentando-se com coloração escura e sem odor. Na segunda fase, que é a fase de maturação, não há tanta exigência de aeração porque há redução da atividade biológica e o processo se dá na temperatura ambiente num processo conhecido como humificação, que ocorre a polimerização das moléculas orgânicas estáveis. Para que o ciclo se complete são necessários até 120 dias depois da mistura dos materiais orgânicos (BERTICELLI et al., 2016).

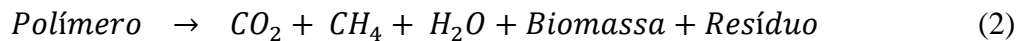
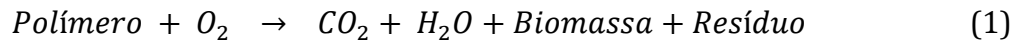
Valente et al. (2009) apud Cotta et al. (2015) reportaram em seu estudo que na fase mesófila, prevalecem as bactérias responsáveis pela ruptura inicial da matéria orgânica, dispensando calor no aglomerado em compostagem. Visto que o metabolismo dos micro-organismos é exotérmico, uma porção desse calor, que foi formado ao longo da oxidação da matéria orgânica concentra-se no produto em compostagem aumentando sua temperatura em poucos dias. Contudo, se a temperatura ultrapassar os 45°C pode ocorrer a morte dos micro-organismos mesófilos, acarretando na anulação da atividade mesofílica pelo estabelecimento da comunidade microbiana termofílica. Na fase termófila verifica-se a maior decomposição dos compostos orgânicos, ao passo que as reservas de carbono são consumidas, a temperatura diminui gradativamente, até coincidir com a temperatura ambiente, ressurgindo as populações mesofílicas que trabalham no processo de humificação do produto, por meio da degradação dos produtos mais resistentes (COTTA et al. 2015).

O processo de biodegradação de um material polimérico pode ser acompanhado pelas etapas de biodeterioração, biofragmentação e mineralização. Na biodeterioração ocorre a colonização da superfície do material polimérico sob a forma de biofilmes. Os biofilmes são células embebidas em uma matriz polimérica constituída de proteínas, polissacarídeos e micro-organismos (bactérias, fungos, algas e protozoários), permitindo o desgaste do material. Em seguida, na etapa de biofragmentação os micro-organismos secretam enzimas que hidrolisam e quebram as cadeias poliméricas. Somente após essa etapa é que efetivamente os micro-organismos conseguem, por meio de suas membranas, incorporar e consumir os polímeros, onde se dá a etapa de mineralização. Na etapa de mineralização a biomassa do polímero é transformada em gás carbônico e em água, como subproduto, sendo a liberação de gás carbônico a única prova de que o polímero foi efetivamente consumido pelos micro-organismos. A mineralização é completa quando todos os materiais biodegradáveis ou biomassa são consumidos e todo o carbono é convertido em dióxido de carbono (CO₂) (FLEMMING, 1998; FRANCHETTI & MARCONATO, 2006; NEVES & PIRES, 2011; COSTA, 2012).

A biodegradação altera, além das propriedades físicas, a estrutura química do polímero por ação enzimática dos micro-organismos, em virtude das condições do meio em que este material polimérico se encontra. A biodegradação é afetada diretamente pelas características inerentes ao material e aos diversos fatores ambientais e microbiológicos do ambiente em que se encontra (PAOLI, 2008; GARRISON et al., 2016).

A biodegradação de um material é um atributo útil para aumentar o valor agregado do produto por apresentar menor ou nenhum risco ambiental quando descartado (EUBELER et al., 2009).

O processo de biodegradação pode ser realizado na presença de oxigênio (aeróbia), ou na ausência de oxigênio (anaeróbia). Na biodegradação aeróbica são produzidos gás carbônico e água, enquanto que na anaeróbia é também produzido metano, além de gás carbônico e água. Dependendo do tipo de norma a seguir (ASTM D-5488-94d e EN 13432), diferentes condições de processo (umidade e ciclo de temperatura) devem ser realizadas para determinar o nível de biodegradação, como representadas nas equações (1) e (2), respectivamente (LEJA & LEWANDOWICZ, 2010; AVÉROUS & POLLET, 2012).



A equiparação de resultados alcançados no processo de biodegradação de plásticos, considerando diferentes normas, torna-se extremamente difícil e controverso, além de se considerar a percentagem de mineralização, e a natureza dos subprodutos da biodegradação (AVÉROUS & POLLET, 2012). Dessa forma, os testes de biodegradabilidade são de difícil padronização por dependerem de diversos elementos (INNOCENTINI-MEI & MARIANI, 2005; MENEGOTTO, 2014).

Os organismos mais importantes na biodegradação são fungos e bactérias. Os polímeros naturais (isto é, proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos etc) são degradados em sistemas biológicos por oxidação e hidrólise. Os materiais biodegradáveis se degradam em biomassa, dióxido de carbono e metano (LEJA & LEWANDOWICZ, 2010).

A Figura 1 ilustra uma representação genérica da biodegradação de polímeros envolvendo fase abiótica e biótica e a Figura 2 exemplifica a integração entre os plásticos biodegradáveis com a sua eliminação.

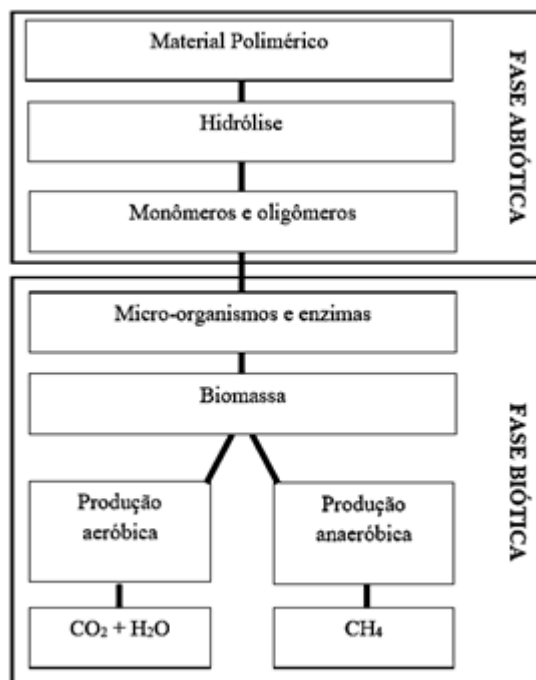


Figura 1. Esquema genérico da biodegradação de polímeros envolvendo fase abiótica e biótica (BARDI & ROSA, 2007).

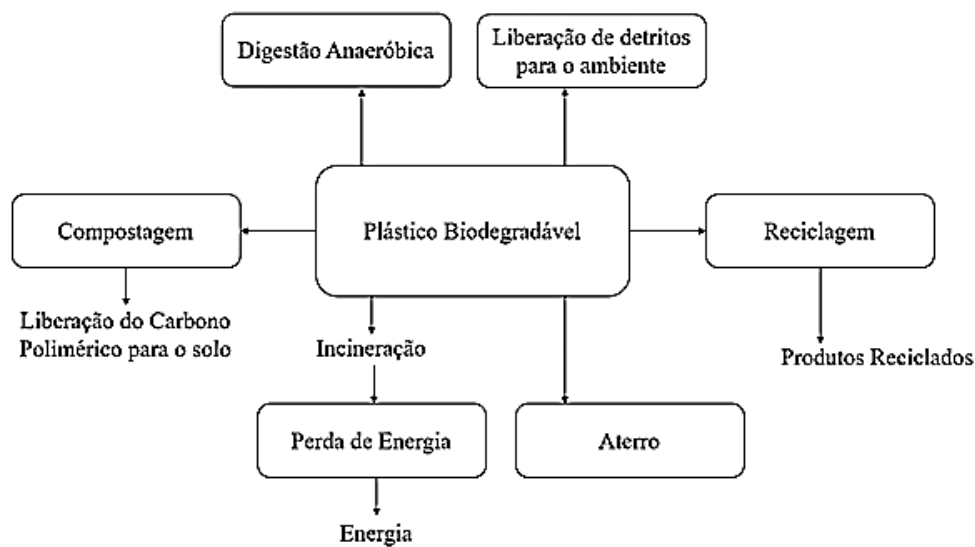


Figura 2. Integração entre os plásticos biodegradáveis com a disposição final e o processo de degradação (Adaptado de SONG et al., 2009).

Como exemplos de estudos de biodegradação, temos o estudo de Franchetti e Marconato (2006) que consideram a biodegradação uma atividade essencialmente microbiana, levando-se em conta fatores abióticos e baseando-se na ocorrência de alterações físicas ou químicas, devido à ação de micro-organismos em condições adequadas de luz, umidade, calor, oxigênio e nutrientes e minerais apropriados.

Kijchavengkul et al. (2010) narram duas condições de biodegradação: aeróbia ($O_2 > 6\%$, de acordo com ASTM 5338) e anaeróbia tipificada, respectivamente, pela presença ou não de oxigênio. Nas primeiras, são gerados e liberados carbono e água, para o ambiente (KIJCHAVENGKUL et al., 2010).

Leja e Lewandowicz (2010) afirmam que a mineralização é completa quando todos os materiais biodegradáveis ou biomassa são consumidos e todo o carbono é convertido em dióxido de carbono.

Kurusu (2011) também afirma que a biodegradação total de um polímero ocorre em diferentes etapas (biodeterioração, biofragmentação e mineralização) e que a liberação de dióxido de carbono é a única prova de que um polímero foi verdadeiramente consumido por micro-organismos.

Para Menegotto (2014), a existência de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis nas cadeias, a maleabilidade conformacional, a presença de estereo-configuração adequada e um equilíbrio entre hidrofobicidade e hidrofiliabilidade são fatores que colaboram para a biodegradação do polímero.

Costa et al. (2014) afirmam que diversos fatores influenciam a degradação enzimática de polímeros, por exemplo a difusão ou adsorção da enzima na superfície do polímero, as propriedades físico-químicas do substrato, as características das enzimas e os fatores ambientais (como pH e temperatura).

3.3. Polímeros Biodegradáveis/Biopolímeros

De acordo com a Sociedade Americana de Materiais e Testes (ASTM D-5488-94d), um material biodegradável é definido como material capaz de sofrer decomposição em dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), água (H₂O), compostos inorgânicos ou biomassa, a partir do mecanismo de ação enzimática dos micro-organismos. Esse processo de decomposição pode ser medido por testes padronizados, em um período de tempo especificado, refletindo a condição de disposição final (SONG et al., 2009; BRITO et al., 2011).

Os biopolímeros são materiais poliméricos derivados de recursos renováveis. Enquanto os biopolímeros são biodegradáveis, nem todos os materiais biodegradáveis são considerados biopolímeros. Como exemplos, a policaprolactona (PCL), o ácido poliglicólico (PGA) e o poli(adipato-co-succinato de butileno) (PBAS) que são considerados materiais biodegradáveis, mas não classificados como biopolímeros porque são produzidos a partir de recursos não renováveis (produtos químicos de origem fóssil) (FERREIRA et al., 2016).

O mercado mundial de polímeros biodegradáveis (BDPs), quando comparado com os de polímeros convencionais, é relativamente recente. No entanto, o crescimento desse mercado é confirmado com o aumento dos números apresentados no setor (AZEVEDO et al., 2016).

Na Europa, a produção em 2013 de polímeros biodegradáveis foi de 1,6 milhões de toneladas. Fazendo uma projeção, espera-se que essa produção aumente para 6,7 milhões de toneladas até o final do ano de 2018. No Brasil o mercado ainda se mostra incipiente e possui muitas dificuldades a serem superadas, como o aumento da conscientização da utilização desses polímeros em aplicações convencionais, e o alto custo da matéria-prima quando comparado às resinas convencionais. Porém, os polímeros biodegradáveis representam uma forma promissora de reduzir a quantidade de resíduos plásticos depositados em aterros, com a alternativa preferencial da biodegradação para a sua eliminação (SONG et al., 2009; AZEVEDO et al., 2016).

A demanda global por plásticos biodegradáveis e bio-baseados mais que triplicou para mais de um milhão de toneladas em 2015, avaliado em US\$2,9 bilhões. Os bioplásticos passaram pela fase inicial de introdução no mercado e agora estão experimentando fortes aumentos de demanda em praticamente todas as partes do mundo. Os ganhos estão sendo alimentados por uma série de fatores, incluindo preferências dos consumidores de materiais ambientalmente sustentáveis, o desempenho melhorado de resinas bioplásticas em relação aos plásticos tradicionais e a introdução de plásticos básicos produzidos a partir de fontes baseadas em biocombustíveis. Em última análise, no entanto, as considerações de preço serão o principal motor do sucesso do mercado de bioplásticos. O aumento dos custos do petróleo pode permitir que algumas resinas bioplásticas alcancem a paridade dos preços com os plásticos convencionais até o final da década (IBBNETZWERK, 2011).

Muitos polímeros biodegradáveis têm sido desenvolvidos nas últimas duas décadas com propriedades de desempenho desejadas, em substituição de materiais poliméricos convencionais. O interesse por esses materiais vem crescendo significativamente como uma maneira de diminuir a quantidade de resíduos plásticos descartados no meio ambiente e com a possibilidade de aplicação de polímeros biodegradáveis, na substituição de plásticos comuns, os quais são altamente contaminantes e/ou difíceis de recuperação através da reciclagem: como filmes agrícolas, embalagens e talheres descartáveis etc. Assim, juntamente com o desenvolvimento destes novos materiais, a avaliação e compreensão do seu desempenho de biodegradação e seus impactos ambientais tornaram-se relevantes

(SONG et al., 2009; LEJA & LEWANDOWICZ, 2010; CASTRO-AGUIRRE et al, 2017; AVÉROUS & POLLET, 2012).

Dependendo de suas origens, os BDPs podem ser classificados como sendo de base biológica ou de base petroquímica. Os de base biológica são biodegradáveis pela sua natureza e/ou produção de origem natural (plantas, animais ou micro-organismos) tais como polissacáridos (exemplo: amido, celulose, lignina e quitina), proteínas (exemplo: gelatina, caseína, glúten de trigo, seda e lã) e lípidos (exemplo: óleos vegetais e gorduras animais). A borracha natural, bem como certos poliésteres produzidos por micro-organismos/plantas (exemplo: poli-hidroxicanoatos e poli-3-hidroxi-butirato) ou sintetizados a partir de monómeros bio-derivados (exemplo: ácido polilático (PLA)) pertencem a esta categoria (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006; SONG et al., 2009, BRITO et al., 2011, PAWAR & PURWAR, 2013).

Os BDPs baseados em materiais petroquímicos, tais como poliésteres alifáticos (exemplo: ácido poliglicólico, succinato de polibutileno e policaprolactona (PCL)), copoliésteres aromáticos (exemplo: tereftalato de succinato de polibutileno) e poli (álcool vinílico) são produzidos por síntese de monômeros derivados da indústria petroquímica, que possuem certos graus de biodegradabilidade. Esta classificação diferencia as energias renováveis (base biológica) e os recursos não-renováveis (base petroquímica), mas deve ser observado que muitas formulações comerciais de BDP combinam materiais de ambas as classes para diminuir o custo e/ou melhorar o desempenho (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006; SONG et al., 2009; BRITO et al., 2011).

Os plásticos biodegradáveis, portanto, podem ser obtidos de misturas de polímeros contendo partes biogênicas (renováveis) com carbono derivado de biomassa e parte de carbono petroquímico (SONG et al., 2009; BRITO et al., 2011). O Quadro 1 apresenta alguns polímeros biodegradáveis com potencial para substituir os polímeros convencionais.

Quadro 1. Polímeros biodegradáveis com potencial para substituir os polímeros convencionais (PRADELLA, 2006).

Materiais	PVC	PE-HD	PE-LD	PP	PS	PMMA	PA	PET		PC
Polímeros de amido	-	+	+	+	+	-	-	-		-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+		-
PTT	-	-	-	+	-	-	++	++		+
PBT	-	-	-	++	-	-	+	++		+
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-		-
PHB/HHx	+	++	++	++	+	-	-	+		-

++ substituição completa;

+substituição parcial;

- não substituição;

PVC: cloreto de polivinila;

PE-HD: polietileno de alta densidade;

PE-LD: polietileno de baixa densidade;

PBT: polibutilenotereftalato;

PP: polipropileno;

PS: poliestireno;

PMMA: polimetil metacrilato;

PA: poliamida;

PET: polietilenotereftalato;

PC: policarbonato;

PLA: poli(ácido láctico);

PTT: Polítrimetilenotereftalato;

PHB: poli(3-hidroxiacetato);

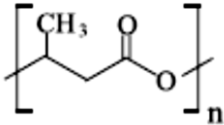
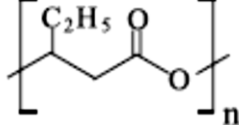
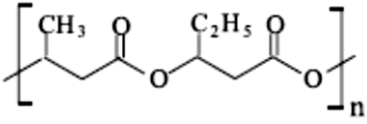
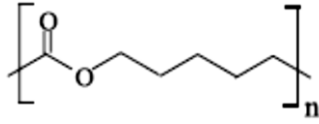
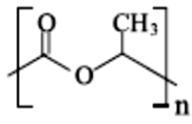
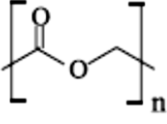
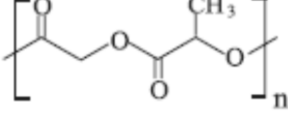
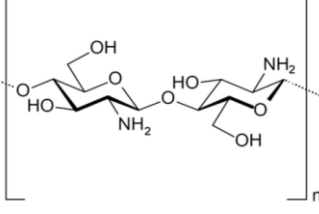
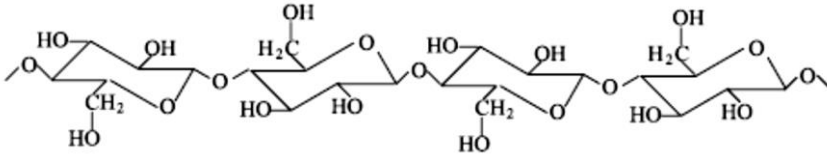
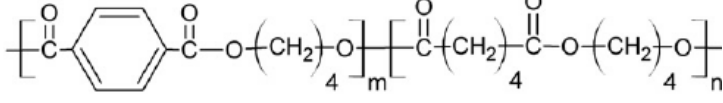
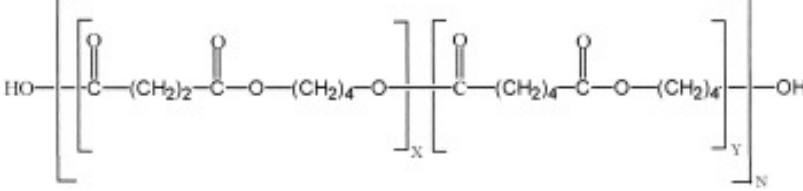
PHB/HHx: copolímero de poli(3-hidroxiacetato) e 3-hidroxiheptanoato.

Existe uma expectativa intrínseca de que novos polímeros concebidos a partir de recursos renováveis e muitas vezes biodegradáveis (tais como açúcares e polissacarídeos, óleos vegetais, lignina, derivados de resina de pinheiro e proteínas), e que sejam também biodegradáveis. Embora esta seja uma suposição lógica, não há garantia de que tais polímeros possam ser totalmente biodegradáveis. As alterações em grupos funcionais, densidade de reticulação e copolimerização com co-mônômeros não biodegradáveis podem levar a materiais que não apresentam necessariamente uma biodegradabilidade significativa ou relevante. Por conseguinte, os estudos de biodegradabilidade são cruciais para avaliar o impacto ambiental a longo prazo dos materiais biológicos (GARRISON et al., 2016).

Para a indústria de polímeros e consumidores, é importante distinguir entre biopolímeros e materiais biodegradáveis (FERREIRA et al., 2016).

O Quadro 2 apresenta a estrutura química dos principais biopolímeros/polímeros biodegradáveis produzidos no mundo.

Quadro 2. Estrutura química dos principais biopolímeros/polímeros biodegradáveis (continuação) (Adaptado de GHANBARZADEH; ALMASI, 2013)

 <p>(a) - poli(hidroxibutirato) (PHB)</p>	 <p>(b) – poli(hidroxivalerato) (PHV)</p>
 <p>(c) – poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV)</p>	 <p>(d) – policaprolactona (PCL)</p>
 <p>(e) – poli(ácido láctico) (PLA)</p>	 <p>(f) – poli(ácido glicólico) (PGA)</p>
 <p>(g) – poli(ácido glicólico-lático) (PGLA)</p>	 <p>(h) - quitosana</p>
 <p>(i) –celulose</p>	
 <p>(j) - poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) Ecoflex®</p>	
 <p>(l) – poli(adipato-co-succinato de butileno) (PBAS)</p>	

De acordo com o site europeu Bioplastics (2018), anualmente são produzidos 320 milhões de toneladas de plásticos e os bioplásticos representam cerca de 1% desse montante. A Figura 3 apresenta a projeção realizada pela European Bioplastics em cooperação com o instituto de pesquisa Nova-Institute da capacidade global anual de produção de bioplásticos,

de cerca de 2,05 milhões de toneladas em 2017 para aproximadamente 2,44 milhões de toneladas em 2022.

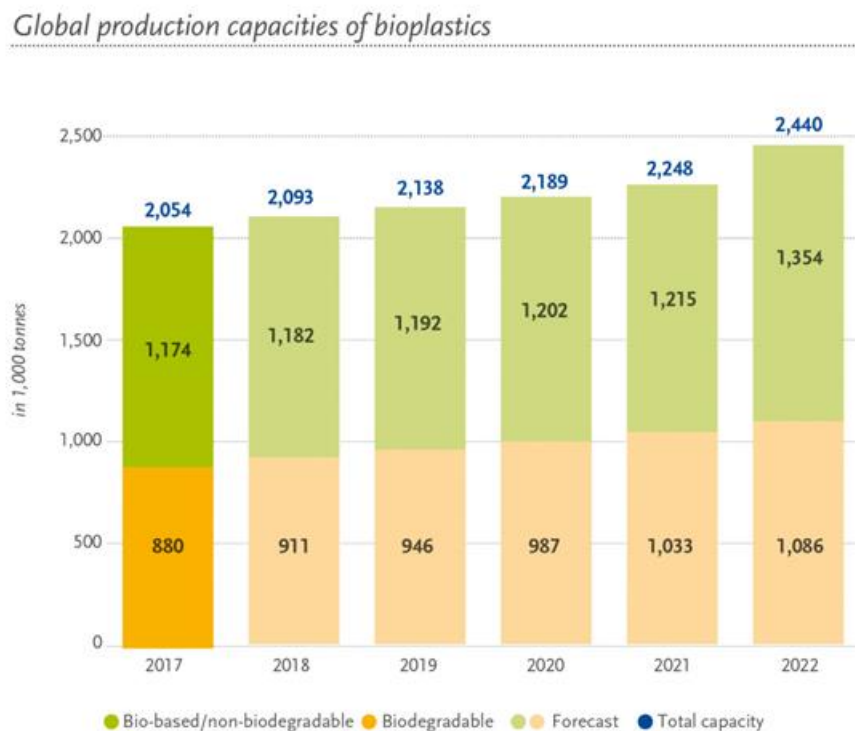


Figura 3. Projeção da capacidade global anual de produção de bioplásticos (FONTE: European Bioplastics, 2018)

Os polímeros obtidos a partir de fontes renováveis, como mandioca, batata, milho e cana de açúcar, para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, vêm crescendo. Estes produtos biodegradáveis perdem suas características físico-químicas em um curto espaço de tempo e se degradam em dióxido de carbono, metano, água, compostos orgânicos e inorgânicos, se forem expostos em condições propícias para a compostagem (MÜLLER; TOWNSEND; MATSCHULLAT, 2012).

Comercialmente, no Brasil, já estão disponíveis misturas de polímeros biodegradáveis de diferentes origens. Estas misturas são formuladas de forma a oferecer melhores propriedades com uma quantidade menor de materiais de alto custo. Pode-se destacar, nestas misturas, o uso de amido com poliésteres alifáticos, poli(ácido lático), poli (caprolactama) ou acetato de celulose. Nestes casos, as propriedades do amido (material de baixo custo) são melhoradas pela adição controlada de polímeros biodegradáveis (AZEVEDO et al., 2016).

Observa-se um excelente crescimento para dois dos principais plásticos biodegradáveis, resinas à base de amido e ácido polilático (PLA), com crescimento mais rápido para o PLA, que se beneficia dos avanços na composição da tecnologia de polimerização, bem como do seu custo relativamente baixo em comparação com outros bioplásticos. Os ganhos mais rápidos para plásticos biodegradáveis, no entanto, serão observados para resinas de poli-hidroxialcanoato (PHA), que estão em crescimento no mercado comercial (IBBNETZWERK, 2011).

As análises realizadas por Imre e Pukánszky (2013) revelaram que uma blenda produzida com um polímero não biodegradável com o amido pode resultar em uma mistura

que possui propriedades mecânicas inferiores quando comparada a ambos os componentes utilizados. Os autores acrescentam que o amido e suas blendas são de grande importância entre os polímeros biodegradáveis.

A Figura 4 ilustra um fluxograma classificando alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção (BRITO et al., 2011; AVÉROUS & POLLET, 2012; SILVA JUNIOR, 2013).

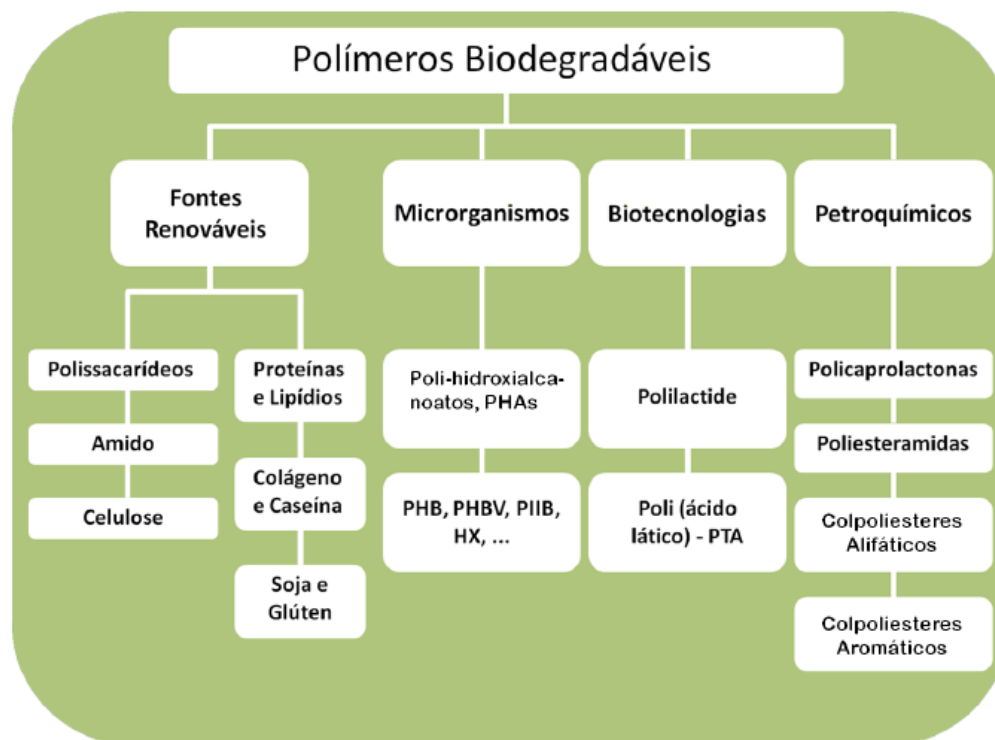


Figura 4. Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção (Adaptado de BRITO et al., 2011; SILVA JUNIOR, 2013).

3.3.1. Diferentes tipos de amido utilizados como polímero biodegradável

O amido, além de ser empregado nas indústrias de alimentos, cosméticos, fármacos, de papéis e têxteis vem sendo utilizado também como material termoplástico em aplicações tais como embalagens, potes para plantio, pratos e talheres descartáveis. O amido é comumente encontrado em raízes tuberosas (mandioca e batata doce), tubérculos (batatinha), frutos e sementes (milho) e ao contrário da celulose, pode ser processado termoplásticamente sem precisar de alterações, contanto que haja quantidade de água suficiente em sua formulação (JACOB, 2006; FECHINE, 2010; SOUSA, 2012; ONOFRE et al., 2016).

O amido é um polímero, do tipo homopolímero de glicose constituído por dois polissacarídeos distintos, a amilose e a amilopectina (Figura 5). A amilose é uma molécula, essencialmente linear, constituída por unidades de α (1,4)-D-glicopiranosose. A massa molar da amilose é da ordem de 10^5 a 10^6 g/mol e o seu grau de polimerização médio é de 324 a 4920. A amilopectina é ramificada, baseada na amilose, contendo ligações α (1,4)-D-glicopiranosose, mas apresentam também ramificações (5 a 6%) através de ligações α (1,6). A molécula da amilopectina é muito maior do que a molécula da amilose com massa molar na ordem de 10^6 a 10^9 g/mol e o grau de polimerização em torno de 8×10^3 a 13×10^3 . Estas ramificações possuem um comprimento de 20 a 25 cadeias. A cristalinidade do grânulo de

amido se deve basicamente à molécula de amilopectina. A amilose, embora linear, não é responsável pela cristalinidade do amido, provavelmente devido ao fato de se conformar na forma de hélice, o que dificulta sua associação regular com outras cadeias. No entanto a amilopectina pode ser encontrada tanto na fase semicristalina quanto na fase amorfa, a qual pode favorecer a estrutura semicristalina dos grânulos de amido. As quantidades de amilose e amilopectina variam conforme a fonte e o tipo de processamento do amido (Tabela 1), e diferem em suas propriedades químicas e funcionais, que podem afetar as suas aplicações industriais (JACOB, 2006; CARR, 2007; CORRADINI et al., 2007; ROCHA et al., 2008; BRANDELERO, 2010; MALI et al., 2010).

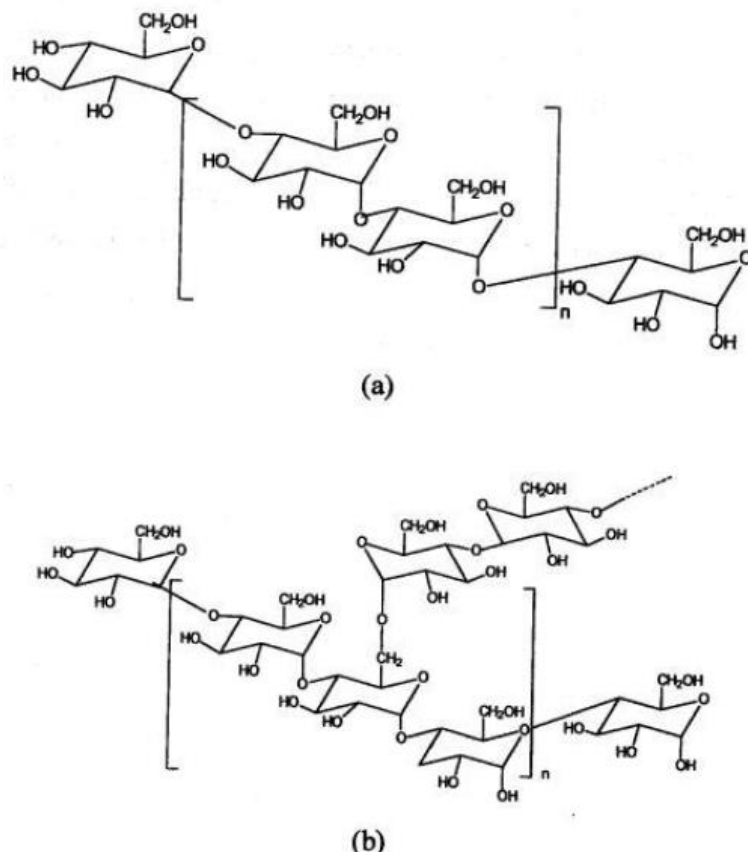


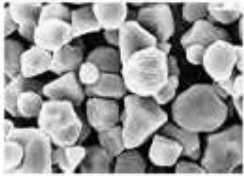



Figura 5. Estruturas dos grânulos de amido: amilose (a) e amilopectina (b).
(Fonte: BRANDELERO, 2010).

Tabela 1. Teor de amilose de alguns produtos vegetais fontes de amido (Fonte: Adaptado de CARR, 2007; MALI et al., 2010; OLIVEIRA, 2011; ARIETA, 2014).

Fonte vegetal	Amilose (%)	Fonte vegetal	Amilose (%)
Milho	25	Mandioca	16-20
Batata doce	18	Banana	21
Batata	23	Inhame	30
Arroz	15-25	Aveia	16-33
Trigo	20	Ervilha	30

O amido se apresenta sob a forma de pequenos grânulos nas plantas. Os grânulos de amido variam de tamanho e de formato, sendo que o tamanho dos grânulos pode variar desde 2 mm até 100 µm de diâmetro (Tabela 2). Esses grânulos apresentam de 15% a 45% de cristalinidade (JACOB, 2006; CARR, 2007; CORRADINI et al., 2007).

Tabela 2. Características de alguns amidos comerciais (JACOB, 2006; CORRADINI et al., 2007).

Fonte	Forma do grânulo	Diametro (µm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72
Arroz		3-8	30	70
Mandioca		5-30	14-18	86-82
Batata		15-100	18-20	82-80

3.3.1.1. Amido Termoplástico

A partir da década de 1990, aumentou o interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente por amido envolvendo a adição de plastificantes para melhorar as propriedades mecânicas (JACOB, 2006; CORRADINI et al., 2007; MALI et al., 2010; SANTOS et al., 2014).

A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (MALI et al., 2010).

A modificação do amido surgiu como uma alternativa para agregar custos e com o principal objetivo de se obter matérias-primas com maior estabilidade às condições de armazenamento. O emprego de amidos modificados é vantajoso mesmo com maiores custos, porque, quando se compara o amido à outros polissacarídeos, ele se mostra mais barato, menos cristalino e mais fácil de ser processado para a obtenção de materiais termoplásticos (MALI et al., 2010).

O amido vem sendo empregado como carga em plásticos sintéticos com a finalidade de acelerar o processo de biodegradação e, assim, reduzir a poluição do meio ambiente. Quando submetido à pressão, cisalhamento, temperaturas na faixa de 90-180°C e na presença

de um plastificante como água e/ou glicerol, o amido se transforma em um material fundido. Nesse material as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas, e a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída. Esse material é denominado amido termoplástico (TPS) ou amido desestruturado ou amido plastificado (JACOB, 2006; CORRADINI et al., 2007; SANTOS et al., 2014).

A insolubilidade dos grânulos de amido em água fria é devida às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas. Entretanto, na presença de água e aquecimento, a água é incorporada na estrutura do grânulo e componentes mais solúveis como a amilose, se dissociam e difundem-se para fora do grânulo. Este processo é conhecido como gelatinização e a temperatura de ocorrência deste processo é chamada de temperatura de gelatinização (T_{gel}), a qual é também dependente da origem botânica do amido (entre 60° C e 75° C). Com a gelatinização, há um aumento da viscosidade do meio à qual atinge o seu máximo na T_{gel} e os grânulos são totalmente quebrados e as regiões cristalinas desaparecem (JACOB, 2006; CORRADINI et al., 2007; ROCHA et al., 2008).

Porém, ao contrário dos materiais plásticos convencionais, os filmes de amido são sensíveis às condições de armazenamento; as cadeias de amilose e amilopectina tendem a sofrer um processo de rearranjo molecular (recristalização), em função do tempo e da umidade de armazenamento. Em filmes secos sob temperaturas superiores a 60° C, o processo de secagem é mais rápido que a retrogradação ou recristalização (processo que leva ao envelhecimento dos filmes), gerando materiais mais estáveis ao armazenamento que filmes secos sob menores temperaturas. A umidade relativa durante a secagem dos filmes também é um fator importante, filmes secos sob condições de maiores umidades relativas apresentam estruturas com maior grau de cristalinidade e maior teor de umidade residual, parâmetro este que tornam os filmes mais susceptíveis a alterações durante o seu armazenamento e utilização. O processo de recristalização acontece tanto para a amilose, quanto para a amilopectina, e tem velocidade controlada pelas condições de secagem e armazenamento dos filmes, pela fonte de amido e pelo teor de amilose (ROCHA et al., 2008; MALI et al., 2010; ARIETA, 2014).

3.4. Embalagem

De acordo com a Resolução – RDC N° 259, de 20 de setembro de 2002, as embalagens são definidas como o recipiente, o pacote ou a embalagem destinada a garantir a conservação e facilitar o transporte e manuseio dos produtos (LANDIM et al., 2016; ANVISA, 2002).

A embalagem não é um instrumento exclusivo da indústria para comercializar seus produtos, mas sim de toda a sociedade para ter acesso a bens de consumo de forma segura, prática e economicamente viável (ABRE, 2011, p. 7)

É inegável a importância das embalagens no cenário atual, sem embalagens os produtos voltados para os fins mais diversos não saem das fábricas. Elas devem ser práticas, de fácil transporte e armazenamento, baixo custo e destacar o produto frente à concorrência. (MESTRINER, 2002).

A embalagem é tão importante para a sociedade moderna a ponto de servir como parâmetro para mensurar a atividade econômica de países industrializados, é o consumo das embalagens que é usado como parâmetro para apurar o nível de desenvolvimento e atividade econômica dos países (LANDIM et al., 2016). Proteger, conservar, informar e ser conveniente à função a que se destina são quatro das principais funções de uma embalagem (MESTRINER, 2002), como apontado no Quadro 3.

