

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
UNIDADE DE PÓS-GRADUAÇÃO, EXTENSÃO E PESQUISA
MESTRADO PROFISSIONAL EM GESTÃO E TECNOLOGIA EM
SISTEMAS PRODUTIVOS

GISELEN CRISTINA PASCOTTO WITTMANN

ESTUDO DE ESTRUTURAS LAMINADAS COM BIOPLÁSTICOS PARA O SISTEMA
PRODUTIVO DE EMBALAGENS: DESINTEGRAÇÃO E ECOTOXICIDADE EM
CONDIÇÕES DE COMPOSTAGEM

São Paulo

Junho/ 2020

GISELEN CRISTINA PASCOTTO WITTMANN

ESTUDO DE ESTRUTURAS LAMINADAS COM BIOPLÁSTICOS PARA O SISTEMA
PRODUTIVO DE EMBALAGENS: DESINTEGRAÇÃO E ECOTOXICIDADE EM
CONDIÇÕES DE COMPOSTAGEM

Dissertação apresentada como exigência parcial para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Tecnologia em Sistemas Produtivos do Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, no Programa de Mestrado Profissional em Gestão e Tecnologia em Sistemas Produtivos, sob a orientação da Profa. Dra. Silvia Pierre Irazusta e coorientação da Profa. Dra. Maira de Lourdes Rezende Komatsu.

São Paulo
Junho/2020

FICHA ELABORADA PELA BIBLIOTECA NELSON ALVES VIANA
FATEC-SP / CPS CRB8-8390

W832e Wittmann, Giselen Cristina Pascotto
Estudo de estruturas laminadas com bioplásticos para o sistema produtivo de embalagens: desintegração e ecotoxicidade em condições de compostagem / Giselen Cristina Pascotto Wittmann. – São Paulo: CPS, 2020.
94 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Silvia Pierre Irazusta
Dissertação (Mestrado Profissional em Gestão e Tecnologia em Sistemas Produtivos). – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, 2020.

1. Bioplásticos. 2. Compostagem. 3. Fitotoxicidade. 4. Látuca sativa. I. Irazusta, Silvia Pierre. II. Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza. III. Título.

GISELEN CRISTINA PASCOTTO WITTMANN

ESTUDO DE ESTRUTURAS LAMINADAS COM BIOPLÁSTICOS PARA O SISTEMA
PRODUTIVO DE EMBALAGENS: DESINTEGRAÇÃO E ECOTOXICIDADE EM
CONDIÇÕES DE COMPOSTAGEM

Profa. Dra. Silvia Pierre Irazusta
Orientadora

Profa. Dra. Maira de Lourdes Rezende Komatsu
Coorientadora

Prof. Dr. Daniel Komatsu
Membro

Prof. Dr. Antonio César Galhardi
Membro

São Paulo, 25 de junho de 2020

A Rogério, Felipe e Sophia, os grandes amores
da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Silvia Pierre Irazusta, agradeço o apoio, a confiança e por todas as contribuições dadas neste trabalho, especialmente por ter proporcionado a realização dos testes ecotoxicológicos.

À minha coorientadora, Profa. Dra. Maira de Lourdes Rezende Komatsu, pelo direcionamento do início do trabalho, pela disposição e prontidão em me atender todas às vezes em que precisei e por todas as contribuições dadas neste trabalho.

Aos professores Dr. Daniel Komatsu, Dr. Antonio César Galhardi e Dr. Francisco Tadeu Degasperri por aceitarem o convite para compor a banca examinadora e pelas valiosas contribuições.

À Dra. Patrícia Moraes Sinohara Souza, pelas valiosas contribuições no início do trabalho e por estar sempre disposta a me ajudar.

À Giovanna Moura Silva e Cristiane Vicensa Xavier Fogaça, pela colaboração na realização dos bioensaios.

Ao Prof. Dr. Daniel Komatsu, pelo auxílio na realização das análises de DSC.

A João Carlos de Godoy Moreira da Oeko Biopolímeros e Fernando Roberto Gelain da Plascon Plásticos Concordia, pelo fornecimento dos filmes PBS e PBAT/PHBH.

À Veruska Rigolin da Futamura, pelo fornecimento dos filmes NatureFlex.

A Mario Henrique de Cerqueira da Basf, pelo fornecimento do adesivo Epotal.

À Olinda Mirada da Empax, por ter proporcionado a preparação das amostras laminadas.

A Elcio de Sousa, Eneias Nunes da Silva e Anselmo Cuesta da faculdade de Tecnologia Senai Theobaldo De Nigris, pelo apoio e por terem disponibilizado o laboratório de química para a realização do ensaio de desintegração.

A Gustavo Spina Gaudencio de Almeida, Ana Clelia Babetto Ferreira, Nayara Lima da Costa e José Verissimo Silva dos Santos da faculdade de Tecnologia Senai Mario Amato, pela colaboração e disponibilização da infraestrutura para a realização das análises de FTIR e metalização das amostras para as análises de MEV.

A Cristiano Cardos, Gilderlon Fernandes Oliveira e Gleicy de Lima Xavier Ribeiro da faculdade de Tecnologia Senai Suíço-Brasileira Paulo Ernesto Tolle, por terem disponibilizado a infraestrutura e ajudado para realização das análises de MEV.

A Thiago Cacuro e Larissa Solano de Almeida, pelas valiosas contribuições para plotagem dos gráficos das análises DSC e FTIR.

Ao Senai-SP, por ter disponibilizado a infraestrutura dos laboratórios para a realização dos ensaios de desintegração, FTIR e MEV.

À FATEC Sorocaba, por ter disponibilizado a infraestrutura do laboratório de bioquímica para a realização dos bioensaios.

À PUC-SP, campus Sorocaba, por ter disponibilizado a infraestrutura do laboratório de biomateriais para a realização do ensaio de DSC.

A todos os colegas de turma, pela amizade e companheirismo.

A todos os professores do programa de mestrado do CEETPS por abrirem os nossos olhos para o conhecimento científico e nos auxiliarem durante essa jornada.

A Luiz Rogerio Wittmann, meu esposo, pelo incentivo e apoio na realização deste trabalho.

À Sophia e Felipe, meus filhos, pela paciência e compreensão da minha ausência enquanto realizava este trabalho.

À Maria de Lourdes, minha mãe, que sempre esteve ao meu lado, me ajudando e incentivando a alcançar os meus objetivos.

A Nelson Girsch, meu pai (*in memoriam*), por tudo que me proporcionou para eu poder chegar até aqui.

“Voltei-me e vi debaixo do sol que não é dos ligeiros a carreira, nem dos valentes, a peleja, nem tampouco dos sábios, o pão, nem ainda dos prudentes, a riqueza, nem dos inteligentes o favor, mas que o tempo e a sorte pertencem a todos” (Eclesiastes 9:11).

RESUMO

WITTMANN, G. C. P. **Estudo de estruturas laminadas com bioplásticos para o sistema produtivo de embalagens:** desintegração e ecotoxicidade em condições de compostagem. 94f. Dissertação (Mestrado Profissional em Gestão e Tecnologia em Sistemas Produtivos). Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, São Paulo, 2020.

Polímeros sintéticos são materiais importantes em muitas aplicações, como as embalagens de alimentos processados, que conservam e aumentam a vida útil dos produtos. Por outro lado, esses materiais permanecem por muito tempo no meio ambiente, pelo fato de serem constituídos por cadeias carbônicas longas, que não são digeridas por microrganismos. À medida que aumenta a preocupação com os problemas causados pela poluição dos resíduos de origem sintética, concentra-se a atenção em desenvolver polímeros biodegradáveis. Os bioplásticos por serem compostáveis ou biodegradáveis têm potencial de uso em produtos de alto consumo e ciclo de vida curto, como as embalagens de alimentos. O presente trabalho teve por objetivo analisar o comportamento da desintegração sob condições de compostagem controlada de duas estruturas laminadas com bioplásticos, amostra 1 (A1), composta por NatureFlex™ transparente, NatureFlex™ metalizado e PBS e amostra 2 (A2), composta por NatureFlex™ transparente, NatureFlex™ metalizado e blenda de PBAT e PHBH e avaliar a fitotoxicidade dos resíduos da desintegração. O método utilizado para avaliação da desintegração das amostras foi baseado na norma DIN EN 14045:2003 e para avaliação da ecotoxicidade dos produtos resultantes da desintegração foi utilizado o bioensaio com o organismo *Lactuca sativa*. As amostras foram caracterizadas por meio das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia vibracional com transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados demonstraram que as amostras não apresentaram diferenças notáveis de taxa de desintegração entre elas, A1 apresentou 86,1% e A2, 86,5%, após doze semanas. Os concentrados derivados das amostras de bioresíduo, após decomposição, não inibiram a germinação, entretanto houve significativa redução no desenvolvimento da radícula e do hipocótilo pelo concentrado de A2. Foi possível concluir que ambas as amostras estudadas possuíram bom comportamento no processo de desintegração e seus resíduos resultantes não apresentaram fitotoxicidade, pelo menos em solo de compostagem. Essas características representam vantagem comercial para o setor de embalagens alimentícias.

Palavras-chave: Bioplásticos. Compostagem. Fitotoxicidade. *Lactuca sativa*.

ABSTRACT

WITTMANN, G. C. P. **Estudo de estruturas laminadas com bioplásticos para o sistema produtivo de embalagens:** desintegração e ecotoxicidade em condições de compostagem. 94f. Dissertação (Mestrado Profissional em Gestão e Tecnologia em Sistemas Produtivos). Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, São Paulo, 2020.

Synthetic polymers are important materials in many applications, such as processed food packaging, which conserve and extend the life of products. On the other hand, these materials remain in the environment for a long time, due to the fact that they consist of long carbon chains, which are not digested by microorganisms. As the concern about the problems caused by the pollution of waste of synthetic origin increases, attention is focused on developing biodegradable polymers. Bioplastics can be compostable or biodegradable, moreover have the potential to be used in mass consumer products with a short life cycle like as food packaging. The present work analyze the disintegration process in controlled composting conditions of two laminated structures with bioplastics, sample 1 (A1), composed of transparent NatureFlex™, metallic NatureFlex™ and PBS and sample 2 (A2), composed of transparent NatureFlex™, Metallized NatureFlex™ and blend of PBAT and PHBH, evaluating the phytotoxicity of the disintegration residues. The method used to evaluate the disintegration of the structures was based on the standard DIN EN 14045: 2003 and to evaluate the produced ecotoxicity from the disintegration process, was used bioassay with the organism *Lactuca sativa*. The samples were characterized by means of differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the samples did not show notable differences in mass loss between them, A1 showed 86.1% disintegration and A2, 86.5%, after 12 weeks. The concentrates derived from the biowaste samples, after decomposition, did not inhibit germination, however there was a significant reduction in the development of the radicle and hypocotyl by the A2 concentrate. It was possible to conclude that both studied had good behavior in the process of disintegration and their dissipated non-phytotoxicity, at least in compost soil. These characteristics represent a commercial advantage for the food packaging sector.