Quadro 3. Principais funções das embalagens (adaptado de MESTRINER, 2002)

Funções Primárias	Conter/Proteger/Transportar
Econômicas	Componente do valor e do custo de produção Matérias primas
Tecnológicas	Sistemas de acondicionamento Novos materiais Conservação de produtos
Mercadológicas	Chamar atenção Transmitir informações Despertar desejo de compra Vencer a barreira do preço
Conceituais	Construir a marca do produto Formar conceito sobre o fabricante Agregar valor significativo ao produto
Comunicação e Marketing	Principal oportunidade de comunicação Suporte de ações promocionais
Sócio-cultural	Expressão da cultura e do estágio de desenvolvimento de empresas e países
Meio Ambiente	Importante componente do lixo urbano Reciclagem/Tendência Mundial

O primeiro princípio a ser considerado sobre as embalagens é a funcionalidade, uma vez que os materiais utilizados para embalagens devem corroborar com a sustentabilidade e preservar os atributos dos produtos. O segundo princípio é a possibilidade de regeneração dos materiais para reduzir a geração de resíduos de embalagens, que pode ocorrer de diferentes formas como compostagem, reciclagem ou incineração para recuperação de energia. O terceiro princípio é o de que a embalagem deve ser durável o suficiente de modo que possa ser continuamente reciclado e remanufaturado. Por fim, o último princípio é o de que as embalagens devem ser limpas e seguras, de maneira que elas não representem ameaças para o ambiente e as pessoas (FERREIRA et al., 2016).

Segundo a Associação Brasileira de Embalagem (ABRE) a produção de embalagens, em 2017, apresentou um crescimento de 1,96%, indicado na Figura 6. A ABRE ainda aponta que para o ano de 2018 a projeção é 2,96% de crescimento para a produção física das embalagens.

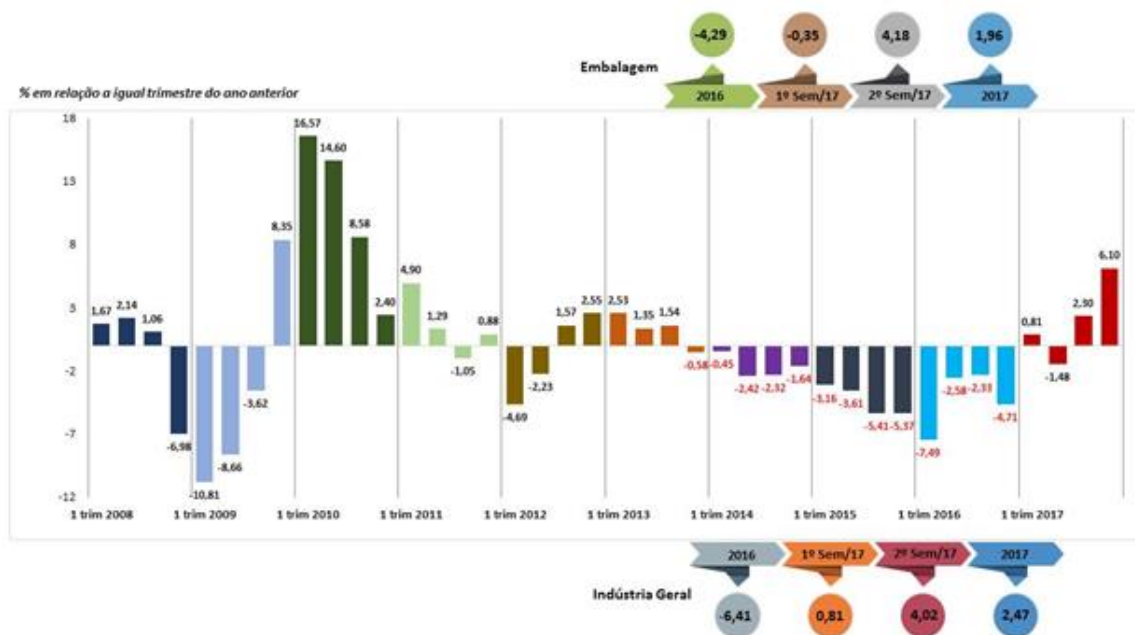


Figura 6. Produção física de embalagem no Brasil de 2008 até 2017 (FONTE: ABRE, 2018).

Há uma diversidade enorme de materiais que são usados para embalagens (metais, vidro, madeira, papel ou celulose, plásticos), e há ainda combinações entre mais de um material (LEJA & LEWANDOWICZ, 2010). A importância social e econômica da embalagem é inegável, no entanto é imprescindível a diminuição de resíduos de embalagens para minimizar o impacto no ambiente e o depósito em aterros. Ao término de sua vida útil, tornam-se fonte de lixo entrando no curso dos resíduos urbanos (JORGE, 2013).

Os materiais usados para embalagens devem ser capazes de prolongar a vida útil do produto e reprimir a degradação devido a fatores físico-químicos ou biológicos, além de preservar durante o tempo de armazenamento. É interessante, também, que as embalagens se biodegradem e evitem problemas ambientais com a eliminação de seus resíduos (MESTRINER, 2002).

Os plásticos representaram 35% no valor total da participação de cada segmento na indústria de embalagem em 2017, como demonstrado na Figura 7 (ABRE, 2017).

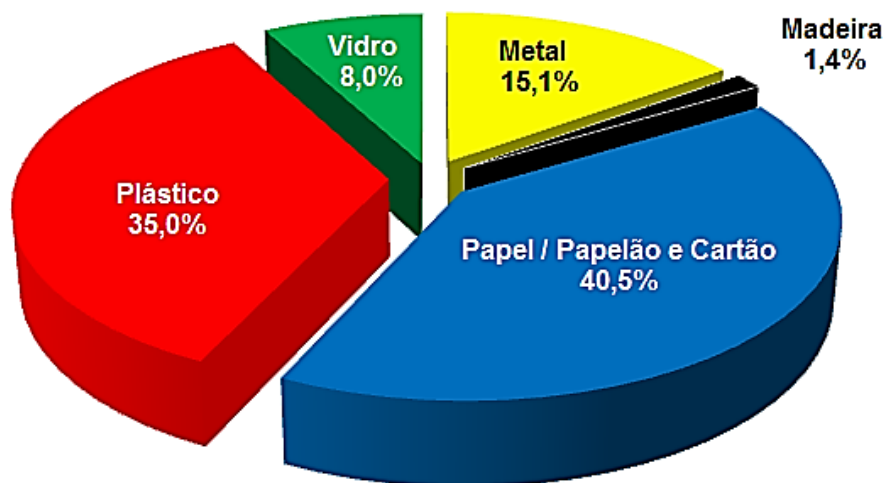


Figura 7. Participação de cada segmento na indústria de embalagem em 2017 (FONTE: ABRE, 2017)

Os materiais plásticos são largamente utilizados como embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos e produtos químicos em geral. Eles substituem cada vez mais outros tipos de materiais devido as suas melhores propriedades físicas e químicas, como por exemplo, resistência e capacidade de barreira (LANDIM et al., 2016). São usados os mais variados tipos de materiais plásticos para embalagens, apresentando estrutura química e propriedades diversas devido ao processamento, incorporação de aditivos e combinação com outros polímeros (JORGE, 2013).

Em 2017 as embalagens de plástico foram a segunda classe de embalagem que mais cresceram, em termos de produção física, perdendo apenas para as embalagens de vidro, dito pela Associação Brasileira de Embalagens (ABRE, 2017).

Para o ramo alimentício, as embalagens exercem papel fundamental, uma vez que elas atuam como barreira contra fatores que são responsáveis pela deterioração, além de acondicionar, conservar e resguardar a qualidade e a segurança dos alimentos (JORGE, 2013). Aproximadamente 60% do total consumido em embalagens é devido as indústrias de alimentos e bebidas (MESTRINER, 2002).

O polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o poli(tereftalato de etileno) (PET) são os mais utilizados no setor de embalagens, mas o policloreto de vinila (PVC) e o poliestireno (PS) também são facilmente encontrados em embalagens de alimentos devido à sua resistência biológica e excelentes propriedades de barreira à umidade.

O real sucesso dos plásticos na indústria de embalagens de alimentos é alcançado com a combinação de todas as características referidas (em particular a leveza) e seu uso para ajudar a manter os alimentos frescos e livres de contaminação. A longa vida útil dos diferentes produtos alimentares está relacionada com embalagens simples. Embalagens plásticas um pouco mais complexas podem prolongar (três vezes) a vida útil de produtos específicos, devido à propriedades únicas, tais como embalagens reforçadas, agentes antimicrobianos, sistemas de controle de umidade e embalagem com atmosfera modificada (AVÉROUS & POLLET, 2012).

No entanto, o problema crucial do uso de plásticos para embalagens é o desperdício pós-consumo, uma vez que a embalagem é, de longe, o maior contribuidor (63%) dos resíduos plásticos. Além disso, alguns materiais são difíceis de reutilizar e estima-se que

menos de 14% dos materiais de embalagem plásticos sejam recicláveis (AVÉROUS & POLLET, 2012; FERREIRA et al., 2016).

Ainda que seja evidente e incontestável a importância da embalagem, o conhecimento do impacto ambiental causado e a regulamentação estabelecem o dever de coibir a produção extrema de resíduos de embalagens e de potencializar sua importância, de forma a reduzir drasticamente a demanda ao depósito em aterro e propiciar uma economia ambientalmente sustentável (MESTRINER, 2002).

Com o intuito de cativar o consumidor, as empresas buscam novas estratégias, se adequando as crescentes inquietudes com relação ao meio ambiente, adequando seus processos e produtos, tornando-os mais sustentáveis. As embalagens sustentáveis revelam-se como uma forma hábil de marketing para a difusão do produto e da marca, podendo influenciar na decisão de compra. As estratégias mais comuns utilizadas são a reciclagem, o uso de polímeros verdes e os polímeros biodegradáveis (LANDIM, 2016).

Consequentemente, existe uma procura por alternativas aos polímeros à base de petróleo, tendo os polímeros biodegradáveis, oriundos de fontes renováveis, como uma forte possibilidade para minimizar a poluição ambiental. (LEJA & LEWANDOWICZ, 2010). O uso de embalagens biodegradáveis é tido como uma alternativa viável para diminuir drasticamente o acúmulo de materiais poliméricos de longa duração no solo (FERREIRA et al, 2016).

Atualmente existe uma grande procura para a expansão do uso dos bioplásticos para embalagens de alimentos e serviços pertencentes ao gênero alimentício que usam descartáveis (KAEB & VINK, 2018). Já existe uma boa variedade de biopolímeros que podem ser usados como insumos para embalagens, inclusive disponíveis no mercado. Todos eles têm a característica de serem compostáveis, visto que são originários de fontes renováveis, concordando com o conceito de sustentabilidade (CASTRO-AGUIRRE et al., 2017)

O uso de embalagens biodegradáveis é tido como uma alternativa viável para diminuir de forma eficiente o acúmulo de materiais poliméricos de longa duração no solo (FERREIRA et al, 2016).

3.4.1. Embalagens Comerciais Biodegradáveis

Na vida cotidiana, os polímeros biodegradáveis podem ser usados em uma área importante como a de embalagens biodegradáveis. Os principais fatores que impulsionam o desenvolvimento do mercado de embalagens biodegradáveis incluem (PAWAR & PURWAR, 2013):

- O aumento do preço do petróleo bruto, que reduziu o diferencial de preços;
- A demanda do consumidor;
- A proliferação de embalagens de conveniência;
- O desenvolvimento de novas aplicações para bioplásticos;
- A maior viabilidade econômica à medida que a produção aumenta e os custos unitários diminuem;
- O desenvolvimento da infra-estrutura de compostagem para a eliminação ótima de produtos bioplásticos.

Com isso, algumas indústrias, especificamente, as indústrias de produção de embalagens estão se adequando à medida que a preocupação com o meio ambiente aumenta, buscando processos e produtos sustentáveis. As embalagens sustentáveis surgem como uma ferramenta estratégica de marketing para divulgação da marca e produto, se tornando um dos fatores que podem contribuir para decisão da compra. Dentre as estratégias mais

utilizadas pela indústria de embalagens encontram-se a utilização de embalagens recicláveis, polímeros verdes e/ou biodegradáveis (LANDIM et al., 2016).

A razão mais preponderante que difere as embalagens biodegradáveis das sintéticas é o tempo para degradação quando descartadas no meio ambiente. As embalagens biodegradáveis precisam de 6 a 12 meses para se degradarem, enquanto que as embalagens sintéticas (de base de petróleo) podem levar até 200 anos (JORGE, 2013) (Tabela 3).

Tabela 3. Tempo de degradação de materiais de embalagem (Adaptado de JORGE, 2013).

Material	Tempo médio de degradação
Madeira	13 anos
Metal	Mais de 100 anos
Alumínio	100 a 500 anos
Plástico	250 a 450 anos
Caixa de papelão	Mínimo 6 meses
Vidro	1 milhão de anos
Isopor	80 anos

Os impactos ambientais causados por um determinado produto, processo ou uma atividade podem ser calculados a partir da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), o que permite sugerir alternativas que minimizem algum possível impacto negativo no meio ambiente. As embalagens são consideradas materiais/produtos que afetam o meio ambiente devido ao tempo requerido para serem completamente degradadas, quando descartadas e também pelos processos utilizados para sua reciclagem ou decomposição (LANDIM et al., 2016).

Assim, a demanda dos consumidores por produtos ecológicos, mais seguros, não tóxicos, com possibilidades de redução do volume de resíduos, bem como um cenário econômico atualmente favorável, leva à conclusão de que os produtos de embalagens biodegradáveis estão se tornando cada vez mais populares. Além da sua biodegradabilidade, os polímeros biodegradáveis/biopolímeros possuem outras características como permeabilidade ao ar, vedabilidade à baixa temperatura, disponibilidade e baixo preço (PAWAR; PURWAR, 2013).

A Figura 8 apresenta uma avaliação do ciclo de vida (ACV) do principal mercado de produção de sacolas em geral, mostrado pela BASF (Fonte: BASF - Embalagens compostáveis: um futuro possível).

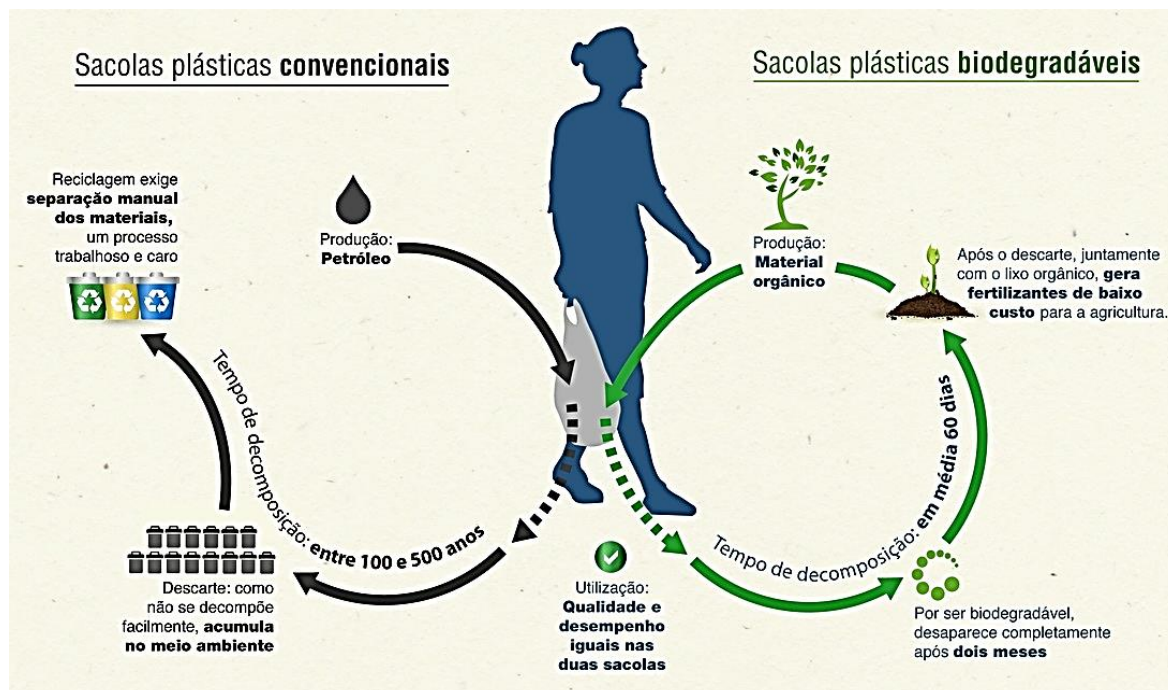


Figura 8. Avaliação do ciclo de vida (ACV) do principal mercado de produção de sacolas em geral, mostrado pela BASF (Fonte: BASF - Embalagens compostáveis: um futuro possível).

Ferreira et al. (2016) recomendam o uso de biopolímeros (de recursos renováveis e biodegradáveis) na produção de embalagens, colaborando com o desenvolvimento sustentável, visto que a degradação dos bioplásticos é praticável pela natureza. Esse recurso é, sobretudo relevante para as embalagens de alimentos pelo grande volume e porque, normalmente, estão contaminadas com restos de alimentos (FERREIRA et al., 2016).

Os biopolímeros, como: amido, celulose, quitosana, poli(ácido lático) (PLA), policaprolactona (PCL), poli(hidroxibutirato) (PHB) etc que são utilizados para fins de embalagens. A tendência atual na embalagem de alimentos é o uso de misturas de diferentes biopolímeros, como misturas de amido-amido, misturas de amido-PCL etc. Garrafas, frascos, tambores, baldes, latas, barris, tampas, fechos, peças de aerossol, filmes de embalagem, recipientes de comida, copos descartáveis, revestimento para todos os tipos de embalagens, sacos de empacotamento, sacolas para lixo domésticos e institucionais, caixas e cestas etc. estão sendo fabricados usando polímeros biodegradáveis. Muitas empresas como Novamont, BASF, Biomer, Amido Nacional, DuPont etc. estão produzindo embalagens com biopolímeros (PAWAR; PURWAR, 2013).

Para contribuir positivamente com a sustentabilidade, as embalagens devem ser fabricadas a partir de materiais oriundos de fontes ambientalmente corretas, com tecnologias limpas de produção, serem recuperáveis após a utilização, além de serem fabricadas, transportadas e recicladas utilizando energia renovável. A sustentabilidade de um produto/embalagem também depende do consumidor, uma vez que se não for corretamente utilizado ou descartado, a sua sustentabilidade das embalagens biodegradáveis é inexistente (LANDIM et al., 2016; FERREIRA et al., 2016).

A Figura 9 mostra os princípios necessários para que uma embalagem possa ser considerada sustentável.

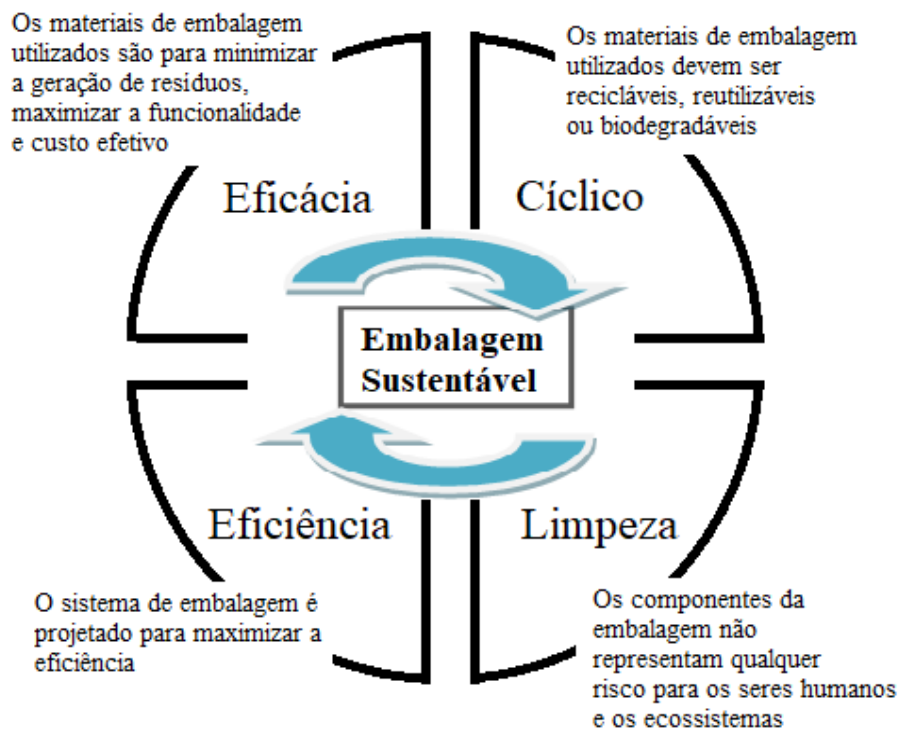


Figura 9. Princípios para uma embalagem sustentável. Fonte: (Adaptado de KHALIL et al., 2016)

As blendas poliméricas contendo quantidades variáveis de amido, proteínas e poliésteres biodegradáveis têm sido estudadas como alternativas para substituir plásticos tradicionais na área de embalagens. Os agropolímeros, que são obtidos da quebra da biomassa e podem ser polissacarídeos ou proteínas, são considerados como alternativas para reduzir os custos de produção das blendas, mesclando polímeros de custo elevado e comercialmente disponíveis (PBAT, PBSA) com polímeros de custo reduzido (proteínas e amido) de fontes renováveis (SOUSA, 2012).

A elaboração de filmes usando biopolímeros, como amido, ácidos graxos e proteínas, associados com polímeros de base petroquímica, podem originar películas com funções específicas para favorecer a vida útil dos alimentos. É importante aperfeiçoar as embalagens de modo conveniente para minimizar a permeabilidade dos gases, reduzir as trocas de água entre o meio e o alimento, desacelerar a migração de óleos, solutos e compostos voláteis, bloquear o florescimento de micro-organismos e impedir as reações fotolíticas, ou seja, materiais que aumentariam a vida útil de prateleira dos alimentos durante o estoque reduzindo suas alterações microbiológicas e químicas (BRANDELEIRO, 2010).

Para Song et al. (2009) os polímeros biodegradáveis desempenham um maior papel no setor de embalagens. Os plásticos biodegradáveis usados e outros bioresíduos, como papel e alimentos não são apropriados para serem depositados em aterros sanitários, pois se estiverem em condições anaeróbias poderão produzir e liberar metano, sendo mais cabível o tratamento de resíduos biológicos através da compostagem (SONG et al., 2009).






Portanto, a implantação legítima de tratamentos para o desenvolvimento de bioplásticos biodegradáveis demanda na necessidade de sistemas definidos de certificação e rotulagem.

A prática do teste padrão para materiais biodegradáveis e compostáveis é relativamente nova. O primeiro padrão referente à biodegradação de polímeros foi estabelecido pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) em 1999, embora entre os anos de 1992-1997 várias práticas padrão para testar a biodegradação de compostos orgânicos em meio aquoso já tenham sido emitidas pela Organização Internacional de Normalização (ISO). Na Europa, existem Comitês técnicos envolvidos na padronização de normas com a finalidade de utilizar ferramentas para verificação e confirmação de propriedades de polímeros degradáveis no meio ambiente, com a mesma base científica, resultando em maior confiabilidade e responsabilidade, tais como: Instituto Alemão de Normalização (DIN), Instituto Austríaco de Normalização (ÖNORM), Instituto Britânico de Normalização (BSI), Associação Francesa de Normalização (AFNOR), Instituto Italiano de Normalização (UNI) (GUZMAN et al., 2011).

Normas são referências para a certificação, que é o método mais eficiente de assegurar que os consumidores e o ambiente não sejam afetados pela introdução de materiais sob a falsa garantia de serem plásticos ambientalmente degradáveis. O desenvolvimento de materiais biodegradáveis tem mostrado, na última década, que a padronização da biodegradação e da compostabilidade de polímeros ambientalmente degradáveis prepara o terreno para a sua aplicação em larga escala (INNOCENTINI-MEI; MARIANI, 2005).

O Quadro 4 apresenta alguns esquemas de certificação e etiquetas para polímeros ambientalmente degradáveis (GUZMAN et al., 2011).

Quadro 4. Esquemas de certificação e etiquetas para polímeros ambientalmente degradáveis (Adaptado de GUZMAN et al., 2011)

País	Organização	Norma Padrão	Símbolo
Alemanha	International Biodegradable Polymers Association and Working Groups	DIN V 54900; EN 13432; ASTM D6400	
EUA	Biodegradable Products Institute	ASTM D6400	 COMPOSTABLE IN INDUSTRIAL FACILITIES <small>Check locally, as these do not exist in many communities. Not suitable for backyard composting. CERT # SAMPLE</small>
Japão	Biodegradable Plastics Society	ISO 14851 ff; OECD 301C; JIS K 6950 ff.	 可堆肥認證 COMPOSTABLE 中華民國環保生物可分解材料協會 Environmentally Biodegradable Polymer Association
Finlândia	Jätelaito Syhdistys	EN 13432; ISO 14851 ff.	
Bélgica	AIB Vincotte	EN 13432; ISO 14851 ff.	

O Quadro 5 apresenta alguns polímeros biodegradáveis produzidos comercialmente e seus fabricantes. Entretanto, devido ao alto interesse comercial e a elevada produção acadêmica nesta área, muitos produtos novos têm sido desenvolvidos (INNOCENTINI-MEI; MARIANI, 2005).

Quadro 5. Polímeros biodegradáveis: Categoria, nome genérico e nome comercial (Trade name) (Adaptado de INNOCENTNI-MEI & MARIANI, 2005)

Material	Nome Genérico: Português/Inglês	Marca Registrada (Produtor)
Biopolímero	Poli (3- hidroxibutirato) Poly 3-hydroxybutyrate	Biogreen (Mitsubishi Gas Chemicals) PHB Industrial (Brasil)
Polímeros Sintéticos	Poli(butilenosuccinato) Polybutylenesuccinate	Bionolle 1000 (Showa Highpolymer)
	Poli(butilenosuccinato/adipato) Poly(butylenesuccinate/adipate)	Bionolle 3000 (Showa Highpolymer)
	Poli(butilenosuccinato/carbonato) Poly(butylenesuccinate carbonate)	Iupec (Mitsubishi Gas Chemicals)
	Poli(butilenosuccinato/tereftalato) Polybutylenesuccinate/terephthalate	Biomax (Dupont)
	Poli(butilenoadipato/tereftalato) Polybutyleneadipate/terephthalate	Ecoflex (BASF)
	Poli(tetrametilenoadipato/tereftalato) Polytetramethyleneadipate/terephthalate	EastarBio (Eastman Chemicals)
	Poli(butilenoadipato / tereftalato) Polybutyleneadipate/terephthalate	EnPol 8000(Ire Chemical)
	Poli(caprolactona) ou Poli(ε-caprolactona) Polycaprolactone	CelGreen PH (Daicel Chemical) TONE (Dow Chemical)
Polímeros Sintéticos	Poli(etileno succinato / adipato) Polyethylensuccinate/adipate	Lunare SE (Nippon Shokubai)
	Poli(ácido láctico) Polylactic Acid	NatureWorks (Cargill Dow) LACEA (Mitsui Chemicals)
	Poli(álcool vinílico) Polyvinyl Alcohol	Gosenol (Nippon Synthetic Chemical)
Polímeros Naturais Modificados	Amido modificado <i>Modified Starch</i>	Cornpol (Japan CornStarch)
	Polímero sintético + amido <i>Starch-based Synthetic Polymer</i>	Placorn (Nihon Shokuhin Kako) Mater-Bi (Chemitech) Novamont
	Acetato de celulose <i>Cellulose Acetate</i>	CelGreen PCA (Daicel Chemical) Unknown (Teijin)
	Quitosana/Celulose/Amido <i>Chitosan/Cellulose/Starch</i>	Dolon CC (Aicello Kagaku)

3.4.2. Embalagens à base de amido

Existe um real desperdício de embalagens pós-consumo obtidas de poliestireno expandido ou outros polímeros convencionais, as quais raramente são recicladas devido a restrições técnicas e econômicas. A embalagem expandida também pode ser feita a partir de matérias-primas renováveis e biodegradáveis. Nesse caso, o uso de uma matéria-prima

renovável, como o amido, pode permitir a biodegradabilidade a partir da reciclagem orgânica do produto final (RAZZA et al., 2015).

A maioria dos materiais de embalagem plásticas biodegradáveis comercialmente disponíveis no mercado são baseados em polímeros naturais, com destaque para o amido, celulose, lignina e aos outros polissacarídeos (SOUSA, 2012; ONOFRE et al., 2016).

Quando usado sozinho em aplicações de embalagem, o amido exibe um desempenho fraco devido à sua fragilidade e natureza hidrofílica. Para superar esses problemas, o amido é muitas vezes modificado mecanicamente, fisicamente ou quimicamente, e/ou combinado com um plastificante ou aditivos poliméricos. Quando o amido é misturado com polímeros ou copolímeros biodegradáveis, a concentração de amido na mistura é usada para classificar o material. Assim, um polímero biodegradável contendo amido contém <50% de amido em peso e um biopolímero à base de amido contém > 50% de amido em peso. As concentrações de amido em misturas de polímeros degradáveis podem variar de 5 a 90% em peso disponibilidade (SOUSA, 2012; ONOFRE et al., 2016).

Algumas melhorias são necessárias para aumentar a qualidade das espumas de amido e, possivelmente, estender suas aplicações como uma alternativa ao poliestireno expandido (EPS). Os plastificantes, como o glicerol, são utilizados para aumentar a flexibilidade de filmes e espumas porque interagem com as cadeias de amido, aumentando a sua mobilidade. Estudos têm sido realizados a fim de analisar a incorporação de outras matérias-primas ao amido, como fibras naturais e proteínas, para torná-lo um material de embalagem mais adequado. A adição de fibra, como reforço em matrizes poliméricas de amido, melhora a biodegradabilidade e as propriedades físicas e mecânicas das empalagens à base de amido devido à semelhança estrutural entre celulose e as moléculas de amido. Neste contexto, existe um grande interesse em usar resíduos agroindustriais, como bagaço de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de malte como fontes de fibras naturais para potencialmente atuar como agentes de reforço em espumas, além de co-produtos altamente disponíveis (MACHADO et al., 2017).

Entre suas várias aplicações de embalagens biodegradáveis à base de amido, a de maior interesse seria como matéria-prima para fast-food, as quais são muito utilizadas atualmente. Tais embalagens necessitam de baixa resistência mecânica, podendo ser utilizados elevados teores de amido (DEBIAGI et al., 2010).

Existem várias patentes americanas que abordam a obtenção de materiais biodegradáveis a partir do amido. Dentre elas pode-se citar a obtenção de produtos biodegradáveis com amido expandido, a obtenção de folhas e filmes a partir do amido para moldagem de produtos biodegradáveis, e a obtenção de produtos biodegradáveis elaborados com amido termoplástico, como uma mistura de amido termoplástico e um polímero biodegradável hidrofóbico, amido termoplástico incorporando um componente particulado como enchimento, fibras biodegradáveis feitas de amido termoplástico (LAROTONDA, 2002).

Para obter bandejas de amido termoplástico é necessário que o amido perca sua estrutura granular semicristalina e adquira comportamento similar ao de um plástico derivado de petróleo. A água adicionada à formulação tem a função de desestruturar o grânulo de amido nativo, rompendo as ligações de hidrogênio entre as cadeias de amilose e amilopectina, originando um produto plástico. Para isso é necessária a adição de um plastificante, além da água.

A Figura 10 apresenta uma embalagem de amido de mandioca (SOUSA et al., 2012; ONOFRE et al., 2016).



Figura 10. Embalagem à base de amido de mandioca: (a) vista externa da embalagem; (b) vista interna da embalagem (SOUZA et al., 2012; ONOFRE et al., 2016).

A partir da mandioca se obtém o amido (fécula). Este amido é transformado em embalagens biodegradáveis que após utilização são descartadas e levadas à compostagem. Durante sua biodegradação, o composto liberará CO_2 para a atmosfera e servirá como substrato para a planta da mandioca que irá produzir o amido, fechando assim o ciclo (LAROTONDA, 2002). A Figura 11 mostra o ciclo fechado teórico do amido (LADISLAU, 2009).

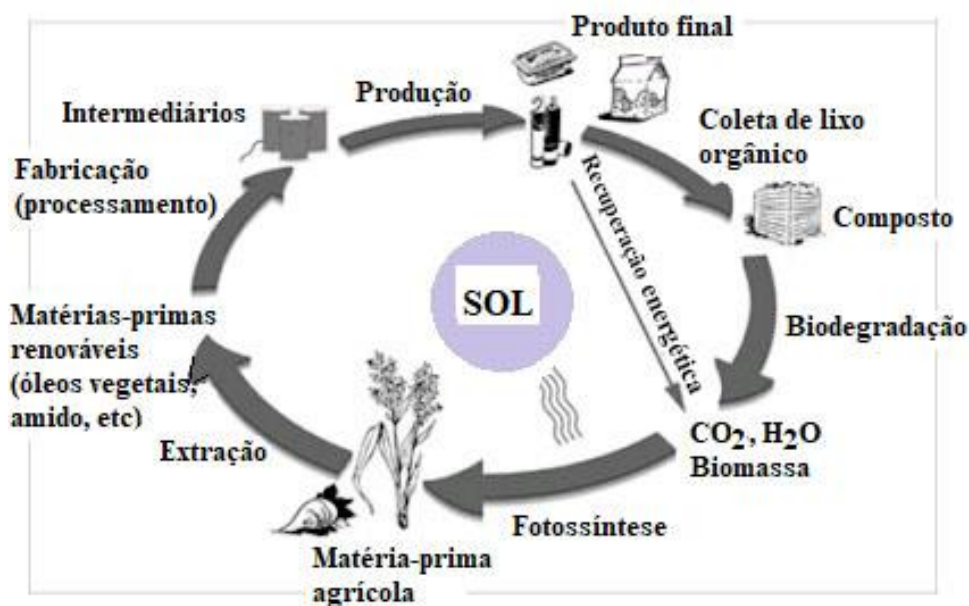


Figura 11. Ciclo teórico do amido (LADISLAU, 2009).

Na Universidade Estadual de Londrina (UEL), no Paraná (ERENO, 2011) foi desenvolvido uma formulação composta por 80% de amido de mandioca e 20% de fibra de cana-de-açúcar destinada à fabricação de bandejas para produtos secos, como pães, frutas e verduras. O estudo leva à conclusão de que essas embalagens quando misturadas com fibras apresentam boas propriedades mecânicas, são biodegradáveis e apresentam baixo custo de fabricação. A incorporação de fibras, como o bagaço da cana, deu origem a um material rígido e de baixa densidade, que apresenta um aspecto similar ao do poliestireno expandido e pode ser moldado por termoformação. O tempo em que o material permanece no ambiente

varia de acordo com as condições, como por exemplo umidade, podendo se degradar completamente em 45 dias.

Vercelheze et al. (2012) descobriram que a adição de fibras de bagaço de cana de açúcar melhorou as propriedades mecânicas das espumas de amido de mandioca, resultando em materiais menos rígidos e flexíveis.

No entanto, a grande tendência na pesquisa e desenvolvimento das embalagens de amido está voltada para a combinação de amido com poliésteres biodegradáveis, produzidas através das tecnologias de co-extrusão e sopro. Esta combinação permite a obtenção de materiais com estabilidade às condições ambientais. Esses materiais são considerados como uma alternativa viável, apesar dos valores comerciais dos poliésteres empregados se apresentarem acima dos valores dos polímeros convencionais, podendo ser usados em processos de escala industrial. Dentre os polímeros sintéticos biodegradáveis mais promissores e estudados em interações com o amido estão alguns poliésteres biodegradáveis, que podem vir de fonte renovável (agropolímeros), e os poliésteres oriundos de reações químicas de monômeros de origem petrolífera (Quadro 6) (MALI et al., 2010).

Quadro 6. Principais poliésteres comerciais biodegradáveis co-extrusados com amido
(Adaptado de MALI et al., 2010).

Matéria-prima	Poliéster	Nome comercial – Fabricante
Agrícola	Ácido polilático (PLA)	<i>Natureworks</i> – Cargil-Dow LLC (USA)
		<i>Lacty</i> – Shimadzu (Japão)
		<i>Lacea</i> – Mitsui Chemicals (Japão)
		<i>Heplon</i> – Chronopol – EUA
		<i>CPLA</i> – Dainippon Ink Chem. (Japão)
	Polihidroxibutiratos (PHB, PHBV)	<i>PLA</i> – Galactic (Bélgica)
Petróleo	Policaprolactona (PCL)	<i>Biocycle</i> – PHB industrial (Brasil)
		<i>CAPA</i> – Solvay (Bélgica)
		<i>Tone</i> – Union Carbide (EUA)
	Poliésteres alifáticos (PBSA – polibutileno succinato co-adipato)	<i>Celgreen</i> – Daicel (Japão)
		<i>Enpol</i> – Ire Chemical Ltd (Korea)
		<i>Skygreen</i> – SK Chemicals (Korea)
		<i>Lunare SE</i> – Nippon Shokubai (Japão)
	Poliésteres aromáticos (PBAT – polibutileno tereftalato co-adipato)	<i>Ecoflex</i> – BASF (Alemanha)
		<i>Biomax</i> – Dupont (EUA)
		<i>Eastar Bio</i> – Eastman Chemical (EUA)

3.4.3. Mercado nacional dos biodegradáveis

No Brasil, a empresa Bunge lançou de forma pioneira o pote biodegradável da margarina Cyclus Nutrycell, no ano de 2009. Preparado com a resina PLA (poli-ácido láctico), o pote da margarina Cyclus Nutrycell se degrada em 180 dias em condições adequadas de compostagem, sem contaminar o solo. A resina PLA é obtida a partir de matéria prima renovável, por fermentação do amido de milho. Além de atender às normas

de biodegradabilidade e compostabilidade do Brasil (ABNT 15448), Europa (EN 13432) e Estados Unidos (ASTM D6400 e ASTM D6868), a embalagem Cyclus recebeu a certificação do Instituto de Produtos Biodegradáveis (BPI) nos EUA. A sustentabilidade foi um dos principais valores que guiaram a atuação da Bunge na busca pela substituição de embalagens tradicionais por embalagens biodegradáveis em um segmento alimentício tão importante quanto o de margarinas e cremes vegetais (BUNGE, 2010).

A ResBrasil, conta com tecnologia d2wTM - aditivos oxibiodegradáveis, certificado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), Organização para Proteção Ambiental (OPA) e Instituto de Incentivo e Desenvolvimento de Embalagens Ambientais, Inovação e Sustentabilidade (Instituto Ideais), que são aditivos que contém sais metálicos de transição e protetores que evitam a sua degradação prematura. Em geral são eficientes para adicionar aos polímeros polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS). Plásticos produzidos com d2wTM atendem todas as leis sobre plásticos biodegradáveis em ambiente aberto existentes no Brasil e no mundo. Além da certificação emitida pela ABNT, que é o organismo de certificação acreditado pelo INMETRO, os plásticos produzidos com d2wTM devem levar impresso o selo verde ecológico tipo I, com o número da certificação, de acordo com o procedimento PE-308.01. Outra tecnologia oferecida pela ResBrasil é o Pluft & Pronto, um plástico totalmente solúvel em água, produzido a partir do álcool polivinílico, sendo assim hidrossolúvel, compostável e biodegradável (atendendo as normas da ABNT 15448-2, EN 13432 e ASTM 6400), sendo que a velocidade de decomposição se dá de acordo com a temperatura da água no local (RESBRASIL, 2017; SILVA et al., 2017).

A empresa brasileira CBPAK também oferece produtos de embalagens biodegradáveis e compostáveis. A CBPAK é focada no desenvolvimento, pesquisa e fabricação destes itens e tem sua missão com foco em “ser uma empresa líder e reconhecida na industrialização e comercialização de produtos biodegradáveis de matéria-prima renovável”. Seu principal produto é o copo descartável feito a partir da fécula de mandioca que, quando descartado em processo de compostagem, se dissolve em até 90 (noventa) dias, onde se transformam em terra vegetal, servindo como adubo para novos plantios (CBPAK, 2017; SILVA et al., 2017).

Empresas como a Biomater mantém vínculos com instituições de ensino superior no Brasil, e essa parceria entre universidade-empresa, pois juntos realizam pesquisas e desenvolvem novos produtos e novas aplicações de polímeros biodegradáveis. As resinas Bioplast, oferecidas pela empresa, são bioplásticos provenientes de fontes renováveis, como o ácido polilático (PLA) e a fécula de batata, sendo 100% biodegradáveis e compostáveis, seguindo os critérios exigidos pelas normas EN 13432, ASTM 6400, ABNT 15448-1 e ABNT 15448-2 (BIOMATER, 2017; SILVA et al., 2017).

A Embrapec, Empresa Brasileira de Produtos Ecologicamente Corretos comercializa produtos descartáveis biodegradáveis, resultantes de fontes renováveis (a base de amido milho). Os diversos produtos são atóxicos e inofensivos, conforme a certificação chinesa de qualidade e padrões de higiene de alimentos de FDA, com a permissão para o mercado Americano de conteúdo biologicamente baseado e testado pelo “BETA Lab” nos Estados Unidos de até 58%. A taxa de biodegradação de nossos produtos passa os padrões de composição internacional do ISO14855, que vem de encontro com os requerimentos de acesso de mercado.

Produzidos a partir de fontes renováveis, os produtos eeCoo são práticos e eficientes. A eeCoo criou uma linha de produtos de fácil re-absorção pelo meio-ambiente, pois são produzidos a partir de recursos renováveis. Fontes renováveis, como a cana-de-açúcar, amidos de milho e mandioca, bambu entre outros. Desde 2011 a eeCoo distribui produtos descartáveis biodegradáveis no Brasil. Pioneiros na inserção desses produtos no mercado nacional.

3.5. Biodegradação de embalagens comerciais

Diferentes técnicas analíticas já foram utilizadas para avaliar a biodegradação de polímeros na biodegradação usando uma abordagem direta ou indireta. Embora técnicas como observações visuais, medidas de perda de peso, mudanças nas propriedades mecânicas e mudanças no peso molecular, possam fornecer informações sobre o processo de degradação de um polímero, elas não demonstram necessariamente a biodegradação (CASTRO-AGUIRRE et al., 2017).

Pushpadass et al. (2010) analisaram as estruturas e a biodegradabilidade de espumas de enchimento (expandida por extrusão), contendo amido/poliestireno, nas proporções de 70:30 e 80:20. Essas misturas foram avaliadas utilizando um sistema de compostagem laboratorial. Cada formulação utilizou tanto azodicarbonamida a 0,2%, quanto 0,25% de ácido cítrico como agente de expansão química. A biodegradabilidade, medida pela quantidade de material mineralizado, foi expressa pela porcentagem de CO₂ nos gases de escape eluídos das câmaras individuais. A geração de CO₂ atingiu o pico após cerca de 15 dias de compostagem e depois diminuiu. A taxa e a quantidade de CO₂ eluída dependeram do teor de amido nas espumas. Da mesma forma, houve diferenças significativas nas taxas e quantidades de emissões de CO₂ para as espumas sopradas com azodicarbonamida versus ácido cítrico. No final dos testes de biodegradação, o material de espuma restante apresentou uma textura fibrosa e friável, presumivelmente constituído principalmente por poliestireno. Os espectros FTIR e RMN das espumas, tomados após 39 dias de análise não revelaram as características espectrais do amido, confirmando assim a decomposição do amido (PUSHPADASS et al., 2010).

Os filmes de hidrogéis, considerados como um material alternativo para embalagens de alimentos ecológicas e eficientes, utilizando biopolímeros sintéticos e naturais com propriedades desejáveis (por exemplo, durabilidade, biodegradabilidade e resistência mecânica) foram pesquisados por Roy et al. (2012). Nesse estudo, a película de hidrogel obtida pela mistura dos biopolímeros (polivinilpirrolidona (PVP) e carboximetilcelulose (CMC)) foi selecionada/otimizada na proporção de 20:80, com base nas propriedades de resistência mecânica significativas. A película de hidrogel seco foi preparada por método de *casting*, em solução. A biodegradação dos filmes de hidrogel PVP-CMC foi estudada no estado líquido (meio de cultura líquido Czapek-Dox + extratos de solo) até 8 semanas. A evidência direta de biodegradação dos hidrogéis foi confirmada pela variação nas propriedades mecânicas, viscoelásticas e na perda de peso dos filmes de hidrogel, de acordo com o tempo. Foi observada em torno de 38% de perda de peso dos hidrogéis de PVP-CMC dentro de 8 semanas. A análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) realizada nos filmes de hidrogel (antes e depois da biodegradação) apresentaram deslocamento no número de ondas e variação nas intensidade das bandas de infravermelho, que se referem à mudanças físico-químicas na estrutura de hidrogel e as micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos hidrogéis mostraram como a estrutura interna dos filmes de PVP-CMC mudaram no decurso da biodegradação (ROY et al., 2012).

Bootklad; Kaewtatip (2013) desenvolveram uma embalagem contendo amido termoplástico (TPS), usando casca de ovo de galinha como carga de enchimento e preparada por moldagem por compressão. O efeito do pó de casca de ovo (EP) nas propriedades do TPS foi comparado com o efeito do carbonato de cálcio comercial (CC). O composto orgânico existente na superfície do pó de casca de ovo atuou como um agente de acoplamento que resultou em uma forte adesão entre o pó de casca de ovo e a matriz de TPS. A biodegradação foi determinada pelo teste de enterro do solo. Os compósitos TPS/EP foram

mais rapidamente degradados do que os compósitos TPS/CC (BOOTKLAD; KAEWTATIP, 2013).

Na revisão realizada por Garrison et al. (2016) sobre a biodegradação de polímeros bio-baseados com forte foco em resinas derivadas de óleo vegetal e PLA eles citam que o poli (ácido láctico) (PLA) pode atingir 84% de mineralização, após 58 dias em condições de compostagem simulada, enquanto o poli (tereftalato de etileno) (PET) demora aproximadamente um ano a desagregar em monómeros e oligómeros quando expostos a intensa irradiação UV no ambiente (GARRISON et al., 2016).

Musiol et al. (2016) realizaram um estudo de biodegradação de filmes rígidos de PLA e em embalagens PLA protótipo (uma bandeja) termoformados, sob condições industriais de compostagem na Estação de Tratamento de Resíduos Mecânicos-Biológicos, em Zabrze/Polônia. Neste estudo foram utilizados dois sistemas industriais de compostagem, isto é, uma pilha a céu aberto de compostagem estática e um sistema KNEER com contêineres, além de testes de degradação abiótica realizados em condições laboratoriais. Os processos de degradação abiótica de filmes rígidos e embalagens de protótipos baseados em PLA mostraram que os efeitos da duração da compostagem causaram nas mudanças na massa molar, na temperatura de transição vítrea e no grau de cristalinidade do material polimérico, monitorados por Cromatografia de Permeação de Gel (GPC) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) (MUSIOL et al., 2016).

A biodegradação de PEBD em meios aquosos foi realizada por Veethahavya et al. (2016), em várias combinações de filmes de PEBD e amido (PEBD; PEBD + 10% de amido; PEBD + 20% de amido; PEBD + 30% de amido; PEBD + 40% de amido e PEBD + 50% de amido) expostos a meio de aquoso de pH de 7,5 e inoculadas com um consórcio bacteriano, em culturas líquidas. Os resultados mostraram que a degradação aumentou com o aumento do teor de amido, após 150 dias (1,53%, 1,67%, 1,50%, 5,06%, 40,65% e 54,33% para o PEBD puro e 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de plásticos misturados de amido, respectivamente). Para os filmes contendo amido, a degradação aumentou com o tempo. Nas composições menores a degradação foi quase uniforme nos estágios iniciais, mas com o aumento do teor de amido no PEBD, a degradação aumentou com o tempo (VEETHAHAVYA et al., 2016).

Castro-Aguirre et al (2017) realizaram um estudo comparativo da biodegradação de oito diferentes materiais (pó de celulose, glicerol, amido de mandioca, PLA, PE em pó e uma mistura de PE linear de baixa densidade e PE de baixa densidade) realizada em condições simuladas de compostagem pela análise de evolução da produção de CO₂ evoluído usando o sistema de respiração de medição direta. Os resultados foram comparados e com dados da literatura e analisados criticamente, a partir da evolução da produção de CO₂ (CASTRO-AGUIRRE et al., 2017).

3.5.1. Biodegradação de embalagens comerciais contendo amido

Uma desvantagem dos bioplásticos, exceto os plásticos obtidos a partir do amido, é o fato de eles serem mais caros do que os plásticos sintéticos como o polietileno. Os bioplásticos são geralmente também sensíveis à água. Por outro lado, os bioplásticos não somente se assemelham aos plásticos sintéticos, como também têm propriedades similares, o que os faz adequados para o processamento em maquinário convencional. Aliado a isso, o preço do material bruto é favorável. Por isso a substituição parcial dos plásticos sintéticos por plásticos obtidos a partir de vegetais aparenta ser atrativa. Para a agricultura pode ser uma excelente solução. Significaria um aumento necessário nas vendas dos produtos

agrícolas em termos de produção adicional e aumento do valor agregado (LAROTONDA, 2002).

A substituição dos plásticos sintéticos por alternativas renováveis, baseadas nos vegetais, leva à redução do uso de combustíveis fósseis. Os bioplásticos são degradados rapidamente e não precisam ser incinerados. O lixo destes plásticos pode ser compostado, onde são mineralizados a baixas temperaturas por micro-organismos. O dióxido de carbono, que é liberado quando os plásticos são degradados, é consumido pelas plantas que o utilizam para a síntese dos biopolímeros. Por isso não há liberação de dióxido de carbono para a atmosfera. Isto mostra que os bioplásticos podem aumentar significativamente a qualidade do composto (LAROTONDA, 2002).

Rosa et al. (2001) estudaram a biodegradação de misturas poliméricas contendo diferentes teores de amido, com policaprolactona (PCL), polihidróxibutirato (PHB) e um copolímero poli(hidróxibutirato-co-valerato) (PHBV). Quando expostas a micro-organismos, na presença de lodo ativado, as misturas de PCL ou PHBV com maiores dosagens de amido apresentaram maiores taxas de degradação. No entanto, pode ser observado que a maior liberação de CO₂ ocorrida foi com o PHB. Para o PCL foi observado que o aumento na quantidade de amido na mistura, causou uma maior liberação de CO₂, com o passar dos dias. O mesmo comportamento foi constatado para o PHBV (ROSA et al., 2001).

As espumas à base de amido foram estudadas por Xu et al. (2005) em substituição ao poliestireno expandido não degradável (EPS), como material de embalagem de enchimento. A escolha do amido se deu devido à sua total degradação e ao baixo custo. No entanto, a hidrofilicidade do amido, as poucas propriedades mecânicas e a estabilidade dimensional limitaram suas aplicações. O desenvolvimento de espumas a base de amido acetilado com alto grau de substituição (DS) pode ser uma alternativa interessante. Os acetatos de amido com DS 1,11; 1,68 e 2,23 foram extrudados com água ou etanol como solventes. A biodegradabilidade foi investigada de acordo com o grau de acetilação (DS) e com o tipo de solvente utilizado. A taxa de biodegradação das espumas diminuiu com o aumento do DS. As espumas extrusadas com etanol apresentaram maiores taxas de degradação do que aquelas processadas com água (XU et al., 2005).

A compostagem de espumas extrusadas, obtidas de acetato de amido e ácido poli(ácido láctico) (PLA) com resíduos de jardim pré-condicionados foi estudada usando um sistema de compostagem laboratorial. As espumas extrusadas de amido com alto teor de amilose foram utilizadas como controle. A degradação foi medida pela concentração de dióxido de carbono. Houve diferenças significativas nas quantidades de CO₂ produzido nos vasos contendo espumas de amido com alto teor de amilose e espumas de acetato de amido misturado com 20% ou 30% de PLA. As espumas de amido de alto teor de amilose foram completamente degradadas no período de 15 dias. As espumas de acetato de amido com 0% de PLA apresentaram uma demora no processo de degradação, com evolução de CO₂ ainda mensurável após 55 dias. A taxa de degradação foi mais rápida para as espumas com maior teor de PLA. As espumas de acetato de amido levaram ainda mais tempo para se degradar. O tempo máximo foi de 130 dias para as espumas de acetato de amido (GANJYAL et al., 2007).

No trabalho de Bénétzet et al. (2012), diferentes fibras de trigo ou algodão foram utilizadas como enchimento em espumas de amido para reduzir a absorção de umidade. Durante a biodegradação, a presença de fibras induziu a quebra rápida da espuma devido à ação de micro-organismos atraídos por seus componentes lignocelulósicos. A biodegradabilidade desses compósitos foi investigada pela determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), usando o procedimento definido na norma ISO 14851

(AFNOR, 2004). Os testes foram realizados em um respiômetro OxyTop® fechado. O consumo de oxigênio foi determinado medindo mudanças de pressão dentro de garrafas fechadas, enquanto o CO₂ produzido por micro-organismos foi absorvido pela solução de hidróxido de sódio e as variações de pressão foram convertidas em valores de DBO. As curvas da DBO mostraram diferenças entre o platô final da DBO, explicados pela degradação do amido ocorrer antes da degradação das fibras. As bactérias presentes no meio (lodo ativado) degradaram primeiramente o amido, dependendo do tempo de aclimatação (o tempo necessário para produzir enzimas específicas). A degradação das fibras ocorreu em maior tempo. O tempo de aclimatação de bactérias pode ser muito variável. Um tempo de degradação de fibras superior a 31 dias pode servir de explicação para essa variação no platô final da DBO. A espuma contendo apenas amido possui a maior biodegradação. Compósitos contendo fibras de celulose ou cânhamo têm uma maior taxa de degradação do que os compósitos obtidos de fibras de trigo ou algodão para um mesmo tempo de degradação (BÉNÉZET et al., 2012).

No trabalho de Machado et al. (2014) nanobiocompósitos obtidos a partir de fontes renováveis foram preparados em concentrações apropriadas, utilizando uma matriz polimérica de amido de mandioca, plastificada com glicerol e com baixos teores de nanocelulose obtida a partir da fibra de coco verde. O processo de biodegradação neste estudo foi acompanhado por 17 semanas, em solo preparado a 30°C, conforme a norma ASTM G 160-0334. Como esperado, foi observado que a perda de massa durante o ensaio de biodegradação aumentou com o passar do tempo. Verificou-se que todas as formulações estudadas sofreram degradações semelhantes ao longo das 17 semanas, independentemente do percentual de nanocelulose adicionada na matriz de amido plastificada com glicerol. A degradação do controle foi semelhante ao das amostras, indicando assim que a presença dos cristais de nanocelulose de coco não influenciou no processo de biodegradabilidade dos nanocompósitos.

Santos et al. (2015) observaram em seu estudo de biodegradação de bioespumas de amido de batata, frente a umidade, o surgimento de biofilmes ao longo do experimento. Os primeiros sinais da formação de biofilmes foram observados já no segundo dia do experimento, na amostra de espuma de amido (TPS). É possível perceber uma evolução muito rápida da biodegradação desta amostra, no décimo quinto dia esta amostra já está completamente tomada pelo biofilme, formado especificamente por fungos (SANTOS et al., 2015).

A biodegradabilidade das bandejas de espuma de amido de mandioca foi testada através de ensaios de degradação enzimática, por Stoffel (2015), utilizando enzimas com atividade de amilases (comercial, Termamyl®, Novozymes) e (desenvolvida em laboratório, homemade). A atividade enzimática foi avaliada a cada 24 horas, a partir do 3º dia de cultivo. As bandejas com os diferentes plastificantes e revestidas com poli(ácido lático) (PLA) mostraram-se sensíveis à ação de enzimas amilases microbianas (homemade e Termamyl®) devido à ocorrência da hidrólise do amido já nas primeiras horas de reação, indicando potencial biodegradabilidade das bandejas expandidas de amido com revestimento de PLA.

No trabalho de Stoffel et al. (2016) amostras de bandejas de espuma de amido de mandioca, na presença de glicerol como plastificante foram desenvolvidas em laboratório e tiveram a sua degradabilidade testada mediante exposição à duas enzimas amilolíticas de origem microbiana, sendo uma delas comercial (Termamyl®) e a outra obtida em laboratório pelo cultivo de *Penicillium echinulatum* em meio líquido. A extensão da degradação foi analisada através do percentual de perda de massa e da concentração de açúcares redutores liberados. Os resultados demonstram que as embalagens foram sensíveis à ação pelas

enzimas, pois observou-se aumento na concentração de açúcares redutores já nas primeiras horas de reação e percentuais de perda de massa próximos de 90% (STOFFEL et al., 2016).

O trabalho de Azevedo et al. (2016) avaliou a biodegradação de compósitos obtidos com a blenda comercial de poli(butileno adipato-co-tereftálico) (PBAT)/amido como matriz e a casca de arroz a partir da perda de massa em solo simulado e do teste de Sturm. Os ensaios por perda de massa indicaram que o ataque dos micro-organismos ocorreu preferencialmente na matriz. No entanto, o ambiente utilizado no teste Sturm, para avaliação da biodegradação, foi favorável a biodegradação das amostras com casca de arroz. Ao contrário do esperado, foi observado um aumento de massa das amostras após 7 dias de enterro das amostras. Esse aumento de massa foi relacionado a absorção inicial de água por parte das amostras. Para tempos mais longos verificou-se uma redução progressiva da massa das amostras, atribuída à biodegradação do material. A biodegradação sofrida pelo PBAT/amido, após 30 dias de enterro em solo simulado, acarretou na perda de 10% da massa do material, e após 180 dias a perda de massa foi de 25-30%. Os compósitos com casca de arroz mostraram-se mais resistentes à biodegradação do que a matriz polimérica de PBAT/amido pura. Após 180 dias de enterro no solo, as reduções de massa médias foram de 27, 22, 17 e 15% para o PBAT/amido (Ecobras) puro e para os compósitos com 10, 20 e 30% de casca de arroz, respectivamente. Os resultados do teste de Sturm indicam que uma quantidade maior de CO₂ é liberada com a incorporação da casca de arroz e que o teor de CO₂ liberado aumenta ligeiramente com o teor de casca de arroz adicionada ao sistema. A taxa de biodegradação do compósito com casca de arroz é praticamente duas vezes maior do que a do polímero puro. Apesar de não terem sido observadas variações significativas para taxa de biodegradação dos compósitos PBAT/amido-casca de arroz, esta tendeu a aumentar com o aumento da concentração de casca de arroz. Os resultados obtidos com este teste indicam que o ambiente ao qual a amostra foi submetida no teste de Sturm favoreceu também a decomposição dos constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) da casca de arroz, acelerando assim a liberação de CO₂ (AZEVEDO et al, 2016).

3.6. Liberação de CO₂ na biodegradação das embalagens

O ciclo do carbono é uma sequência em que o carbono é trocado entre a litosfera, a biosfera, a hidrosfera e a atmosfera. As recentes ações humanas provocam um considerável desequilíbrio no ciclo do carbono com rápido desprendimento de grande quantidade de CO₂ para a atmosfera, que não é equilibrada pela fotossíntese e pela dissolução nos oceanos. Resultando em acúmulo na atmosfera, que coopera para o aquecimento global. Já há uma consciência de que esforços devem ser feitos para que o ciclo de carbono seja reequilibrado, com a redução do montante de CO₂ produzido. Parte da ideia de reequilibrar o ciclo consiste no desenvolvimento e fabricação de produtos baseados em recursos renováveis e biodegradáveis. Através da compostagem de resíduos de plásticos biodegradáveis ocorre a formação do húmus, que é um composto rico em carbono. O húmus se deposita no solo e reinicia o ciclo de carbono. Então o crescimento das plantas contribui para a diminuição da acumulação atmosférica de CO₂ através da fotossíntese. Além de a compostagem ser um fator primordial para manter a sustentabilidade dos sistemas agrícolas, minimizando o uso de fertilizantes químicos (AVÉROUS; POLLET, 2012).

A constatação da degradação de polímeros catalisada por micro-organismos pode ser efetivada por técnicas diferentes, seja na geração de produtos, modificações nas propriedades do polímero residual, ou constatação de erosão do filme polimérico e da eclosão de micro-organismos sobre ele (COSTA et al., 2014).

Os testes realizados com o intuito de determinar a taxa de degradação dos resíduos são feitos em condições controladas de temperatura e umidade, no qual mistura de solo e resíduo, e somente solo (controle) são incubados e acompanhados por períodos de até 90 dias, verificando-se periodicamente a quantidade de CO₂ desprendida. Esses testes chamados de respirométricos são demorados e com relativo alto custo (ANDRADE; OLIVEIRA; CERRI, 2006).

Ultimamente há um cuidado para padronizar os métodos de medição da biodegradação de polímeros, em decorrência disso várias normas e protocolos foram publicados pela ISO, ASTM, agências governamentais e outras organizações profissionais. Dentre as técnicas laboratoriais para acompanhar a biodegradação estão inclusas a medição de CO₂, perda de peso, alterações do peso molecular e das propriedades mecânicas e a radiomarcção (GARRISON, 2016)

A respiração microbiana pode ser definida como consumo de oxigênio e/ou liberação de gás carbônico por fungos, algas e bactérias, abrangendo as trocas gasosas, decorrentes do metabolismo aeróbio e anaeróbio. Estes métodos são bastante usados para estimar a biodegradação, em razão de medirem a atividade biológica, isto é, atestam que a decomposição do material foi efetivada por micro-organismos. No solo, a respiração é medida frequentemente para mensurar a biodegradabilidade, a velocidade e a taxa de mineralização de compostos orgânicos, de todas as metodologias existentes, a que considera a liberação de dióxido de carbono se destaca. Nessa sistemática o CO₂ é aprisionado numa solução alcalina e em seguida precipitado, sob a forma de BaCO₂, o excesso de solução alcalina é titulado com HCl, possibilitando o cálculo da quantidade de CO₂ (MARIANI, 2005).

O tipo e a concentração do substrato, as características físicas do ambiente, as especificidades das populações microbianas influenciam na quantidade de CO₂ produzida nas reações metabólicas e na cota de carbono agregada a biomassa. Nas técnicas respirométricas, o CO₂ envolvido pode ser medido de forma contínua ou não usando diferentes técnicas (CASTRO-AGUIRRE et al., 2017).

Na respirometria de medida cumulativa o CO₂ produzido é quantificado por titulação após a captura pela solução básica. Na respirometria de medida gravimétrica o CO₂ é aprisionado em colunas de absorção preenchidas com pastilhas alcalinas e então é quantificado pela diferença de peso das colunas. Se for utilizada respirometria de medida direta, a quantidade de CO₂ é medida analisando o ar de saída é analisado através de sensor infravermelho não dispersivo ou através de cromatógrafo a gás acoplado com detector de condutividade térmica. Nessa conjuntura, diversos sistemas respirométricos foram projetados e construídos, seguindo as normas internacionais, por diferentes grupos de pesquisa no mundo todo (CASTRO-AGUIRRE et al., 2017).

Os métodos que permitem o acompanhamento do fluxo de biodegradação de substâncias em solo, fundamentam-se em verificar as mudanças que ocorrem na fase gasosa de sistema fechado, analisando o CO₂ ou o O₂ produzido, decorrente do processo biológico. Um dos testes mais comuns é o da respirometria para micro-organismos aeróbios. Nestes testes uma amostra é colocada em recipiente contendo micro-organismos e solo, com arejamento. Com o passar dos dias, os micro-organismos digerem a amostra produzindo CO₂ que funciona como indicador de degradação. A respirometria se baseia no conceito de que em um sistema aeróbico, quanto maior a quantidade de CO₂ produzido, e/ou de O₂ consumido, maior a degradação da matéria orgânica pelos micro-organismos presentes no sistema. Este tipo de teste é tido como sendo um dos mais confiáveis para a avaliação da biodegradabilidade em meio microbiano (COSTA, 2009).

Durante a biodegradação aeróbica, o polímero é fonte de carbono para os processos metabólicos dos micro-organismos, que produzem CO₂. Quando a matéria orgânica biodegradável é adicionada ao solo ocorre um aumento da massa biológica, e consequentemente, aumenta o consumo de O₂ e de geração de CO₂, como decorrência da atividade microbiana. À medida que a quantidade de matéria orgânica é consumida, ocorre a redução do metabolismo dos micro-organismos, que diminui o consumo de O₂ e a formação de CO₂ (CASTRO-AGUIRRE et al., 2017).

O CO₂ é um produto direto da biodegradação aeróbica e seu controle pode ser utilizado como medida da atividade metabólica dos micro-organismos. Quando se examina a quantidade de CO₂ produzida tem-se a segurança de se estar avaliando a evolução microbiológica, devido a total mineralização do polímero (COSTA, 2009).

No estudo realizado por Pushpadass et al. (2010), o estudo da biodegradabilidade de espumas de enchimento contendo amido/poliestireno em várias proporções, indicou que a biodegradação iniciou poucas horas após o começo do teste de Sturm e a produção de CO₂ atingiu um patamar mínimo para todas as amostras testadas, independente do teor de amido. Essa constatação indica que a porção biodegradável da espuma estava decomposta.

A Tabela 4¹ mostra alguns resultados de testes encontrados na literatura usando formas diferentes para avaliar a biodegradação de materiais durante a compostagem. A maior parte dos testes listados usou o desenvolvimento de CO₂ para monitorar a biodegradação.

Tabela 4. Testes de biodegradação relatados na literatura entre 1999-2015
(Fonte: CASTRO-AGUIRRE et al., 2017)

Amostra dos materiais	Forma	Espessura (mm)	Mn (kDa)	Mw (kDa)	PI	Biodegradação (%)	Tempo (dias)	Método de medir a biodegradação	Caracterização dos compostos				
									Sólidos secos (%)	Sólidos voláteis (%)	pH	C/N	Temperatura (°C)
PLA 4042 D	Filme	0,04-0,06	150		1,7	CD	30	Inspeção visual	45-60		4-8		45-70
CAB 500-5	Filme	0,04-0,06	57			CD	>90						
PLA/CAB 80/20	Filme	0,04-0,06				CD	9						
PLA/CAB 50/50	Filme	0,04-0,06				CD	>90						
PLA/CAB/PEG 80/20/20	Filme	0,04-0,06				CD	90						
PLA 4032 D	Filme	0,2	217		2	100	28	Perda de peso			6,5		58
PLA-PEG	Filme	0,2				100	28						
PLA-ATBC	Filme	0,2				100	28						
PLA-PHB-PEG	Filme	0,2				100	35						
PLA-PHB-ATBC	Filme	0,2				100	35						
Celulose	Papel	0,35				78	115	Evolução de CO ₂ (DMR-NDIR)	24,3	88,9	7,9	20	55
Resina termoplástica	Folha	0,48				51	115						
Polpa de papel + cera de soja	Folha	2,14				12	115						
PET + aditivo	Folha	0,36				1	115						

¹ As células não preenchidas indicam que os autores não relataram ou calcularam esses valores, os filmes são amostras com espessura de 0,254 mm, as folhas são amostras com espessura > 0,254 mm. Mn: peso molecular médio em número, Mw: peso molecular médio, CD: desintegração completa, NS: não especificado, PLA: poli (ácido láctico), CAB: acetato de butirato de celulose, PEG: poli (etilenoglicol), PHB: poli (Hidroxibutirato), ATBC: citrato de acetil-tri-n-butilo, LA: ácido láctico, EG: etilenoglicol, SA: ácido succínico, MA: ácido malónico, PHBV: poli (hidroxibutirato-co-hidrovalerato), PBAT: poli (butileno Adipato-co-tereftalato), PCL: poli (caprolactona), DDGS: destiladores grãos secos com solúveis, PP: poli (propileno), EPI: produto ambiental Inc. contendo 3% de aditivo plástico totalmente degradável, Mater-Bi: amido / Mistura de resina hidrofílica-biodegradável, TPDAS: amido de dialdeído termoplástico, TPS: amido termoplástico, MA: anidrido maleico, CA: acetato de celulose, LDPE: polietileno de baixa densidade, PET: poli (tereftalato de etileno), Biopol: poli (hidroxi butirato) / Mistura de poli (hidroxi valerato), PVOH: poli (álcool vinílico).

Amostra dos materiais	Forma	Espessura (mm)	Mn (kDa)	Mw (kDa)	PI	Biodegradação (%)	Tempo (dias)	Método de medir a biodegradação	Caracterização dos compostos				
									Sólidos secos (%)	Sólidos voláteis (%)	pH	C/N	Temperatura (°C)
PLA				15		71	110	Evolução de CO ₂ (CMR-Titulação)	50,5	29	7,7	3,9	58
LA-EG-MA			10,3			53	110						
LA-EG-AS			10,8			51	110						
Celulose	Pó					76	45						
PHBV-3	Filme	0,01-0,08	404			80	110	Evolução de CO ₂ (DMR-NDIR)	52,4	14,5	8,2	14,2	58
PHBV-20	Filme	0,01-0,08	324			89	110						
PHBV-40	Filme	0,01-0,08	324			91	110						
PHB	Filme	0,01-0,09	240			80	110						
P(3HB, 4HB)	Pó		446			90	110						
Celulose	Pó					83	110						
PBAT (adubo de estrume)	Filme	0,04				67	45	Evolução de CO ₂ (DMR-NDIR)				22,9	58
PBAT (composto de jardim)	Filme	0,04				34	45					47,1	
PBAT (composto de resíduos alimentares)	Filme	0,04				45	45					36	
PLA 7000 D	Folha	3				60	80	Evolução de CO ₂ (DMR-NDIR)	46,6		8,4		58
Celulose	Pó					78	80						
PLA60/Amido40	Folha	3				>80	80						
PLA90/Amido10	Folha	3				~60	80						
PLA90/Farinha de madeira10	Folha	3				~50	80						
Celulose microcristalina	Pó					>70	45	Evolução de CO ₂ (CMR-Titulação)	42-52	48	7,6	32	
Celulose industrial reciclada	Partícula < 2,8 mm					>70	45						
PLA (Biomer L 9000)	Partícula < 2,8 mm			174	1,9	>60	80						
Palha de trigo	Partícula < 2,8 mm					>70	45						
Palha de soja	Partícula < 2,8 mm					>70	45						
PLA-Palha de trigo (50:50)	Partícula < 2,8 mm			133	1,8	>60	60						
PLA-Palha se soja (50:50)	Partícula < 2,8 mm			158	1,8	>60	60						
PCL	Partícula < 2,8 mm			172	1,6	>60	120						
Refeição de soja	Partícula < 2,8 mm					>70	45						
DDGS	Partícula < 2,8 mm					>70	45						
PCL-DDGS (70:30)	Partícula < 2,8 mm			162	1,6	>60	100						
PCL-Refeição de soja (70:30)	Partícula < 2,8 mm			168	1,6	>60	100						
Celulose	Pó					72,4-82,5	45	Evolução de CO ₂ (DMR-NDIR)	51	45	7,2		58
Bandeja à base de amido de batata						80		Perda de massa (compostagem doméstica)					
Bandeja à base de amido com um laminado de amido / PCL						80							
Placa de polpa de madeira prensada						40							

Amostra dos materiais	Forma	Espessura (mm)	Mn (kDa)	Mw (kDa)	PI	Biodegradação (%)	Tempo (dias)	Método de medir a biodegradação	Caracterização dos compostos										
									Sólidos secos (%)	Sólidos voláteis (%)	pH	C/N	Temperatura (°C)						
Prensado caixa de celulose silvergrass						80													
Bandeja de fibra de coco moldada						40													
Bandeja de celulose reciclada moldada						40													
Bandeja de PLA amostra de amido / PCL-extrudado						<5													
PP com aditivo de biodegradabilidade						<5													
PP composto com grânulos de amido EPI						0	72	Perda de massa	45	91,7	6,2	27,9	<50						
Mater-Bi						27	72												
Papel de filtro de celulose	Papel					100	72												
Celulose microcristalina	Pó					74	45	Evolução de CO ₂ (CMR-Titulação)	49	28,4	7,2	14,1	58						
TPS	Pó					73	56												
TPDAS6	Pó					66	56												
TPDAS30	Pó					56	56												
TPDAS50	Pó					45	56												
TPDAS70	Pó					26	56												
TPDAS95	Pó					6	56												
PLA (2002 D)	Folha	1				55	90	Evolução de CO ₂ (CMR-Titulação)	48	45,4	7,1	10,4	58						
TPS	Folha	1				87	90												
PLA/TPS 75/25	Folha	1				61	90												
PLA/TPS/fibra de coco 52/17/30	Folha	1				59	90												
PLA/TPSMA 75/25/1	Folha	1				57	90												
PLA/TPS/Fibra de coco 52/17/30/1	Folha	1				54	90												
PBAT 25w (branco)	Fime	0,03	86,3			>60	120	Evolução de CO ₂ (DMR-NDIR)	40-50				58						
PBAT 35w (branco)	Fime	0,04	89,3			>60	120												
PBAT B (preto)	Fime	0,04	84,4			>60	120												
Amido de milho	Pó					>70	120												
PLA	Folha	0,3				86	120	Evolução de CO ₂ (CMR-Titulação)											
Celulose	Pó					87	120												
Frasco de PLA (L-lactídeo a 96%)				209	1,7	84	58	Evolução de CO ₂ (CMR-Titulação)											
Celulose	Pó					70	55												
Frasco de PLA (L-lactídeo a 96%)				209	1,7	81	58	Evolução de CO ₂ (GMR-MODA)											
Celulose	Pó					70	55												
Frasco de PLA (96% L-Lactide)				209	1,7	CD	30	Inspeção visual											
Bandeja de PLA (94% de L-lactídeo)				223	1,7	CD	30												
Celulose	Papel					72	45	Evolução de CO ₂ (DMR-NDIR)											
Papel Kraft	Papel					62	45												
Bolsa Mirel Canudos de PLA						64	45												
Placa de cana de açúcar						61	45												
Saco de lixo à base de milho						60	45												
Bolsa ecoflex						60	45												
Polietileno	Folha					2	45												

Amostra dos materiais	Forma	Espessura (mm)	Mn (kDa)	Mw (kDa)	PI	Biodegradação (%)	Tempo (dias)	Método de medir a biodegradação	Caracterização dos compostos					
									Sólidos secos (%)	Sólidos voláteis (%)	pH	C/N	Temperatura (°C)	
Saco oxodegradável						2	45							
PCL	Partícula < 2 mm			50		52	45	Evolução de CO ₂ (CMR-Titulação)	52		7,4	43		58
CA	Partícula < 2 mm					22	45							
PEBD	Partícula < 2 mm			36,4		8	45							
Celulose	Pó					70	45							
PCL/CA 60/40	Partícula < 2 mm					56	45							
PCL/CA 40/60	Partícula < 2 mm					65	45							
Garrafa de PLA						64	63	Evolução de CO ₂ (DMR-NDIR)	40-50					58
Garrafa pet						3	63							
Amido de milho						72	63							
Frasco de PLA (L-lactídeo a 96%)				209	1,7	CD	< 30	Inspeção visual	37		8,5			65
Bandeja de PLA (94% de L-lactídeo)				177	2	CD	< 30							
Recipiente de PLA (L-lactido a 94%)				216	1,7	CD	< 30							
PLA / amido / PLA	Folha	2,19				78	45	Evolução de CO ₂ (NS)						
Celulose microcristalina	Pó					90	45	Evolução de CO ₂ (DMR-NDIR)				10		52
Poliéster de amido						87	45					-40		
Amido PVOH						72	45							
Biopol						88	45	Evolução de CO ₂ (NS)	50-55	30	7-9	10		58
Papel kraft	Papel					80	45					-40		
Celulose microcristalina	Pó					84	45							

3.7. O ambiente do solo

O solo varia muito de um lugar para outro. De fato, os cientistas do solo estabeleceram sistemas de classificação nos quais o solo é considerado composto de um grande número de solos individuais. O termo "solo" é um termo coletivo para todos os solos, assim como a "vegetação" é usada para designar todas as plantas (BASTIOLI, 2005).