Keywords: Bioplastics. Composting. Phytotoxicity. *Lactuca sativa*.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Classificação das plantas bioindicadoras	36
Tabela 2:	Propriedades NatureFlex™ 25NK e 20NKME	39
Tabela 3:	Composições das amostras laminadas	41
Tabela 4:	Esquema do ensaio de desintegração.....	43
Tabela 5:	Características do bioresíduo	49
Tabela 6:	Taxa de desintegração, em porcentagem, das amostras em função do tempo de desintegração.....	53
Tabela 7:	Microanálise qualitativa e semi-quantitativa (% mássica) de elementos químicos presentes nas amostras de NatureFlex™ 25NK Matt: antes e após 12 semanas do ensaio de desintegração; amostras de NatureFlex™ 20NK ME: antes e após 12 semanas do ensaio de desintegração; amostras de PBS: antes, após 4 semanas e após 12 semanas do ensaio de desintegração; amostras de PBAT/ PHBH: antes, após 4 semanas, após 8 semanas e após 12 semanas do ensaio de desintegração.....	59
Tabela 8	Microanálise qualitativa e semi-quantitativa (% mássica) de elementos químicos presentes na amostra A1 – lado externo: antes, após 4 semanas, após 8 semanas e após 12 semanas do ensaio de desintegração. Amostra A1 – lado interno: antes, após 4 semanas, após 8 semanas e após 12 semanas do ensaio de desintegração; amostra A2 – lado externo: antes, após 4 semanas, após 8 semanas e após 12 semanas do ensaio de desintegração; amostra A2 – lado interno: antes, após 4 semanas, após 8 semanas e após 12 semanas do ensaio de desintegração.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Classificação de plásticos biodegradáveis de origem fóssil e renovável.....	26
Figura 2:	Estrutura química do PBS.....	27
Figura 3:	Estrutura química do PBAT.....	28
Figura 4:	Estrutura química do PHBH	28
Figura 5:	Esquema de polimerização do PLA.....	29
Figura 6:	Esquema da raiz de <i>Lactuca sativa</i> , indicando regiões do hipocótilo e da radícula	37
Figura 7:	Etapas do procedimento de pesquisa experimental	38
Figura 8:	Pátio de compostagem da Lapa em São Paulo - SP.....	42
Figura 9:	Bandeja utilizada no ensaio de desintegração	43
Figura 10:	Imagem ilustrativa do ensaio com <i>L. sativa</i>	47
Figura 11:	Imagens das amostras antes e depois do ensaio de desintegração	50
Figura 12:	Micrografias de MEV dos constituintes individuais.....	55
Figura 13:	Micrografias de MEV da amostra A1	57
Figura 14:	Micrografias de MEV da amostra A2.....	58
Figura 15:	Curvas de DSC obtidas para as amostras de NatureFlex™ 25NK Matt e NatureFlex™ 20NK.....	62
Figura 16:	Curvas de DSC obtidas para a amostra de PBS.....	63
Figura 17:	Curvas de DSC obtidas para a amostra da blenda PBAT/ PHBH	64
Figura 18:	Curvas de DSC obtidas para a amostra A1	65
Figura 19:	Curvas de DSC obtidas para a amostra A2.....	66
Figura 20:	Espectros de FTIR obtidos para as amostras NatureFlex™ 25NK Matt e NatureFlex™ 20NK	67
Figura 21:	Espectros de FTIR obtidos para a amostra PBS	69
Figura 22:	Espectros de FTIR obtidos para a amostra PBAT/ PHBH	70
Figura 23:	Espectros de FTIR obtidos para a amostra A1– lado externo.....	71
Figura 24:	Espectros de FTIR obtidos para a amostra A1– lado interno	72
Figura 25:	Espectros de FTIR obtidos para a amostra A2 – lado externo.....	73
Figura 26:	Espectros de FTIR obtidos para a amostra A2– lado interno	74
Figura 27:	Gráfico mostrando a germinação das sementes de <i>L. sativa</i> submetidas às diferentes amostras dos concentrados de bioresíduo	75

Figura 28: Efeito das amostras de concentrado de bioresíduo após degradação sobre o crescimento da planta *L. sativa*: A – hipocótilo, B - Radícula 76

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
PBAT	Poli (adipato-co-tereftalato de butileno)
PBS	Poli (butileno succinato)
PHA	Poli (hidroxialcanoatos)
PHBH	Poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato)
PLA	Poli (ácido láctico)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Justificativa	19
1.2 Questão de pesquisa	20
1.3 Objetivos	21
1.3.1 <i>Objetivo Geral:</i>	21
1.3.2 <i>Objetivos Específicos:</i>	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 Mercado de embalagem no Brasil	22
2.2 Embalagem e meio ambiente	23
2.2.1 <i>Embalagem e economia circular</i>	23
2.2.2 <i>Materiais biodegradáveis para economia circular</i>	24
2.3 Bioplásticos	25
2.3.1 <i>Poli (butileno succinato) (PBS)</i>	26
2.3.2 <i>Poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)</i>	27
2.3.3 <i>Poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato) (PHBH)</i>	28
2.3.4 <i>Poli (ácido láctico) (PLA)</i>	29
2.3.5 <i>Filme compostável à base de celulose NatureFlex™</i>	30
2.3.6 <i>Uso de bioplásticos em embalagens de alimentos</i>	30
2.4 Impacto ambiental dos bioplásticos	32
2.4.1 <i>Biodegradação e desintegração de polímeros</i>	32
2.4.2 <i>Compostagem</i>	33
2.4.3 <i>Ecotoxicologia</i>	34
2.4.4 <i>Bioindicadores de Ecotoxicidade</i>	35
2.4.5 <i>Teste Lactuca sativa (alface)</i>	36
3 METODOLOGIA	38
3.1 Preparação das amostras	38
3.1.1 <i>Materiais</i>	39
3.1.2 <i>Método</i>	40
3.2 Ensaio de desintegração	41
3.2.1 <i>Caracterização do bioresíduo</i>	41
3.2.2 <i>Preparação do material de teste</i>	42
3.2.3 <i>Análise visual e taxa de desintegração</i>	44

3.3 Caracterização físico-química dos materiais	44
3.3.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acompanhada de espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i>	45
3.3.2 <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	45
3.3.3 <i>Espectroscopia vibracional com transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR)</i>	46
3.4 Avaliação de ecotoxicidade	46
3.4.1 <i>Bioensaio com o organismo Lactuca sativa (alface)</i>	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Ensaio de desintegração	48
4.1.1 <i>Caracterização do bioresíduo</i>	48
4.1.2 <i>Análise visual e taxa de desintegração</i>	49
4.2 Caracterização físico-química dos materiais	54
4.2.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acompanhada de espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i>	54
4.2.2 <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	61
4.2.3 <i>Espectroscopia vibracional com transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR)</i>	67
4.3 Avaliação de ecotoxicidade	74
4.3.1 <i>Bioensaio com o organismo Lactuca sativa (alface)</i>	75
5 CONCLUSÕES	78
REFERÊNCIAS	79
APÊNDICE A – ESPECTROS DE EDS	85
APÊNDICE B – CURVAS DE DSC	93
ANEXO A – INFORMATIVO TÉCNICO DO ADESIVO BASF EPOTAL®	
ECO 3702	94

1 INTRODUÇÃO

A embalagem desempenha um papel fundamental na indústria alimentícia apresentando diversas funções, uma vez que além de acondicionar e proteger o produto desde o envase até o consumo, ela facilita o manuseio, o transporte e exerce influência na sua venda. Ela protege o alimento contra fatores responsáveis pela deterioração química, física e microbiológica e, dessa forma, aumenta a vida útil do produto (JORGE, 2013). Portanto, pode-se afirmar que a embalagem é um item indispensável na comercialização de alimentos processados.

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST) (2020), o setor de alimentos foi o majoritário no consumo de transformados plásticos de ciclo curto de vida¹, em 2017, correspondendo, em valor a 20,3%, seguido de bebidas com 6,1%, perfumaria, higiene e limpeza com 3,3%, químicos, com 2,7%, descartáveis, com 2,5% e farmacêutico, com 0,6%. Estudo realizado pela Associação Brasileira de Embalagem (ABRE) (2019) apresentou uma análise do crescimento de embalagens por categoria, incluindo as embalagens primárias do varejo de alimentos processados, bebidas, produtos de limpeza, cosméticos, produtos de cuidados pessoais e alimentos para *pets*. Em 2018, as embalagens flexíveis corresponderam a 38,7% destas embalagens em unidades, seguidas por embalagens de plástico rígido, com 29,5%, metálicas, com 13%, cartonada asséptica, com 8%, papel e papelcartão, com 5,8% e vidro, com 5%.

Por definição, embalagens flexíveis incluem sacos, invólucros, sacolas, sachês e envoltórios feitos de materiais facilmente moldáveis, como filme, folha de alumínio ou de papel que, quando cheias e seladas, adquirem forma definida (EBNESAJJAD, 2013). Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis (ABIEF) (2020), a produção de embalagens plásticas flexíveis atingiu 480 mil toneladas no segundo trimestre de 2020. Entre os materiais mais utilizados, destacam-se o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) com uma participação de 72%, seguidos de polipropileno (PP), com 16% e de polietileno de alta densidade (PEAD), com 12%.

De acordo com os dados apresentados, os materiais plásticos são os mais utilizados na produção de embalagens flexíveis. Porém, esses materiais em estruturas monocamadas não

¹ Ciclo curto de vida, corresponde a duração do transformado plástico, em média de até um ano. Em 2017, foram consumidos no Brasil, 35,8%, em valor, de plásticos de ciclo curto de vida (ABIPLAST, 2020).

conferem a barreira necessária para proteger determinados tipos de produtos. A introdução de novos polímeros, o desenvolvimento de novas tecnologias de equipamentos de processamento e o surgimento de novas aplicações de embalagens têm contribuído para o crescimento de estruturas coextrusadas e laminadas. Estruturas multicamadas podem diminuir o custo final da embalagem, ao reduzir a utilização de polímeros mais caros, aumentando a utilização de polímeros mais baratos, ao empregar matéria-prima reciclada ou ao reduzir a espessura do filme (EBNESAJJAD, 2013).

As embalagens flexíveis multicamadas apresentam atributos positivos, como aumento da vida útil dos alimentos, redução de custos de transporte e melhores propriedades de proteção do produto. No entanto, o gerenciamento de seus resíduos é problemático, pois elas não podem ser reutilizadas. Apesar de existir a possibilidade de reciclagem, o processo é complicado devido a combinação de materiais diferentes no processo de fabricação, gerando resíduos em grandes quantidades que não se decompõem facilmente (PONGPIMOL *et al.*, 2020).

Como forma de reduzir o impacto ambiental dos resíduos de embalagens, indústrias, universidades e centros de pesquisas têm se mobilizado no desenvolvimento de bioplásticos. Esses materiais de origem renovável ou fóssil são compostáveis ou biodegradáveis pela ação enzimática de microrganismos (JABEEN; MAJID; NAYIK, 2015).

Entre os bioplásticos com potencial econômico para uso em embalagens, destacam-se o poli (ácido láctico) (PLA), o poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), o poli (butileno succinato) (PBS), o poli (3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) (PHBH), além dos bioplásticos produzidos a partir da celulose, como NatureFlex™ da empresa Futamura. Estruturas laminadas biocompostáveis já foram desenvolvidas com o objetivo de melhorar as propriedades e ampliar o uso de bioplásticos em embalagens, contudo ainda não são produzidas em larga escala.

1.1 Justificativa

Considerando-se a relevância das embalagens flexíveis, sobretudo para o setor alimentício, observa-se um paradoxo entre, conservar os alimentos e reduzir o impacto ambiental dos resíduos gerados pelas embalagens no final da vida útil. Por um lado, quanto mais camadas a embalagem flexível possui, maior a proteção aos alimentos. Em contrapartida,

quanto mais camadas, mais difícil é o processo de reciclagem. A utilização de filmes biodegradáveis pode ser uma alternativa com menor impacto ambiental. Há, portanto, a necessidade de estudos que validem o desenvolvimento de bioplásticos para embalagens de alimentos respeitando as exigências do produto, ao mesmo tempo sendo ambientalmente amigáveis.

Diante da necessidade de ampliar o uso de bioplásticos em embalagens, neste trabalho foram analisadas as características do processo de desintegração em composto orgânico, bem como a ecotoxicidade dos produtos de degradação de duas estruturas laminadas com bioplásticos, com potencial aplicação em embalagens de produtos alimentícios.

Este trabalho fez parte de um projeto mais amplo para desenvolvimento de embalagem laminada a partir de bioplásticos, conduzido pela empresa Oeko Biopolímeros, que em parceria com a empresa Plascon, produziu os filmes de PBS e de PBAT/PHBH, os quais foram, posteriormente, utilizados pela empresa Peeqflex para produzir as amostras laminadas com os filmes NatureFlex™ transparente e NatureFlex™ metalizado, fornecidos pela empresa Futamura, utilizando o adesivo Eptal® fornecido pela BASF. O produto deste trabalho vem de encontro à crescente demanda do mercado de embalagens, aliando boas características de conservação de alimentos com propriedades ambientalmente amigáveis.

1.2 Questão de pesquisa

Estruturas poliméricas laminadas com filmes de NatureFlex™ transparente, NatureFlex™ metalizado, PBS, blenda de PBAT e PHBH são degradadas quando submetidas ao processo de desintegração sob condições de compostagem?

Os produtos de degradação destas estruturas possuem alguma fitotoxicidade em modelos padronizados de plantas bioindicadoras?

1.3 Objetivos

O objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho estão apresentados a seguir.

1.3.1 Objetivo Geral

Analisar o processo da desintegração de estruturas laminadas com filmes de NatureFlex™ transparente, NatureFlex™ metalizado, PBS, blenda de PBAT e PHBH, em condições de compostagem e avaliar a potencial fitotoxicidade dos produtos da desintegração, em modelos de plantas padronizados.