A matéria viva é composta por carbono e seus compostos, os quais são fundamentais para a respiração, a fotossíntese e a regulação do clima. Existe grande variedade de compostos de carbono envolvidos no ciclo global nos ecossistemas, dentre os quais pode-se destacar os principais compostos presentes na atmosfera: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), hidrocarbonetos não metânicos (HCNM) e monóxido de carbono (CO). Os reservatórios de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, litosfera e oceanos são extremamente grandes (ROMÃO, 2012).

O ambiente do solo é afetado por vários parâmetros não controlados (BASTIOLI, 2005).

- A temperatura (que depende do clima regional e das flutuações sazonais);
- O teor de água no solo (que dependente de um fator climático - chuva);
- A irrigação (se e quando aplicado);
- A capacidade de retenção de água no solo;
- A composição química (compostos minerais e matéria orgânica);
- Fatores geográficos;
- pH.

Todos esses fatores, reunidos em diferentes combinações, criam ambientes diferentes e afetam fortemente a ecologia do solo. Como consequência, a microbiologia e a atividade de biodegradação podem mudar do solo para o solo e de estação para estação (BASTIOLI, 2005). Especificamente, os fatores evidenciados que podem influenciar no processo de biodegradação são: umidade e pH do solo.

Os nutrientes dissolvidos, imprescindíveis para o metabolismo dos micro-organismos, são transportados pela água, devendo o teor de umidade ser um parâmetro muito bem controlado durante a biodegradação. O conteúdo ótimo de umidade varia de acordo com alguns fatores, sendo o valor indicado de 40 a 70%. 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 (TAIATELE JUNIOR, 2014).

Por outro lado, 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. Uma redução no valor de 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 (TAIATELE JUNIOR, 2014).

A maioria dos processos de biodegradação ocorre no solo superficial. Os principais fatores ambientais ativos no solo superficial e seus possíveis efeitos sobre a degradação do polímero estão resumidos na Quadro 7 (BASTIOLI, 2005).

Quadro 7. Fatores ambientais ativos no solo e seus possíveis efeitos sobre degradação de polímeros (BASTIOLI, 2005).

Fator ambiental no solo	Efeito principal	Consequência direta no polímero	Efeitos bióticos
Textura e estrutura do solo	Determina a porosidade	Textura dura pode aumentar a abrasão (degradação mecânica).	A porosidade controla a circulação de água e ar (veja abaixo).
Calor	Mudança de temperatura	Taxa de controle de temperatura de degradação abiótica, (isto é, hidrólise) e mobilidade da cadeia polimérica (biodisponibilidade).	A temperatura controla a população microbiana (espécies vivas e ativas no solo), taxa de crescimento de cada espécie e atividade enzimática
Composição do solo (mineral)	Determina a capacidade de troca de cátions (CEC)	O contato entre o polímero e os solos argilosos pode ser difícil. A argila pode ter um papel catalítico na degradação de polímeros.	Alta CEC garante maiores níveis de nutrientes minerais (NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ⁺⁺ , Ca ⁺⁺), que podem se tornar fatores limitantes.
Matéria orgânica do solo (MOS)	Fonte de nutrientes CEC Melhor estrutura do solo	Uma boa estrutura do solo permite um melhor contato entre solo e polímero e maior difusão de gás	O MOS assegura uma população microbiana saudável e ativa
Água	Atividade de água (aw)	A água induz a hidrólise (→ redução de MW). Lixiviação de plastificantes (fragilidade).	aw controla o crescimento microbiano e, portanto, a biodegradação. Demasiada água pode causar condições anaeróbicas e ser negativa.
Compostos ácidos/alcalinos	pH	Pode induzir hidrólise (→ redução de MW).	O pH controla a população microbiana (espécies vivas e ativas no solo), a taxa de crescimento de cada espécie e a atividade enzimática
Ar	Determina o conteúdo de O ₂ e CO ₂	O oxigênio é necessário para reações de oxidação abióticas, levando à diminuição do PM.	O ar (O ₂ - CO ₂) controla a taxa de crescimento da população microbiana (espécies vivas e ativas no solo) de cada espécie.

3.7.1. Matéria orgânica e carbono orgânico do solo.

O carbono adicionado ao solo por meio de resíduos vegetais, as emissões na forma de dióxido de carbono e o estoque de carbono orgânico do solo são componentes do ciclo deste elemento no sistema solo-planta-atmosfera. O efeito de práticas de manejo do solo nestes componentes necessita de melhor entendimento, contribuindo para o controle do aquecimento global (COSTA et al., 2008).

A entrada de carbono orgânico no solo depende da entrada de material orgânico através do processo natural de degradação a nível celular de certos componentes da biomassa acima e abaixo do solo, queda das folhas, resíduos da exploração e animais mortos, com suas respectivas taxas de decomposição (ROMÃO, 2012).

A matéria orgânica (MO) é um dos atributos do solo mais sensível às transformações desencadeadas pelos sistemas de manejo. A sua importância em relação às características químicas, físicas e biológicas do solo é amplamente reconhecida e sua influência nas características do solo e a sensibilidade às práticas de manejo determinam que ela seja considerada um dos principais atributos na avaliação da qualidade do solo.

A matéria orgânica do solo (MOS) desempenha importante papel no desenvolvimento das plantas, por meio da influência direta e indireta nos processos químicos, físicos e biológicos do solo, e constitui-se um dos principais agentes responsáveis pela formação e estabilização de agregados (SEGNINI, 2007). De maneira geral, o teor de MOS resulta do equilíbrio entre a adição e a decomposição do material orgânico, com forte influência dos componentes bióticos do sistema. O uso do solo pode, portanto, interferir nos teores de matéria orgânica (ROMÃO, 2012; SATO, 2013).

O carbono do solo é por vezes utilizado como sinônimo de carbono orgânico total (COT) porque ele é o principal constituinte de todas as moléculas orgânicas. O teor de carbono é fortemente relacionado com a quantidade total de carbono orgânico (COT). O teor de carbono orgânico total apresenta uma grande amplitude de variação entre os diferentes tipos de solos, oscilando desde menos de 1% em solos de deserto até altas percentagens em solos orgânicos (SEGNINI, 2007; SATO, 2013).

O carbono orgânico (CO) é, quantitativamente, o maior componente da MOS. As variações nos teores de CO nos solos têm sido utilizadas para a avaliação de qualidade do solo em decorrência de sua influência sobre as propriedades que condicionam a fertilidade do solo, e também, sob o aspecto da possibilidade de emissão de gases de efeito estufa. Ao longo das últimas décadas, diferentes métodos de determinação dos teores de CO nos solos foram propostos, mas a complexidade deste componente ainda não permitiu o uso inequívoco de um método de maneira generalizada (SEGNINI, 2007; SATO, 2013).

O conhecimento dos teores da matéria orgânica do solo (MOS) é fundamental em diversas áreas da ciência do solo e vários métodos têm sido utilizados para tal, como: gravimetria por incineração em mufla, termogravimetria, cromatografia, oxidação da matéria orgânica (MO) por via úmida, (destacando-se os métodos preconizados por Schollenberger, Walkley-Black, Walkley-Black modificado) e oxidação por via seca (Miyazawa et al., 2000), todos mencionados pelos pesquisadores: Segnini (2007), Romão (2012) e Sato (2013).

O método padrão de determinação da matéria orgânica do solo (MOS) utilizado no Brasil, o Walkley-Black modificado (EMBRAPA, 1999), não apresenta 100% de correlação com o método do Analisador Elementar, considerado como padrão mundial de determinação da MOS. No Analisador Elementar a determinação é feita a partir de amostras sólidas, sem a utilização de qualquer tipo de extrator, o que elimina possíveis influências destas substâncias na quantificação do MOS. Outros métodos devem ter sua eficiência testada

comparativamente com o padrão, pois a MOS é fundamental na manutenção do equilíbrio dos ecossistemas terrestres (SILVA et al., 1999).

Os procedimentos de análise de carbono total geralmente recuperam todas as formas de carbono orgânico, envolvem a conversão de todas as formas para CO₂ por meio de combustão seca ou úmida. Subsequentemente quantifica-se o CO₂ extraído, empregando-se técnicas gravimétricas, titulométricas, volumétricas, espectrométricas ou cromatográficas (SILVA et al., 1999; CARMO e SILVA, 2012; MORONA, 2016).

3.7.2. Índices microbianos do solo (respiração basal do solo e quociente metabólico)

As populações microbianas do solo sofrem acentuada influência do ambiente, podendo os micro-organismos ou seus processos serem inibidos em até 100% por diversos fatores estressantes, como por exemplo a deposição de metais pesados. Portanto, parâmetros microbiológicos são ferramentas bastante úteis no monitoramento da poluição do solo (PASSIANOTO et al., 2001).

Atividades microbiológicas tais como respiração, fixação biológica do nitrogênio, mineralização de compostos orgânicos, atividade enzimática e biomassa microbiana do solo podem ser quantificadas através de técnicas bastante conhecidas (PASSIANOTO et al., 2001; MOSCATELLI, et al., 2005; SILVA et al., 2007; SIMÕES et al., 2010; MOURA et al., 2015).

A combinação de atividade microbiana e medidas populacionais (respiração específica da biomassa ou quociente metabólico) fornecem indicações mais sensíveis de poluição do solo. Índices ecofisiológicos (quocientes metabólicos) são gerados baseando-se nos desempenhos fisiológicos (respiração, crescimento/morte de micro-organismos, absorção de carbono) e na biomassa microbiana total por unidade de tempo. Qualquer impacto ambiental que afete a comunidade microbiana deve ser detectável no nível desta comunidade, a partir da mudança de uma atividade que possa ser quantificada (qCO_2 etc.) (PASSIANOTO et al., 2001; MOSCATELLI, et al., 2005).

A respiração basal do solo (RBS) é definida como a soma total de todas as funções metabólicas nas quais o CO₂ é produzido. As bactérias e os fungos são os principais responsáveis pela maior liberação de CO₂ via degradação da matéria orgânica (MO). A RBS possui uma estreita relação com as condições abióticas do solo, entre elas a umidade, temperatura e aeração. A disponibilidade de carbono no solo tem sido descrita como fonte contribuidora para o aumento da RBS (SILVA et al., 2007; MOURA et al., 2015).

Em associação com a RBS podemos obter o quociente metabólico do solo (qCO_2), pela razão entre a respiração basal por unidade de carbono de biomassa microbiana do solo (BMS-C ou C_{mic}) e do tempo, sendo usado para estimar a eficiência do uso do substrato pelos micro-organismos do solo, podendo ser utilizado como sensível indicador de estresse quando a BMS-C é afetada, sendo ambas as ferramentas importantes no entendimento das transformações e perdas nos compartimentos orgânicos do solo (SILVA et al., 2007; MOURA et al., 2015).

O qCO_2 (a respiração da comunidade microbiana por unidade de biomassa ou o quociente metabólico) tem sido amplamente utilizado na literatura. Sua aplicação como medida relativa de quão eficientemente a biomassa microbiana do solo está utilizando recursos C e o grau de limitação de substrato para micróbios do solo é valiosa, como um bioindicador de perturbação ou desenvolvimento de ecossistemas (MOSCATELLI, et al., 2005; SILVA et al., 2007).

A razão entre a biomassa microbiana e o solo orgânico (C_{mic}/C_{org} ou $qMIT$) reflete a contribuição da biomassa microbiana para o carbono orgânico do solo. Também indica a

disponibilidade de substrato para a microflora do solo ou, ao contrário, a fração de matéria orgânica recalcitrante no solo; na verdade, esse índice diminui à medida que a concentração de matéria orgânica disponível diminui (MOSCATELLI, et al., 2005; SIMÕES et al., 2010).

3.7.3. Comportamento dos polímeros no solo

Os polímeros podem ser submetidos ao solo intencionalmente ou não. Essa classificação é importante porque as condições ambientais podem ser diferentes (BASTIOLI, 2005).

Na prática, existem duas rotas principais pelas quais os plásticos biodegradáveis sofrem o processo de biodegradação no solo: a rota da agricultura e a do lixo. Um material polimérico deixado no solo será exposto a vários fatores climáticos, como: luz solar, temperatura, chuva, vento e animais, enquanto que um material polimérico enterrado diretamente no solo será protegido desses fatores, mas, por outro lado, será exposto às populações microbianas do solo (BASTIOLI, 2005).

3.7.3.1. Polímero submetido ao solo

- Intencionalmente por meio de solo compostado

O composto é normalmente adicionado ao solo, como fertilizante, para adicionar matéria orgânica. O composto pode conter resíduos de embalagens e itens descartáveis produzidos com plásticos compostáveis. Os critérios de compostabilidade estabelecidos a nível internacional exigem uma desintegração total das embalagens compostáveis dentro de um ciclo de compostagem. Do ponto de vista prático, isso significa que a embalagem é suscetível de ser reduzida a menos de 2 mm de partículas, em menos de três meses de compostagem. Portanto, restos grandes e visíveis da embalagem original não devem estar normalmente presentes no composto final maduro.

Por outro lado, pequenos pedaços de plástico ainda podem estar presentes no composto devido à degradação incompleta na fase de compostagem. O destino dessas partículas de plástico deve ser espalhado no solo junto com o composto e completar o processo de mineralização nesse ambiente (BASTIOLI, 2005).

- Não intencionalmente por meio de descarte no lixo

A outra forma como os polímeros biodegradáveis podem ser expostos ao ambiente do solo é através da sujidade. Considerando que mesmo na população mais disciplinada há sempre pessoas descuidadas, a biodegradabilidade é, sem dúvida, uma característica positiva para resolver o problema do lixo. Por outro lado, a biodegradabilidade de uma embalagem não deve ser uma desculpa ou uma justificativa para o surgimento de lixo na natureza. O ônus ambiental de uma maciça sujeira de embalagens seria muito grave, não importando se materiais biodegradáveis ou convencionais fossem espalhados. Portanto, uma abordagem laboratorial para verificar o tempo de degradação após o lixo também pode ser desenvolvida. Os resultados não devem ser usados para fins comerciais, mas sim para uma avaliação mais abrangente dos reais benefícios ambientais dos plásticos biodegradáveis (BASTIOLI, 2005).

4. OBJETIVO

Este estudo aborda o impacto potencial da biodegradabilidade polimérica, com especial referência à biodegradação de embalagens comerciais biodegradáveis, fornecendo uma visão geral a respeito do cenário brasileiro e das questões do ciclo de vida útil e dos benefícios que tais materiais apresentam em relação aos materiais convencionais utilizados.

4.1. Objetivo específico

Este projeto teve como objetivo específico estudar a biodegradação de duas embalagens comerciais biodegradáveis à base de amido (milho e mandioca) em solo compostado (húmus) com determinação da influência do processo de biodegradação desses materiais na concentração de carbono de biomassa microbiana do solo e na possível liberação de CO₂ para o ambiente.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados todas as metodologias e materiais utilizados durante a realização desta dissertação.

5.1. Materiais e Reagentes

- Húmus de minhoca, fornecido pela Fazenda de Algodão;
- Embalagens comerciais descartáveis biodegradáveis à base de amido (milho e mandioca) (Embrapec e CBPak, respectivamente);
- Dicromato de potássio – $K_2Cr_2O_7$ (99,0%) PA/ACS;
- Sulfato ferroso – $FeSO_4$ PA, Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda;
- Sulfato ferroso amoniacal – sal de Mohr ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) PA/ACS, Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda;
- o-Fenantrolina monohidratada – $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ PA/ACS, Vetec Química Fina Ltda;
- Ácido sulfúrico – H_2SO_4 (95-98%) PA/ACS;
- Sulfato de potássio – K_2SO_4 PA/ACS;
- Hidróxido de bário – $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ PA, Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda;
- Sulfato de bário – $BaSO_4$ PA, Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda.

Para a preparação e caracterização das amostras foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Grupo de peneiras de análise granulométrica (mesh/Tyler), marca Laboratory Test Sieve, diâmetro 10,0 (2,0 mm) – LABEQ/UFRRJ
- Potenciômetro OHAUS Starter 2100; Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ/UFRRJ
- Balança Mettler-Toledo AE 50, sensibilidade de 0,0001 g; Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ/UFRRJ
- Estufa com controlador de temperatura de 0 a 200 °C, marca FANEM, modelo 002CB; Laboratório de Controle de Efluentes – DEQ – UFRRJ
- Forno de microndas Electrolux, modelo MEV41; Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ/UFRRJ
- Agitador Magnético Fisaton; Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ/UFRRJ
- Analisador TGA - Módulo de termogravimetria, marca Shimadzu, modelo TGA-50H; Laboratório de Catálise – DEQ/UFRRJ
- Difratorômetro de Raios X, marca Rigaku, modelo Mini Flex II; Laboratório de Catálise – DEQ/UFRRJ
- Microscópio Eletrônico de Varredura HITACHI, modelo TM3000; Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira – NPQM/UFRRJ
- Compressor de ar MAXXI, modelo PRO-2000; Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ/UFRRJ

5.2. Preparo do solo

Foi utilizado húmus de minhoca como solo tratado para os testes de biodegradação, análises da concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}) e de carbono orgânico (C_{org}), pH, umidade e de respirometria. Após a aquisição, o húmus foi peneirado em peneira granulométrica de abertura de 10,0 mesh (2,0 mm) para eliminar os sólidos maiores e obter a granulometria adequada para os testes de biodegradação, de Sturm e análises físico-químicas (Figura 12).



Figura 12. Húmus utilizado para a realização dos testes, em (a) embalagem comercializada e (b) húmus peneirado.

Após o peneiramento o solo foi separado para a realização dos testes de pH, umidade, quantificação da concentração de carbono orgânico teórico e carbono de biomassa microbiana (C_{mic}).

5.3. Caracterização do solo

As amostras de húmus foram caracterizadas a partir das análises de pH, umidade, concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}). Neste trabalho o húmus será referenciado como solo.

5.3.1. Determinação do pH

A determinação do pH do solo foi realizada de acordo com o Donagema et al. (2011), colocando 10 mL de solo em um becher de 250 mL limpo e seco, em seguida adicionou-se 25 mL de água e a solução foi agitada com bastão de vidro e deixada em repouso por uma hora. Após o repouso a amostra de solo foi homogeneizada e o pH foi verificado através do potenciômetro da marca Ohaus modelo Starter 2100. O aparelho foi ligado 30 minutos antes de sua utilização e devidamente calibrado com as soluções padrões de pH 4,00 e pH 7,00.

5.3.2. Umidade Atual

O teste de umidade foi realizado de acordo com a metodologia Donagema et al. (2011). Uma massa de 5,0 g de solo foi colocada em uma capsula de alumínio, de peso pré-conhecido, e transferida para estufa FANEM, modelo 002CB, por 24 horas, na temperatura de 105-110°C. Ao término das 24 horas a amostra foi colocada em dessecador com $CaCl_2$ anidro para esfriar e pesada em balança com sensibilidade de 0,0001 g. O cálculo da umidade foi efetuado de acordo com a Equação 3.

$$\% \text{ Umidade} = \frac{(a - b)}{b} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde: a é a amostra úmida e b é a amostra seca.

5.3.3. Determinação da concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}) do solo

A determinação da concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}) do solo foi efetuada pelo método da Irradiação-Extração, descrito por Ferreira et al., 1999; Azevedo et al (2007); Mendonça e Matos (2005).

Foram pesados 20 g de solo e colocados sob refrigeração até a realização da análise. O solo utilizado na análise de concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}), antes do início da análise, foi deixado em temperatura ambiente por 1 hora, tempo suficiente para aclimatação, conforme Ferreira et al., 1999; Azevedo et al. (2007) e Mendonça e Matos (2005).

Nesta análise foi utilizado um aparelho convencional de forno micro-ondas (marca Electrolux). Na realização da análise de (C_{mic}) foi necessário determinar a potência real do micro-ondas para se calcular o tempo necessário de exposição das amostras de solo à irradiação. Para a determinação da potência do aparelho de micro-ondas mediu-se a temperatura de 500 mL de água antes e após aquecimento, em potência máxima, logo depois de 120 segundos de aquecimento no forno micro-ondas. A potência real foi de 732,2 W, calculada conforme a Equação 4 (MENDONÇA; MATOS, 2005).

$$P = \frac{C_p \cdot f \cdot m \cdot \Delta T}{t} \quad (4)$$

Onde: P é a potência real do aparelho em W; C_p é o calor específico da água ($1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); f é o fator de correção *cal* para watts ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$, equivalente a 4,184), m é a massa da água em gramas, ΔT é a variação de temperatura e t é o tempo de aquecimento da água em segundos.

O tempo de exposição do solo à irradiação igual a 22 segundos para 20 g de solo, foi calculado conforme a Equação 5 (MENDONÇA; MATOS, 2005).

$$t = \frac{k \cdot m}{P} \quad (5)$$

Onde: t igual ao tempo de aquecimento do solo em forno micro-ondas; k é quantidade de energia necessária para a exposição ao micro-ondas (igual a $800 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ e solo); m é a massa de amostra de solo irradiada em gramas e P é igual a potência real do aparelho de micro-ondas, calculada de acordo com a Equação 4.

Após o cálculo do tempo de exposição a irradiação, 2 amostras de solo de massa de 20 g foram irradiadas por 22 segundos (Equação 5) e outras 2 amostras de 20 g foram pesadas mas não irradiadas. Na sequência, as 4 amostras foram transferidas para erlenmeyers de 250 mL limpos e identificados. Na primeira amostra irradiada (SPIE) e não irradiada (SPNIE) foram adicionados 80 mL de solução extratora de K_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$ e nas outras duas amostras (teste branco), de solo irradiado (SPI) e solo não irradiado (SPNI), foram adicionados 80 mL de água destilada. Todas as suspensões foram agitadas por 30 min em

agitadores magnéticos, em seguida deixadas em repouso por mais 30 min, para sedimentação, e filtradas em papel de filtro qualitativo.

A concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}) foi calculada segundo Tedesco et al. (1995). Um volume de 10 mL do extrato filtrado, de cada uma das 4 amostras foram transferidos para erlenmeyers de 125 mL, adicionados 2 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,066 mol/L, 10 mL de H_2SO_4 concentrado e mais 50 mL de água destilada. As soluções resultantes foram tituladas contra solução 0,03 mol/L de sal de Mohr ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), usando 3 gotas de ferroin como indicador.

As medidas das concentrações de (C_{mic}) existente foram calculadas a partir da Equação 6 para o solo irradiado e não irradiado (FERREIRA et al., 1999; MENDONÇA; MATOS, 2005; CESAR, 2007; DADALTO et al., 2015).

$$C_{I,NI} = \frac{(V_b - V_{am}) \cdot 0,03 \cdot 3 \cdot 1000 \cdot (\text{Vol extrator})}{(\text{Vol extrato}) \cdot m_{\text{solo}}} \quad (6)$$

Onde: C_I e C_{NI} = concentração de carbono no solo irradiado e não irradiado, respectivamente; V_b = volume resultante da titulação para os brancos (SPI e SPNI para os solos irradiados e não irradiados respectivamente); V_{am} = volume resultante da titulação com a solução extratora (SPIE e SPNIE para os solos irradiados e não irradiados respectivamente); 0,03 = [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$] (mol/L); 3 = resultado da relação entre o número de mols de $(Cr_2O_7)^-$ que reagem $(Fe)^{+2}$ ($1/6$), multiplicado pelo número de mols de $(Cr_2O_7)^-$ que reagem com o (C^0) ($3/2$), multiplicado pela massa atômica do C; 1000 = fator de conversão de unidade.

A concentração de C-biomassa microbiana no solo foi calculada conforme a Equação 7.

$$C_{mic} = \frac{C_I - C_{NI}}{K_c} \quad (7)$$

Onde: C_{mic} é a concentração de C-biomassa microbiana no solo (μ/g de C no solo); C_I e C_{NI} são as concentrações de carbono nos solos irradiados e não irradiados, segundo a equação 4; K_c é o fator de correção para o método de irradiação-extração (igual a 0,33).

Todas as soluções usadas neste ensaio foram preparadas segundo as metodologias descritas.

- Solução Extratora (K_2SO_4 0,5 mol/L)

87,0 g de K_2SO_4 foram dissolvidos em 500 mL de água deionizada e transferida para um balão volumétrico de 1,0L. O volume foi aferido e o pH da solução ajustado com NaOH 1,0 mol/L ou com H_2SO_4 , para 6,5-6,8.

- Solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,066 mol/L

Pesou-se 19,4 g de $K_2Cr_2O_7$, e após secagem em estufa a 140°C por 1 hora, foi dissolvido em 800 mL de água deionizada. A solução foi transferida para balão volumétrico de 1,0 L e o volume foi completado.

- Solução de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 0,03 mol/L (sal de Mohr)

Dissolveu-se 11,76 g de $e(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ em 10 mL de H_2SO_4 concentrado e diluiu-se a solução até 800 mL com água destilada. Após a solução ter atingido a temperatura

ambiente, a solução foi transferida para balão volumétrico e aferida para 1,0L com água destilada. A cada dia de uso, uma nova solução de sal de Mohr foi preparada, devido ao fato dessa solução oxidar-se lentamente.

- Solução indicadora de Ferrouso

Em 100 mL de água destilada foram dissolvidos 1,485 g de o-fenantrolina e 0,695 g de $FeSO_4$.

5.4. Preparo das amostras das embalagens comerciais biodegradáveis

Com o propósito de avaliar a propriedade de biodegradação, a partir da verificação das alterações sofridas, foram utilizadas amostras de embalagens comerciais biodegradáveis doadas pelas empresas: Embrapac (Empresa Brasileira de Produtos Ecologicamente Corretos) – embalagem polimérica biodegradável, de composição química à base de amido de milho/PP/PLA; e Cbpac - embalagem polimérica biodegradável à base de amido de mandioca ($\cong 100\%$).

Foram utilizados copos e bandejas descartáveis como amostras de embalagem comercial biodegradável fornecidas pela Embrapac e Cbpac (Figuras 13 e 14).

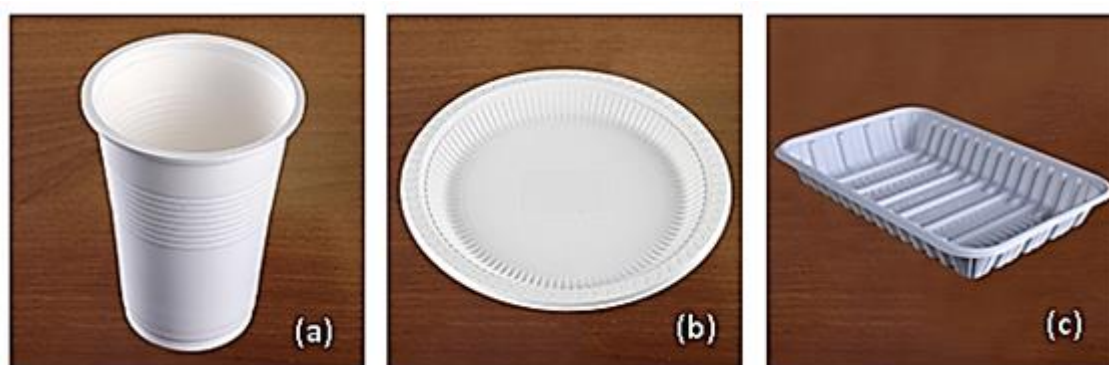


Figura 13. Exemplos de embalagens comercializadas pela empresa Embrapac, (a) copo, (b) prato, (c) bandeja (FONTE: EMBRAPAC, 2018)



Figura 14. Exemplos de copos e bandejas comercializadas pela empresa Cbpac (FONTE: WALLJOBS, 2018).

As alterações sofridas pelas amostras das embalagens foram acompanhadas a partir dos testes de biodegradação e de Sturm, além de ser realizada análise visual e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As embalagens descartáveis biodegradáveis foram cortadas em quadrados de forma que, cada amostra, pesasse aproximadamente 0,4 g (Figura 15) e encaminhadas para as análises de caracterização e os testes de respirometria e de biodegradação.

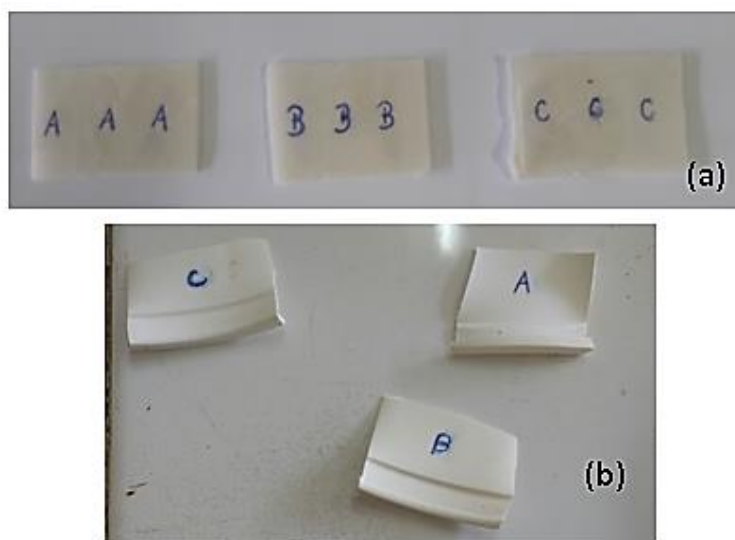


Figura 15. Amostras das embalagens biodegradáveis usadas nos testes, em (a) da Cbpak, (b) da Embrapec.

A empresa Embrapec forneceu a composição química aproximada das embalagens biodegradáveis comercializadas por ela como sendo: 60% de amido de milho, 8% de PLA, 10% de PP, 20% de PBS e 2% de outros aditivos.

5.5. Caracterização das embalagens comerciais biodegradáveis

As amostras das embalagens foram caracterizadas por meio de testes de absorção de água, análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinação do teor de matéria orgânica (MO).

5.5.1. Absorção de Água

O ensaio de absorção de água das amostras das embalagens cedidas pela Embrapec e Cbpak foi realizado de acordo com ASTM D570 (2010), em triplicata. As embalagens foram cortadas em quadrados e colocadas em estufa sob a temperatura de 105-110°C, até massa constante. Após a pesagem as amostras foram imersas em água deionizada, em quantidade suficiente para o recobrimento, a temperatura ambiente. Após 2 h e 24 h de imersão as amostras foram retiradas e novamente pesadas, para a averiguação da variação de massa de acordo com a Equação 8.

$$\% \text{ água absorvida} = \frac{m_u - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (8)$$

Onde: m_u é a massa da amostra úmida; m_s é a massa da amostra seca.

5.5.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é muito útil para obtenção de informações sobre transições de fases, e determinação das propriedades térmicas de materiais poliméricos. É possível analisar a estabilidade térmica e a temperatura de degradação para diferentes materiais (ARIETA, 2014)

As análises termogravimétricas foram realizadas em analisador TGA (Módulo de termogravimetria, marca Shimadzu, modelo TGA-50H), no laboratório de Catálise/DEQ/UFRRJ, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min, com rampa de aquecimento de 10° C/min até 800°C, para investigar a degradação térmica dos constituintes da amostra de embalagem.

5.5.3. Difração de Raios-X (DRX)

A determinação da fração cristalina ou grau de cristalinidade é um importante parâmetro para definir propriedades físicas e químicas de materiais poliméricos. O grau de cristalinidade pode ser calculado por DRX em função das áreas correspondentes aos picos cristalinos e da área do halo amorfo (pico alargado sob os picos cristalinos) a partir da Equação 9 (COELHO et al., 2008; SALMORIA et al., 2008; MUCCILLO, 2009; SANDER, 2010; LIMA et al., 2011).

$$C (\%) = \frac{I_c}{(I_c + I_a)} \times 100 \quad (9)$$

Onde: C (%) é a fração cristalina do material polimérico; I_c é o resultado da integração dos picos de difração da fração cristalina; I_a é o resultado da integração do halo amorfo (fração amorfa), obtida através da aproximação Gaussiana dos difratogramas. Os dados referentes à subtração do halo amorfo foram obtidos a partir da aproximação Gaussiana, utilizando o programa Origin®, versão 6,0 para elaboração das curvas e cálculo das integrais.

As análises de difração de raios-X foram realizadas em Difratômetro de Raios-X, marca Rigaku, modelo Mini Flex II, os difratogramas foram realizados com velocidade de varredura de 2°C/min, no intervalo de varredura de 1 à 80°, no Laboratório de Catálise/DEQ/UFRRJ.

5.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises microscópicas eletrônicas foram realizadas para verificar as estruturas das amostras de embalagens antes e depois dos testes de degradação, com a finalidade de avaliar possíveis alterações estruturais sofridas durante o teste de biodegradação.

Estes ensaios foram realizados no LAQM/IF/UFRRJ e as micrografias foram obtidas com feixe de 15 kV nos aumentos de 400x e 800x. As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca Hitachi e modelo TM3000.

5.5.5. Determinação do teor de matéria orgânica (MO)

A determinação do teor de matéria orgânica foi realizada pelo método da mufla, descrito em Silva et al. (1999), Carmo e Silva (2012) e Morona (2016). As amostras foram secas em estufa a 105°C por 24h para eliminar toda e qualquer água residual existente, como a água de cristalização ou a higroscópica, e pesadas. Após o tempo de secagem em estufa,

as amostras foram colocadas em forno tipo mufla Fornitec N° 3729 (Figura 24), em cadinhos de porcelanas, e incineradas a 550° C por 3h e alocadas em dessecador para resfriamento. Os conjuntos cadinho + amostras foram pesados e o teor de matéria orgânica foi determinado por efeito da perda de massa, conforme a Equação 10 (SILVA et al., 1999; CARMO; SILVA, 2012; SATO, 2013; MORONA, 2016).

$$\% \text{ MO} = \frac{P - (T - C)}{P} \cdot 100 \quad (10)$$

Onde: P = peso da amostra (g) sem a água residual; C = tara do cadinho (g); T = peso da cinza + cadinho.

O teor de matéria orgânica foi calculado admitindo-se ser a massa de material perdida na queima, durante o intervalo de temperatura de 105°C a 550°C.

5.6. Teste de Biodegradação

As amostras de embalagem, em triplicata, de aproximadamente 0,4 g foram acondicionadas em frascos contendo 60 g de solo. Foi utilizada uma solução de hidróxido de bário como regulador de umidade, levando-se em conta a temperatura e a umidade relativa do ar. As amostras das embalagens comerciais biodegradáveis foram expostas ao solo, no ambiente laboratorial. Tomou-se o cuidado de distribuir o solo de forma que as amostras ficassem totalmente envolvidas e recobertas de solo, como mostra a Figura 16.

Para que as amostras na presença do solo não mantivessem em contato direto com a solução de hidróxido de bário (solução reguladora de umidade) foram utilizados suportes de arame para manter o afastamento do solo tratado + amostras, com a solução. A Figura 17 mostra o esquema do acondicionamento de cada um dos recipientes que continha as amostras na presença de 200 mL de Ba(OH)₂ 1,5% p/v (COSTA, 2012). Dentro do recipiente de vidro foi colocado solução de hidróxido de bário e uma tela de arame para apoiar o tecido poroso com o solo e as amostras. Para segurar o solo com as amostras, utilizou-se tecido do tipo TNT (tecido não tecido) por ser poroso suficiente para permitir a passagem e manutenção da umidade sem deixar passar partículas de solo para a solução.

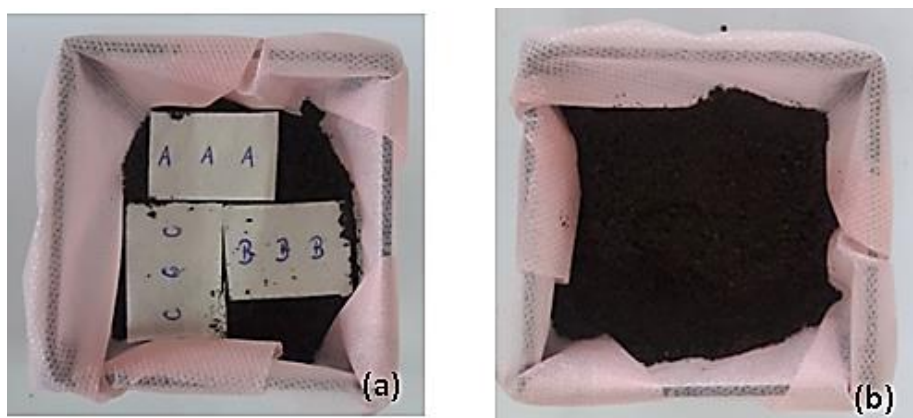


Figura 16. Esquema do teste de biodegradação (a) solo + amostras; (b) solo + amostras + solo

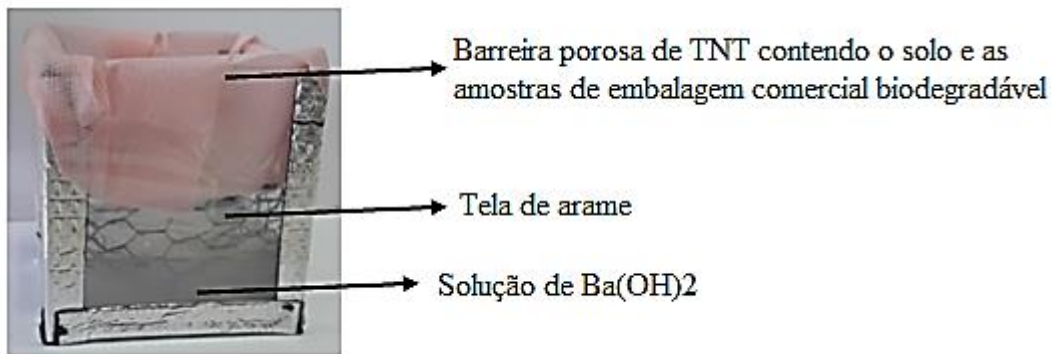


Figura 17. Esquema do conjunto usado no teste de biodegradação (COSTA, 2012)

Todas as amostras foram identificadas e submetidas ao teste de biodegradação nos períodos de 5, 10, 15, 30, 60 e 90 dias. Foram utilizados 12 recipientes, contendo 3 amostras em cada recipiente, em cada período, para embalagens de duas composições químicas diferentes (Embrapec e Cbpak).

Ao término de cada período as amostras em triplicata foram retiradas, limpas, inspecionadas visualmente, pesadas, secas em estufa a 105-110°C até atingirem massa constante, para avaliação da variação de massa (teste de biodegradação). Após pesagem, o cálculo da variação de massa foi feito seguindo a Equação 11. A amostra que permaneceu em teste por 90 dias também foi submetida a avaliação por microscopia eletrônica, a fim de verificar a morfologia da amostra (COELHO et al., 2008; TAIATELE JUNIOR, 2014; YANG et al, 2015; MONTAGNA et al., 2016).

$$\% \text{ variação de massa} = \frac{(M_0 - M)}{M_0} \cdot 100 \quad (11)$$

Onde: M_0 é igual a massa da amostra antes do processo de biodegradação e M é a massa da amostra após o processo de biodegradação.

No solo foram realizadas análises de quantificação de carbono microbiano pelo método de irradiação-extração, quantificação do carbônico orgânico, pH e umidade.

5.7. Análise da concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}) do solo durante o teste de biodegradação

A determinação da concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}) também foi realizada com o solo, durante o teste de biodegradação, conforme procedimento descrito no item 5.2.2.1.3. Os cálculos foram feitos de acordo com as Equações 6 e 7 para os solos puros irradiados e não irradiados e para os solos irradiados e não irradiados, submetidos ao teste de biodegradação das amostras de embalagens comerciais biodegradáveis.

5.8. Método de determinação de carbono orgânico total do solo – Analisador Elementar

A determinação de carbono orgânico total pelo método do analisador elementar é feita a partir de amostras sólidas, sem a utilização de qualquer tipo de extrator, o que elimina possíveis influências destas substâncias na quantificação da carbono orgânico total do solo (COT) (SILVA et al., 1999; SEGNINI, 2007; SATO, 2013; MORONA, 2016).

Os analisadores elementares atuais são baseados na oxidação da amostra em alta temperatura (1000°C), e logo após gases resultantes são separados por uma coluna cromatográfica e detectados, geralmente, por condutividade térmica (SEGNINI, 2007).

5.8.1. Carbono Orgânico Total (TOC)

Com a metodologia de quantificação de carbono orgânico total (TOC - Total Organic Carbon) pode-se fazer uso de amostras sólidas, método que fornece os teores de carbono total e inorgânico, permitindo, por diferença, obter o valor do carbono orgânico. O carbono total é determinado pela oxidação do carbono orgânico e inorgânico da amostra a CO₂, devido ao aumento da temperatura a 900°C. Para a determinação do carbono inorgânico é necessário acidificar o meio, com ácido fosfórico, e posteriormente, aquecer a amostra a 200°C, o que leva a liberação de CO₂ proveniente do carbono inorgânico (SEGNINI, 2007).

De acordo com Donagema (2011), foram pesados 20 g de solo macerado, passados em peneira de 80 mesh. 0,5 g deste solo foi colocado em frasco erlenmeyer de 250 mL e adicionados 10 mL de solução de dicromato de potássio 0,0667 mol/L.

Em um tubo de ensaio de 25 mm de diâmetro e 250 mm de altura cheio de água na boca do erlenmeyer, para que funcionasse como condensador. O frasco foi aquecido em placa elétrica por 5 minutos. Após esfriar, juntou-se 80 mL de água destilada, 2 mL de ácido ortofosfórico e 3 gotas do indicador difenilamina. A solução foi titulada com sulfato ferroso amoniacal 0,1 mol/L até que a cor azul desaparecesse, cedendo lugar à verde.

O volume gasto na titulação foi anotado para uso nos cálculos da porcentagem de massa orgânica. Estes ensaios foram realizados no LABFERT/IA/UFRRJ.

5.9. Cálculo da respiração microbiana (respiração basal) e do quociente metabólico do solo

O cálculo da respiração basal do solo é dado pela Equação 12 (PASSIANOTO et al., 2001; SILVA et al., 2007; SIMÕES et al., 2010; ROSA et al., 2011; MOURA et al., 2015).

$$RBS = ((Vb - Va) \times M \times 6 \times 1000) / (Ps \times T) \quad (12)$$

Onde: RBS (mg de C-CO₂ kg⁻¹ solo hora⁻¹) = carbono oriundo da respiração basal do solo; Vb (mL) = volume de ácido clorídrico gasto na titulação da solução controle (branco); Va (mL) = volume gasto na titulação da amostra; M = molaridade exata do HCl; 6 = Equivalente grama do C-CO₂ (6); 1000 = fator de correção (concentração do ácido/concentração da base); Ps (g) = massa de solo seco e T = tempo de incubação da amostra em horas.

Obs: A respiração basal do solo (mg C-CO₂) foi determinada durante o teste de Sturm (dados do solo puro).

O quociente metabólico (qCO_2) é a razão entre a respiração basal do solo (mg C-CO₂) por unidade de carbono da biomassa microbiana do solo (C_{mic}), conforme descrito por vários pesquisadores (SILVA et al., 2007; SIMÕES et al., 2010; ROSA et al., 2011), e tem sido usado para estimar a eficiência do uso de substrato pelos micro-organismos do solo (Equação 13).

$$qCO_2 = (RBS) / C_{mic} \quad (13)$$

Onde: quociente metabólico (qCO_2) é calculado em ($mgC-CO_2 g^{-1}C_{mic} h^{-1}$); RBS = C- CO_2 do solo ($mgCO_2 \cdot kg^{-1}solo \cdot h^{-1}$); C-BMS = C_{mic} do solo ($mgC_{mic} \cdot g^{-1}$) (SILVA et al., 2007).

O quociente microbiano (qMIC) foi obtido na relação entre o carbono da biomassa microbiana (C_{mic}) e o carbono orgânico do solo C_{org} (Equação 14) (CARNEIRO et al., 2008).

$$qMIC = \frac{C_{mic}}{COT} \times 100 (\%) \quad (14)$$

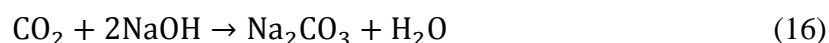
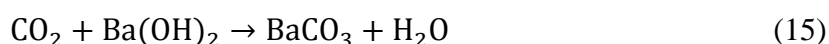
Onde: C_{mic} = C-BMS do solo ($\mu gC_{mic} \cdot g^{-1}$); COT = carbono orgânico total, determinado pelo analisador elementar ($mgCO_{total} \cdot kg^{-1}$).

5.10. Ensaio de Respirometria

Com o propósito de monitorar e avaliar a produção de CO_2 na biodegradação aeróbica das embalagens comerciais e solo, foram montados 4 sistemas (Figura 27), ligados a um compressor de ar, adaptados da técnica conhecida como “Teste de Sturm” (ROSA et al., 2002; COELHO et al., 2008; NEVES & PIRES, 2011; TAIATELE JUNIOR, 2014), sendo 3 sistemas com amostras (teste em triplicata) e o quarto somente com solo, para controle (branco).

Para impedir as trocas gasosas com o ambiente, devido às aberturas nos sistemas, todos os frascos foram vedados com silicone nas tampas e nas entradas e saídas das mangueiras.

No 1º frasco, foi colocado uma solução de $Ba(OH)_2$ (6,0 g de $Ba(OH)_2$ em 500 mL de água destilada), a solução de hidróxido, tem a função de capturar o CO_2 e precipitar sob a forma de $BaCO_3$. O 2º frasco continha uma solução de NaOH (5,0 g em 500 mL de água destilada), para no caso de algum resquício de CO_2 não tenha sido capturado pela solução do frasco 1, venha a ser retido por uma outra solução alcalina, dessa forma é garantido que não haja entrada de CO_2 no sistema que não seja proveniente da biodegradação (Equações 15 e 16).



Para o 3º frasco foram pesadas três amostras de aproximadamente 0,4 g e acondicionadas sob 60 g de solo. O CO_2 originário da biodegradação, neste 3º frasco, foi coletado no 4º frasco também contendo solução de $Ba(OH)_2$ (3,75 g de hidróxido em 250 mL de água destilada).

O sistema foi monitorado por 90 dias, tendo as soluções do último frasco retiradas para análises após os dias 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 50, 70 e 90, sendo a quantidade de CO_2 produzida retrotitulada com HCl 0,05 mol/L, usando 3 gotas de fenolftaleína 1%, como indicador. A massa real de CO_2 produzida foi calculada como descrito por Mariani (2005) na Equação 17.

$$M(CO_2) = (V_b - V_{am}) \cdot 22 \cdot 0,05 \quad (17)$$

Onde: $M(\text{CO}_2)$ = massa de CO_2 real produzida, em gramas; V_b = volume de HCl $0,05 \text{ mol/L}$ usado na titulação do frasco sem amostra (branco); V_{am} = volume de HCl $0,05 \text{ mol/L}$ usado na titulação do frasco contendo amostra; 22 = equivalente grama do CO_2 ; 0,05 = concentração normal do HCl .

Após os 90 dias de incubação, as amostras de embalagem foram visualmente inspecionadas, pesadas para a determinação da perda de massa e encaminhadas para microscopia eletrônica. No solo foram feitas análises de pH, umidade e carbono orgânico total.



Figura 18. Foto dos (a) frascos que compõem o sistema para 1 dos testes de respirometria; (b) os 4 conjuntos completos (Fonte: Adaptado de ROSA et al., 2002; COELHO et al., 2008; NEVES & PIRES, 2011; TAIATELE JUNIOR, 2014).

5.11. Cálculo de percentagem de biodegradação

A determinação do teor da matéria orgânica presente nas amostras de embalagens comerciais Embrapac e Cbpac (seção 5.5.5) é utilizada na quantificação da massa teórica de CO_2 (ThCO_2), a partir da Equação 18 (ALVES & FECHINE, 2011; TAIATELE JUNIOR, 2014).

$$\text{ThCO}_2 = M_{\text{TOT}} \cdot C_{\text{TOT}} \cdot 44/12 \quad (18)$$

Onde: ThCO_2 é a quantificação teórica de CO_2 , em gramas; M_{TOT} corresponde aos sólidos secos totais, em gramas, das embalagens biodegradáveis em teste introduzidas nos recipientes de biodegradação no início do teste; C_{TOT} corresponde à proporção de carbono orgânico total nos sólidos secos totais nas embalagens em teste (seção 5.8.1), em gramas por grama; 44 e 12 constituem a massa molecular de dióxido de carbono e a massa atômica do carbono, respectivamente.

A partir das quantidades cumulativas de dióxido de carbono liberadas obtidas por titulação, calcula-se a porcentagem de biodegradação do material em teste para cada intervalo de medição usando a Equação 19.

$$\% \text{Bio} = \frac{(\text{CO}_2)_{\text{T}} - (\text{CO}_2)_{\text{B}}}{\text{ThCO}_2} \times 100 \quad (19)$$

Onde: $(\text{CO}_2)_{\text{T}}$ é a quantidade cumulativa de dióxido de carbono emitido em cada recipiente de biodegradação que contém a embalagem biodegradável em teste, em gramas por recipiente; $(\text{CO}_2)_{\text{B}}$ é a quantidade cumulativa média de dióxido de carbono emitido nos recipientes zerados, em gramas por recipiente; ThCO_2 é a quantidade teórica de dióxido de carbono que pode ser produzida pelo material em teste, em gramas por recipiente.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização do solo puro

O solo (húmus) foi caracterizado previamente a partir da medição do pH, da umidade, da percentagem de carbono orgânico, da concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}).

6.1.1. Determinação do pH e da umidade

Os valores encontrados 7,28 de valor de pH e 49% de umidade para o húmus utilizado nos testes de biodegradação e Sturm, nas duas embalagens. Esses valores encontram-se de acordo com o utilizado por alguns pesquisadores no estudo de biodegradação de polímeros biodegradáveis e adequado ao desenvolvimento microbiano.

6.1.2. Percentagem de carbono orgânico

De acordo com Segnini (2007) e Sato (2013), a quantidade de carbono orgânico (CO) no solo tem sido utilizada para a avaliação de qualidade do solo em decorrência da sua influência sobre as propriedades que condicionam a fertilidade deste solo.

A percentagem de carbono orgânico total do solo (húmus) utilizado neste trabalho foi medida nas épocas dos testes de biodegradação, tanto da embalagem Embrapec, quanto da embalagem Cbpak. Os valores de carbono orgânico (CO) foram utilizados na determinação da análise do quociente microbiano do solo durante os testes de biodegradação e de Sturm (C_{mic}/C_{org}).

Antes dos testes de biodegradação foram encontrados 7,15% e 4,57% de carbono orgânico para as amostras Embrapec e Cbpak, respectivamente.

6.1.3. Concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic})

A análise de carbono da biomassa microbiana (C_{mic}) e as determinações da respiração basal do solo (RBS), assim como, o quociente metabólico (qCO_2) e o quociente microbiano C_{mic}/C_{org} fornecem informações adequadas para o entendimento da atividade microbiológica do solo.

Para a embalagem Embrapec foi o valor de C_{mic} encontrado foi de 30,91 mg/g de solo e de 45,82 mg/g solo para a embalagem Cbpak.

De acordo com Dadalto et al. (2015) o tipo de preparo do solo, assim como o estabelecimento de nova cultura, impõe ao sistema solo/micro-organismos nova condição que influencia diretamente sobre a disponibilidade, a qualidade e a quantidade dos nutrientes no solo. Neste trabalho a determinação da concentração de carbono microbiano do solo puro (húmus) foi utilizada para fazer um comparativo com os valores obtidos durante o teste de biodegradação e avaliar a influência da presença da embalagem degradada na atividade microbiana do solo.

6.2. Caracterização das embalagens plásticas comerciais biodegradáveis

As embalagens plásticas biodegradáveis foram caracterizadas com o auxílio das análises de difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), absorção de água, microscopia eletrônica de varredura (MEV), teor de matéria orgânica (MO).

6.2.1. Difração de raios-X (DRX)

A embalagem plástica comercial biodegradável da Embrapec é uma mistura polimérica composta de amido de milho/poli(ácido láctico)/polipropileno/succinato de polibutileno (St/PLA/PP/PBS), nas proporções 60/8/10/20%, respectivamente. Por apresentar maior proporção de amido de milho essa embalagem é considerada como sendo à base de amido de milho (St). A Figura 19 apresenta a curva de difração de raios-X da embalagem da Embrapec.

No estudo de Arieta (2011) com a blenda obtida a partir de amido de milho/polipropileno, os picos presentes em $2\theta \cong 13,5^\circ$; $17,5^\circ$; $19,0^\circ$ e $20,0^\circ$ são atribuídos às cadeias ordenadas de amilopectina, porém outros picos de cristalinidade, em torno de $14,0^\circ$; $17,0^\circ$; $19,0^\circ$ e $22,0^\circ$ correspondem aos planos (110), (040), (130) e (111) da estrutura monoclinica do polipropileno (PP). A curva de difração de raios-X da mistura utilizada no presente trabalho (Figura 19a) apresentou picos de cristalinidade característicos tanto do amido de milho, do polipropileno, quanto do succinato de polibutileno, em torno de ($2\theta = 47,8^\circ$ e $48,9^\circ$) (SAKANAKA, 2007). Os resultados obtidos pouco diferem dos resultados obtidos nos estudos utilizados como referência.

Os picos característicos do amido de milho e do polipropileno mostram que possivelmente houve sobreposição de picos de cristalinidade destes dois materiais, mas que apesar da presença do halo amorfo a blenda estudada apresentou um grau de cristalinidade.

O grau de cristalinidade (X_c) da mistura (St/PLA/PP/PBS) foi medido a partir da Equação 9, utilizando o programa origin 8,0[®]. A cristalinidade da mistura (St/PLA/PP/PBS) depende da proporção de cada polímero semicristalino na mistura, da ordenação das cadeias desses polímeros semicristalinos (amilopectina e amilose, polipropileno e succinato de polibutileno), além do método de preparação. O grau de cristalinidade (X_c) calculado foi de 29,37%. Esse valor se mostra de acordo com o encontrado na literatura, compreendido entre 20% e 45% para o amido puro (LIMA et al., 2012) e inferior à 59,7%, citado por Arieta (2014) para a blenda de amido de milho/polietileno.

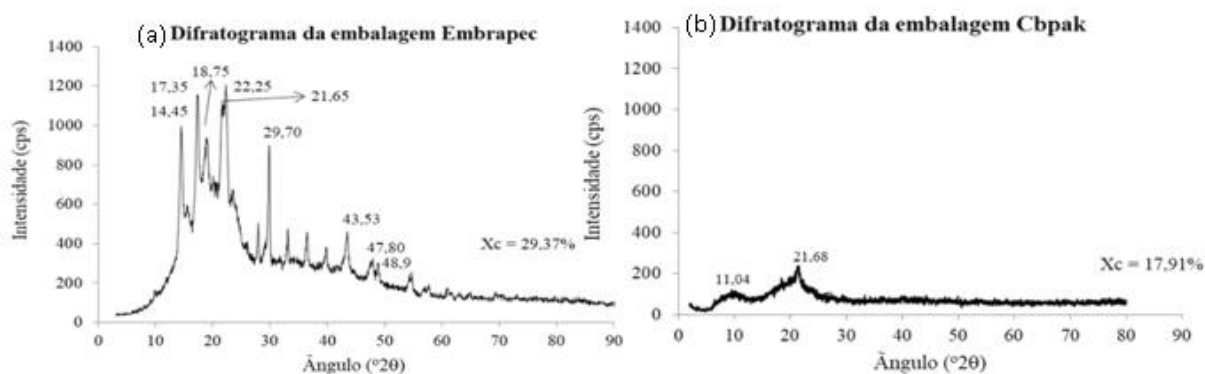


Figura 19. Curva de DRX das embalagens plásticas (a) Embrapec e (b) Cbpak.

A embalagem plástica comercial biodegradável da Cbpak tem como base química o amido de mandioca. Os picos de cristalinidade dos grânulos de amido podem ser distinguidos, dependendo da forma e da estrutura cristalina, e podem ser classificados nas formas A, B, C. Estes padrões de cristalinidade dependem, em parte, do comprimento das cadeias de amilopectina, da densidade de empacotamento dentro dos grânulos, bem como da presença de água (LIMA et al., 2012). As formas A e B encontram-se presentes no amido de cereal, e a forma C é encontrada na maioria dos tubérculos, leguminosas e sementes

(MUCCILLO, 2009). Algumas exceções se apresentam nos amidos quanto à forma dos grânulos, como exemplos tem-se: amido de batata-doce (A, C), de mandioca (A, C, Ca) e inhame (A) (ROCHA et al., 2008). Os amidos com cristalinidade do tipo A apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $15,3^\circ$; $17,1^\circ$; $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$; tipo B em aproximadamente $5,6^\circ$, $14,4^\circ$; $17,2^\circ$; $22,2^\circ$ e 24° ; e os do tipo C apresentam os picos de difração em aproximadamente $5,6^\circ$, $15,3^\circ$; $17,3^\circ$ e $23,5^\circ$ (LIMA et al., 2012). A Figura 19b apresenta a curva de difração de raios-X da embalagem da Cbpak.

Analisando a curva de DRX da embalagem Cbpak (Figura 19b) observou-se a perda na ordem estrutural do amido, mostrando um difratograma de material tipicamente amorfo. Os picos característicos do padrão de difração do amido desapareceram, com a presença somente de dois picos deslocados, em torno de $2\theta = 11,0^\circ$ e $21,7^\circ$.

De acordo com Petrikoski (2013), o grânulo de amido quando aquecido em excesso de água, sofre inchamento com conseqüente ruptura e a ordem estrutural desaparece, provocando mudanças ou perda na cristalinidade dos mesmos.

Neste trabalho a embalagem biodegradável está na forma de espuma, o que sugere que foram utilizados aditivos e/ou tratamento térmico para obtenção da embalagem, o que pode ter modificado a estrutura cristalina do amido de mandioca presente na composição química do material base.

O grau de cristalinidade (X_c) da amostra de espuma de amido mandioca medido a partir da Equação 9 mostrou o valor de 17,91%. Esse resultado indica que o amido de mandioca está praticamente plastificado, com cristalinidade semelhante à de um TPS (TEIXEIRA, 2007).

6.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)

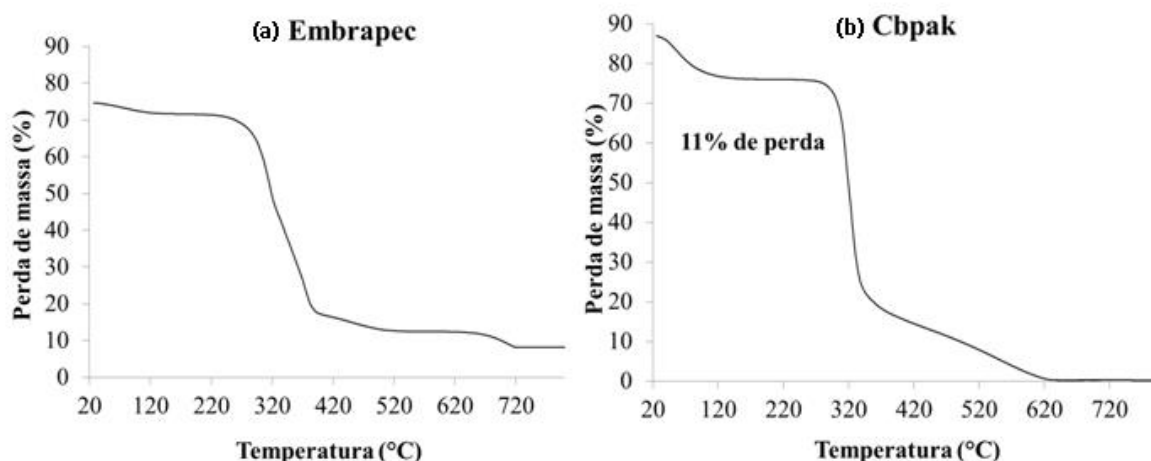


Figura 20. Curva termogravimétrica das embalagens plásticas (a) Embrapec e (b) Cbpak

Segundo Arieta (2014) a degradação térmica do amido tem seu início em 300°C , chegando ao seu máximo de degradação em 320°C . O poli(ácido láctico) (PLA) apresenta o início da degradação térmica entre 290 - 310°C (BRAMBILLA, 2013; PALSIKOWSKI, 2015; SANGAROTE, 2016). O polipropileno puro inicia a sua degradação térmica em torno de 300°C (OLIVEIRA et al., 2013). Já o succinato de polibutileno apresenta degradação térmica entre 300 - 400°C e que neste intervalo de temperatura esse polímero puro se degrada quase que completamente (PHUA et al., 2015).

A curva termogravimétrica da embalagem Embrapec (Figura 20a) apresentou cinco estágios de degradação (Tabela 5).

Tabela 5. Estágios da degradação térmica da embalagem Embrapec, com a temperatura inicial de degradação (on-set), a temperatura final de degradação (end-set) e a percentagem de perda de massa de cada estágio.

Estágios	Temperatura (°C)		Perda de massa (%)
	On-set	End-set	
1º estágio	60	120	2,5
2º estágio	278	322	21
3º estágio	325	385	32
4º estágio	400	495	6
5º estágio	678	721	4
Resíduo	≥ 725	-	9

O primeiro estágio de perda de massa ocorreu entre 60-120° C, com cerca 2,5% de perda de massa da amostra. Essa perda de massa foi atribuída à evaporação da água (umidade) e/ou aditivos voláteis de baixa massa molecular. Os outros estágios apresentaram sobreposição de valores da degradação de cada dependente da mistura. Essa sobreposição de temperaturas considerou-se ser dependentes da proporção de cada componente da mistura, da adesão interfacial entre os componentes e da morfologia (cristalinidade) da blenda. De acordo com Sangarote (2016) o 2º estágio pode ser atribuído aos grupos carboxílicos, tanto do poli(ácido láctico) (PLA), quanto do succinato de polibutileno (PBS). O 3º estágio foi atribuído ao início de degradação do amido de milho (St) e do poli(ácido láctico) (PLA) (HASSAN et al., 2013; ARIETA, 2014; PALSIKOWSKI, 2015), principalmente pela maior percentagem de perda de massa. O 4º estágio foi atribuído a degradação do polipropileno (PP) (OLIVEIRA et al., 2013; ARIETA, 2014), e O 5º estágio foi atribuído ao material resultante da interação entre os polímeros PLA, PBS e amido de milho. O resíduo foi atribuído aos aditivos não voláteis presentes na blenda. Todos os valores encontrados neste estudo estão em conformidade com os valores reportados na literatura para as análises termogravimétricas dos materiais componentes da embalagem.

Pode-se concluir, então, que a estabilidade térmica do amido não foi afetada com a incorporação de PP, PBS e PLA na matriz polimérica do amido e não acarretou em alterações significativas nas curvas de degradação de cada um desses polímeros isolados, inclusive é perceptível, pela curva de TGA, que a maior perda de massa é devido ao amido, o que já era esperado, uma vez que o fabricante informa ser este o maior quantitativo de material componente da embalagem.

Na curva característica do amido de mandioca observa-se que existem três estágios de perda de massa. O primeiro estágio inicia em torno de 40°C e foi atribuído a perda de umidade ou aditivos voláteis de baixa massa molar presentes na embalagem. Esse estágio se encerra à temperatura em torno de 163,0°C. A partir desta temperatura inicia-se o segundo estágio (298°C), que consiste na variação de massa de materiais como o amido, que é concluído na faixa de temperatura de 360°C, quando a curva apresenta praticamente uma fase constante de não variação de massa. O terceiro estágio também foi atribuído a degradação das cadeias de amido mais ordenadas e/ou ramificadas (amilopectina), causando a elevação da temperatura de degradação térmica do material (BONA, 2007; TEIXEIRA, 2007; SCHLEMMER et al., 2010; LIMA et al., 2012).

A curva termogravimétrica da embalagem Cbpak (Figura 20b) apresentou três estágios de degradação (Tabela 6).

Tabela 6. Estágios da degradação térmica da embalagem Cbpak, com a temperatura inicial de degradação (on-set), a temperatura final de degradação (end-set) e a percentagem de perda de massa de cada estágio.

Estágios	Temperatura (°C)		Perda de massa (%)
	On-set	End-set	
1º estágio	44	163	11,0
2º estágio	298	360	56
3º estágio	360	620	18

6.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias, da embalagem Embrapec (Figura 21a, 21b) mostram uma mistura heterogênea dos componentes da embalagem. A dispersão das partículas na amostra não é homogênea, com um aglomerado de micropartículas, aparentando ser um prensado de vários componentes particulados. Assim como no estudo de Arieta (2014), nas duas micrografias da embalagem da Embrapec foi possível visualizar os grânulos de amido de aproximadamente 10 microns, com o formato poligonal, o que mostra que alguns grãos de amido não se romperam, atuando como cargas de reforço na matriz da amostra.

Enquanto que as micrografias da embalagem Cbpak (Figura 21c, 21d) mostram um material bastante homogêneo à base de amido de mandioca. Esse comportamento corrobora com as informações do fabricante que classifica a embalagem Cbpak como um material 100% à base de amido de mandioca.

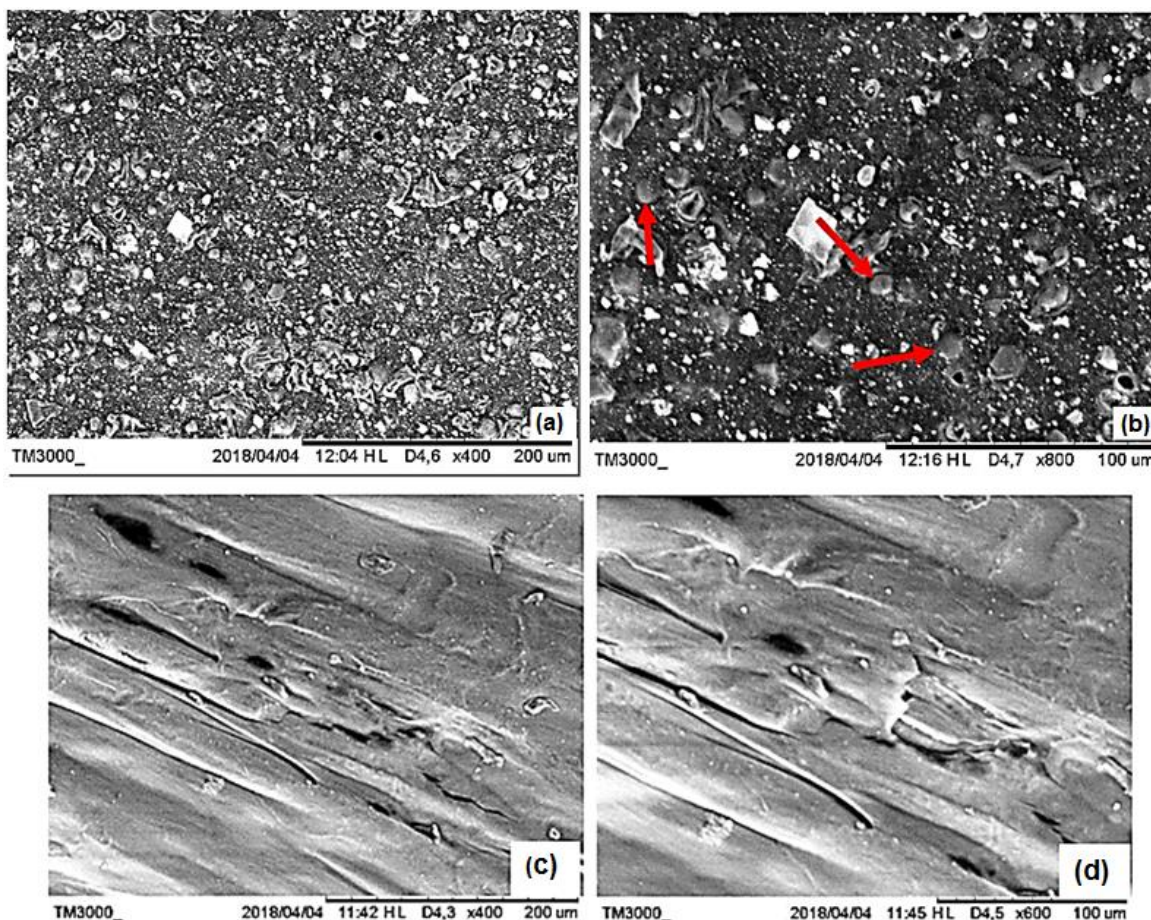


Figura 21. Micrografias da amostra de embalagem Embrapec (a) 400x e (b) 800x, micrografias da amostra de embalagem Cbpak (c) 400x e (d) 600x.

6.2.4. Absorção de água

Uma das limitações dos plásticos à base de amido é devido a sua natureza higroscópica. Esses plásticos absorvem água facilmente e incham, o que conseqüentemente pode acarretar em perda de propriedades mecânicas e de barreira (TEIXEIRA, 2007; BERGEL, 2017). A incorporação de plastificantes, como o glicerol, em filmes à base de amido intensifica a sua absorção de água (CARMO & PAIVA, 2015).

A capacidade de absorção de água das embalagens foi quantificada por meio do aumento de massa das amostras após imersão em água deionizada por 2h e 24h. A Figura 22 apresenta as fotos das embalagens biodegradáveis antes e após o ensaio de absorção de água.

Visualmente não houve nenhum tipo de alteração na amostra Embrapec (Figura 22a – 22c), contudo houve uma ligeira variação de massa, indicando uma discreta absorção de água. Com 2h de imersão houve um acréscimo de 0,89% de massa e após 24h o aumento foi de 1,38%, resultado esperado uma vez que para o uso comercial destas embalagens é fundamental a não incorporação de líquidos para que se mantenha a finalidade de uso, como copo plástico descartável, por exemplo, preservando suas características e funcionalidades.

A amostra Cbpak absorveu água suficiente para desmanchar e não ser possível a retirada do material intacto para posterior pesagem, como mostram as fotos (22d – 22f), com 2h de imersão. O material polimérico, neste caso, se mostrou totalmente embebido de água a ponto de impossibilitar a pesagem, após 24h o material apresentou-se meio dissolvido

(completamente descaracterizado e extremamente frágil). Essa grande absorção de água é devido ao alto caráter hidrofílico do TPS atrelado com a grande quantidade de espaços vazios característicos das espumas de amido.

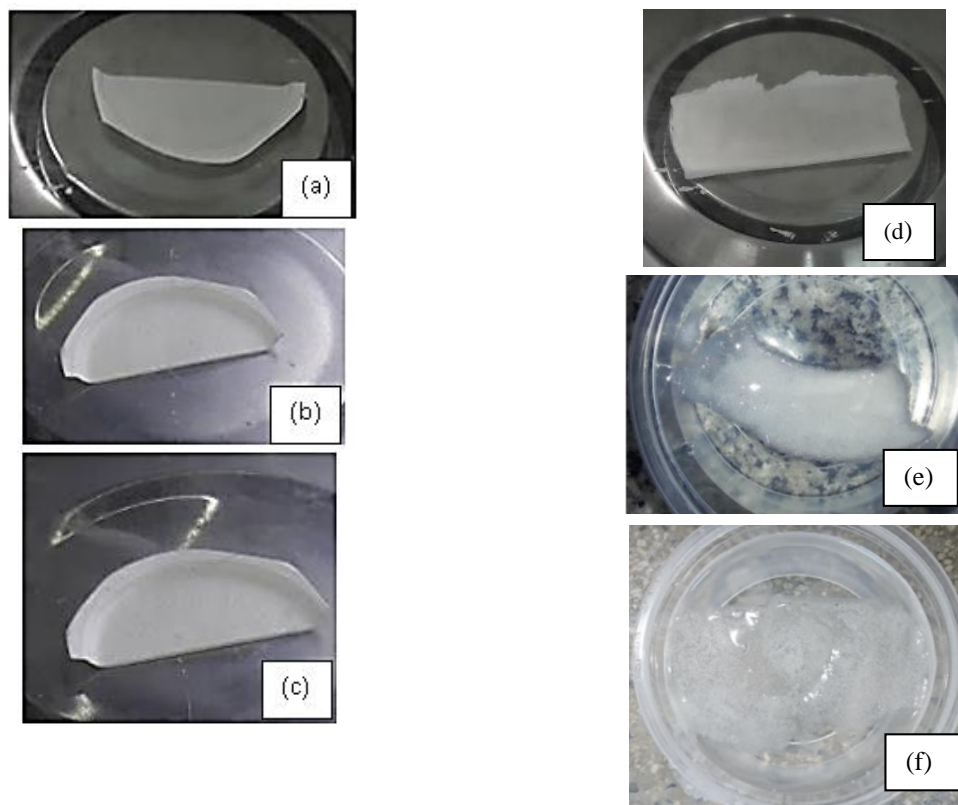


Figura 22. Fotos das amostras de embalagem Embrapec (a) antes, (b) após 2h e (c) após 24h do teste de absorção de água; fotos das amostras de embalagem Cbpak (d) antes, (e) após 2h e (f) após 24h do teste de absorção de água.

Stoffel (2015) ao testar espumas de amido de mandioca, formuladas com diferentes quantidades de amido e água, após 1 minuto de imersão obteve 93% de absorção para espumas com 45% de amido/água (45/55%), verificando que a capacidade de absorção é inversamente proporcional à quantidade de amido, em razão de quanto maior a quantidade de amido na composição, menos espaços vazios no interior da espuma e menor a absorção de água. Müller et al. (2009) também observaram uma alta absorção de água para misturas poliméricas de água, amido de mandioca e glicerol nas proporções de 40/40/20 e 50/35/15. Como resultado eles observaram que 226,5% de água foram absorvidos pela mistura com maior quantidade de água e menor quantidade de glicerol, contra 76,6% para a outra mistura. Foi ressaltado neste estudo que provavelmente o glicerol atuou como inibidor de absorção de água, pois o teor de absorção foi muito maior nas amostras com menor quantidade de glicerol. Marengo, Vercelheze e Mal (2013) formularam bandejas de amido de mandioca contendo 100g de amido de mandioca, 100g de água e 5g de glicerol como plastificante e verificaram a capacidade de absorção de água em 1, 10, 20 e 30 minutos e obtiveram como resultado 57%, 113%, 226% e 247% de água absorvida.