1.3.2 Objetivos Específicos

Comparar a desintegração de duas amostras laminadas compostas por três filmes, a primeira contendo NatureFlex™ transparente, NatureFlex™ metalizado e PBS e a segunda, NatureFlex™ transparente, NatureFlex™ metalizado e blenda de PBAT/PHBH, sob condições controladas de compostagem, por meio da medição da taxa de desintegração e avaliação visual, após períodos estabelecidos de quatro, oito e doze semanas.

Caracterizar as amostras laminadas e seus constituintes individuais, antes e depois da desintegração, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acompanhada de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para acompanhamento das transformações de superfície; Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para análise das transições térmicas e Espectroscopia Vibracional com Transformada de Fourier na região do Infravermelho (FTIR) para caracterização estrutural.

Avaliar a potencial fitotoxicidade dos produtos de desintegração utilizando como bioindicador *Lactuca sativa* (alface).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica parte de um panorama geral do mercado de embalagem no Brasil para situar o nicho de embalagem para alimento que é o potencial usuário da embalagem laminada com bioplásticos. A revisão da literatura abrange os aspectos ambientais da embalagem pela perspectiva da economia circular, passando pelos principais materiais biodegradáveis e dos bioplásticos, bem como seu impacto ambiental, também apresenta as características dos bioplásticos, além de expor os conceitos empregados na metodologia como ecotoxicologia e bioindicadores.

2.1 Mercado de embalagem no Brasil

A produção de embalagens no Brasil cresceu 1,9%, 2,6% 3,0%, em 2017, 2018 e 2019, respectivamente, com previsão de atingir o valor bruto da produção física em 2019 de R\$ 80,2 bilhões, um aumento de 6,5% em relação aos R\$ 75,3 bilhões alcançados em 2018. Os plásticos representam a maior participação no valor bruto da produção por segmento em bilhões de reais (R\$), correspondente a 41% do total, seguidos pelo setor de embalagens de papelão ondulado/ cartolina/ papelcartão/ papel com 30%, metálicas com 19%, vidro com 6%, têxteis para embalagens com 3% e madeira com 1%. Dentre os grandes usuários de embalagens, as indústrias de alimentos e bebidas apresentaram crescimento em 2019 de 1,6% e 4,0%, respectivamente, em relação a 2018 (ABRE, 2020).

A indústria de alimentos e bebidas representa 9,6% do PIB brasileiro e cresceu 6,7% em 2019, o equivalente a R\$ 557,7 bilhões segundo levantamento da Associação Brasileira da Indústria de Alimentos (ABIA, 2020). Ao analisar os dados dos setores de embalagens e de alimentos no Brasil, percebe-se a relevância das embalagens plásticas para esse setor.

2.2 Embalagem e meio ambiente

A questão do impacto ambiental das embalagens tem sido debatida pela sociedade, tendo como um dos fatores que impulsionam este debate, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, que propõe a redução na geração de resíduos, o consumo sustentável, o aumento da reciclagem, além de instituir a responsabilidade compartilhada entre os geradores de resíduos, dos fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, o cidadão e titulares de serviços de manejo dos resíduos sólidos urbanos na logística reversa dos resíduos e embalagens pós-consumo (BRASIL, 2019). Em um contexto econômico como o proposto pela economia circular, a preocupação com os impactos ambientais das embalagens se torna ainda mais relevante.

2.2.1 Embalagem e economia circular

A economia circular é uma teoria econômica que parte do pressuposto que reutilizar ou reciclar recursos é mais vantajoso economicamente do que extrair matérias primas virgens. Enquanto o ciclo de vida de um produto na economia linear segue as etapas de extração de recursos naturais, produção, uso e disposição final, a economia circular prevê a reincorporação do produto pós-uso no ciclo de vida de maneira contínua. Neste novo paradigma o reaproveitamento do produto está no centro das preocupações econômicas, de modo a se tornar menos dependente da extração de recursos naturais. No cenário da economia circular, a embalagem pode contribuir de algumas formas, como por exemplo, utilizando matéria-prima de fonte renovável como os bioplásticos, materiais que possam se integrar no fim da vida útil ao meio ambiente com o mínimo de impacto ambiental como os materiais biodegradáveis, além de utilizar matérias com alto potencial de reciclagem (CETEA/ITAL, 2016).

De acordo com Karan *et al.* (2019), embalagens produzidas com materiais de fonte renovável ou biodegradável são uma forma de se integrarem na economia circular como forma de reduzir o acúmulo de resíduos plásticos nos oceanos, uma vez que os mesmos correspondem a uma área de 1,6 mil km², sendo que 87% destas partículas são maiores de 5 mm e 13% entre 1 – 4,75 mm, características que os classificam como microplásticos. Neste contexto, sabe-se que há uma preocupação crescente com o fenômeno dos microplásticos nos oceanos que são

ingeridos por peixes e crustáceos podendo afetar a saúde dos ecossistemas aquáticos. Segundo os resultados deste estudo, a longo prazo, este cenário poderia ser revertido pelo emprego de bioplásticos que tivessem uma vida útil mais próxima a dos alimentos embalados.

2.2.2 Materiais biodegradáveis para economia circular

Ainda, sob o cenário da economia circular, onde se busca por materiais mais eficientes do ponto de vista ambiental, os plásticos biodegradáveis são ambientalmente melhores para o uso em embalagens por se desintegrarem ao final da sua vida útil em poucos meses se reintegrando a natureza, diminuindo o acúmulo de resíduos de embalagens nos aterros e oceanos.

O conceito de biodegradação ou degradação biótica, que de acordo com Briassoulis e Dejean (2010) é a desintegração química dos materiais pela ação enzimática de microrganismos como bactérias, fungos e algas. Este processo produz dióxido de carbono e/ou metano e água. Entretanto, o material também pode ser degradado pelo processo de hidrólise química. Portanto, plástico biodegradável é um plástico de origem fóssil ou renovável que está sujeito ao processo de biodegradação, de modo que a biodegradabilidade do plástico depende da sua composição química, estrutura do material e do ambiente onde será submetido ao processo de biodegradação. O tempo de degradação pode variar de semanas a meses, mesmo submetidos às mesmas condições ambientais. Os plásticos podem ser classificados em compostáveis, ou seja, para se degradarem precisam ser submetidos ao processo de compostagem, que envolve um ambiente controlado com a biomassa e temperatura apropriadas, e degradáveis no solo, neste caso o processo de degradação se inicia pelo contato com o solo sem precisar de um ambiente controlado.

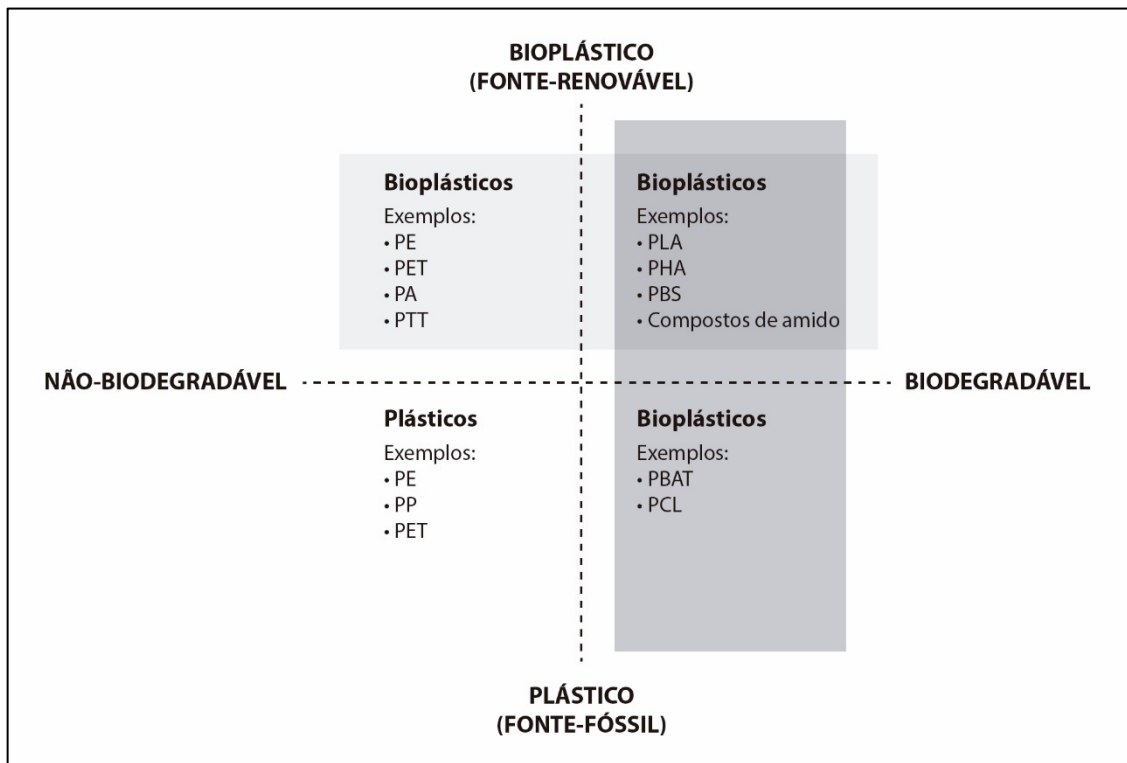
Por fim, plástico compostável, segundo a norma ASTM D6400, é um plástico que sofre degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa significativa quando comparada com outros materiais compostáveis conhecidos e que não deixam quaisquer materiais visíveis, perceptíveis e tóxicos. Ainda segundo a norma, um plástico compostável não deve afetar a capacidade do composto em suportar o crescimento de plantas (ASTM, 2019).

2.3 Bioplásticos

Os bioplásticos compõem uma família de materiais com diferentes propriedades e aplicações. De acordo com a European Bioplastics (2020), um material é definido como bioplástico se for de fonte renovável, biodegradável ou apresentar ambas as propriedades. É importante considerar que o fato de um plástico ser produzido com matéria-prima renovável, ou não fóssil, não faz dele um material biodegradável. Ao mesmo tempo, que um plástico produzido com matéria-prima fóssil pode ser biodegradável. Embora o plástico obtido de matéria-prima renovável, como por exemplo, da cana-de-açúcar, possa ser considerado de menor impacto ambiental comparado ao plástico obtido do petróleo, não significa que ele seja biodegradável. Neste caso a redução no impacto ambiental está na fonte de recurso utilizada para a produção do plástico. Por outro lado, os plásticos biodegradáveis, mesmo sendo de origem fóssil, são degradáveis, reduzindo o impacto ambiental na etapa pós-uso (RUJNIC-SOKELE; PILIPOVIĆ, 2017).

A classificação dos bioplásticos, de acordo com a European Bioplastics (2020) é apresentada na Figura 1. Segundo ela, os bioplásticos estão divididos em três grupos: plásticos de fonte renovável ou parcialmente renovável, não biodegradáveis, tais como polietileno (PE), PP, poliamida (PA) e poli (tereftalato de etileno) (PET) e polímeros de desempenho técnico, como tereftalato de poli (trimetileno tereftalato) (PTT); plásticos que são de fonte renovável e biodegradáveis, tais como poli (ácido láctico) (PLA), poli (hidroxialcanoato) (PHA) ou poli (butileno succinato) (PBS) e plásticos que são de fonte fóssil e biodegradáveis, tais como poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) e poli (caprolactona) (PCL).

Figura 1 – Classificação de plásticos biodegradáveis de origem fóssil e renovável



Fonte: European Bioplastics (2020)

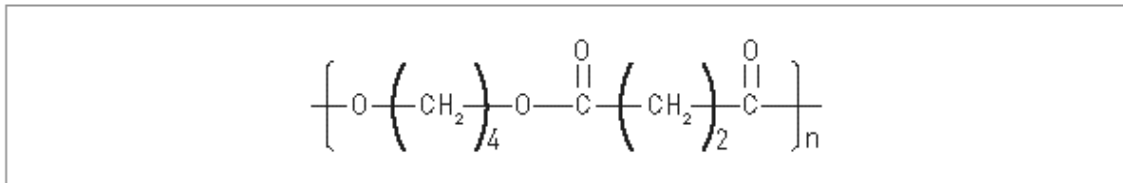
Entre os bioplásticos de fonte renovável e biodegradáveis utilizados em embalagens estão os polímeros PBS, PBAT, PHBH, PLA e derivados da celulose, que serão detalhados a seguir.