6.2.5. Teor de matéria orgânica das embalagens

O teor de matéria orgânica das embalagens Embrapec e Cbpak foi calculado a partir da Equação 10. Esse dado foi utilizado na quantificação da massa teórica de CO₂ (ThCO₂) e posterior quantificação da percentagem de biodegradação da embalagem.

Foram obtidos 77,38% e 99,37% para as amostras Embrapec e Cbpak, respectivamente, de teor de matéria orgânica.

6.3. Teste de Biodegradação

Os ensaios de biodegradação podem ser processados por diferentes ambientes e metodologias (KRZAN et al., 2006). Gonçalves (2011) adverte que em pesquisas de biodegradação em solo natural não existe regra alusiva às condições e quantidade de solo. A biodegradação ocorre em solos sob diferentes circunstâncias, já que os micro-organismos responsáveis pela degradação apresentam necessidades metabólicas, morfológicas e de crescimento.

Os microorganismos existentes no solo para alcançarem o crescimento apropriado demandam de condições de umidade. Sendo excessiva, a mobilidade e disponibilidade de oxigênio é restringida. Gomes (2015) alerta que valores abaixo de 30% de umidade inibem a atividade microbiana e acima de 65% ocasionam decomposição lenta e anaerobiose, portanto o ideal de umidade está compreendido entre 30-60%.

De acordo com os sites das condições meteorológicas, em Seropédica o verão é curto, quente, opressivo, com precipitação e de céu encoberto; o inverno é agradável e de céu quase sem nuvens. Ao longo do ano, em geral a temperatura varia de 16°C a 34°C e raramente é inferior a 13°C ou superior a 38°C (METEOBLUE, 2018; WEATHERSPARK, 2018). A Figura 23 apresenta as temperaturas e precipitações médias em Seropédica, durante o ano.

A "máxima diária média" (linha vermelha contínua) mostra a média da temperatura máxima de um dia para cada mês para Seropédica. Da mesma forma, "mínima diária média" (linha azul contínua) mostra a média da temperatura mínima. Os dias quentes e noites frias (linhas vermelhas e azuis tracejadas) mostram a média do dia mais quente e da noite mais fria de cada mês nos últimos 30 anos.

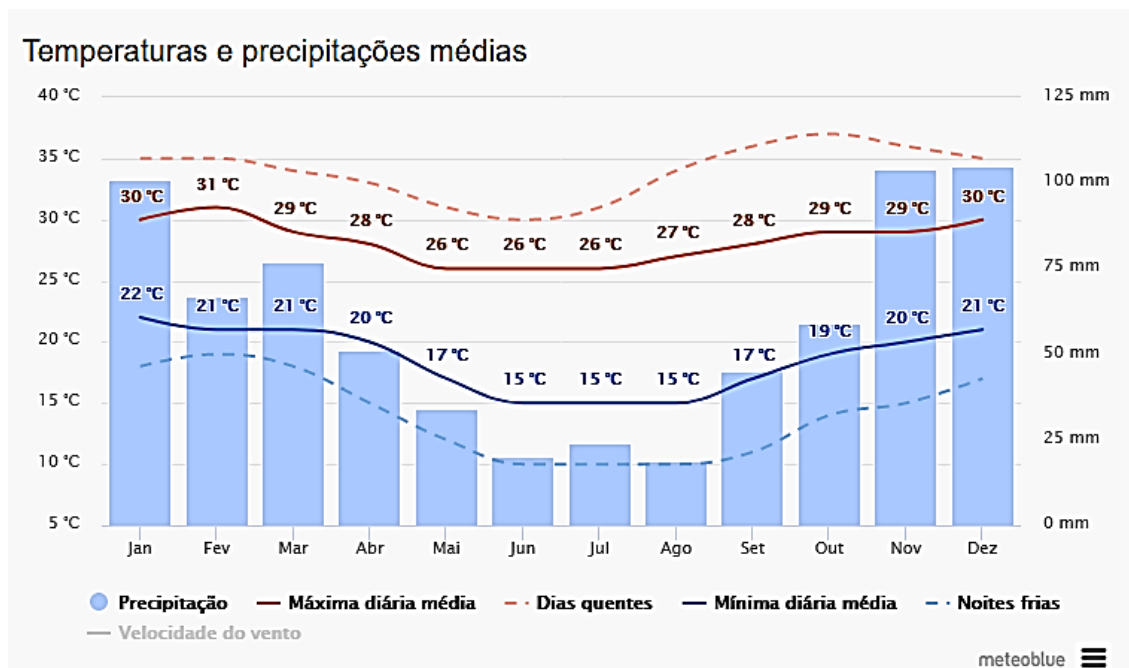


Figura 23. Diagramas climáticos do meteoblue, com as indicações de padrões climáticos típicos e condições previstas (temperatura, precipitação, radiação solar e vento) de Seropédica (METEOBLUE, 2018).

De acordo com weatherspark (2018), a estação quente de Seropédica permaneceu por 2,3 meses, de 1º de janeiro a 11 de março, com temperatura máxima média diária acima de 32°C. O dia mais quente do ano foi 13 de fevereiro, cuja temperatura máxima média foi de 34°C e a mínima média foi de 23°C. A estação fresca permaneceu por 3,1 meses, de 12 de maio a 17 de agosto, com temperatura máxima diária em média abaixo de 28°C. O dia mais frio do ano foi 21 de julho, com média de 16°C para a temperatura mínima e 27 °C para a máxima (WEATHERSPARK, 2018).

Em relação à umidade do ar, Seropédica tem uma variação sazonal extrema na sensação de umidade. O período mais abafado do ano dura 8,3 meses, de 20 de setembro a 30 de maio, no qual o nível de conforto é abafado, opressivo ou extremamente úmido pelo menos em 35% do tempo. O dia mais abafado do ano foi 1 de março, com condições abafadas durante 97% do tempo. O dia menos abafado do ano foi 23 de julho, com condições abafadas durante 15% do tempo (WEATHERSPARK, 2018).

A Figura 24 apresenta a percentagem dos vários níveis de conforto de umidade em Seropédica.

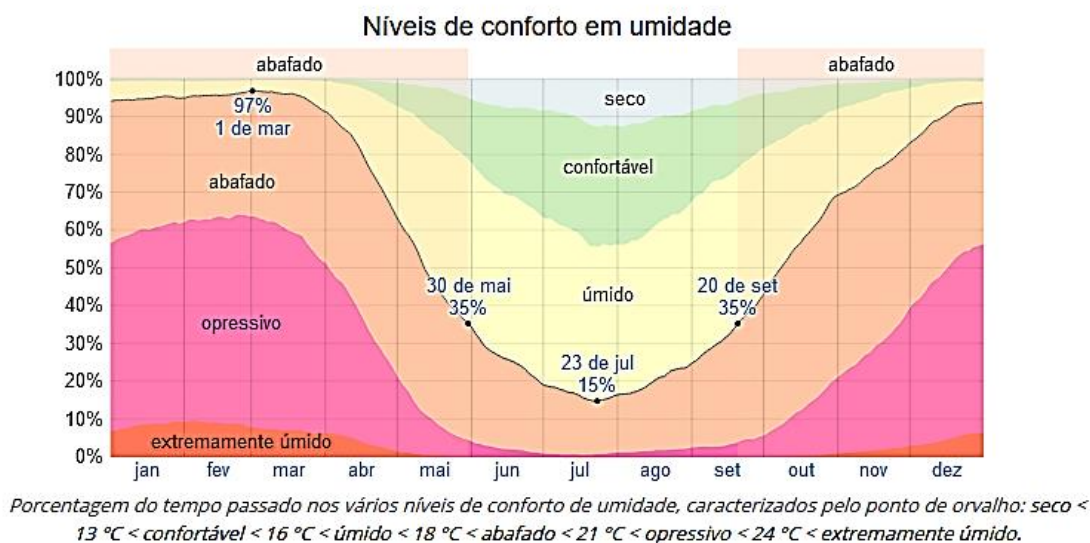


Figura 24. Percentagem do tempo passado nos vários níveis de conforto de umidade, em Seropédica, caracterizados pelo ponto de orvalho: *seco < 13°C < confortável < 16°C < úmido < 18°C < abafado < 21°C < opressivo < 24°C < extremamente úmido*

Para se determinar as condições climáticas dentro do laboratório nos períodos dos testes de biodegradação das embalagens, já que no momento dos testes não houve como serem medidas a temperatura e a umidade relativa do ambiente, em época posterior foram medidas essas variáveis dentro e fora do laboratório e construídas curvas relacionando as temperaturas do laboratório e do município de Seropédica, para posterior extrapolação para o período ambiental do laboratório.

A Tabela 7 apresenta os dados medidos no laboratório e obtidos de sites específicos, das condições climáticas do município de Seropédica.

A partir da Tabela 7 foram construídas as Figuras 25 e 26, as quais relacionam as condições climáticas de temperatura ambiental do município de Seropédica com a temperatura do laboratório e a umidade relativa de Seropédica com a umidade relativa do laboratório, no período de 03 a 11 de maio de 2018, respectivamente.

Tabela 7. Valores das condições climáticas de temperatura e umidade relativa do município de Seropédica e do laboratório, no período de 03 a 11/05/2018.

Data	Laboratório		Seropédica	
	Temperatura (°C)	Umidade relativa (%)	Temperatura (°C)	Umidade relativa (%)
03/mai	27,7	18	26,2	69
04/mai	28,7	10	29,8	46
05/mai	-	-	29,7	49
06/mai	-	-	27,2	64
07/mai	27,8	15	27,8	62
08/mai	27,1	19	22,5	88
09/mai	26,3	16	28	65
10/mai	26,6	11	28,5	39
11/mai	26,4	13	26,7	53

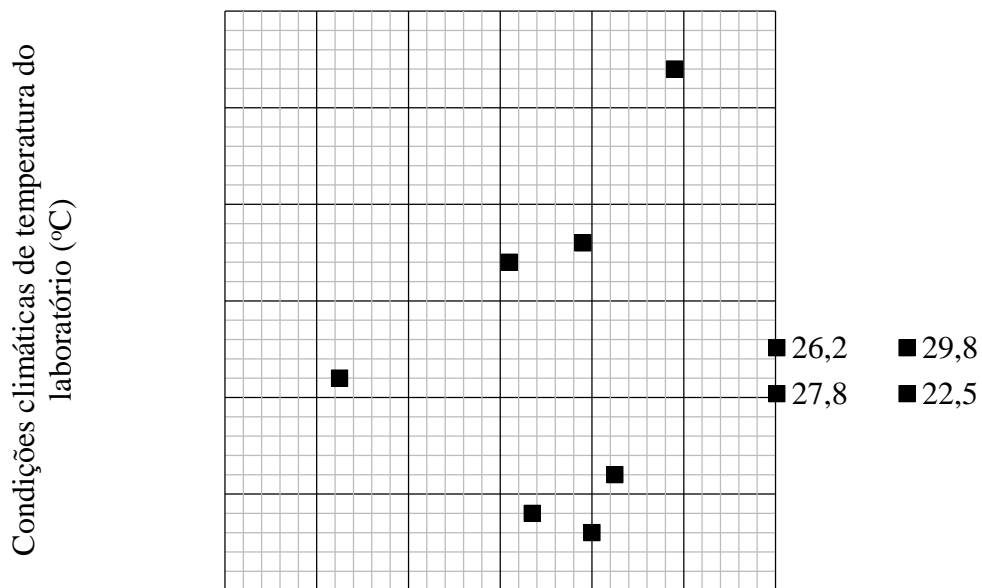


Figura 25. Gráfico relacionando as condições climáticas de temperatura do município de Seropédica com a temperatura do laboratório, no período de 03 a 11/05/2018

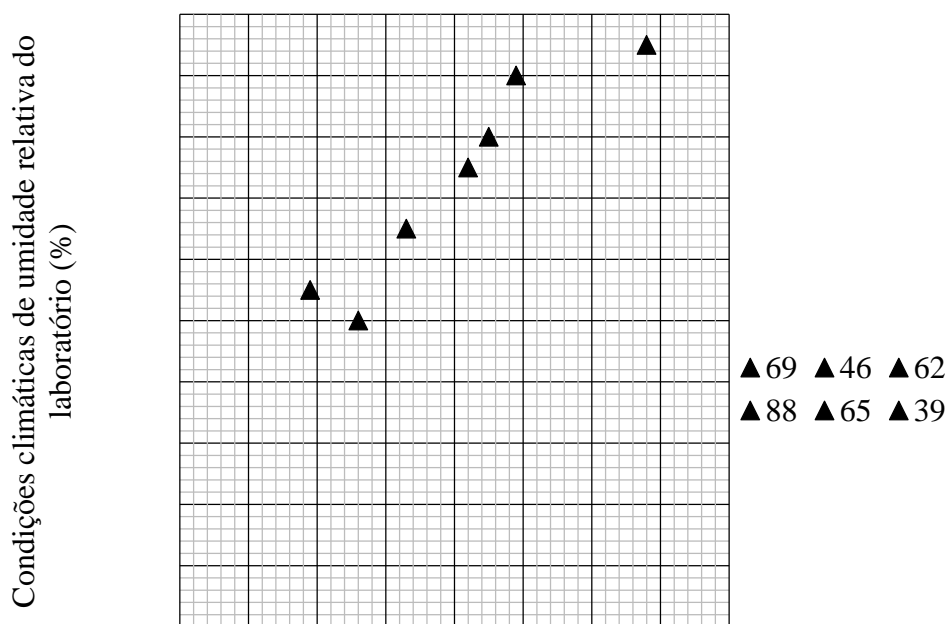


Figura 26. Gráfico relacionando as condições climáticas de umidade relativa do município de Seropédica com a umidade relativa do laboratório, no período de 03 a 11/05/2018.

Esses gráficos (Figuras 25 e 26) e das medições meteorológicas de Seropédica, dados pelas Figuras 23 e 24, pode-se prever as condições climáticas dentro do laboratório no período de teste de biodegradação das embalagens de Cbpak e Embrapec.

O teste de biodegradação da embalagem Cbpak foi realizado no período de 28/março/2017 a 27/junho/2017. Neste período, o município de Seropédica apresentou um ligeiro decréscimo na temperatura diária, com uma média máxima no mês de abril de 28°C, e apresentou uma diminuição brusca da umidade relativa do ar, sendo que no mês de maio a umidade média permaneceu em torno de 35%.

A embalagem Embrapec foi testada no período de 27/julho/2017 a 25/outubro/2017. Neste período, o município de Seropédica apresentou um ligeiro aumento na temperatura diária, com uma média máxima no mês de outubro de 29°C, e apresentou um aumento da percentagem da umidade relativa do ar, sendo que no mês de outubro a umidade média permaneceu em torno de 60%.

A partir dessas informações pode-se calcular a temperatura e umidade relativa dentro do laboratório no período de ensaio de cada amostra de embalagem. Durante o período de ensaio da embalagem Cbpak, pode-se observar que a temperatura do laboratório variou muito pouco em relação a temperatura média ambiental de Seropédica. Essa mudança foi de 28°C, em Seropédica, em média, para 27,3 °C, no laboratório, porém a umidade relativa sofreu uma drástica mudança, em relação ao valor médio ambiental, de 95% - 35%, em Seropédica, para um limite de 10% - 20% dentro do laboratório. Para o período de teste da embalagem Embrapec a temperatura do laboratório variou muito pouco em relação a temperatura média ambiental de Seropédica. Essa mudança foi de 26°-29°C, em Seropédica, em média, para 27,1° - 27,4°C, no laboratório, porém a umidade relativa sofreu uma drástica mudança, em relação ao valor médio ambiental, de 25% - 70%, em Seropédica, para um limite de $\leq 5,0\%$ - 13% dentro do laboratório.

Pelas Figuras 27 e 28, observa-se que as amostras não sofreram total perda de massa no período de teste.

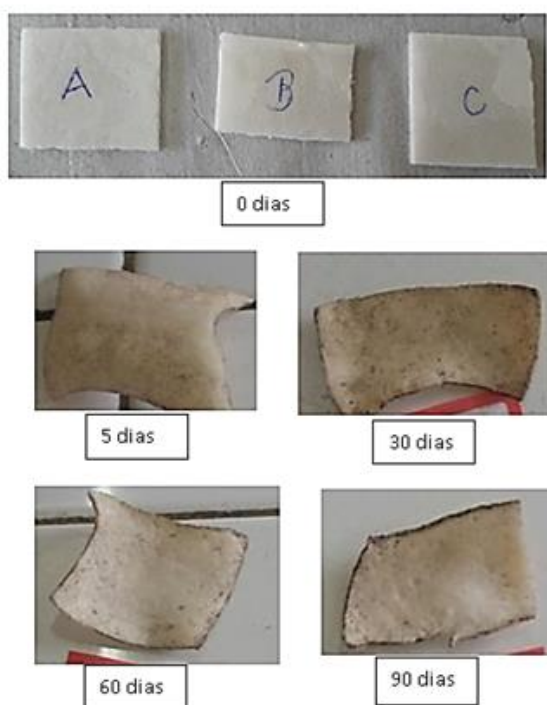


Figura 27

Figura 27. Fotos da embalagem Cbpak após o ensaio de biodegradação, nos períodos de 0, 5, 30, 60 e 90 dias, no solo húmus.

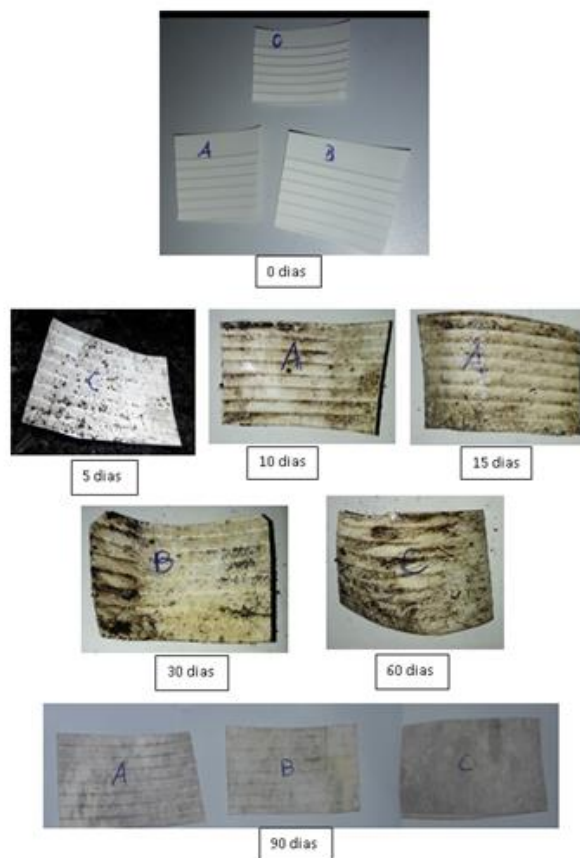


Figura 28

Figura 28. Fotos da embalagem Embrapac após o ensaio de biodegradação, nos períodos de 0, 5, 10, 15, 30, 60 e 90 dias, no solo húmus.

No entanto, as amostras da embalagem Cbpak, apresentaram deformações e aumento dos vazios na superfície esponjosa, consideradas como perda mínima de massa. Esse resultado está contraditório com os resultados apresentados pelo DRX e pela absorção de água da embalagem Cbpak, a qual apresentou baixa cristalinidade, sendo considerada constituída de amido plastificado (TPS) e apresentou comportamento de total absorção de água, mesmo no período de duas horas.

A perda mássica da embalagem Embrapac se mostrou crescente ao longo de todo o período de realização do teste (Figura 29a), e foi associada aos valores de umidade e pH, os quais se mostraram adequados ao processo (Tabela 8), configurando uma predisposição de biodegradação da embalagem Embrapac, com conseqüente produção de CO₂.

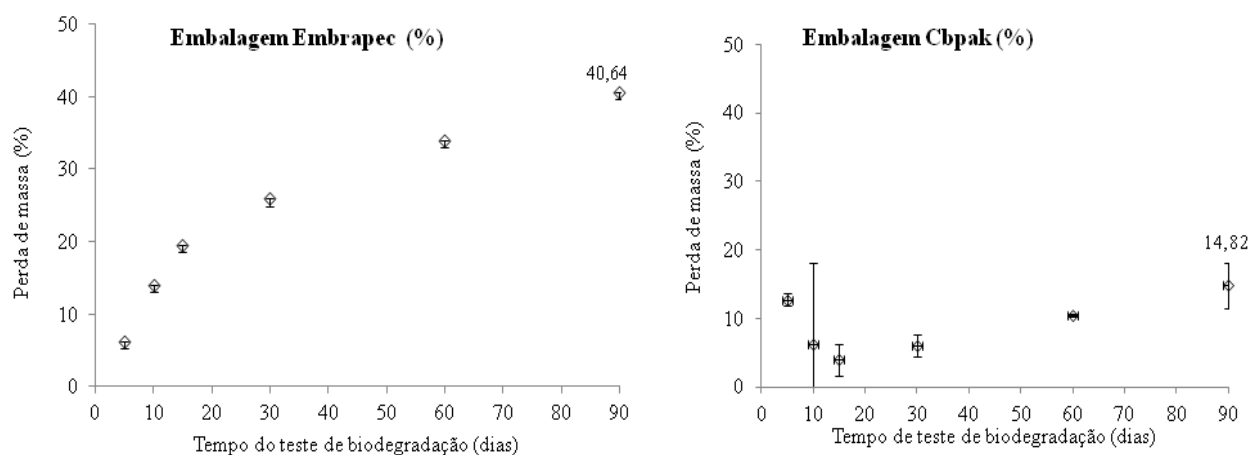


Figura 29. Perda de massa durante o teste de biodegradação das embalagens embalagem Embrapec (a) e Cbpak(b)

Por apresentar uma característica esponjosa, a amostra Cbpak, aumentou sua massa nos primeiros dias do teste (Figura 29b), por absorção de umidade. Com o passar dos dias ocorreu aumento de massa perdida após 30 dias de processo de biodegradação.

Esse comportamento sugere que, provavelmente, neste ensaio, tenha ocorrido somente a fase abiótica da degradação, com o material sendo hidrolisado e originando moléculas menores e não avançando para a etapa seguinte, assim não resultando em significativa variação na massa perdida. Acredita-se que a hidrólise ácida se deu nos primeiros 5 dias, uma vez que é neste período de tempo onde ocorre a brusca queda nos valores de umidade do solo, o que pode ter ocasionado a mortalidade de uma parcela dos micro-organismos presentes no solo e a estagnação do processo. Ao final dos 90 dias a amostra apresentou taxa equivalente de perda mássica a dos primeiros 5 dias, como mostra a Figura 29a.

A baixa perda de massa das amostras foi atribuída à baixa umidade relativa do ambiente (laboratório) durante o teste de biodegradação (Tabela 8), principalmente no primeiro mês de ensaio, acarretando em um processo predominantemente abiótico.

Enquanto que, o resultado obtido para as amostras Embrapc foi atribuído à complexa composição química da embalagem, a qual é uma mistura de polímeros biodegradáveis (amido de milho/poli(ácido láctico)/succinato de polibutileno) e do polímero sintético polipropileno. Essa composição química dificultou a total biodegradação da embalagem no período estudado. Além disso, a presença de cristalinidade de algumas cadeias dos constituintes da mistura também pode ter dificultado a absorção de água e, consequentemente, a biodegradação do material.

Durante o teste de biodegradação, da amostra Embrapc, houve uma ligeira queda na umidade, de 48% no solo inicial para 46% ao final de 90 dias, acompanhado que um decréscimo expressivo no valor do pH, de 7,3 inicialmente para 5,8 ao final do ensaio (Tabela 8).

O ligeiro decréscimo do pH foi atribuído a geração de metabólitos ácidos e de CO₂ oriundos da incorporação do amido (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006; CAMPOS, 2008), que segundo Valente et al. (2009), as bactérias encarregadas da quebra inicial da degradação do amido são produtoras de ácidos.

Tabela 8. Valores de pH e umidade obtidos durante o teste de biodegradação/análise de C_{mic} .

Dias	Cbpak				Embrapec			
	Umidade (%)	Desvio Padrão	pH	Desvio Padrão	Umidade (%)	Desvio Padrão	pH	Desvio Padrão
0	49	0,2470	7,28	0,0200	48	0,5774	7,32	0,0231
5	13	0,2854	6,19	0,0153	48	1,0000	5,33	0,0265
10	9	0,1501	6,67	0,0058	47	0,5774	5,56	0,0100
15	12	0,2957	6,83	0,0265	47	1,1547	5,83	0,0115
30	10	0,3420	6,55	0,0058	46	0,5774	5,74	0,0173
60	5	0,2751	6,38	0,0058	46	1,1547	5,39	0,0208
90	5	0,1498	6,31	0,0173	46	0,5774	5,78	0,0153

Como esperado, a embalagem Embrapec apresentou uma crescente perda de massa durante o período de biodegradação, porém esse resultado isolado só confirma a deterioração do material de composição mais complexa.

Como já descrito anteriormente (seção 6.1.1), os valores iniciais de umidade e pH estão apropriados para o estudo da biodegradabilidade de polímeros tidos como biodegradáveis. Contudo, a verificação dos perfis desses parâmetros, ao longo do período testado da embalagem Cbpak, evidencia uma drástica queda de umidade no período de 10 dias, acompanhado, também, por queda do pH.

Galli (1964) menciona em seu estudo que a população microbiana é flutuante e, em um mesmo local, varia bastante, ficando na dependência do meio ambiente: temperatura, umidade, concentração de íons hidrogênio, teor, tipo, composição e idade da matéria orgânica, além de outros fatores. Neste trabalho, durante o experimento realizado para a embalagem Cbpak, a diminuição da umidade do solo (húmus) pode ter sido o principal interferente na população microbiana.

A Figura 30 (a, b) (400x e 800x, respectivamente) apresenta as micrografias de MEV da embalagem Embrapec após o teste de biodegradação. As micrografias iniciais (Figura 21) mostraram uma mistura não homogênea com aglomerado de micropartículas de tamanhos diferentes, que, segundo o fabricante, são de amido de milho, PP, PBS e PLA. Após o teste de biodegradação da embalagem Embrapec ficaram nítidos os locais de deterioração do material e/ou crescimento e atuação dos micro-organismos, deixando vazios na superfície. A ação dos micro-organismos presentes no solo pode ter sido favorecida pela composição da blenda com polímeros biodegradáveis: amido e PLA, corroborando o resultado de perda de massa.

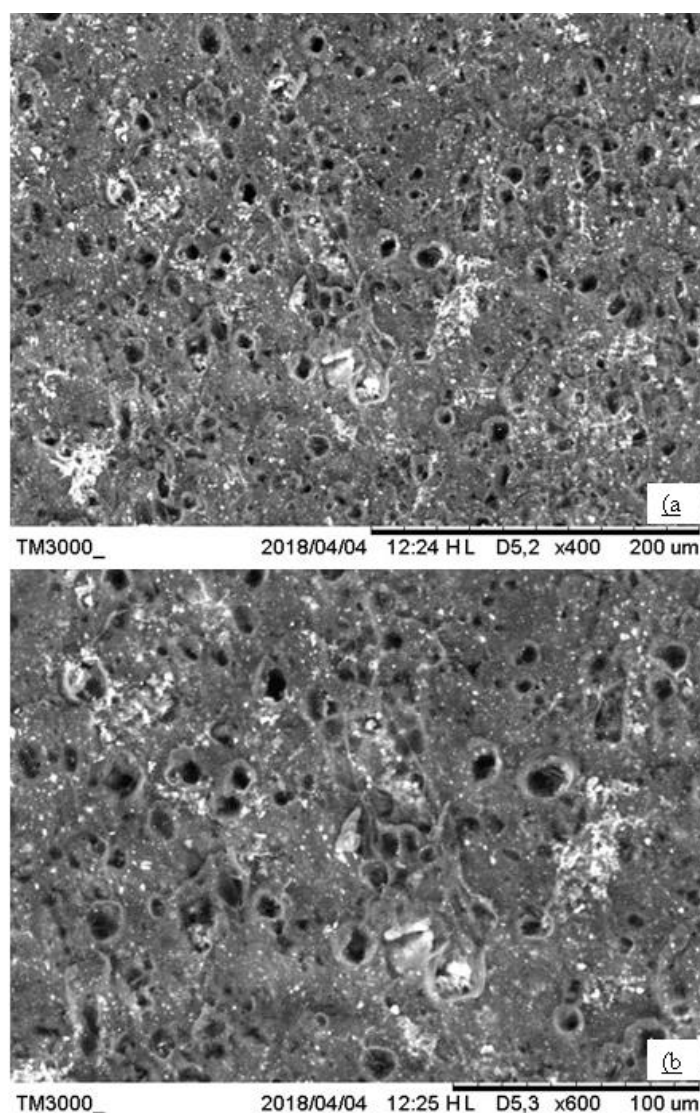


Figura 30. Micrografias (MEV) da amostra de embalagem de amido de milho/PLA/PP/PSB (Embrapec), após o teste de biodegradação (a) 400x e (b) 600x.

6.4. Teste de Respirimetria (Teste de Sturm)

6.4.1. Perda de massa das embalagens

A avaliação da perda de massa foi realizada no final do teste respirométrico objetivando a comparação com a produção total de carbono durante o período de incubação. Visto que trata-se de um sistema fechado, o balanço de massa sugere que toda a perda de massa seja provocada pela transformação da matéria orgânica em gás carbônico a partir da degradação aeróbia (TAIATELE JUNIOR, 2014). A Tabela 9 mostra a comparação entre a massa perdida da embalagem e a massa total evoluída de CO₂.

Tabela 9. Valores da redução das massas e da evolução da produção de CO₂ no teste de respirometria (teste de Sturm).

Embalagem	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Redução de Massa (g)	Evolução de C-CO₂ (g)
Embrapec	1,339667	0,483133	0,856534	0,02684
Cbpak	1,2557	0,914167	0,341533	0,215673

Nas duas embalagens analisadas ocorreram diferenças entre os valores de perda mássica e produção de carbono. Taiatele Junior (2014) ao considerar o sistema como adiabático entende que outras formas de massa que não foram monitoradas e foram perdidas ao longo do experimento, o que, para ele, elucida os maiores valores de perda de massa em relação ao desprendimento de carbono. Ele ainda exemplifica essas formas outras formas de massa liberadas como água e derivados de possível anaerobiose.

6.4.2. Condições dos sistemas do teste de Sturm

A Tabela 10 apresenta as condições físicas antes e depois do teste de Sturm com as embalagens.

Tabela 10. Valores de umidade, pH e carbono orgânico dos solos antes e depois do teste de Sturm.

Amostra – Teste de Sturm	Umidade (%)	pH	C_{org} (%)
Solo inicial + Cbpak	49	7,28	7,15
Solo inicial + Embrapec	48	7,32	3,62
Solo 90 dias + Cbpak	14	5,66	-
Solo 90 dias + Embrapec	57	6,65	4,17

A partir dos resultados apresentados na Tabela 10 pode-se concluir que as condições não se mostraram favoráveis para a produção de CO₂ a partir da biodegradação da embalagem Cbpak. A umidade sofreu uma diminuição drástica durante o período do teste e o pH também sofreu redução, levando-se a conclusão de que prioritariamente ocorreu uma degradação química da embalagem. Por outro lado, as condições físicas durante o teste de Sturm com a embalagem Embrapec se mostraram favoráveis, com aumento da umidade do solo acima do valor inicial do solo, e ligeira diminuição do pH. Esse favorecimento do meio, para a biodegradação da embalagem Embrapec, é confirmado pelo aumento da percentagem de carbono orgânico após 90 dias de ensaio.

6.4.3. Produção de CO₂

As pesquisas de mineralização abrangendo a quantificação da produção/liberação de CO₂ como indicativo da respiração microbiana podem viabilizar informações a respeito da biodegradabilidade e do valor do CO₂ emitido proporcional à biodegradabilidade do material (DECESARO, 2013; SEPULVEDA, 2010).

A Figura 31 (a, b) apresenta as curvas de produção de CO₂ durante os testes de Sturm das embalagens (a) Cbpak, já descontado o CO₂ produzido pelo solo (Húmus).

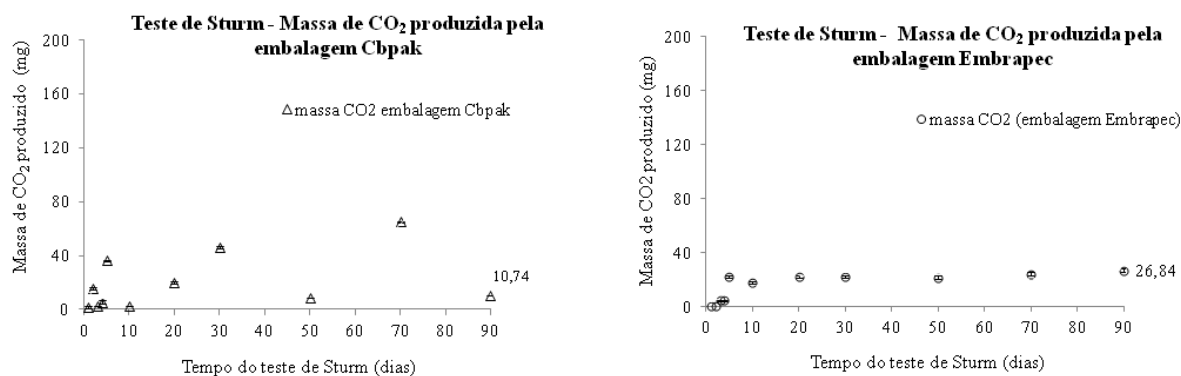


Figura 31. Massas de CO₂ produzidas pelas embalagens (a) Cbpak e (b) Embrapec.

Analisando o perfil evolutivo dessa curva de CO₂ (Figura 31a), e pelo grau de perda de massa das amostras de amido de mandioca (Tabela 9), constata-se que houve pequena perda de massa, com considerável quantidade de CO₂ emanada, atrelada a drástica queda de umidade do solo. Supõe-se que o material em análise, durante o processo de biodegradação, assimilou grande quantidade de água o que pode ter provocado seu inchamento e a pouca diferença na perda mássica ao final do experimento.

Bergel (2017) diz que embalagens originárias de espuma TPS apresentam alta afinidade pela água, afetando, conseqüentemente, o seu uso. Os grupamentos OH existentes no amido conferem ao TPS alta hidrofiliçidade, prejudicando suas propriedades físicas e mecânicas e comprometendo suas aplicações. Essa hipótese pode ser comprovada através do teste de absorção de água.

A Figura 31a mostra que ocorreu grande variação na massa de CO₂ produzida pela embalagem Cbpak, porém com uma leve tendência de aumento da produção de CO₂. Os resultados obtidos nessa figura revelam picos de altos e baixos de liberação do CO₂, o mesmo foi obtido por Corradini (2004); Provinciatto; Jacob (2012); Rocha (2014) ao estudarem: blenda de amido de milho/zeína; sacolas oxi-biodegradáveis, e bionanocompósitos de celulose com poli (álcool vinílico) e poli (ácido láctico). Provinciatto; Jacob (2012) associou este comportamento ao modo como a decomposição se processa frente ao aditivo das sacolas. Rocha (2014) associou a diferença de velocidade de biodegradação dos polímeros (PVA ou PLA) nos compósitos. Neste estudo esse comportamento foi associado à característica esponjosa da embalagem biodegradável. De acordo com o obtido, o material em análise liberou em torno de 215 mg de CO₂, no período de 90 dias de teste, conforme Figura 31a.

Os ensaios do solo sem as amostras de embalagem Embrapec, considerados como controle, foram fundamentais, pois indicam a produção de CO₂ pelo solo puro, e conseqüentemente, comprovam a existência de atividade microbiana no solo, ou seja,

comprovam a presença de atividade microbiana possível de biodegradar as amostras testadas (AMBROSIO; ALVES; FECHINE, 2011).

Nos primeiros 5 dias observou-se que os valores de massa de CO₂ para o solo puro e solo submetido à embalagem Embrapec apresentaram semelhança, indicando que a incorporação do material ao solo provocou a chamada fase lag, entendida como um período de ajuste e aclimação da comunidade microbiana as novas condições do meio (Figura 32) (ANDRADE; OLIVEIRA; CERRI, 2006; COSTA, 2009; SEPULVEDA, 2010; Ó; ANDRADE, 2012; COSTA et al., 2014). A Figura 34 apresenta os resultados da produção de CO₂ obtidos ao longo dos dias do experimento para o conjunto solo + embalagem Embrapec, e solo puro (Húmus), utilizado como referência.