2.3.1 Poli (butileno succinato) (PBS)

O PBS e seus copolímeros pertencem à família dos poli (alqueno dicarboxilatos). Eles são obtidos por meio de reações de policondensação com glicóis, tais como etileno glicol e 1,4-butanodiol, com ácidos dicarboxílicos alifáticos, tais como ácido adípico e succínico. Eles foram desenvolvidos em 1990 e produzidos pela empresa japonesa Showa High Polymer, sob o nome comercial de Bionelle®. EnPol® é o nome comercial da mesma classe de polímeros comercializados por Ire Chemical (Korea). Diferentes poli (alqueno dicarboxilatos) têm sido produzidos: PBS, poli (etileno succinato) (PES) e um copolímero, poli (butileno succinato-co-adipato) (PBSA), que é obtido pela adição de ácido adípico (VROMAN; TIGHZERT, 2009).

A estrutura desses copolímeros, ou seja, a natureza dos diácidos e dióis utilizados influenciam suas propriedades, bem como suas taxas de biodegradação. As massas molares desses polímeros variam de dezenas a centenas de milhares. O uso de aditivos como extensores de cadeia permite que a massa molar seja aumentada (VROMAN; TIGHZERT, 2009). De modo que, o PBS é um termoplástico cristalino opaco, apresentado temperatura de fusão, no intervalo de 90 a 120°C. A sua temperatura de transição vítrea é na faixa de -45 °C a -10 °C e a densidade é de aproximadamente 1,25 g/cm³. As suas propriedades mecânicas se assemelham às do PE ou PP. O alongamento à ruptura é de aproximadamente 330% e a resistência à tração é de 32,36 MPa (VROMAN; TIGHZERT, 2009). A Figura 2 apresenta a estrutura química do PBS.

Figura 2 – Estrutura química do PBS

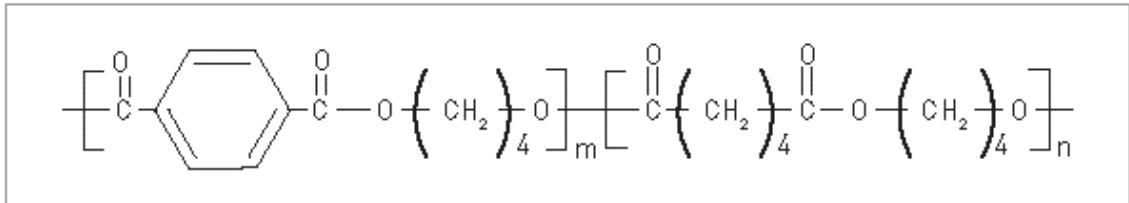


Fonte: Fachine (2013)

2.3.2 Poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT)

Entre os polímeros biodegradáveis comercialmente disponíveis, o PBAT é indicado para aplicações em embalagens devido à sua boa processabilidade e biocompatibilidade. O PBAT é um copoliéster alifático-aromático sintético flexível que apresenta boas propriedades térmicas e mecânicas, incluindo propriedade de resistência à tração comparável ao polietileno de baixa densidade (PEBD). No entanto, a sua permeabilidade ao vapor de água é relativamente elevada e o alto custo restringe o seu uso comercialmente (TAVARES *et al.*, 2018). De acordo com Fachine (2013), o PBAT é obtido por meio da síntese de 1,4 butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico. O percentual de monômero “ácido tereftálico” influencia na biodegradabilidade, quanto maior a quantidade de monômero menor a velocidade de biodegradação, sendo um polímero que atende às normas de biodegradabilidade e pode ser compostado. A Figura 3 apresenta a estrutura química do PBAT.

Figura 3 – Estrutura química do PBAT

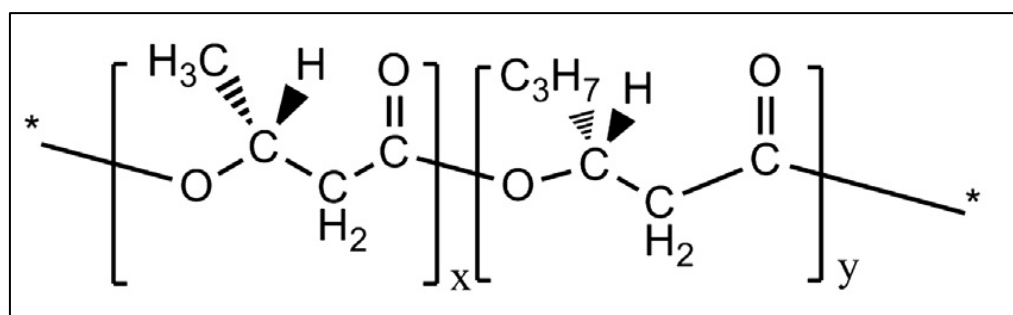


Fonte: Fechine (2013)

2.3.3 Poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato) (PHBH)

Os poli (hidroxialcanoatos) (PHA) pertencem à família de poliésteres produzidos por fermentação bacteriana com potencial para substituir polímeros convencionais. O PHBH é um tipo de copolímero na família de plásticos PHA. Variando-se o seu conteúdo do monômero ácido 3-hidroxicapróico (3HH) afeta-se uma ampla gama de propriedades físicas e mecânicas do PHBH, como as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão cristalina (T_m) e grau de cristalinidade. Aumentando o conteúdo de 3HH pode-se melhorar a tenacidade, flexibilidade e alongamento na ruptura do PHBH, mas diminuirá sua dureza, estas modificações são feitas para adequar seu uso em embalagens flexíveis melhorando sua maquinabilidade (ZHANG *et al.*, 2016). A Figura 4 apresenta a estrutura química do PHBH.

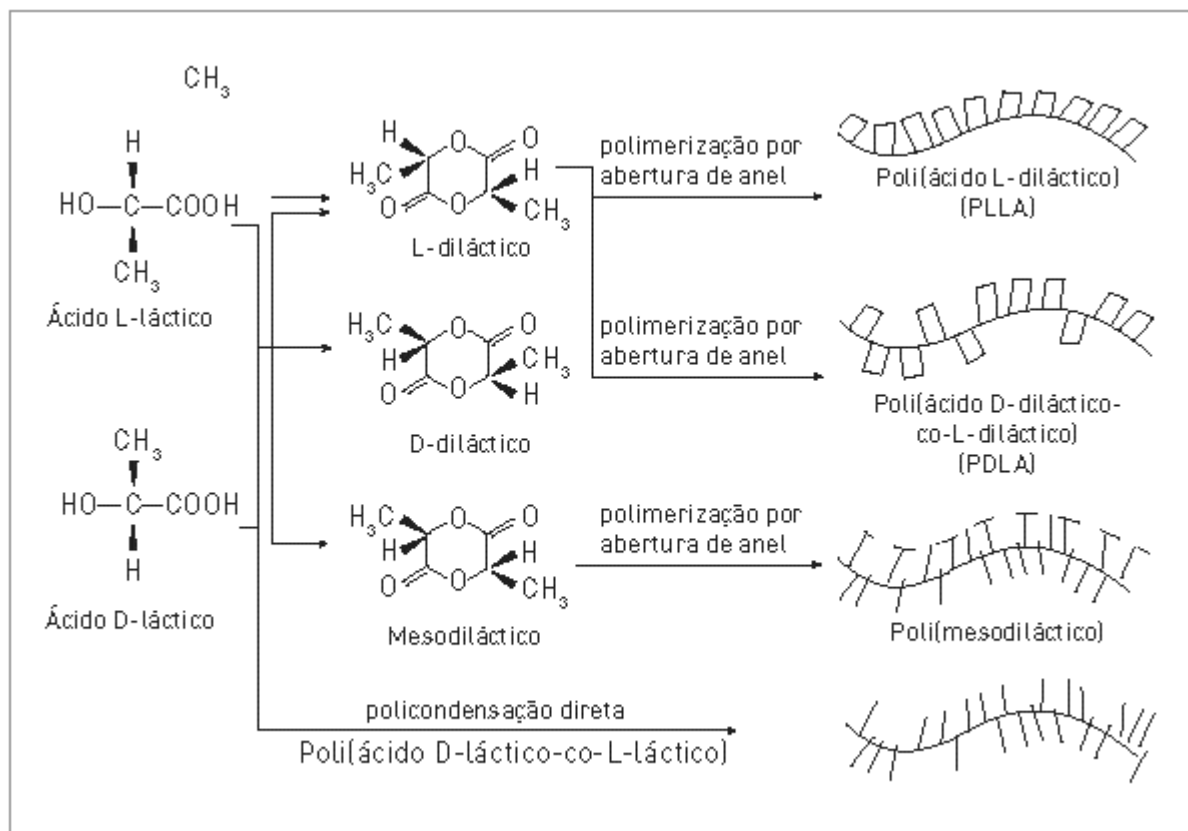
Figura 4 – Estrutura química do PHBH

Fonte: Zhou *et al.* (2015)

2.3.4 Poli (ácido láctico) (PLA)

O PLA é um exemplo de bioplástico biodegradável que apresenta propriedades mecânicas comparáveis ao poliestireno (PS) e ao PET, sendo usado em embalagens rígidas, garrafas, filamentos para impressoras 3D, copos e talhares descartáveis substituindo o PS e o PET (ANDRADE *et al.*, 2016). De acordo com Fachine (2013), o PLA é obtido pela fermentação microbiológica de produtos agrícolas ricos em carboidratos como o milho. Ainda de acordo com Fachine (2013) sua biodegradabilidade se deve a presença do grupo éster, que é hidrolisado com facilidade, devido a ação das enzimas esterase encontradas no solo. A Figura 5 apresenta o um resumo da síntese do PLA, tanto pela policondensação direta como por abertura de anel. Segundo Souza *et al.* (2013) o PLA consome de 25-55% menos energia em sua produção que os polímeros à base de petróleo o que o torna um material com alta viabilidade comercial. Entretanto, sua degradação deve ocorrer em condições de compostagem.

Figura 5: Esquema de polimerização do PLA



Fonte: Fachine (2013)

2.3.5 Filme compostável à base de celulose NatureFlex™

Dentre os filmes para embalagens com proposta sustentável destaca-se o NatureFlex™, um filme à base de celulose, da fabricante japonesa Futamura. De acordo com informações do fabricante a polpa utilizada na sua produção é certificada pelas normas DIN EN 13432 e ASTM D6400. Entre as suas principais características está o fato de ser produzido com recursos renováveis, ser certificado como compostável em ambientes industriais e domésticos, também adequado para digestão anaeróbica, oferecer excelente barreira à umidade e ao oxigênio, ser vedável a quente em ambos os lados, ser formulado de modo a melhorar a receptividade de impressão e conversão, além de possuir excelente transparência e brilho e propriedades antiestáticas.

A incorporação de uma quantidade mínima de poli (cloreto de vinilideno) (PVDC) neste filme aumenta sua barreira ao vapor de água e ao oxigênio, aumentando a vida útil dos produtos e ampliando sua aplicação para embalagens de alimentos (PATANÈ *et al.*, 2019). Além disso, ele pode ser laminado com outros filmes, ampliando sua aplicabilidade. O estudo de Patanè *et al.* (2019) analisou os efeitos do uso do filme NatureFlex™ para embalagens de tomate fresco comparando com filmes convencionais e concluiu que o filme NatureFlex™ preserva as características nutricionais do produto e aumenta sua vida útil mais do que os filmes convencionais.

2.3.6 Uso de bioplásticos em embalagens de alimentos

Estudos têm sido realizados com o objetivo de melhorar as propriedades dos bioplásticos para aumentar sua aplicabilidade no uso de embalagens para alimentos. O PLA é o polímero com maior potencial econômico para uso em embalagens, devido à sua versatilidade, transparência, propriedades mecânicas e custo. Apresenta, no entanto, algumas deficiências para o uso como embalagens de alimentos comparado com materiais derivados do petróleo como o PET, PP e PE, uma vez que o PLA tem pouca barreira a gases e a vapor de água. Com objetivo de aumentar a eficiência do PLA na preservação de alimentos in natura como cebola e batata, o filme de PLA foi laminado com PBAT, o que resultou em alta barreira

a raios UV e conservação dos alimentos de forma satisfatória, com potencial uso em escala industrial para embalagens de alimentos (WANG; RHIM; HONG, 2016).

Puglia *et al.* (2014) preparam nanocompósitos à base de poli (hidroxibutirato) (PHB) e montmorilonita Cloisite Na⁺ (CNa) não modificada e Cloisite 15A e 93A (C15A e C93A) modificadas quimicamente, a fim de avaliar os efeitos dos minerais de argila na decomposição do PHB. A estrutura cristalina do PHB não foi alterada notavelmente na presença das diferentes montmorilonitas, como foi observado pela análise de difração de raios-x (DRX). No entanto, a investigação térmica não revelou alterações significativas na temperatura de fusão cristalina (T_m) e na porcentagem de cristalinidade com a adição de argila, porque a montmorionita não modificada estava presente na fase amorfa. O teste de compostagem em escala de laboratório mostrou que o nanocompósito PHB-4CNa se desintegrou visivelmente após 28 dias, enquanto as formulações PHB-4C15A E PHB-4C93A ainda estavam presentes aos 35 dias do ensaio. A biodegradação foi influenciada por fatores como cristalinidade, hidrofobicidade do material, dispersão, propriedades antimicrobianas e ácidas das cargas.

A adição de compósitos de fibras naturais de cascas de amêndoas, cascas de arroz e algas marinhas ao PLA, a fim de reduzir a dependência de matéria-prima de origem fóssil e valorizar os resíduos agrícolas promoveu uma melhora nas propriedades mecânicas do filme aumentando sua elasticidade, porém, a sua estabilidade térmica diminuiu com a adição destes compostos, o que pode limitar a sua aplicação (SÁNCHEZ-SAFONT *et al.*, 2018).

Em relação ao aumento da proteção microbiológica de embalagens, Zehetmeyer *et al.* (2015), testaram a adição do agente antimicrobiano nisina no PBAT, para o uso em embalagens de alimentos. Trata-se de uma tecnologia de embalagem ativa que atua na inibição dos microrganismos patogênicos dos alimentos para aumentar a vida-de-prateleira. O estudo mostrou que o filme com nisina não alterou a estrutura química do PBAT sendo viável sua aplicação nestas embalagens.

Uma limitação do uso de filmes de PBAT para embalagens de alimentos é sua alta permeabilidade ao vapor de água. Tavares *et al.* (2018) testaram o comportamento de filmes de PBAT com lignina kraft (LK) como camada de embalagem laminada para alimentos. A LK é um subproduto da produção de papel, sua estrutura fenilpropanóica e a presença de diversos grupos funcionais permitem que seja utilizada em substituição a materiais sintéticos. No estudo foram produzidos filmes de PBAT/ KL, com 1, 3, 5 e 10% em peso de KL. Os filmes foram laminados a um filme de polietileno utilizando adesivo poliuretano. As amostras laminadas foram submetidas ao envelhecimento a temperatura de 60°C, a fim de avaliar os efeitos da

adição de KL na adesão e na degradação do PBAT. Os resultados de DMA indicaram miscibilidade polimérica e houve aumento do ângulo de contato com a incorporação de KL. Conclui-se que o PBAT-KL pode ser uma solução para embalagens de alimentos, integrando a reutilização de resíduos industriais às propriedades mecânicas, flexibilidade, resistência à delaminação e a biodegradabilidade do PBAT.

2.4 Impacto ambiental dos bioplásticos

O impacto no meio ambiente dos bioplásticos pode ser avaliado por diferentes aspectos, a seguir serão apresentados estudos de biodegradação, compostagem, ecotoxicologia e bioindicadores relacionados aos bioplásticos encontrados na literatura.

2.4.1 Biodegradação e desintegração de polímeros

Biodegradação é o processo de desintegração causado por microrganismos que metabolizam os materiais em CO₂, água e CH₄. A biodegradabilidade depende de vários fatores como temperatura, umidade, população microbiana, ambiente terrestre ou aquático e exposição à luz. O prazo de degradação pode variar consideravelmente, podendo ser acelerado por meio da compostagem (KARAN *et al.*, 2019). De acordo com a ABNT NBR 15448-2, os fatores para avaliação da compostagem satisfatória de uma embalagem plástica são: biodegradação aeróbia, desintegração – considerando o impacto durante o processo – e qualidade do composto orgânico resultante.

Em relação à biodegradação aeróbia, para ser designada como organicamente recuperável, a embalagem plástica deve ser biodegradável. Para tanto, os seguintes requisitos devem ser considerados:

a) constituintes orgânicos significativos: todo constituinte do material, de origem orgânica e que esteja presente em mais de 1%, em massa seca, do material de embalagem deve ter sua biodegradabilidade determinada, entretanto, a quantidade de constituintes de origem

orgânica, sem a necessidade de determinação da sua biodegradabilidade não deve exceder 5%, em massa seca do material de embalagem.

b) limite de biodegradação aeróbia: todos os materiais de embalagem e seus constituintes devem ter, no mínimo, 90% do carbono orgânico convertido a dióxido de carbono no prazo de, no máximo, seis meses, demonstrado pela velocidade e nível de biodegradação, expressos pela razão de conversão de dióxido de carbono teórico ($CO_2/ThCO_2$).

Quanto à desintegração e impacto no processo de compostagem, depois de um período máximo de doze semanas no processo de compostagem, a embalagem deve ter, no máximo, 10% de sua massa seca original retida em uma peneira de malha de 2 mm. Quanto ao impacto no processo de compostagem, a biomassa vegetal e a germinação de plantas devem apresentar mais de 90% do crescimento das mesmas espécies vegetais em relação ao composto de referência. Além disso, para que seja denominada como compostável, a embalagem não pode possuir nenhum item que apresente impacto negativo no processo. Por fim, a qualidade do composto orgânico resultante deve atender aos regulamentos nacionais pertinentes para fins de uso no solo (ABNT, 2008).

2.4.2 Compostagem

A compostagem é um processo bioquímico de decomposição aeróbia da matéria orgânica que ocorre por ação de agentes biológicos microbianos na presença de oxigênio (IPT/CEMPRE, 1995). A compostagem aeróbia consiste no consumo de oxigênio e liberação de água e dióxido de carbono no ambiente pelo material quando misturado ao biocomposto (RUGGERO; GORI; LUBELLO, 2019). Pode ocorrer por dois métodos, natural e acelerado. No método natural, o resíduo orgânico é disposto em pilhas e a aeração é feita pela movimentação periódica do resíduo levando de três a quatro meses para se decompor. No método acelerado a aeração é induzida por tubulações perfuradas sobre as quais se colocam as pilhas de resíduo levando de dois a três meses para se decompor. No início da decomposição desenvolvem-se microrganismos de fermentação ácida e o pH mais baixo. Na fase seguinte os ácidos são consumidos por agentes biológicos elevando o pH. O grau de decomposição pode ser semicurado, em que o composto esteja estabilizado e possa ser utilizado como fertilizante

ou curado, em que o composto esteja completamente degradado ou estabilizado (IPT/CEMPRE, 1995).

Os fatores a serem considerados na compostagem são: aeração, umidade, temperatura e nutrientes. Aeração é a troca de gases entre o composto e a atmosfera, possibilita a degradação da matéria orgânica. Já, o teor de umidade depende do grau de compactação do resíduo, deve-se manter em torno de 50% para um processo eficiente, se for inferior a isto a atividade aeróbica fica reduzida, se for mais elevada prejudica o processo de aeração, formando chorume. Inicialmente o processo se inicia a temperatura ambiente, mas vai aumentando com a atividade microbiana podendo atingir 55-60°C. Por fim, os nutrientes, ou a relação carbono/nitrogênio deve ser de 30/1 e o teor de nitrogênio entre 1,2 e 1,5%, no processo de compostagem uma parte do carbono se transforma em gás carbônico e a outra é utilizada no crescimento microbiano (IPT/CEMPRE, 1995).

A compostagem é utilizada para destinar resíduos orgânicos domiciliares e comerciais, entretanto, pode ser uma alternativa ambiental para destinar embalagens pós-consumo que sejam adequadas para este fim. O surgimento dos polímeros biodegradáveis levou a criação de normas para orientar os ensaios de biodegradação de materiais de embalagem em condições de compostagem (RUGGERO; GORI; LUBELLO, 2019). Neste trabalho foi utilizada a norma DIN EN 14045 para avaliar a desintegração de materiais de embalagens em escala piloto em um teste de compostagem aeróbica que será detalhado no capítulo de metodologia.

2.4.3 Ecotoxicologia

A ecotoxicologia é o estudo dos efeitos de substâncias tóxicas no meio ambiente, resultado da atividade humana, este termo foi apresentado pela primeira vez em junho de 1969, durante uma reunião do “*Committee of the International Council of Scientific Unions (ICSU)*”, em Estocolmo, pelo toxicologista francês René Truhaut (SALOMÃO; PINHEIRO, 2018).

A ecotoxicologia é uma área especializada da toxicologia ambiental que centra seus estudos nos efeitos ocasionados por agentes químicos e físicos sobre a dinâmica de populações e comunidades integrantes de ecossistemas definidos. As informações obtidas por meio dessa cadeia são essenciais para determinar os níveis de contaminantes no ambiente e seus destinos; estimar o grau de periculosidade dos contaminantes e seus metabólitos para os organismos

vivos; indicar níveis máximos permitidos de contaminantes; diagnosticar e prognosticar o efeito dos contaminantes no ambiente e o efeito das medidas tomadas; controlar a emissão de efluentes e avaliar os riscos ecológicos (COSTA *et al.*, 2008).

Os ensaios ecotoxicológicos podem ser de toxicidade aguda ou crônica. Os primeiros avaliam a capacidade da amostra em causar efeitos deletérios – morte ou imobilidade – aos organismos expostos após um curto período de exposição. Nos segundos, em contrapartida, os efeitos crônicos observados são mais sutis, como distúrbios fisiológicos e/ou comportamentais, identificados após um maior período de exposição à amostra (ROSIN, 2016).

Os testes de ecotoxicidade permitem avaliar a contaminação ambiental por diversas fontes poluidoras; tais como: efluentes agrícolas, industriais e domésticos, sedimentos, medicamentos e produtos químicos em geral, assim como, avaliar a resultante de seus efeitos sinérgicos e antagônicos. A visão adotada no contexto da ecotoxicologia volta-se aos efeitos da toxicidade causada em organismos individuais, relacionada com a Ecologia do estresse, ou seja, avaliar as reações que determinado composto é capaz de produzir em determinada espécie exposta (SALOMÃO; PINHEIRO, 2018).

A ecotoxicidade de materiais poliméricos se refere ao potencial toxicológico dos resíduos, chorume e gases voláteis produzidos durante sua biodegradação no ambiente. O principal objetivo da avaliação ecotoxicológica de polímeros compostáveis é garantir que não sejam liberadas substâncias nocivas ao meio ambiente, durante e após a degradação (RUDNIK, 2008).

2.4.4 Bioindicadores de Ecotoxicidade

Bioindicadores são organismos de qualquer natureza que podem ser utilizados para medir um determinado contaminante ambiental, onde as espécies vegetais selecionadas são expostas ao ambiente de avaliação. Os bioindicadores são importantes para caracterizarem a ecotoxicidade, uma vez que indica a presença do poluente, entretanto não podem quantificar o nível de contaminação. Por outro lado, apresentam baixo custo, facilidade de aplicação e são de fácil monitoramento, sendo uma ferramenta importante nos estudos de ecotoxicidade (MAKI *et al.*, 2013). Na Tabela 1 são apresentados os tipos de plantas bioindicadoras e suas principais características.

Tabela 1: Classificação das plantas bioindicadoras

Tipo	Características
Bioindicadoras	Apresentam sintomas visíveis como necroses, cloroses e distúrbios fisiológicos como redução no crescimento, redução no número e diâmetro das flores.
Biosensoras	Reagem aos efeitos dos poluentes com efeitos não visíveis, apresentando alterações bioquímicas, fisiológicas e celulares.
Bioarticuladoras	São as plantas que também não apresentam sintomas visíveis, sendo menos sensíveis aos poluentes, porém, dentro dos seus tecidos podem acumular poeira e gases.
Biointegradoras	Indica o impacto da poluição por meio de mudanças populacionais como aparecimento, desaparecimento ou mudança na densidade da população ao até de comunidades. Dentre os organismos bioindicadores, destacam-se os líquens, os musgos e as plantas superiores que têm sido amplamente empregados como métodos complementares de monitoramento da qualidade do ar e da presença de poluentes.

Fonte: (CARDOSO, 2004; PEDROSO, 2007 apud MAKI et al., 2013).

Neste trabalho o bioindicador *Lactuca sativa* foi utilizado para avaliação da ecotoxicidade dos materiais em estudo.