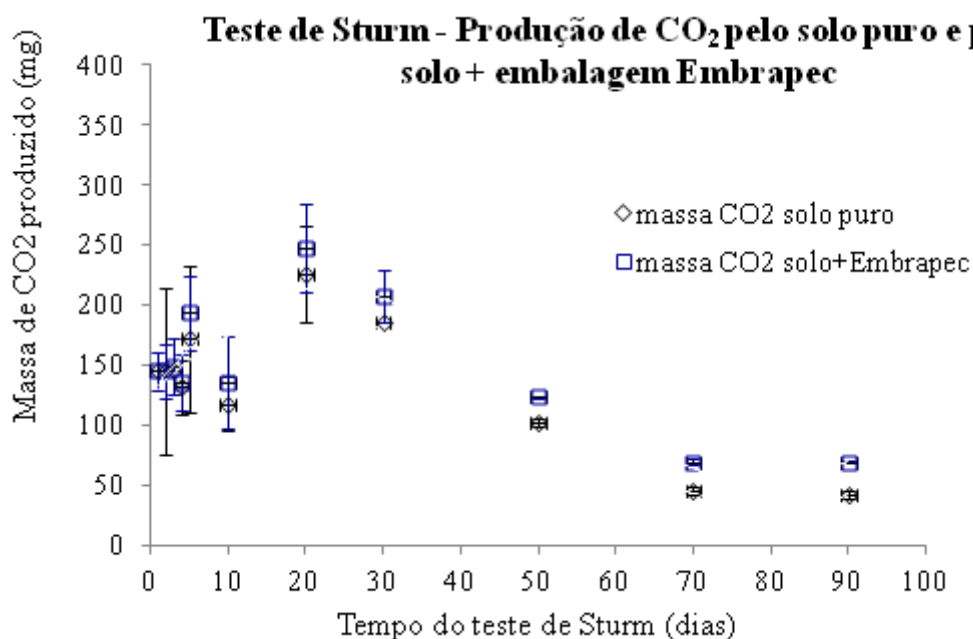


Figura 32. Resultados obtidos, em massa de CO₂, no teste de Sturm do solo puro e solo + embalagem Embrapec.

Costa et al. (2014) informam que a fase lag dura de aproximadamente 5 dias, podendo se estender a até 120 dias para que seja possível a percepção na redução da massa molar numérica média do polímero. A partir do vigésimo dia, constatou-se o declínio na geração de CO₂, tanto do conjunto solo + embalagem Embrapec, como também do solo puro (Húmus), sugerindo um decréscimo da atividade microbiana. Pressupõe-se que a razão mais plausível seja a dificuldade da propagação do oxigênio devido à diminuição da umidade e do oxigênio durante o ensaio. Por se tratar da ação de micro-organismos aeróbios, é imprescindível o abastecimento satisfatório de oxigênio no solo, caso contrário, o solo é acometido por baixas nos níveis de oxigênio devido difusão restrita do oxigênio atmosférico para os poros preenchido com água (COSTA, 2009).

Contudo, o emprego de oxigênio não decorre exclusivamente pela remoção do carbono do material a ser degradado, mas também por outras causas, como a oxidação de compostos inorgânicos. O CO₂ dissolvido é usado como fonte de carbono para a construção da biomassa por bactérias nitrificantes, outras, as autotróficas, utilizam o CO₂ ou o carbonato como fonte de carbono. Todas essas parcelas cooperam para a totalidade do valor da taxa de respiração observada (COSTA, 2009).

A partir da Figura 32, notou-se que a evolução da produção de CO₂ do conjunto solo + embalagem Embrapec foi maior que o emanado pelo controle (solo puro), como esperado, uma vez que a inclusão do material provisiona o meio de matéria orgânica prontamente degradável, revelando saldos cada vez mais positivo e com discreta tendência ao crescimento. Diante disso, o ensaio controle serviu para medir as parcelas de dióxido de carbono que resultam do processo de biodegradação do material analisado (GHEM, 2006), sendo o saldo da produção de CO₂ mais eficiente para a quantificação do gás devido à biodegradação da embalagem Embrapec, mostrado na Figura 33b.

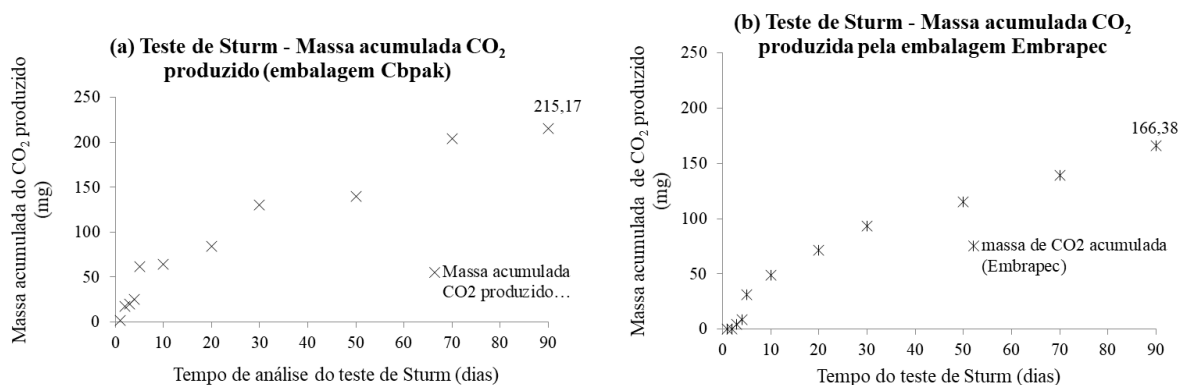


Figura 33. Massas de CO₂ produzidas pelas embalagens (a) Cbpak e (b) Embrapec.

Ao final de 90 dias do teste de Sturm observou-se pelo valor da perda de massa, que a amostra Embrapec apresentou o processo de biodegradação, comprovado por meio da massa de CO₂ produzida (Figura 29b) e do acumulado ao final do ensaio, em torno de 166 mg (Figura 33b). Taiatele (2014) esclarece que no decurso do processo de biodegradação a perda de massa funciona como um bom indicativo do grau de degradação conseguido no processo, e em consequência do percentual de biodegradabilidade, já que a massa retida representa a matéria orgânica mineralizada incorporada ao solo.

O cálculo da percentagem de biodegradação (eficiência da biodegradação) foi empregado a fim de compensar os valores encontrados de acordo com as respectivas quantidades teóricas de CO₂. Taiatele (2014) informa que compreender a eficiência da biodegradação de certo polímero possibilita constatar a porção da matéria orgânica desse material que foi realmente aerobicamente degradada e transformada em dióxido de carbono durante a realização do ensaio. Com base na massa teórica de CO₂, calculado conforme a Equação 18, a percentagem de biodegradação foi apurada, usando a Equação 19. A Figura 34(a, b) apresenta as percentagens de biodegradação das embalagens Cbpak e Embrapec.

Apesar de não se ter observado variações significativas na perda de massa da embalagem Cbpak, a produção de CO₂ tendeu a aumentar, indicando que a percentagem de biodegradação também evoluiu positivamente com o decorrer dos dias (Figura 34a), apesar das condições adversas de umidade durante a realização do teste. Pode-se observar pela Figura 34a que nos primeiros dias do teste de Sturm ocorreu a maior percentagem de biodegradação da embalagem de amido de mandioca, medida pela produção de CO₂. A medida que aumentou o tempo do teste de Sturm a percentagem de biodegradação da embalagem biodegradável aumentou gradativamente.

A eficiência de biodegradação alcançada pela embalagem Embrapec, foi de 0,74% (Figura 34b), sendo considerada insatisfatória, porém esperada, pois trata-se de uma blenda contendo polímeros biodegradáveis (amido e PLA) e não biodegradáveis (PP) em sua composição.

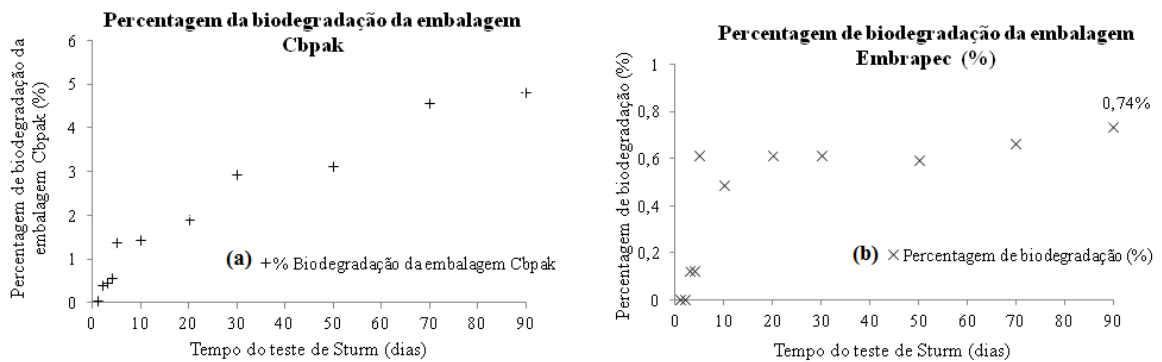


Figura 34. Percentagem de biodegradação das embalagens (a) Cbpak e (b) Embrapec.

São reportados na literatura, diferentes valores para o acumulado de CO₂ nos testes respirométricos para polímeros com amido em sua composição, habitualmente expelindo boas quantidades de gás carbônico (KIJCHAVENGKUL et al., 2006; GHEM, 2006; VINHAS et al., 2007; ALLGANER, 2010; TAIATELE, 2014) e, de modo consequente logrando êxito na biodegradação. No entanto, estabelecer paridade entre esses variados estudos é incerto, em virtude das condições experimentais serem diversas, destacando-se a vazão de ar, a duração dos testes, a proporção inóculo/polímero, dentre outras (TAIATELE, 2014).

O fabricante da embalagem Embrapec informa que trata-se de material biodegradável em até 180 dias, indicando que caso houvesse continuidade do ensaio, a amostra manteria o perfil de biodegradação apresentado neste teste (SEPÚLVEDA, 2010).

6.5. Análise da Qualidade do Solo

A biomassa microbiana do solo (BMS) é uma indicadora sensível das mudanças no solo por ser a principal responsável pela transformação da matéria orgânica, pela ciclagem de nutrientes e pelo fluxo de energia no solo. O carbono da biomassa microbiana do solo representa a quantidade de carbono que a biomassa microbiana do solo imobiliza em suas células (ALVES et al., 2011).

Por meio da avaliação de C_{mic} foi possível realizar comparações entre os solos utilizados no teste de biodegradação, e suas mudanças, avaliando possíveis impactos ambientais.

A avaliação da biomassa ou respiração microbiana feita isoladamente pode fornecer informações limitadas sobre as respostas do sistema solo ao estresse ou à perturbações. Outras avaliações, portanto, podem ser conduzidas juntamente com a determinação dessas características como o quociente metabólico (qCO_2) e o quociente microbiano (C_{mic}/C_{org}) (GLAESER et al., 2010; ALVES, 2011).

6.5.1. Análises químicas e microbiológicas do solo puro e do solo + embalagem durante o teste de biodegradação

A biomassa microbiana do solo (BMS) é tida como a parcela viva e mais dinâmica da matéria orgânica. Sua incumbência é regular as conversões microbiológicas e acúmulo de nutrientes. A biomassa microbiana e seus processos bioquímicos vêm sendo utilizados como uma ferramenta capaz de apontar as alterações na qualidade do solo, por revelar grande

sensibilidade às perturbações causadas no solo, sendo capaz de fornecer resposta rápida as alterações no ambiente do solo (MENDONÇA & MATOS, 2005; REIS JUNIOR & MENDES, 2007; DADALTO et al., 2015).

As Tabelas 11 e 12 apresentam os valores das análises microbiológicas (C_{mic} ; C_{mic}/C_{org}) e química (C_{org}) do solo puro (Húmus), utilizado nos primeiros 10 dias de análise com as embalagens Cbpak e Embrapec, respectivamente.

Tabela 11. Análise química (C_{org}) e microbiológicas (C_{mic} , C_{mic}/C_{org}) do solo puro (Húmus) utilizado na biodegradação da embalagem Cbpak

Análise Química e Microbiológica do solo puro utilizado na biodegradação da embalagem Cbpak			
Tempo de teste (dias)	C_{mic}	C_{org}	$qMIC$ (C_{mic}/C_{org})
0,042	45,82	7,15	6,41
5	49,09	-	-
10	48,00	-	-

- C_{mic} – carbono de biomassa microbiana ($mg.kg^{-1}$ solo)
- C_{org} – carbono orgânico total ($g.kg^{-1}$)
- C_{mic}/C_{org} – índice microbiano (%)

Tabela 12. Análise química (C_{org}) e microbiológicas (C_{mic} , RBS, qCO_2 , C_{mic}/C_{org}) do solo puro (Húmus) utilizado na biodegradação da embalagem Embrapec

Análise Química e Microbiológica do solo puro utilizado na biodegradação da embalagem Embrapec					
Tempo de teste (dias)	C_{mic}	RBS	qCO_2	C_{org}	$qMIC$ (C_{mic}/C_{org})
0,042	30,91	657	21,255	3,62	8,54
5	36,36	6,388	0,1757	-	-
10	38,18	3,498	0,0916	3,42	11,16

- C_{mic} – carbono de biomassa microbiana ($mg.kg^{-1}$ solo)
- RBS – respiração basal do solo ($mg\ C-CO_2 .kg^{-1}\ solo .h^{-1}$)
- qCO_2 – quociente metabólico do solo ($mg\ C-CO_2\ g^{-1}.C_{mic}.h^{-1}$)
- C_{org} – carbono orgânico total ($g.kg^{-1}$)
- C_{mic}/C_{org} – índice microbiano (%)

Pelos dados da Tabela 11 pode-se observar que o solo puro foi somente analisado quanto à concentração de carbono orgânico (C_{org}) no primeiro dia de análise e que houve uma tendência de aumento de C_{mic} do solo puro com o passar do tempo de análise. Cunha et al. (2011) mencionaram em seu trabalho que o aumento da quantidade de C_{mic} reflete a presença de maior quantidade de matéria orgânica ativa no solo, capaz de manter elevada a taxa de decomposição de restos vegetais e, portanto, de reciclar mais nutrientes. Esse comportamento do solo puro (Húmus) nos primeiros dias do teste de biodegradação validou a utilização deste tipo de composto nesse trabalho.

O quociente microbiano ($qMIC$) do solo puro também pode ser utilizado para avaliar a qualidade do solo e permitiu avaliar também perdas e ganhos de carbono no solo, assim como Perez et al. (2004) e Almeida et al. (2016). Valores acima de 4% significam que o C orgânico encontra-se mais facilmente acessível para a microbiota do solo. Portanto, o $qMIC$ é um indicador de qualidade e da disponibilidade da matéria orgânica do solo para os micro-organismos que se encontram muito ativos e sujeitos a transformações no solo.

Não foi possível calcular a respiração basal do solo puro (RBS) devido à ocorrência de discrepâncias nos valores de C-CO₂, obtidos à partir da titulação das amostras de solo puro (SP) e do branco, o qual apresentou valores menores do que a titulação das amostras. Essa discrepância foi atribuída às variações sofridas pelo solo e/ou erros na titulação, apesar da análise ter sido realizada com amostras em triplicata. Consequentemente também não foi possível se determinar o quociente metabólico do solo puro (qCO₂) ou (RBS/C_{mic}).

Durante seus estudos, Sepúlveda (2010) também constatou que o ensaio com solo, na titulação do branco, tomado como controle negativo, apresentou maior produção de CO₂ que os testes por ele realizados. A explicação se deu pela heterogeneidade do solo, ainda que os testes tenham sido executados nas mesmas condições, a repartição dos constituintes do solo, como a matéria orgânica ou concentração de micro-organismos, pode não ter sido totalmente uniforme acarretando em diferentes produções e liberações de CO₂ pelo próprio solo. Outra explicação fornecida pelo autor, se referiu ao preparo das soluções e titulações manuais, como foi feito neste estudo, aos quais são acometidos por erros humanos que podem tornar-se sistemáticos e cumulativos.

Pode ser observado na Tabela 12, que nos primeiros 10 dias de teste o solo puro apresenta um ligeiro aumento no valor de C_{mic}, porém uma brusca diminuição nos valores de respiração basal do solo (RBS) e do quociente metabólico. O aumento do valor de C_{mic} é consequência de uma situação particular da microbiota do solo em um respectivo sistema, que é estimulada pelo fornecimento contínuo de materiais orgânicos com diferentes graus de suscetibilidade à decomposição, favorecendo a atividade biológica do solo (PEREZ et al., 2004; CUNHA et al., 2011). No teste de biodegradação da embalagem Embrapec observou-se pelos valores de C_{mic} e pelas condições físicas de umidade e pH que o sistema favoreceu a atividade biológica do solo.

Os resultados obtidos de RBS e qCO₂ demonstram que as análises de respiração basal e do quociente metabólico são sensíveis à mudança de uso e manejo do solo. Como mencionado por Cunha (2011), a medida da respiração do solo é bastante variável e dependente, principalmente, da disponibilidade do substrato, umidade e temperatura do solo. Os micro-organismos respondem rapidamente a mudanças nas condições do solo após longos períodos de baixa atividade. Tem sido mencionado que, em geral, quanto maior a estabilidade do sistema, menor é o valor da respiração microbiana por unidade de biomassa (qCO₂) e maior a proporção de carbono incorporada aos tecidos microbianos (ALMEIDA et al., 2009). Na biodegradação da embalagem Embrapec pode-se confirmar a adequação do sistema pelos baixos valores de RBS e qCO₂, quanto pelo aumento do quociente microbiano (qMIC).

A Figura 35 (a, b) apresenta a variação da concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}) do solo puro (Húmus) reservado para o teste de biodegradação das embalagens Cbpak e Embrapec, respectivamente.

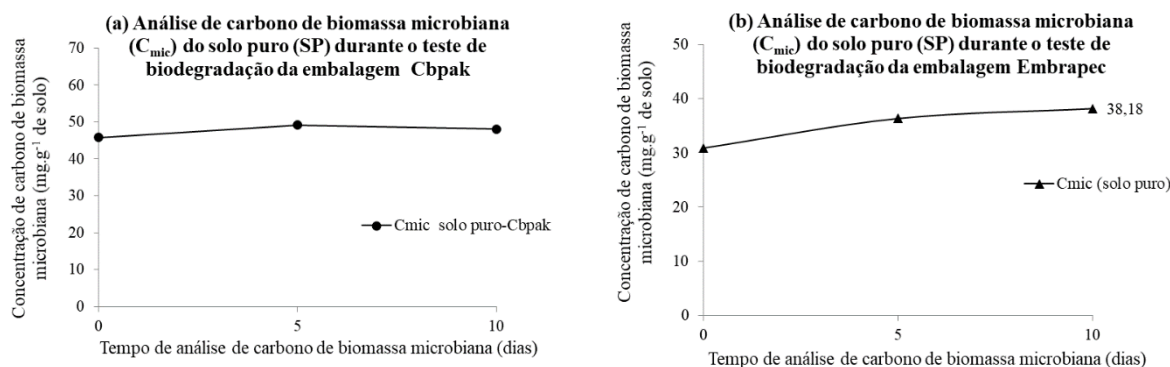


Figura 35. Resultados de C_{mic} do solo puro utilizado no teste de biodegradação das embalagens (a) Cbpak e (b) Embrapec.

Pela Figura 35 pode-se observar que o solo puro sofreu uma variação muito pequena no valor de C_{mic} , sendo considerado quase constante, nos primeiros dez dias de análise, mostrando que a umidade e o pH do solo puro (seção 6.5.1.) do solo antes da análise, mantiveram a qualidade do solo no início do teste.

As Tabelas 13 e 14 apresentam os valores das análises microbiológicas (C_{mic} ; C_{mic}/C_{org}) e química (C_{org}) do solo durante o teste de biodegradação das embalagens Cbpak e Embrapec, respectivamente.

Tabela 13. Análise química (C_{org}) e microbiológicas (C_{mic} , C_{mic}/C_{org}) do solo durante o teste de biodegradação da embalagem Cbpak.

Análise Química e Microbiológica do solo submetido à biodegradação da embalagem Cbpak			
Tempo de teste (dias)	C_{mic}	C_{org}	C_{mic}/C_{org}
5	3,64	4,57	0,80
10	5,46	4,86	1,12
15	-7,27	4,09	-1,78
30	0,61	3,32	0,18
60	0	3,95	0
90	17,00	4,04	4,20

- C_{mic} – carbono de biomassa microbiana ($mg.kg^{-1}$ solo)

- C_{org} – carbono orgânico total ($g.kg^{-1}$)

- C_{mic}/C_{org} – índice microbiano (%)

Tabela 14. Análise química (C_{org}) e microbiológicas (C_{mic} , RBS, qCO_2 , C_{mic}/C_{org}) do solo submetido a biodegradação da embalagem Embrapec.

Tempo de teste (dias)	Análise Química e Microbiológica do solo+embalagem Embrapec				
	C_{mic}	RBS	qCO_2	C_{org}	qMIC (C_{mic}/C_{org})
5	5,46	5,37	0,98	-	-
10	5,46	2,54	0,47	3,42	159,49
30	16,36	1,29	0,079	5,15	317,74
90	21,82	0,14	0,0065	5,1	427,81

- C_{mic} – carbono de biomassa microbiana ($mg.kg^{-1}solo$)
- RBS – respiração basal do solo ($mg C-CO_2.kg^{-1} solo .h^{-1}$)
- qCO_2 – quociente metabólico do solo ($mg C-CO_2 g^{-1}.C_{mic}. h^{-1}$)
- C_{org} – carbono orgânico total ($g.kg^{-1}$)
- C_{mic}/C_{org} – índice microbiano (%)

Pode-se observar pela Tabela 13 que os valores de C_{mic} do solo na presença da embalagem Cbpak foram muito mais baixos do que a concentração de biomassa microbiana do solo puro, atingindo até valores negativos. Esse comportamento nos primeiros dias de análise mostra que a presença da embalagem Cbpak causou um estresse no sistema, também observado pela diminuição brusca da umidade e do pH durante o teste de biodegradação, quando comparamos com os valores do solo puro. De acordo com Perez et al. (2004) e Almeida et al. (2016), valores baixos de C_{mic} do solo, como observado no teste de biodegradação da embalagem Cbpak, podem estar associados às condições limitantes, específicas para o desenvolvimento da biomassa microbiana do solo, como a presença de resíduos orgânicos na área do sistema, ou condições físicas de umidade e pH não apropriadas.

Pela Tabela 14 observa-se que embora os valores de C_{mic} sejam muito mais baixos do que o valor de biomassa microbiana do solo puro houve a tendência de aumento dos valores de C_{mic} . Esse resultado mostra a recuperação da atividade microbiológica do sistema, comprovado pela diminuição de RBS e qCO_2 e pelo aumento de qMIC, como já mencionado.

Como o quociente microbiano (qMIC) indica a qualidade do solo e a disponibilidade da matéria orgânica para que os micro-organismos permaneçam ativos e sujeitos a transformações no solo, pode-se afirmar que solos que exibem valores muito baixos de qMIC indicam a perda e a redução de carbono lábil na dinâmica do solo. O que pode ter ocorrido no sistema de biodegradação da embalagem Cbpak. Quando a biomassa microbiana é submetida a algum fator de estresse, a capacidade de utilização do carbono diminui, o que resulta em valores menores do quociente microbiano, como no caso do comportamento do solo submetido à biodegradação da embalagem Cbpak. Glaeser et al. (2010) mencionam que mudanças no quociente microbiano podem ser reflexo de acréscimos de matéria orgânica no solo, na baixa eficiência de conversão do carbono orgânico do solo em carbono microbiano e nas perdas de carbono do solo. Portanto, valores menores na relação entre o carbono microbiano e o carbono orgânico podem expressar a ocorrência, respectivamente, de perda de carbono no solo.

No presente estudo a baixa concentração de biomassa microbiana foi atribuída a baixa umidade do sistema de biodegradação, apesar de ter havido um controle, com adição de água ao sistema por mais de uma vez. A perda de umidade do sistema foi atribuída a baixa umidade relativa do ambiente do laboratório, mas principalmente a característica esponjosa

da amostra (embalagem Cbpak) que possivelmente absorveu umidade do sistema de biodegradação.

Assim como no solo puro (Húmus), também não foi possível determinar a respiração basal do solo submetido ao teste de biodegradação da embalagem Cbpak, e consequentemente também não foi possível calcular o quociente metabólico do solo utilizado na biodegradação (qCO_2) ou (RBS/C_{mic}).

A Figura 36 apresenta as variações da concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}) do solo submetido ao teste de biodegradação das embalagens (a) Cbpak e (b) Embrapec.

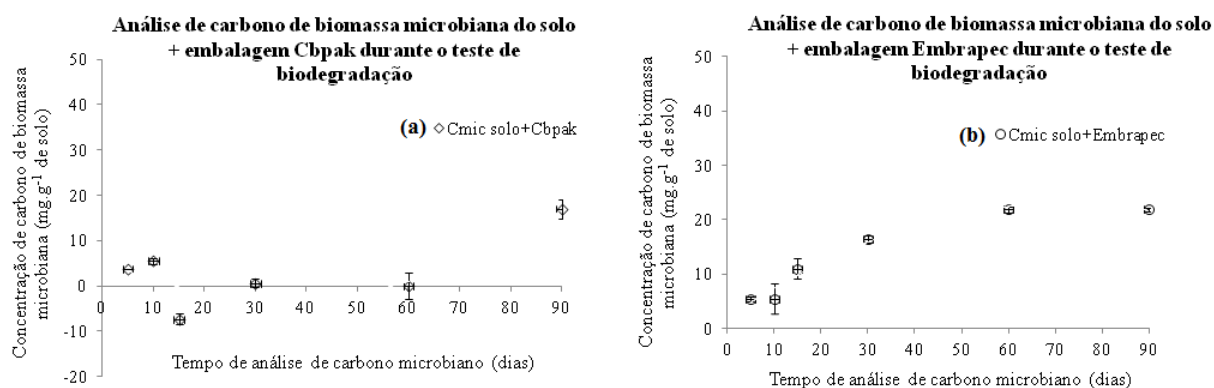


Figura 36. Resultados de C_{mic} do solo submetido ao teste de biodegradação da embalagem Embrapec.

A evolução da concentração de C_{mic} foi avaliada durante os 10 dias iniciais para o solo puro e durante todo o tempo de ensaio das amostras enterradas. Pode-se observar pela Figura 40a que nos primeiros quinze dias de análise a concentração de carbono de biomassa microbiana atingiu valores negativos. Valores positivos de CBS só foram alcançados após 60 dias de análise. Segundo Santos et al. (2010), a quantificação da qualidade do solo não é uma tarefa fácil, e que a dificuldade advém do fato de que a qualidade do solo depende de suas propriedades intrínsecas, de suas interações com o ecossistema e, ainda, com a maneira de manuseio. Esses pesquisadores também afirmam que as populações de micro-organismos do solo são facilmente afetadas por distúrbios físicos, causados pelo cultivo, ou pela presença de compostos químicos no solo, podendo a concentração de carbono de biomassa microbiana (C_{mic}) ser utilizada como identificador precoce de alterações no meio e indicador da qualidade do solo (SANTOS et al., 2010).

Os valores encontrados para o solo puro se mostram muito superiores aos encontrados para o conjunto solo + embalagem Embrapec (Figura 40b). A inclusão do material plástico ocasionou uma redução nos valores de C_{mic} durante os 5 primeiros dias, mas com o passar do tempo de análise esses valores sofreram um aumento. Contudo, esses resultados não foram suficientes para gerar indicativos sobre a atividade das populações microbianas do solo. Em vista disso, fez-se necessário utilizar outras análises para indicar a situação da comunidade microbiana (REIS JUNIOR; MENDES, 2007), como a respiração basal do solo (RBS), o quociente metabólico (qCO_2) e o quociente microbiano ($qMIC$). As Figuras 37 – 39 apresentam os valores da respiração basal (RBS), do quociente metabólico e do quociente microbiano do solo na presença da embalagem.

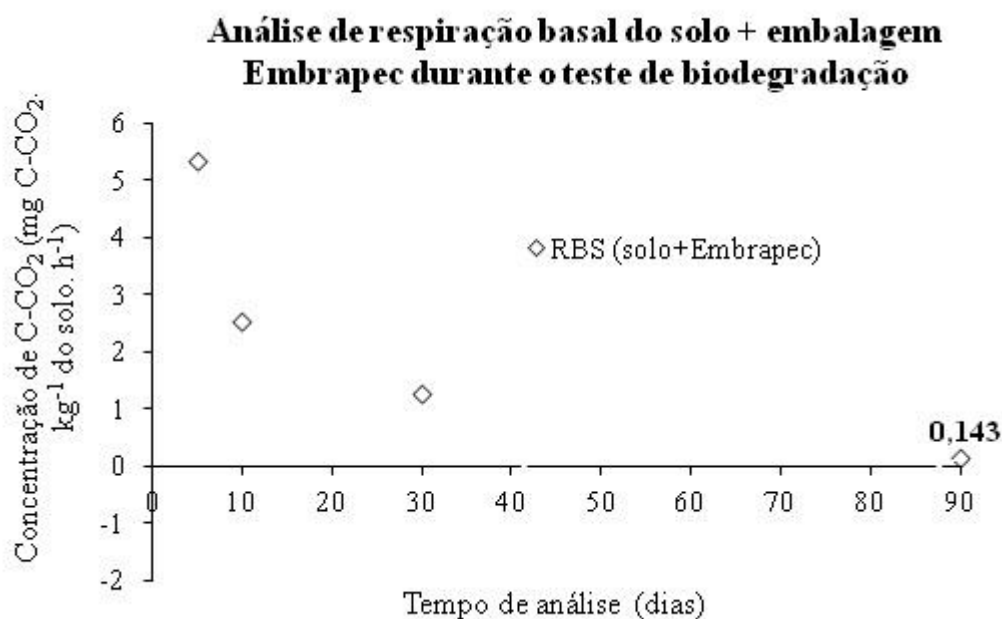


Figura 37. Resultados de RBS do solo submetido ao teste de biodegradação da embalagem Embrapec.

O alto valor observado de RBS no dia 0 de análise está relacionado às perturbações que o solo e as comunidades microbianas sofreram com o preparo do solo antes do início das análises, pois como mencionado por Cunha et al. (2011) o solo quando está sob estresse, a biomassa microbiana apresenta valores mais altos de RBS, indicando maior consumo de energia (CUNHA et al., 2011; DADALTO et al., 2015). Entretanto, valores altos de respiração podem ou não indicar algum tipo de distúrbio no solo (REIS JUNIOR & MENDES, 2007; DADALTO et al., 2015).

A RBS está intimamente relacionada com as condições abióticas do solo, como umidade, temperatura, aeração, estrutura do solo, quantidade de matéria orgânica, dentre outros. Sendo assim, a avaliação do C_{mic} e da RBS excluídas dessas outras variáveis restringe o estudo do solo quanto a atividade microbiana, por isso o quociente metabólico (qCO_2) acompanhado dessas variáveis fornecem informações mais acertadas acerca da atividade microbiológica do solo (DADALTO et al., 2015; SILVA et al, 2007; LEITE & ARAÚJO, 2007).

De acordo com Anderson e Domsch (1993) apud Reis Junior e Mendes (2007) altos valores de qCO_2 indicam comunidades microbianas em início de desenvolvimento, com maior quantidade de micro-organismos ativos em comparação com inativos, ou que as comunidades microbianas encontram-se sob algum tipo de estresse metabólico.

Fatores abióticos podem influenciar a atividade microbiana e modificar a incorporação de matéria orgânica disponível no solo, dentre esses fatores tem-se a inclusão de composto que pode influenciar de forma positiva ou negativa o meio ambiente, pode ser encontrado no solo mas geralmente não é produzido por ele (PEREZ et al., 2004; ULLAH, 2012).

Devem ser buscados sistemas que promovam menores qCO_2 , pois, neles, a biomassa microbiana do solo está em equilíbrio, com menores perdas de CO_2 pela respiração; com isso, maior será a incorporação de carbono a concentração de carbono de biomassa microbiana (CUNHA et al., 2011).

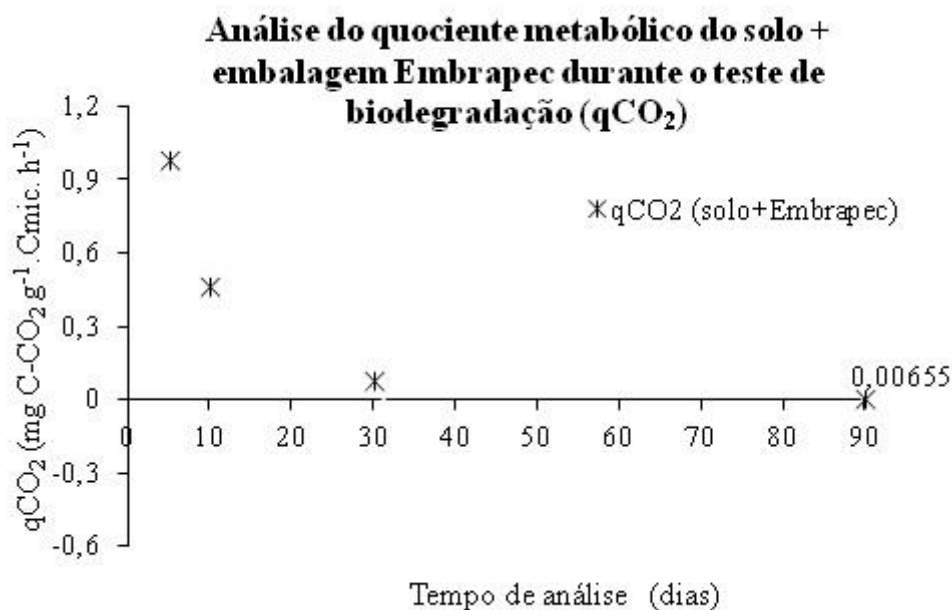


Figura 38. Resultados de qCO₂ do solo submetido ao teste de biodegradação da embalagem Embrapec.

No que se refere ao quociente microbiano (qMIC), que expressa a quantidade de carbono orgânico do solo que está imobilizado na biomassa microbiana (Duarte *et al.*, 2014), observou-se, neste trabalho, o valor menor para o sistema contendo a embalagem Embrapec quando comparado ao valor do solo puro, porém esses valores apresentaram tendência de aumento. Este índice, quando elevado, indica elevados valores de carbono no solo, enquanto que valores reduzidos indicam perda de carbono no solo. Este quociente é influenciado por diversos fatores, como o grau de estabilização do C-orgânico e o histórico de uso do solo (GUIMARÃES *et al.*, 2017). Neste trabalho pode-se verificar que com o tempo de biodegradação da embalagem Embrapec houve uma tendência de estabilização da atividade microbiana do solo.

A inclusão de material orgânico no solo sofreu ação dos micro-organismos e deu início a mineralização do material polimérico, disponibilizando uma parte do carbono assimilado como CO₂ e outra parte que pode ser conservada, ou então ser integrada a biomassa microbiana (SOUSA *et al.*, 2010).

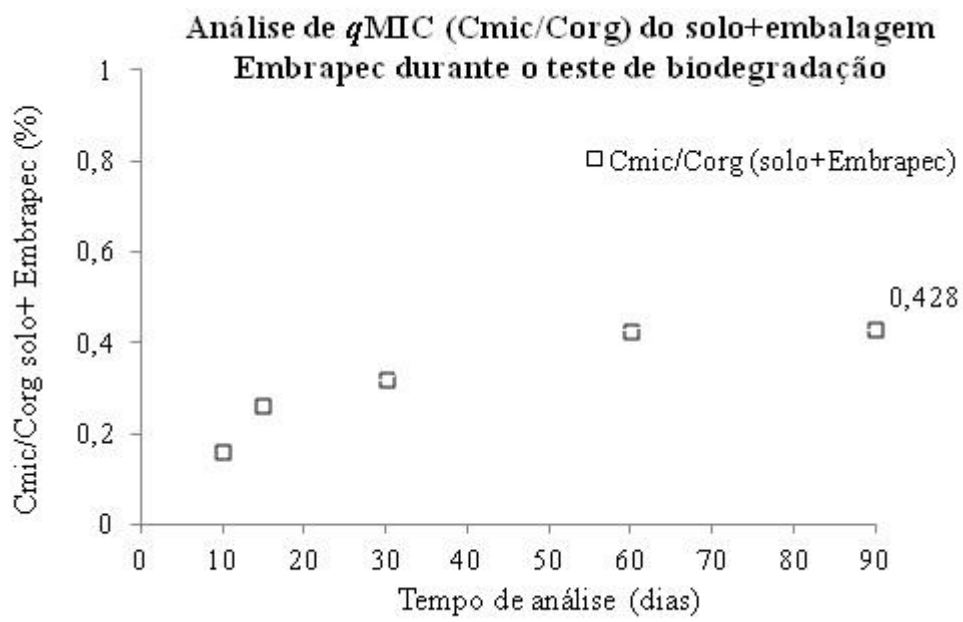


Figura 39. Resultados de $qMIC$ do solo submetido ao teste de biodegradação da embalagem Embrapec.

7. CONCLUSÕES

– As embalagens Cbpak e Embrapec apresentaram composição compatível com os informados pelos fabricantes. As análises de DRX mostraram os picos característicos referentes aos polímeros das composições. As análises de TGA apresentaram as curvas mais características de perda de massa dos polímeros, dependendo da composição química de cada material: amido, polipropileno e poli(ácido láctico).

– A baixa umidade do ar, dentro do laboratório de realização dos testes, influenciou negativamente no processo de biodegradação da embalagem de amido de mandioca (Cbpak), devido a grande diferença de umidade entre os dois ambientes (> 20% de diferença de umidade) e, conseqüentemente, a perda de umidade para o ambiente, não permitindo que a degradação da amostra ultrapassasse a fase abiótica.

– Os resultados encontrados para o ensaio de absorção de água vão de encontro ao observado nas análises de TGA e DRX. As amostras das duas embalagens apresentaram água em sua composição, devido ao caráter hidrofílico do amido e dos baixos índices de cristalinidade determinados. No entanto a embalagem Embrapec, de composição química (amido de milho/PLA/PP/PBS), apresentou 11% de absorção de umidade, contra apenas 2,5% de perda de massa equivalente a água de composição, enquanto que a embalagem Cbpak, com maior teor de amido plastificado em sua composição (TPA), e menor cristalinidade, apresentou maior afinidade de água, sendo mais suscetível ao processo de biodegradação.