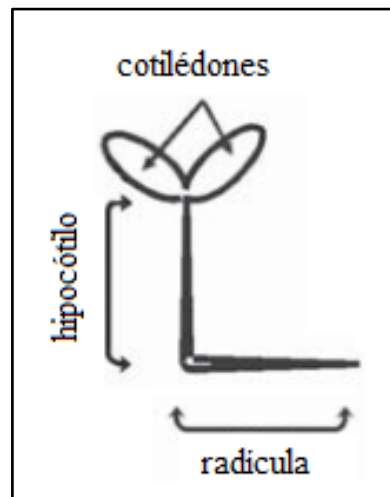
2.4.5 Teste *Lactuca sativa* (alface)

Testes de ecotoxicidade são importantes para avaliar o potencial tóxico de determinada substância em uma espécie, para realizar os testes são utilizados organismos como plantas que tenham sensibilidade aos efeitos do agente tóxico. A semente de *Lactuca sativa* tem sido utilizada em testes de ecotoxicidade devido a sua germinação ser rápida e homogênea, além de seu baixo custo (CAMPAGNA-FERNANDES; MARIN; PENHA, 2016). De modo, que é possível fazer uma avaliação do ciclo celular para acessar informações da estrutura organizacional dos cromossomos de uma espécie e seu comportamento durante as fases da

divisão celular com o objetivo de identificar alterações no ciclo celular detectando anormalidades na taxa de divisão celular (PALMIERI *et al.*, 2014).

Além da germinação, também pode ser avaliado em testes realizados com *Lactuca sativa*, o crescimento das estruturas da raiz – hipocótilo e radícula – conforme apresentado na Figura 6 (QURESHI; ARSHAD; BIBI, 2014; CAMPAGNA-FERNANDES; MARIN; PENHA, 2016; PRIAC; PIRRE-MARIE; CRINI, 2017). Há casos, em que compostos solúveis em concentrações baixas não afetam a germinação, mas podem inibir o alongamento da radícula ou do hipocótilo. Logo, a inibição do alongamento dessas estruturas constitui um importante indicador complementar da germinação (SOBRERO; RONCO, 2004).

Figura 6 – Esquema da raiz de *Lactuca sativa*, indicando as regiões do hipocótilo e da radícula



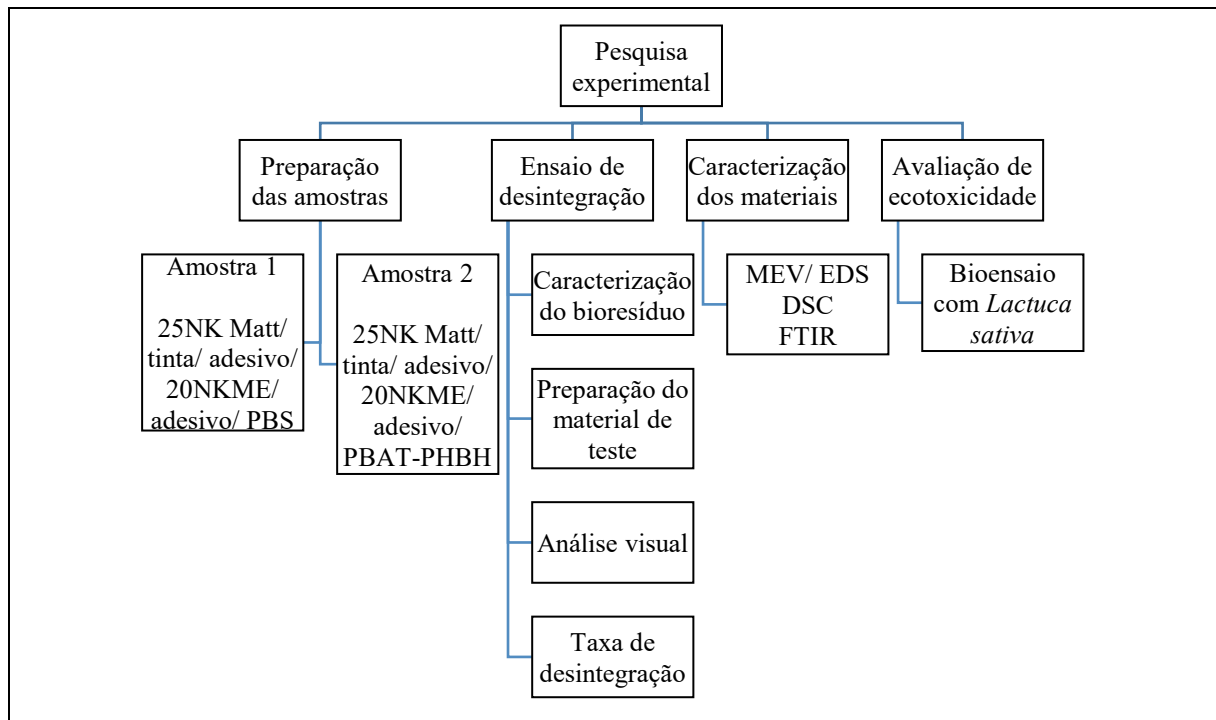
Fonte: Sobrero e Ronco (2004)

Os testes de fitotoxicidade, baseados na germinação de sementes e crescimento radicular têm sido utilizados por diversas agências governamentais, como parte da avaliação do potencial de contaminação de resíduos e efluentes no ambiente. A *Lactuca sativa* é uma das espécies recomendadas pela *United States Environmental Protection Agency*, constando na normativa 850.4200 que trata dos parâmetros para testes de ecotoxicidade (EPA, 1996).

3 METODOLOGIA

As etapas do procedimento de pesquisa experimental adotadas neste trabalho estão apresentadas na Figura 7 e serão detalhadas a seguir.

Figura 7 – Etapas do procedimento de pesquisa experimental



Fonte: A autora (2020)

3.1 Preparação das amostras

Foram preparadas duas amostras laminadas a partir de quatro filmes bioplásticos com adesivo compostável. A descrição dos materiais e do método estão detalhados a seguir. Esse procedimento foi realizado no laboratório da empresa Peeqflex Indústria e Comércio Ltda.

3.1.1 Materiais

Os filmes bioplásticos utilizados neste trabalho para preparação das amostras laminadas foram: NatureFlex™ 25NK Matt, NatureFlex™ 20NKME, PBS e uma blenda de PBAT/PHBH (70/30%). Os filmes NatureFlex™ 25NK e 20NKME foram fornecidos pelo fabricante Futamura e as principais propriedades de ambos estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades NatureFlex™ 25NK e 20NKME

Propriedade	Norma	Condições de teste	Unidade	NK 25 µm	NKME 20 µm
Espessura	Teste Futamura	-	Micrometro (µm)	25	20
Rendimento	Teste Futamura	-	m ² /kg g/m ²	29,9 33,5	34,5 29,0
Permeabilidade a vapor de água	ASTM E96	38°C 90% UR	g/m ² .24 h	100	10
Permeabilidade a oxigênio	ASTM F 1927	23°C 0% UR 23°C 50% UR	cc/m ² .24 h	1,0 5,0	0,5 1,0
Ótica: brilho	ASTM D 2457	60° 45° 20°	Unidade	25,0 20,0 4,5	-
Haze (ângulo largo)	ASTM D 1003	2.5°	%	70	-
Ótica: Densidade ótica	Teste Futamura	-	-	-	2,5
Coeficiente de atrito (filme para filme)	ASTM D 1894	Estático Dinâmico	-	0,50 0,30	
Coeficiente de atrito (filme para filme)	ASTM D 1894	Superfície metalizada Superfície não metalizada	-	-	0,40 0,30
Resistência à tração	ASTM D 882	-	MPa DM DT	100 50	125 70
Alongamento na ruptura	ASTM D 882	-	% DM DT	20 50	22 70
Faixa de selagem	Teste Futamura	0.5 seg. 69 kN/ m ²	°C	-	115-170
Força de selagem	Teste Futamura	135°C; 0.5 seg; 69 kN/m ²	g(f)/25mm	-	225

Fonte: Futamura Group (2019)

Os filmes de PBS e blenda de PBAT/PHBH foram fornecidos pela empresa Oeko Biopolímeros. O adesivo foi fornecido pela empresa BASF e sua formulação foi preparada com 100 partes Epotal® ECO 3702, três partes de Basonat® LR 9056 e meia parte de Lumiten® I-SC, conforme recomendação do informativo técnico do adesivo BASF Epotal® ECO 3702 (Anexo A). Foi aplicada uma camada de tinta, composta de resina nitrocelulósica plastificada e pigmento branco, precedida de uma camada de *primer*, que consiste em uma emulsão acrílica para promover a aderência da tinta, ambos eram formulações internas da empresa Peeqflex Indústria e Comércio Ltda.

3.1.2 Método

As amostras laminadas foram preparadas em laboratório utilizando um extensor espiral de 10 µm para aplicação das camadas de primer, tinta e adesivo. As duas amostras possuem as mesmas composições nas camadas externas e intermediária, diferenciando apenas a camada interna. A amostra 1 (A1) é composta de NatureFlex™ 25NK Matt, NatureFlex™ 20 NKME metalizado e PBS. A amostra 2 (A2) é composta de NatureFlex™ 25NK Matt, NatureFlex™ 20 NKME metalizado e blenda de PBAT/PHBH. Nas duas amostras foram aplicadas uma camada de primer, com gramatura de 1,0 g/m², uma camada de tinta, com gramatura de 2 g/m² e duas camadas de adesivo, com gramatura de 2,0 g/m². A Tabela 3 apresenta as composições das amostras laminadas.

Tabela 3 – Composições das amostras laminadas

Camadas	A1			A2		
	Material	Espessura (µm)	Gramatura (g/m ²)	Material	Espessura (µm)	Gramatura (g/m ²)
externa	NatureFlex™ 25NK Matt	25	-	NatureFlex™ 25NK Matt	25	-
-	<i>Primer</i>	-	1	<i>Primer</i>	-	1
-	Tinta Branca Empax	-	2	Tinta Branca Empax	-	2
-	Adesivo: Epotal ECO 3702 + Baronat LR 9056 + Lumiten I-SC	-	2	Adesivo: Epotal ECO 3702 + Baronat LR 9056 + Lumiten I-SC	-	2
Interme- diária	NatureFlex™ 20NKME	20	-	NatureFlex™ 20NKME	20	-
-	Adesivo: Epotal ECO 3702 + Baronat LR 9056 + Lumiten I-SC	-	2	Adesivo: Epotal ECO 3702 + Baronat LR 9056 + Lumiten I-SC	-	2
interna	Filme PBS	20	-	Filme PBAT/PHBH	10	-

Fonte: A autora (2020)

3.2 Ensaio de desintegração

O ensaio de desintegração dos materiais estudados neste trabalho foi realizado no laboratório de química da faculdade de tecnologia SENAI Theobaldo De Nigris, em conformidade com a norma DIN EN 14045:2003, com algumas modificações.

3.2.1 Caracterização do bioresíduo

O bioresíduo utilizado no ensaio de desintegração foi obtido no pátio de compostagem da prefeitura regional da Lapa localizado na cidade de São Paulo. Esse material é produzido a partir de resíduos orgânicos, os quais são coletados nas feiras livres da região, separados e

depositados em leiras – canteiros preparados para o recebimento desses resíduos – os quais são posteriormente, cobertos por camadas de palha de grama, propiciando o surgimento de bactérias e fungos que degradam a matéria orgânica de forma controlada, sem exalar mau cheiro ou atrair insetos (SÃO PAULO, 2015). A Figura 8 ilustra o pátio de compostagem da Lapa.

Figura 8 – Pátio de compostagem da Lapa em São Paulo-SP



Fonte: Acervo da autora (2020)

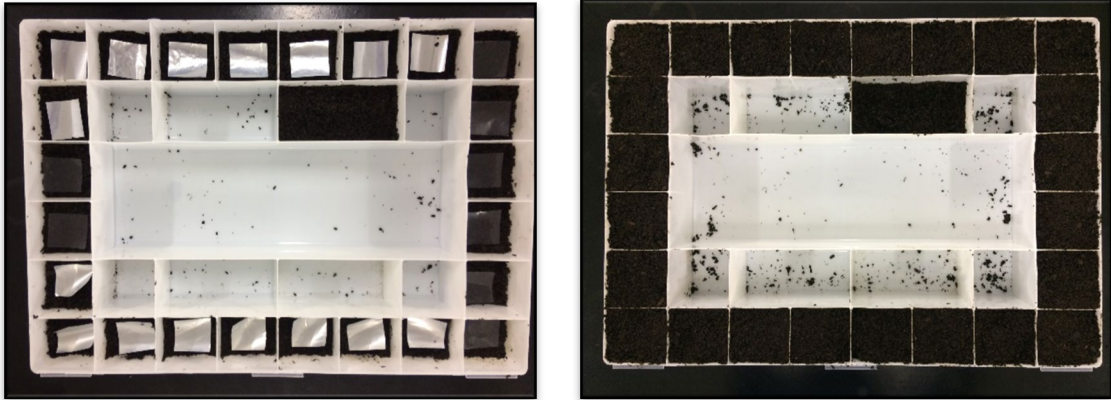
Conforme a norma DIN EN 14045, a fim de assegurar um bom processo de compostagem o bioresíduo deve atender aos seguintes critérios: relação C/N entre 20 e 30; umidade em 50% de sua capacidade de retenção e pH acima de 5. Para a caracterização do bioresíduo, foram determinados os parâmetros de nitrogênio total, carbono orgânico, macronutrientes (P, K, Ca, Mg, S, B, Cu, Fe, Mn, Zn, As, Se, Hg, Cd, Cr, Pb e Ni), relação C/N, umidade e pH. As análises foram realizadas no Laboratório de Fertilizantes e Resíduos do Instituto Agronômico de Campinas.

3.2.2 *Preparação do material de teste*

Foram cortadas três amostras de cada material – NatureFlex™ 25NK Matt, NatureFlex™ 20NKME, PBS e blenda PBAT/PHBH – e das amostras laminadas - A1 e A2 -

no formato 3,5 cm x 3,8 cm. As amostras foram pesadas em balança analítica e posteriormente, enterradas em bandeja contendo o bioresíduo, conforme ilustra a Figura 9.

Figura 9 – Bandeja utilizada no ensaio de desintegração



Fonte: Acervo da autora (2020)

O período de incubação foi de doze semanas. A cada quatro semanas, uma série de cada material foi retirada, lavada, seca em temperatura ambiente, pesada e submetida aos ensaios de caracterização. A Tabela 4 apresenta o esquema do ensaio de desintegração. Uma amostra do bioresíduo puro (branco) foi mantida sob as mesmas condições para controle no ensaio de ecotoxicidade.

Tabela 4 – Esquema do ensaio de desintegração

Período	NatureFlex™ 25NK Matt	NatureFlex™ 20NKME	PBS	PBAT/PHBH	Amostra 1	Amostra2
4 sem.	25NK-4	20NK-4	PBS-4	PBAT/PHBH-4	A1-4	A 2-4
8 sem.	25NK-8	20NK-8	PBS-8	PBAT/PHBH-4	A1-8	A2-8
12 sem.	25NK-12	20NK-12	PBS-12	PBAT/PHBH-4	A1-12	A2-12

Fonte: A autora (2020)

As amostras foram identificadas de acordo com a nomenclatura: sigla do material seguida do número que representa o período, sendo “0” antes da desintegração e “4”, “8” e “12”, após a desintegração por quatro, oito e doze semanas, respectivamente.

3.2.3 Análise visual e taxa de desintegração

O acompanhamento do processo de desintegração foi realizado por meio de amostragens e registro fotográfico para avaliação visual, após períodos estabelecidos de quatro, oito e doze semanas.

A taxa de desintegração dos materiais estudados foi determinada pela perda de massa em função do tempo de desintegração de acordo com a Equação 1 (SÁNCHEZ-SAFONT *et al.*, 2018).

$$D(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

D = taxa de desintegração

m_i = massa inicial da amostra (g)

m_f = massa final da amostra (g)

3.3 Caracterização físico-química dos materiais

A caracterização físico-química das amostras, antes e depois da desintegração, foi realizada por meio das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acompanhada de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para acompanhamento das transformações de superfície, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para análise das transições térmicas, Espectroscopia Vibracional com Transformada de Fourier na região do Infravermelho (FTIR) para caracterização estrutural.

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acompanhada de espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura é geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras, obtendo imagens com alta profundidade de foco e tridimensionais e, portanto, fáceis de interpretar. O MEV também produz imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhe sem perda de nitidez (GONÇALVES, 2003).

A técnica de MEV foi empregada para avaliação morfológica das amostras antes e após o ensaio de desintegração. As amostras foram montadas em suportes metálicos, utilizando fita de carbono e posteriormente, metalizadas com ouro em um equipamento de revestimento a alto vácuo Leica EM ACE600, com corrente de 30 mA, durante 50 segundos. O ensaio foi realizado no laboratório do Instituto Senai de Inovação da Escola Senai Suíço-Brasileira Paulo Ernesto Tolle, em um microscópio eletrônico de varredura Hitachi, modelo TM-1000, *tabletop*, operando a uma tensão de 10,2 kV. A microanálise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos presentes em cada amostra foram realizadas no mesmo equipamento, por meio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

3.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por DSC foi utilizada para determinar variações nas temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão cristalina (T_m) e de cristalização (T_c) dos materiais em função da degradação. As amostras foram resfriadas até -30°C e posteriormente aquecidas até 300°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Foi utilizado o equipamento da TA Instruments, modelo DSC 25, com fluxo de gás nitrogênio (N_2) de 50 mL/min. A análise foi realizada no laboratório de biomateriais da Pontifícia Universidade Católica de São Paulo – PUC Sorocaba.

3.3.3 Espectroscopia vibracional com transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia vibracional com transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR) é uma ferramenta poderosa para identificar e determinar grupos funcionais ou estudar a conformação e estrutura de macromoléculas (CANEVAROLO JUNIOR *et al.*, 2007). A técnica de FTIR foi utilizada para caracterizar os materiais em estudo, antes e após o ensaio de desintegração.

A análise de FTIR foi realizada no laboratório de materiais avançados e nanocompósitos do Instituto Senai de Inovação da faculdade Senai de Tecnologia Mario Amato, utilizando um espectrofotômetro da marca Thermo Scientific™, modelo Nicolet™ IS50, na faixa de leitura de 4000 a 525 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , equipado com um acessório de refletância total atenuada (ATR) de reflexão simples, com cristal de diamante Smart Orbit™.

3.4 Avaliação de ecotoxicidade

A avaliação da ecotoxicidade dos materiais em estudo, utilizando o bioensaio com o organismo *L. sativa* foi realizado no laboratório de ecotoxicologia da faculdade de Tecnologia de Sorocaba “José Crespo Gonzales” – Fatec Sororaba – sob supervisão da Profa. Dra. Silvia Pierre Irazusta.

3.4.1 Bioensaio com o organismo *Lactuca sativa* (alface)

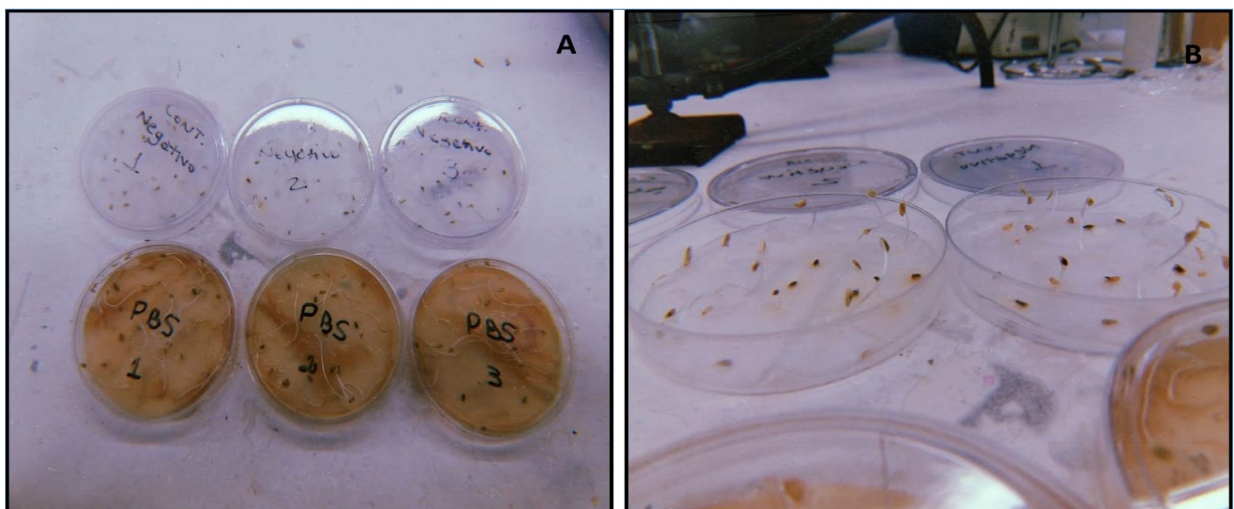
As amostras do bioresíduo resultantes da degradação dos materiais de teste foram solubilizadas, seguindo a proporção de 200 g de massa – base seca – de bioresíduo para 800 ml de água, com base na ABNT NBR 10006:2004.

As soluções foram submetidas à agitação por 5 minutos em agitador mecânico e mantidas em repouso por 7 dias à temperatura ambiente. Após este período, as amostras foram passadas por membrana de filtração com porosidade de 0,45 μm e acondicionadas em geladeira.

O bioensaio com o organismo teste *L. sativa* foi realizado com a variedade Grand rapids da marca Isla, de acordo com a metodologia proposta por Sobrero e Ronco (2004). Para cada tratamento foram dispostas 20 sementes sobre papel filtro em placa de Petri. Os ensaios foram realizados em triplicata. Como controle negativo (CN) utilizou-se água ultrapura e como controle positivo (CP) utilizou-se uma solução de sulfato de zinco 0,05M.

As placas de Petri foram mantidas em uma incubadora, no escuro, por cinco dias a 22°C. Após este período, foram enumeradas todas as sementes que sofreram germinação para se avaliar o índice de germinação. Após isso todas as placas foram congeladas para posterior realização de medidas das radículas e dos hipocótilos, utilizando um paquímetro digital – marca Digimess. A Figura 10 ilustra a germinação das sementes submetidas às diferentes amostras. Em A, observa-se a exposição das sementes ao controle negativo - água destilada - e ao PBS abaixo; em B, as sementes expostas ao controle negativo após 5 dias de incubação, onde se pode ver o crescimento do hipocótilo e da radícula.

Figura 10 - Imagens ilustrativas do ensaio com *L. sativa*



Fonte: Acervo da autora (2020)

Os dados de germinação, comprimento de hipocótilo e de radícula foram analisados pelo teste de comparação de médias ANOVA *one way*, seguido do pos teste Kruskal-Wallis. A análise estatística foi realizada utilizando o software GraphPad Prism 5,0. As análises dos resultados dos tratamentos em comparação com o controle negativo foram feitas com intervalo de confiança de 95%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na seção que se segue são apresentados os resultados obtidos neste estudo e os mesmos serão discutidos, considerando experiências já relatadas anteriormente, visto que os temas novos materiais, resíduos e meio ambiente são preocupações emergentes na nossa sociedade e apresentam ainda, muitos questionamentos a serem respondidos. Os plásticos constituem uma demanda ainda mais premente pela sua profusão, pela variedade de usos e aplicações, particularmente no que diz respeito às embalagens e, como consequência, pela importância destes materiais na geração de resíduos.

De fato, organismos vivos, vertebrados e invertebrados e plantas dependem do solo para sobrevivência e, assim sendo, a poluição ou alteração desta matriz ambiental é um fator crítico para a sobrevivência das espécies terrestres, afetando inclusive, a segurança alimentar para humanos (AKHTAR, 2015; LI *et al.*, 2014). À medida que o desenvolvimento industrial se acelerou e a fabricação e disposição de plásticos cresceu, também cresceram as preocupações sobre o crescimento da poluição plástica (CHAE, Y. *et al.*, 2018).

Estas demandas aqui apontadas nortearam o presente trabalho que aborda ao menos alguns destes aspectos.

4.1 Ensaio de desintegração

A técnica escolhida para o ensaio de desintegração se baseou na norma DIN EN 14045, onde são especificados os parâmetros do solo ou bioresíduo a ser utilizado.

4.1.1 Caracterização do bioresíduo

Os resultados das análises realizadas no bioresíduo mostraram que os parâmetros estavam de acordo com a norma, exceto os valores da relação C/N e de umidade (Tabela 5) Não

foi possível corrigir o parâmetro “relação C/N” e a umidade foi corrigida adicionando-se água destilada.