– A análise da micrografia de MEV, da embalagem Embrapec, após o ensaio de biodegradação, mostrou pontos de vazios na superfície da amostra. Esse comportamento foi atribuído ao ataque microbiano, devido a efetiva biodegradação ocorrida. No entanto, a baixa perda de massa verificada, para esta embalagem, fornece indícios que o processo de biodegradação limitou-se à superfície do material, talvez devido à pouca afinidade com a água e a dificuldade de contato dos micro-organismos com a porção biodegradável da composição.

– Os valores obtidos nas análises do solo puro, para as duas embalagens analisadas, durante os 10 primeiros dias, mostram que a C_{mic} tende ao aumento, indicando o crescimento e a manutenção da população microbiana estabelecida no solo antes do aporte de matéria orgânica devido a inserção das embalagens, condição crucial para a realização dos ensaios.

– O crescimento e desenvolvimento das populações microbianas se deram ao longo do tempo de ensaio, após a embalagem Embrapec ser enterrada no solo, com valores mais altos de C_{mic} após 90 dias. Contudo, a microbiota do solo, da amostra Cbpak mostrou-se bastante afetada pela inclusão da amostra de embalagem, necessitando de 60 dias de ajuste para que fosse restabelecido equilíbrio, após o estresse causado pela incorporação da amostra. Inclusive com provável mortalidade de micro-organismos atrelada a pouca disponibilidade de água do solo.

– Os decréscimos nos valores de RBS e qCO_2 , observados para a embalagem Embrapec, em contrapartida ao aumento do valor de $qMIC$ indicam a adequação e a estabilidade do sistema após os 90 dias da incubação da amostra; apontando uma maior incorporação de carbono na concentração de C_{mic} e menor perda de CO_2 na respiração.

– Os decréscimos nos valores de RBS e qCO_2 em sincronia com o aumento de $qMIC$ e C_{org} revelam que a matéria orgânica adicionada ao solo, interferiu de forma positiva na biodiversidade e na atividade microbiana do solo. A maior parte do carbono oriundo da embalagem foi incorporado ao tecido microbiano, não se perdendo na respiração, uma vez que os micro-organismos não necessitaram desse carbono como fonte de energia.

- Considerando a destinação final, aterros sanitários ou compostagem, quanto maior a porção de amido (porção biodegradável) melhor e mais fácil será a degradação no meio ambiente.

8. SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

- Analisar as referidas embalagens por um período de 180 dias, tendo em vista que os fabricantes informam que estas são totalmente biodegradáveis neste período.
- Analisar outras embalagens existentes em comercialização, tendo em vista a falta de estudos referentes as embalagens já existentes e comercializadas.
- Verificar a biodegradação das embalagens em ambiente externo, simulando ambiente de aterro sanitário ou de lixões.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLGANER, K. **Emissões de CO₂ como parâmetro da Avaliação do Ciclo de Vida do amido de milho plastificado com glicerol destinado à compostagem.** 2010. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.
- ALMEIDA, D.; KLAUBERG FILHO, O.; FELIPE, A. F.; ALMEIDA, H. C. Carbono, nitrogênio e fósforo microbiano do solo sob diferentes coberturas em pomar de produção orgânica de maçã no sul do Brasil. **Bragantia**, Campinas, vol. 68, n^o. 4, p. 1069-1077, 2009.
- ALMEIDA, L. S.; FERREIRA, V. A. S.; FERNANDES, L. A.; FRAZÃO, L. A.; OLIVEIRA, A. L. G.; SAMPAIO, R. A. Indicadores de qualidade do solo em cultivos irrigados de cana-de-açúcar. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, vol. 51, n^o. 9, p. 1539-1547, set., 2016.
- ALVES, A. D.; FECHINE, G. J. M. **Utilização do respirômetro de Bartha como ferramenta para análise da biodegradabilidade de polímeros.** Universidade Presbiteriana Mackenzie, In: http://www.mackenzie.com.br/fileadmin/Pesquisa/pibic/publicacoes/2011/pdf/emat/douglas_assis.pdf, acesso em 30/03/2018.
- ALVES, T. S.; CAMPOS, L. L.; ELIAS NETO, N.; MATSUOKA, M.; LOUREIRO, M. F. Biomassa e atividade microbiana de solo sob vegetação nativa e diferentes sistemas de manejos. **Acta Scientiarum. Agronomy Maringá**, vol. 33, n^o. 2, p. 341-347, 2011.
- AMBROSIO, F. B.; ALVES, D. A.; FECHINE, G. J. M. Estudo da biodegradabilidade de polímeros por meio do respirômetro de Bartha. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, vol. 11, n^o. 1 – Edição Especial, p. 46-55, 2012. In: <http://editorarevistas.mackenzie.br/index.php/rmec/article/viewFile/3682/3275>
- ANDRADE, C. A.; OLIVEIRA, C.; CERRI, C. C. Biossólidos após aplicação no solo e relação com a composição química inicial. **Bragantia**, Campinas, vol. 65, n^o. 4, p. 659-668, 2006.
- ARIETA, P. F. **Caracterização de produtos comerciais à base de amido de milho.** Projeto final (Curso de Graduação em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2014.
- AVÉROUS, L.; POLLET, E. **Environmental silicate nano-biocomposites, green energy and technology**; Avérous, L.; Pollet, E., eds.; Springer Verlag: London, cap. 2, p. 13-39, 2012.
- AZEVEDO, A. D.; ZATORRE, N. P.; BERBARA, R. L. L.; PEREIRA, M. G. Avaliação da biomassa microbiana em uma topossequência na UFRRJ (RJ). **Anais do VIII Congresso de Ecologia do Brasil**, Caxambu, Brasil, 2007.
- AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; BARBOSA, J. D. V.; SILVA, M. W. S. Avaliação da biodegradação em compósitos com fibras naturais através de perda de massa e produção de CO₂, **Rev. Virtual Quim.**, vol. 8, n^o. (4), p. 1115-1129, 2016.
- BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli (ϵ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, vol. 26, n^o. 1, p. 43-47, 2007.
- BASF - **Embalagens compostáveis: Um futuro possível.** In: https://www.basf.com/br/pt/company/news-and-media/quimica_dia_a_dia/ecovio_pauta.html, consultado em 04/04/2018.
- BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers.** In: Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom, First Published, 2005.

BÉNÉZET, J. C.; STANOJLOVIC-DAVIDOVIC, A.; BERGERET, A.; FERRY, L.; CRESPIY, A. Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres. **Industrial Crops and Products**, vol. 37, p. 435– 440, 2012.

BERGEL, B. F. **Espumas de amido termoplástico com recobrimentos de quitosana e poliácido láctico**. 2017. 88 f. Dissertação (Mestrado) Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2017.

BERTICELLI, R.; DECESARO, A.; MAGRO, F.; COLLA, L. M. Compostagem como alternativa de biorremediação de áreas contaminadas, **Revista CIATEC – UPF**, vol.8, nº (1), p. 12-28, 2016.

BIOMATER Bioplásticos do Brasil, in: <http://www.biomater.com.br/>, acesso em 13/03/2018.

BONA, J. C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.

BOOTKLAD, M.; KAEWTATIP, K. Biodegradation of thermoplastic starch/eggshell powder composites. **Carbohydrate Polymers**, vol. 97, , p. 315– 320, 2013.

BRAMBILLA, V. C. **Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e degradação de compósitos de poli(ácido láctico)/buriti..** 2013. 163 f Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2013.

BRANDELERO, R. P. H. **Filmes biodegradáveis de amido e poli(butileno adipato cotereftalato) (PBAT) adicionados de surfatante e óleo de soja**. 2010. 160 f. Tese (Doutorado), Curso de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, 2010.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol. 6.2, p. 127-139, 2011.

BUNGE - **Bunge Recebe Prêmio Mundial de Sustentabilidade Por Embalagem Biodegradável da Margarina Cyclus**, São Paulo, 28 de maio de 2010. In: <http://www.bunge.com.br/Imprensa/Noticia.aspx?id=187>, consultado em 04/04/2018.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 7.ed. 2008.

CAMPOS, A. **Degradação de blendas poliméricas por micro-organismos de solo e de chorume**. 2008. 132 f. Tese (Doutorado), Curso de Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Rio Claro, SP, 2008.

CARMO, D. L.; SILVA, C. A. Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos. **R. Bras. Ci. Solo**, vol. 36, p. 1211-1220, 2012.

CARMO, K. P.; PAIVA, J. M. F. Biodegradable films and starch compositions with other materials. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], vol. 7, nº. 6, p. 2377-2386, 2015.

CARR, L. G. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca**. 2007. 107 f. Tese (Doutorado), Curso de Engenharia, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

CASTRO-AGUIRRE, E.; AURAS, R.; SELKE, S.; RUBINO, M.; MARSH, T. Insights on the aerobic biodegradation of polymers by analysis of evolved carbon dioxide in simulated composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 137, p. 251-271, 2017.

CÉSAR, M. E. F. **Biodegradação da blenda de poli(ε-caprolactona) e amido de milho adipado, em diferentes granulometrias, incubada em dois solos**. 2007. 54 f. Dissertação

(Mestrado), Curso de Agronomia, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, USP, Piracicaba, SP, 2007.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progr. Polym. Sci.**, vol. 23, p. 1273-1335, 1998.

COELHO, N. S.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. A biodegradabilidade da blenda de poli(β -hidroxibutirato-co-valerato)/amido anfótero na presença de micro-organismos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 3, p. 270-276, 2008.

CORRADINI, E. **Desenvolvimento de blendas poliméricas de zeína e amido de milho**. 2004. 134 f. Tese (Doutorado), Curso de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2004.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. **Amido Termoplástico**, Documentos30. Embrapa Instrumentação Agropecuária, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, São Carlos, SP, 2007.

COSTA, F. S.; BAYER, C.; ZANATTA, J. A.; MIELNICZUK, J. Estoque de carbono orgânico no solo e emissões de dióxido de carbono influenciadas por sistemas de manejo no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 32, p. 323-332, 2008.

COSTA, M. R. **Uso da respirometria para avaliação da biodegradação aeróbia de lixo de resíduos sólidos urbanos em latossolo velho-escuro**. 2009. 125 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2009.

COSTA, C. S. **Avaliação da biodegradação de compósitos de poli(3-hidroxibutirato)/nanopartículas obtidas a partir de farelo de milho**. 2012. 54 f. Projeto Final de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais), UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

COSTA, C. Z.; DE ALBUQUERQUE, M. C. C.; BRUM, M. C.; DE CASTRO, A. M. Degradação microbológica e enzimática de polímeros: uma revisão. **Quim. Nova**, vol. 38, nº. 2, p. 259-267, 2014

COSTA R.; SARAIVA A.; RODRIGUES C.; ANDRADE C. S.; PALHA M. G.; DUARTE E. Mulch biodegradável Agrobiofilm® – uma alternativa sustentável aplicada à cultura de morango. **Pequenos Frutos**, nº 8, p. 4-7, 2014.

COTTA, J. A. O.; CARVALHO, N. L. C.; BRUM, T. S.; REZENDE, M. O. O. Compostagem *versus* vermicompostagem: comparação das técnicas utilizando resíduos vegetais, esterco bovino e serragem. **Eng Sanit Ambiental**, vol. 20, nº.1, jan/mar, p. 65-78, 2015.

CUNHA, E. Q.; STONE, L. F.; FERREIRA, E. P. B.; DIDONET, A. D.; MOREIRA, J. A. A.; LEANDRO, W. M. Sistemas de preparo do solo e culturas de cobertura na produção orgânica de feijão e milho. II - Atributos biológicos do solo. **R. Bras. Ci. Solo**, vol. 35, p. 603-611, 2011.

DADALTO, J. P.; FERNANDES, H. C.; TEIXEIRA, M. M.; CECON, P. R.; MATOS, A. T. Sistema de preparo do solo e sua influência na atividade microbiana. **Eng. Agríc.**, vol. 35, nº. 3, p. 506-513, 2015.

DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão, **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, vol. 34, nº. 6, p. 1522-1529, nov./dez., 2010.

DECESARO, A. **Bioestimulação de solo contaminado por compostos oleosos com biomassa microalgal inativa**. 2013. 61 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2013.

PAOLI. **Degradação e Estabilização de Polímeros**, 2008, ChemKeys, 2ª edição, São Paulo. Diário Oficial da União, seção 1, Nº 184, segunda-feira, 23 de setembro de 2002, ISSN 1676-2339, p. 33, **Anexo regulamento técnico para rotulagem de alimentos embalados**. In:

http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/RDC_259_2002.pdf/e40c2ecb-6be6-4a3d-83ad-f3cf7c332ae2.

Diretrizes de sustentabilidade para a cadeia produtiva de embalagens e bens de consumo, Associação Brasileira de Embalagem – ABRE, agosto de 2011. In: http://www.abre.org.br/downloads/cartilha_diretrizes.pdf.

DONAGEMA, G. K.; DE CAMPOS, D. V. B.; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. **Manual de Métodos de Análise de Solo**, Documentos 132, Embrapa Solos, 2a edição, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

EMBRAPEC – Quem somos – <https://www.embrapec.com.br/quem-somos/>. Acesso em 13/03/2018.

Embalagens biodegradáveis - <http://www.eecoo.com/embalagens-descartaveis-biodegradaveis.html>. Acesso em 13/03/2018.

ERENO, D. **Plásticos de vegetais**, Pesquisa FAPESP 179, pag. 74-77, 2011. In: <http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2012/05/074-077-179.pdf>

Estudo macroeconômico da embalagem ABRE/FGV, Apresentação fevereiro de 2018: Retrospecto de 2017 e perspectivas para 2018. In: <http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/dados-de-mercado/>

EUBELER, J. P.; BERNHARD, M.; ZOK, S.; KNEPPER, T. P. Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures. **Trends in Analytical Chemistry**, vol. 28, nº. 9, p. 1057-1072, 2009.

FECHINE, G. J. M. A era dos polímeros biodegradáveis. **Plástico Moderno**, vol. 423, p. 28-38, 2010.

FERREIRA, A. S.; CAMARGO, F. A. O.; VIDOR, C. Utilização de microondas na avaliação da biomassa microbiana do solo. **R. Bras. Ci. Solo**, 23:991-996, 1999.

FERREIRA, A. R. V.; ALVES, V. D.; ISABEL COELHO, M. Polysaccharide-based membranes in food packaging applications. **Membranes**, vol. 6, nº. 22, p. 1-17, 2016.

FLEMMING, H. C. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 59, p. 309-315, 1998.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Quim. Nova**, vol. 29, nº. 4, p. 811-816, 2006.

GALLI, F. **Micro-organismos do solo**. In: Seção de Fitopatologia e Microbiologia, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1964. In: <http://www.scielo.br/pdf/aesalq/v21/21.pdf>

GANJYAL, G. M.; WEBER, R.; HANNA, M. A. Laboratory composting of extruded starch acetate and poly lactic acid blended foams. **Bioresource Technology**, vol. 98, p. 3176–3179, 2007.

GARRISON, T. F.; MURAWSKI, A.; QUIRINO, R. L. Bio-based polymers with potential for biodegradability. **Polymers**, vol. 8, nº. 262, p. 2-22, 2016.

GAYLARDE, C. C.; BELLINASSO, M. L.; MANFIO, G. P. Biorremediação - Aspectos biológicos e técnicos da biorremediação de xenobióticos. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, nº. 34, janeiro/junho, p. 36-43, 2005.

GHEM, J. L. D. **Avaliação da biodegradabilidade de produtos à base de mandioca e mamona**. 2006. 77 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR, 2006.

GLAESER, D. F.; MERCANTE, F. M.; ALVES, M. A. M.; DA SILVA, R. F.; KOMORI, O. M. Biomassa microbiana do solo sob sistemas de manejo orgânico em cultivos de café. **Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**, vol. 14, nº. 2, p. 2-13, 2010.

GOMES, V. O. R. **Acompanhamento da bioatividade do solo puro e tratado durante o processo de biodegradação das blendas de polietileno/amido termoplástico/quitosana (PEBD/TPS/Q) e amido termoplástico/quitosana (TPS/Q)**. 2015. 240 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

GONÇALVES, S. P. C.; CAMPOS, A.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Influência da geometria e umidade de colunas de solo na biodegradação de filmes de PCL. **Polímeros**, [s.l.], vol. 21, n.º. 2, p. 107-110, 2011. Fap UNIFESP.

GUIMARÃES, N. F.; GALLO, A. S.; FONTANETTI, A.; MENEGHIN, S. P.; DE SOUZA, M. D. B.; MORINIGO, K. P. G.; DA SILVA, R. F. Biomassa e atividade microbiana do solo em diferentes sistemas de cultivo do cafeeiro. **Revista de Ciências Agrárias**, vol. 40, n.º. 1, p. 34-44, 2017.

GUZMAN, A.; GNUTEK, N.; JANIK, H. Biodegradable polymers for food packaging – Factors influencing their degradation and certification types – A comprehensive review. **Chemistry & Chemical Technology**, vol. 5, n.º. 1, p. 115 – 122, 2011.

HASSAN, E.; WEI, Y.; JIAO, H.; MUHUO, Y. Dynamic mechanical properties and thermal stability of poly(lactic acid) and poly(butylene succinate) blends composites. **Journal of Fiber Bioengineering and Informatics**, vol. 6, n.º.1, p. 85-94, 2013

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, vol. 49, p. 1215–1233, 2013.

Industrial Biotechnology on the move - Bavarian Network supports Biobased Economy. In: http://www.ibbnetzwerk-gmbh.com/uploads/media/BioM_WB_im_Bavarian_Biotech_Report_2011.pdf

INNOCENTINI-MEI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. **Visão geral sobre polímeros ou plásticos. Ambientalmente degradáveis PADs**. Outubro de 2005, https://www.feq.unicamp.br/images/stories/documentos/dtp_edps.pdf.

JACOB, R. F. **Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex natural**. 2006. 137 f. Tese (Doutorado), Curso de Ciências (Físico-Química), Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2006.

JAHNO, V. D. **Síntese e caracterização de poli (L-ácido láctico) para uso como biomaterial**. 2005. 94 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2005.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. Pró-Reitoria de Graduação, Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2013. In: <http://www.santoandre.sp.gov.br/pesquisa/ebooks/360234.PDF>.

KAEB, H.; VINK, E. **Bioplásticos/biopolímeros - Gestão dos resíduos de embalagens biodegradáveis**, 2018, European Bioplastics Association. In: http://www.mma.gov.br/estruturas/secex_consumo/_arquivos/bioplasticos_estao_de_embalagens_biodegrad.pdf.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; SAURABH, C. K.; HOSSAIN, MD. S.; ADNAN, A. S.; DUNGANI, R.; PARIDAH, M. T.; ISLAMSAKER, MD. Z.; FAZITA, M. R. N.; SYAKIR, M. I.; HAAFIZ, M. K. M. A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 64, p. 823–836, 2016.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; FERNANDEZ, R. T. Development of an automatic laboratory-scale respirometric system to measure polymer biodegradability. **Polymer Testing**, vol. 25, n.º. 8, p.1006-1016, dez. 2006.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, R. T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 95, p. 2641-2647, 2010.

KRZAN, A.; HEMJINDA, S.; MIERTUS, S.; CORTI, A.; CHIPELLINI, E. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 91, p. 2819-2833, 2006.

KURUSU, R. S. **O efeito do tempo e do recozimento nas propriedades mecânicas e de biodegradação de materiais baseados em poli(3-hidroxibutirato) PHB**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2011.

LADISLAU, D. E. O. **Ajude a reduzir o seu impacto ambiental utilizando bioplásticos**. In: Bioplastic News. <http://bioplasticnews.blogspot.com.br/2009/09/ajude-reduzir-o-seu-impacto-ambiental.html>.

LAMBERT, S.; SINCLAIR, C.; BOXALL, A. **Ocurrence, degradation and effect of polymer-based materials in the environment**, in: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 227, David M. Whitacre (Ed.), Springer, 2014.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; DE MELO, N. R. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, vol. 26 (número especial), p. 82-92, 2016.

LAROTONDA, F. D. S. **Desenvolvimento de biofilmes a partir da fécula de mandioca**. 2002. 78 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.

LEITE, L. F. C.; ARAÚJO, A. S. F. **Ecologia Microbiana do Solo**. 23 p. Documentos 164, Ed. Embrapa Meio-Norte, Teresina. PI, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2007.

LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers – A review. **Polish J. of Environ. Stud.**, vol. 19, n° 2, p. 255-266, 2010.

LIMA, B. N. B.; CABRAL, T. B.; NETO, R. P. C.; TAVARES, M. I. B.; PIERUCCI, A. P. T. Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. **Polímeros**, vol. 22, n° 5, p. 486-490, 2012.

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; DA SILVA, J. A. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Quim. Nova**, vol. 37, n° 8, p. 1275-1282, 2014.

MACHADO, C. M.; BENELLI, P.; TESSARO, I. C. Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use. **Industrial Crops and Products**, vol. 102, p. 115–121, 2017.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; DUNLAP, P. V.; CLARK, D. P. **Microbiologia de Brock**. 12 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, vol. 31, n° 1, p. 137-156, jan./mar. 2010.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Quim. Nova**, vol. 36, n° 5, p. 680-685, 2013.

MARIANI, P. D. S. C. **Estudo da biodegradação da blenda de poli(ϵ -caprolactona) e amido modificado em meios sólido e líquido**. 2005. 79 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. **Matéria orgânica do solo: Métodos e Análises**, D & M Gráfica e Editora Ltda., Viçosa, Brasil, 2005.

MENEGOTTO, M. **Avaliação dada degradação biótica do poli(ácido láctico), do polipropileno e suas misturas pela ação de fungos basidiomicetos**. 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

MESTRINER, F. **Design de embalagem: Curso Básico**, 2.ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 2002

MONTAGNA, L. S.; CATTO, A. L.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. Biodegradation of PP films modified with organic pro-degradant: Natural ageing and biodegradation in soil in respirometric test. **Polyolefins Journal**, vol. 3, no. 1, p. 59-68, 2016.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2. ed. Lavras: Editora UFLA, 2006. 729p

MORONA, F. **Análise rápida de carbono orgânico e matéria orgânica em solos utilizando fluorescência de raios X e calibração multivariada**. 2016. 85 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Química Aplicada, Universidade Estadual do Centro Oeste – Unicentro, Guarapuava, PR, 2016.

MOSCATELLI, M. C.; LAGOMARSINO, A.; MARINARI, S.; DE ANGELIS, P.; GREGO, S. Soil microbial indices as bioindicators of environmental changes in a poplar plantation. **Ecological Indicators**, vol. 5, p. 171–179, 2005.

MOURA, J. A.; GONZAGA, M. I. S.; ANJOS, J. L.; RODRIGUES, A. C. P.; LEÃO, T. D. S.; SANTOS, L. C. O. Respiração basal e relação de estratificação em solo cultivado com citros e tratado com resíduos orgânicos no estado de Sergipe. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, vol. 36, n.º. 2, p. 731-746, mar./abr. 2015.

MUCCILLO, R. C. S. T. **Caracterização e avaliação de amido nativo e modificado de pinhão mediante provas funcionais e térmicas**. 2009. 156 f. Tese (Doutorado), Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.

MÜLLER, R. L.; TEIXEIRA, D. B.; MÄHLMANN, C. M.; RODRÍGUEZ, A. L. Compósito polimérico biodegradável a partir de amido, glicerol e fibras de rami. In: **Congresso Brasileiro de Polímeros - ABPol**, 2009, Foz do Iguaçu. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo, 2009. p. 1 - 10. CD-ROM.

MÜLLER, C.; TOWNSEND, K.; MATSCHULLAT, J. Experimental degradation of polymer shopping bags (standard and degradable plastic, and biodegradable) in the gastrointestinal fluids of sea turtles. **The Science of the total environment**, vol. 416, p. 464–71, fev. 2012. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22209368>>. Acesso em: 4 mar. 2018.

MUSIOL, M.; SIKORSKA, W.; ADAMUS, G.; JANECZEK, H.; RICHERT, J.; MALINOWSKI, R.; JIANG, G.; KOWALCZUK, M. Forensic engineering of advanced polymeric materials. Part III - Biodegradation of thermoformed rigid PLA packaging under industrial composting conditions. **Waste Management**, vol. 52, p. 69–76, 2016.

NEVES, A. A.; PIRES, C. F. **Biodegradação de materiais poliméricos por fungos filamentosos**. 2011. 87 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Presidente Prudente, SP, 2011.

Ó, R. F.; ANDRADE, C. T. Nanocompósitos ternários de amido termoplástico e poli(butadieno maleatado). **Quim. Nova**, vol. 35, n.º. 6, p. 1146-1150, 2012

OLIVEIRA, D. C. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)**. 2011. 142 f. Dissertação (Mestrado),

Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

OLIVEIRA, R. V. B.; FERREIRA, C. I.; PEIXOTO, L. J. F.; BIANCHI, O.; SILVA, P. A.; DEMORI, R.; SILVA, R. P.; VERONESE, V. B. Mistura polipropileno/poliestireno: Um exemplo da relação processamento-estrutura-propriedade no ensino de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 23, nº. 1, p. 91-96, 2013.

ONOFRE, S. B.; ABATTI, D.; REFOSCO, D.; FOQUESATTO, C. F.; DA SILVA, M. Avaliação de diferentes tipos de embalagens biodegradáveis, **10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**, 19 a 21 de outubro de 2016, PUCRS, Porto Alegre, RS.

PALSIKOWSKI, P. A. **Estudo do comportamento da biodegradação em solo de blendas compatibilizadas de PLA/PBAT e seus efeitos genotóxicos e mutagênicos**. 2015. 154 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2015.

PASSIANOTO, C. C.; CASTILHOS, D. D.; CASTILHOS, R. M. V.; LIMA, A. C. R. de; LIMA, C. L. R. Atividade e biomassa microbiana no solo com a aplicação de dois diferentes lodos de curtume. **Rev. Bras. de Agrociência**, vol.7 nº. 2. p. 125-130 mai-ago, 2001.

PAWAR, P. A.; PURWAR, A. H. Biodergradable polymers in food packaging. **American Journal of Engineering Research (AJER)**, vol. 02, nº. 05, p. 151-164, 2013.

PEREIRA, F. V.; DE PAULA, E. L.; DE MESQUITA, J. P.; LUCAS, A. A.; MANO, V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Quím. Nova**, vol. 37, nº. 7, 1209-1219, 2014.

PEREZ, K. S. S.; RAMOS, M. L. G.; MCMANUS, C. Carbono da biomassa microbiana em solo cultivado com soja sob diferentes sistemas de manejo nos Cerrados. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, vol. 39, nº. 6, p. 567-573, jun. 2004.

PETRIKOSKI, A. P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 2013. 130 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, 2013.

PHUA, Y. J.; PEGORETTI, A.; ARAUJO, T. M.; ISHAK, Z. A. M. Mechanical and thermal properties of poly(butylene succinate)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biodegradable blends. **J. Appl. Polym. Sci.** 42815, p. 1-10, 2015, DOI: 10.1002/APP.42815, In: http://www.ing.unitn.it/~pegorett/resources/papers/154-Phua-PBS-PHBV-blends_JAPS-2015.pdf

PROVINCIAATTO, L. A.; JACOB, R. F. Sacolas em polietileno de alta densidade (PEAD): Um estudo sobre sua biodegradação. **RETEC**, Ourinhos, vol. 05, nº. 01, p. 93-101, jan/jun, 2012.

PUSHPADASS, H. A.; WEBER, R. W.; DUMAIS, J. J.; HANNA, M. A., Biodegradation characteristics of starch-polystyrene loose-fill foams in a composting medium. **Bioresource Technology**, vol. 101, p. 7258-7264, 2010.

RAZZA, F.; INNOCENTI, F. D.; DOBON, A.; ALIAGA, C.; SANCHEZ, C.; HORTAL, M. Environmental profile of a bio-based and biodegradable foamed packaging prototype in comparison with the current benchmark. **Journal of Cleaner Production**, vol. 102, p. 493-500, 2015.

REIS JUNIOR, F. B.; MENDES, I. C. **Biomassa microbiana do solo**. 38 p. Documentos 205, Ed. Embrapa Cerrados, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Planaltina, DF, 2007.

RES d2w™ Biodegradável, <http://www.resbrasil.com.br/embalagens-plasticas-inteligentes/res-d2w-biodegradavel/>, acesso em 13/03/2018.

ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, vol. 28, n^o. 3, p. 620-628, jul.-set. 2008.

ROCHA, B. G. **Desenvolvimento de bionanocompósitos: nano e microcristais de celulose com poli (álcool vinílico) e poli (ácido láctico)**. 2014. 140 f. Tese (Doutorado), Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2014.

ROMÃO, R. L. **Carbono orgânico em função do uso do solo**. 2012. 47 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Agronomia (Ciência do Solo), Universidade Estadual Paulista – UNESP, Jaboticabal, SP, 2012.

ROSA, D. S., FRANCO, B. L. M., CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, n^o 2, p. 82-88, 2001.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M.. Avaliação da biodegradação de poli-β-(hidroxibutirato), poli-β-(hidroxibutirato-co-valerato) e poli-ε-(caprolactona) em solo compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, n^o 4, p. 311-317, 2002.

ROSA, D. B.; HOLANDA NETO, M. R.; CASTILHOS, D. D.; PAULETTO, E. A.; HELWIG, L.; CASTILHOS, R. M. V. Biomassa microbiana e respiração basal de um solo construído e submetido a diferentes cultivos na área de mineração de carvão de candiota/RS. **III Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**, 21 a 24 de agosto, UFRGS, Gramado, RS, 2011. In: http://www.ufrgs.br/rede-carvao/Sess%C3%B5es_A7_A8_A9/A7_ARTIGO_01.pdf

ROY, N.; SAHA, N.; KITANO, T.; SAHA, P. Biodegradation of PVP–CMC hydrogel film: A useful food packaging material. **Carbohydrate Polymers**, vol. 89, p. 346– 353, 2012.

SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. 123 f. Tese (Doutorado), Curso de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, 2007.

SALMORIA, G. V.; AHRENS, C. H.; VILLAMIZAR, F. A. Y.; SABINO NETTO, A. C. Influência do desempenho térmico de moldes fabricados com compósito epóxi/alumínio nas propriedades de PP moldado por injeção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.18, n^o. 3, p. 262-269, 2008.

SANDER, M. M. **Estudo da ação plastificante de polímero obtido à partir de ácido oleico, em matriz de polipropileno e polietileno**. 2010. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Química Industrial), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Pelotas, RS, 2010.

SANGAROTE, S. A. **Estudo da plastificação de poli(ácido láctico) via extrusão reativa utilizando alcoóis ramificados e oligômeros de ácido láctico**. 2016. 82 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, 2016.

SANTOS, B.; COELHO, T. M.; ASSAD FILHO, N. Produção de plástico biodegradável a base de amido modificado. **IX EPCT – Encontro de Produção Científica e Tecnológica**, 27 a 31 de outubro, Unespar, Paraná, 2014. In: http://www.fecilcam.br/nupem/anais_ix_epct/PDF/TRABALHOS-COMPLETO/Anais-ENG/05.pdf

SANTOS, J. L. S.; MADARI, B. E.; DA COSTA, A. R.; FERNANDES, E. P.; MACHADO, P. L. O. A. Índice microbiológico de qualidade do solo em sistema integração lavoura-pecuária. **XXIX Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, XIII Reunião Brasileira sobre Micorrizas, XI Simpósio Brasileiro de Microbiologia do Solo, VIII Reunião Brasileira de Biologia do Solo**, 13 a 17 de setembro de 2010, Guarapari, ES.

SANTOS, A. M. G.; ENGLER, M. O.; CAMPOMANES, R. M. S. Influência da umidade na estabilidade dimensional de bioespumas. **VIII Congresso de Meio Ambiente**, 15-17 de julho de 2015, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

SATO, J. H. **Métodos para determinação do carbono orgânico em solos do cerrado**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Agronomia, Universidade de Brasília, DF, março/2013.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, nº 1, p. 6-13, 2010.

SEGNINI, A. **Estrutura e estabilidade da matéria orgânica em áreas com potencial de sequestro de carbono no solo**. 2007. 131 f. Tese (Doutorado), Curso de Ciências (Química Analítica), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SEPULVEDA, M. M. V. B. **Biodegradação de poliuretanos derivados de fontes renováveis**. 2010. 112 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia Química, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2010.

SILVA, A. C.; TORRADO, P. V.; ABREU JUNIOR, J. S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. **R. Un. Alfenas**, Alfenas, vol. 5, p. 21-26, 1999.

SILVA, E. E.; AZEVEDO, P. H. S.; DE-POLLI, H. **Determinação da respiração basal (RBS) e quociente metabólico do solo (qCO₂)**. Comunicado 99, Técnico, Embrapa, ISSN 1517-8862, Agosto/2007, Seropédica/RJ. In: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPAB-2010/34390/1/cot099.pdf>

SILVA, J. R.; MORITZ, D. L.; DOS SANTOS, E. T.; FAGUNDES, A. B.; BEUREN, F. H. Polímeros biodegradáveis e biopolímeros: uma opção de produção mais limpa para embalagens alimentícias de origem fóssil. **VII Congresso Brasileiro de Engenharia de Produção**, 06 a 08 de dezembro, Ponta Grossa, PR, 2017.

SILVA JUNIOR, O. G. **Produção e caracterização de compósitos à base de fibra de curauá, amido termoplástico e polietileno, utilizando-se a termografia**. 2013. 130 f. Dissertação (Mestrado), Curso de *Design*, Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG), Belo Horizonte, 2013.

SIMÕES, S. M. O.; ZILLI, J. E.; COSTA, M. C. G.; TONINI, H.; BALIEIRO, F. C. Carbono orgânico e biomassa microbiana do solo em plantios de *Acacia mangium* no Cerrado de Roraima. **Acta Amazonica**, vol. 40, nº. (1), p. 23 – 30, 2010.

SONG, J. H.; MURPHY, R. J.; NARAYAN, R.; DAVIES, G. B. H. Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. **Phil. Trans. R. Soc. B.**, vol. 364, p. 2127–2139, 2009.

SOUSA, R. A. C.; FERNANDES, A. H B M.; CARDOSO, M. A.; FERNANDES, F. A.; SOARES, M. T. S.; CRISPIM, S. M. A. Mineralização de carbono orgânico em solo tratado com diferentes doses de dejetos de suínos. **5º Simpósio sobre Recursos Naturais e Socioeconômicos do Pantanal – SIMPAN**, 9 a 12 de novembro, Corumbá, MS, 2010.

SOUSA, G. M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos e aplicação na conservação de massa alimentícia fresca**. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2012.

SOUZA, B. Conheça a CBPak, empresa que transforma mandioca em embalagens biodegradáveis, 04/01/2016. <https://projetodraft.com/conheca-a-cbpak-empresa-que-transforma-mandioca-em-embalagens-biodegradaveis/>. Acesso em 13/03/2018.

STOFFEL, F. **Desenvolvimento de espumas a base de amido de mandioca**. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

TAIATELE JUNIOR, I. **Biodegradabilidade de embalagens biodegradáveis e sua compostabilidade com resíduos orgânicos domiciliares**. 2014. 106 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2014.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Editora Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1995, 174 p.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. 201 f. Tese (Doutorado), Curso de Ciência (Físico-Química), Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2007.

ULLAH, H. **Estudo calorimétrico da influência de xenobióticos na atividade microbiana de alguns solos cultivados por algodão**. 2012. 158 f. Tese (Doutorado), Curso de Ciência, Unicamp, Campinas, SP, 2012.

VALENTE, B. S.; XAVIER, E. G.; MORSELLI, T. B. G. A.; JAHNKE, D. S., BRUM JR, B. S.; CABRERA, B. R.; MORAES, P. O.; LOPES, D. C. N. Fatores que afetam o desenvolvimento da compostagem de resíduos orgânicos. **Archivos de Zootecnia**, vol. 58, p. 59-85 (2009).

VEETHAHAVYA, K. S.; RAJATH, B. S.; NOOBIA, S.; MANOJ, K. B. Biodegradation of low density polyethylene in aqueous media. **Procedia Environmental Sciences**, vol. 35, p. 709 – 713, 2016.

VERCELHEZE, A. E. S.; FAKHOURI, F. M.; DALL, L. H.; URBANO, A.; YOUSSEF, E. Y.; YAMASHITA, F. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydr. Polym.**, vol. 87, p. 1302–1310, 2012.

VINHAS, G. M.; ALMEIDA, Y. M. B.; LIMA, M. A. G. A.; SANTOS, L. A. Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano. **Quím. Nova**, vol. 30, nº. 7, p.1584-1588, 2007.

YANG, S.; MADBOULY, S. A.; SCHRADER, J. A.; SRINIVASAN, G.; GREWELL, D.; MCCABE, K. G.; M. KESSLER, R.; GRAVES, W. R. Characterization and biodegradation behavior of bio-based poly(lactic acid) and soy protein blends for sustainable horticultural applications. **Green Chemistry**, vol. 17, p. 380-393, 2015.

YASHCHUKA, O.; PORTILLO, F. S.; HERMIDA, E. B. Degradation of polyethylene film samples containing oxodegradable additives. 11th International Congress on Metallurgy & Materials SAM/CONAMET 2011. **Procedia Materials Science**, vol. 1, p. 439 – 445, 2012.

XU, Y. X.; DZENIS, Y.; HANNA, M. A. Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams. **Industrial Crops and Products**, vol. 21, p. 361–368, 2005.

ZILBERMAN, I. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 1 ed. Canoas: Editora Ulbra, 1997, 107 p.