Tabela 5 – Características do bioresíduo

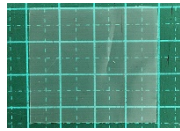



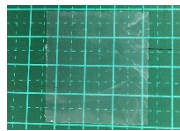


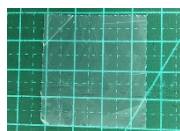

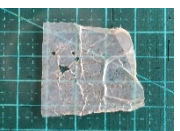





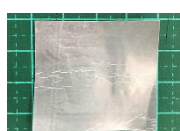



Parâmetros	Unidade	Resultados
Boro	mg/kg	<16,7
Cálcio	g/kg	14,1
Carbono orgânico	g/kg	175
Cobre	mg/kg	14,0
Enxofre	g/kg	1,5
Ferro	mg/kg	3995
Fósforo	g/kg	1,5
Magnésio	g/kg	2,5
Manganês	mg/kg	121
Nitrogênio Kjeldahl	g/kg	14,0
pH (em CaCl ₂)	-	7,6
Potássio	g/kg	6,4
Relação C/N	-	12,5
Umidade (60 – 65°C)	%m/m	13,6
Zinco	mg/kg	66,8
Arsênio	mg/kg	5,9
Selênio	mg/kg	<1,0
Cadmio	mg/kg	0,3
Cromo total	mg/kg	6,8
Chumbo	mg/kg	4,5
Níquel	mg/kg	<3,2
Mercúrio	mg/kg	<1,0

Fonte: IAC, 2019

4.1.2 Análise visual e taxa de desintegração

Após a colocação das amostras no solo de compostagem, conforme já descrito, o ensaio foi monitorado por doze semanas, sendo que o aspecto visual das mesmas foi analisado e fotografado para as comparações ao final. A Figura 11 apresenta os registros fotográficos das amostras antes e depois do ensaio de desintegração.

Figura 11 – Imagens das amostras antes e depois do ensaio de desintegração

Amostra	Antes	4 semanas	8 semanas	12 semanas
25NK		*	*	
20NK		*	*	
PBS			*	
PBAT/ PHBH				
A1				
A2				

Fonte: Acervo da autora (2020)

*As amostras 25NK e 20NK após 4 e 8 semanas e PBS após 8 semanas, se desintegraram quase totalmente, de modo que os fragmentos resultantes da análise se perderam no processo de lavagem, por esse motivo não foi possível realizar o registro fotográfico destas amostras.

Conforme se observa nas imagens, as amostras de 25NK, 20NK e PBS, se desintegraram em partículas visualmente menores que as demais amostras. As amostras 25NK e 20NK já se desintegraram após quatro e oito semanas em fragmentos tão pequenos que foram perdidos no processo de lavagem. Deste modo, considerou-se que esses filmes se degradaram neste tempo. As amostras de PBS apresentaram sinais de desintegração a partir da quarta semana, em que se quebrou em vários fragmentos. Após oito semanas os fragmentos eram tão pequenos, que também se perderam no processo de lavagem. Portanto, oito semanas foi considerado o tempo de degradação para esta amostra. A fim de se obter o registro fotográfico e também as análises de caracterização, as amostras de 25NK, 20NK e PBS, retiradas após doze semanas do ensaio de desintegração não foram submetidas ao processo de lavagem, a fim de preservá-las.

As amostras de PBAT/PHBH após quatro e oito semanas se mantiveram quase inteiras. Após doze semanas, ainda havia um fragmento inteiro, que se partiu em um pedaço maior e outros pequenos, após a lavagem. Dentre os materiais estudados, a blenda de PBAT/PHBH foi a que menos se desintegrou no ensaio de desintegração. Resultado semelhante foi observado em um estudo realizado por Weng *et al.* (2013), em que amostras de PBAT, PLA e blenda PBAT/PLA foram enterradas no solo, a fim de se observar a degradação ao longo do tempo. Após quatro meses as amostras de PBAT e PLA, se desintegram em fragmentos pequenos. Enquanto a amostra de PBAT/PLA, após três meses começou a ficar frágil e após quatro meses restaram fragmentos maiores. Foi evidenciado que a degradação dos componentes individuais, PBAT e PLA, foi mais rápida que a blenda PBAT/PLA.

A amostra A1 após quatro semanas se manteve inteira e teve partes das camadas externa e interna removidas. Após oito semanas já houve desintegração de todas as camadas, mas um fragmento inteiro branco de um lado e metálico do outro ainda se manteve. Ficou evidente que a camada de tinta e de alumínio não se degradaram nesse período. Após doze semanas, restou um fragmento com aspecto semelhante ao retirado no período anterior, mas com tamanho menor. Para a amostra A2, após quatro semanas, restou um fragmento inteiro, que durante o processo de lavagem se separou em duas partes, um filme transparente e outro branco de um lado e metálico do outro. Ficou evidente que o filme transparente era a camada interna, composta pela blenda PBAT/ PHBH, que se separou da estrutura. Após oito semanas a amostra se desintegrou em pequenos fragmentos de tamanhos semelhantes, alguns transparentes e outros brancos de um lado e metálicos do outro. Após doze semanas restaram fragmentos com aspecto semelhante aos retirados no período anterior, mas com tamanhos menores. A amostra A1 mostrou-se fisicamente mais íntegra do que a amostra A2, o que permite inferir que no período avaliado, doze semanas, houve maior volume de resíduos da amostra A2 no solo e, consequentemente, no concentrado obtido.

Os resultados da taxa de desintegração dos componentes individuais e das amostras A1 e A2 estão apresentados na Tabela 6. Dentre os polímeros estudados, a blenda PBAT/ PHBH foi o material que apresentou menor taxa de desintegração, correspondendo a 50,6% de perda de massa. O PBS apresentou 94% de perda de massa e, assim, foi o polímero que teve maior taxa de desintegração. Embora não tenha sido possível medir a perda de massa dos materiais 25NK e 20NK, pode-se afirmar que ambos apresentaram taxas de desintegração próximas ao PBS, conforme observado nas imagens das amostras após doze semanas de desintegração (Figura 10). Não houve diferenças significativas para a perda de massa entre as amostras

laminadas, sendo que A1, apresentou 86,1% de taxa de desintegração e A2, 86,5%. Ambas se desintegraram satisfatoriamente neste tempo.

Ao final do processo de degradação, foram preparados concentrados de cada uma das amostras de bioresíduo, os quais foram submetidos ao bioensaio para avaliação da fitotoxicidade.

Tabela 6 – Taxa de desintegração, em porcentagem, das amostras em função do tempo de desintegração

Amostra	Após 4 semanas			Após 8 semanas			Após 12 semanas		
	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Desintegração (%)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Desintegração (%)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Desintegração (%)
25NK	0,0479	*	*	0,0466	*	*	0,0479	*	*
20NK	0,0421	*	*	0,0425	*	*	0,0430	*	*
PBS	0,0337	0,0135	59,9	*	*	*	0,0333	0,002	94,0
PBAT/ PHBH	0,0228	0,019	16,7	0,0239	0,0156	34,7	0,0233	0,0115	50,6
A1	0,1427	0,0466	67,3	0,1502	0,0289	80,8	0,1487	0,0206	86,1
A2	0,1440	0,0927	35,6	0,1461	0,0466	68,1	0,1397	0,0189	86,5

Fonte: A autora (2020)

*As amostras 25NK e 20NK após 4 e 8 semanas e PBS após 8 semanas, se desintegraram quase totalmente, de modo que os fragmentos resultantes da análise se perderam no processo de lavagem, por isso não foi possível a medição destas amostras. Pelo mesmo motivo, as amostras 25NK e 20NK retiradas após 12 semanas do ensaio de desintegração também não foram medidas, pois continham resquícios do bioresíduo.

4.2 Caracterização físico-química dos materiais

Os resultados dos ensaios de caracterização físico-química estão apresentados a seguir.

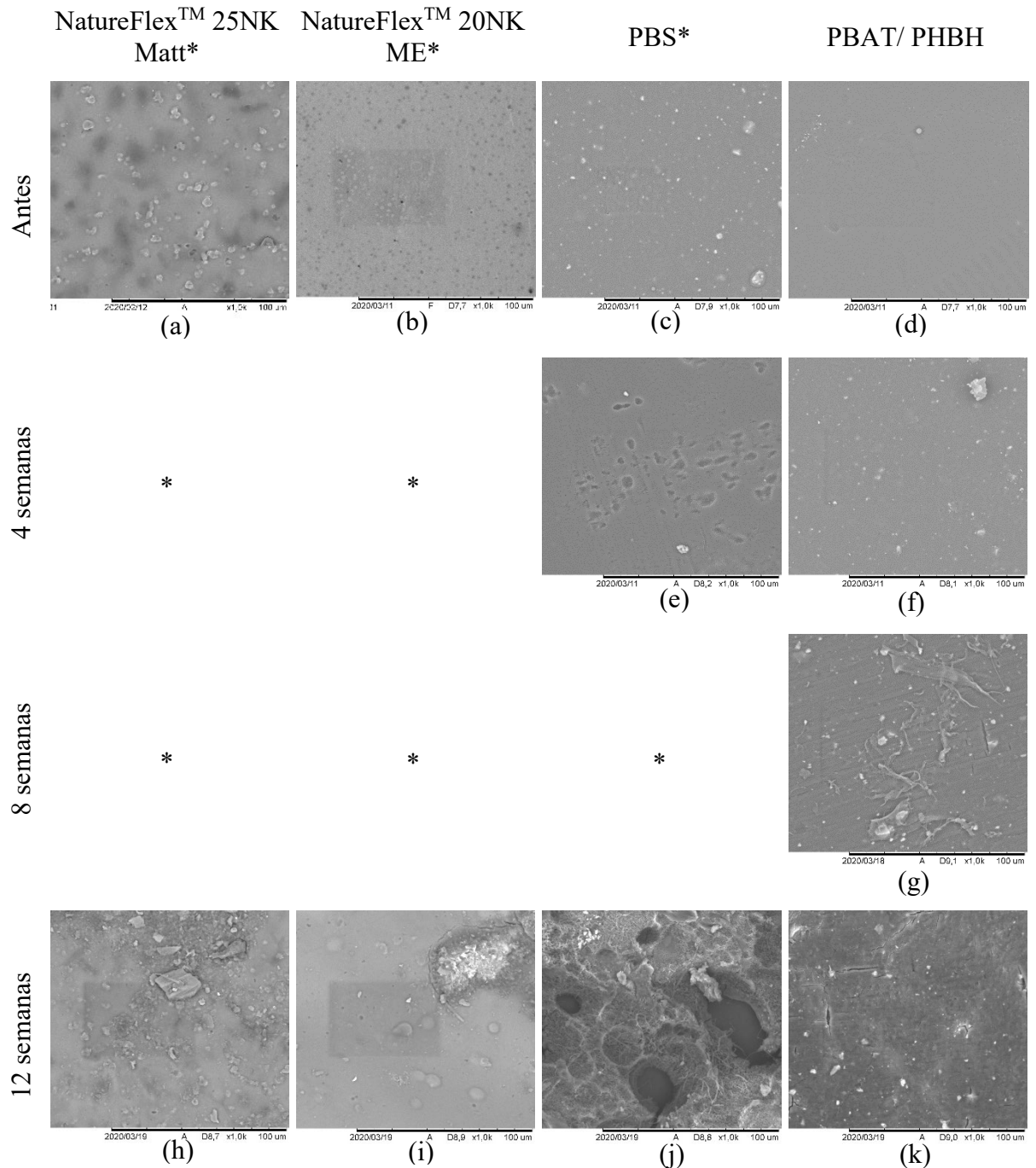
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acompanhada de espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As imagens de MEV dos constituintes individuais (Figura 12) permitem observar que todas as amostras estudadas apresentaram alteração em suas superfícies ao longo do ensaio de desintegração. Tais alterações são representadas por irregularidades em sua morfologia, as quais mostraram-se mais pronunciadas com o maior tempo de desintegração.

De acordo com Rebia *et al.* (2018), as regiões amorfas do PHBH podem ter sido atacadas primeiramente e degradadas mais rapidamente que sua região cristalina devido à hidrólise das cadeias poliméricas, o que pode justificar as alterações morfológicas da amostra PBAT/PHBH (Figura 12- d, g, k).

Dentre os polímeros estudados, o que mais apresentou alterações morfológicas foi o PBS, cuja morfologia apresentou-se bem irregular e rugosa (Figura 12- j). Tais resultados corroboram com os resultados de desintegração, apresentados na Figura 11, em que é possível visualizar que o PBS sofreu desintegração considerável, equivalente a 94% de sua massa total (Tabela 6).

Figura 12 – Micrografias de MEV dos constituintes individuais: (a) NatureFlex™ 25NK Matt, (b) NatureFlex™ 20NK ME, (c) PBS e (d) PBAT/ PHBH, antes do ensaio de desintegração; (e) PBS e (f) PBAT/ PHBH, após 4 semanas, (g) PBAT/ PHBH, após 8 semanas, (h) NatureFlex™ 25NK Matt, (i) NatureFlex™ 20NK ME, (j) PBS e (k) PBAT/ PHBH, após 12 semanas do ensaio de desintegração. Aumento 1000x.



Fonte: A autora (2020)

*Os materiais NatureFlex™ 25NK Matt e NatureFlex™ 20NK ME desintegraram quase totalmente, não sendo possível a separação para análise após 4 e 8 semanas. O mesmo ocorreu com o PBS após 8 semanas, pois os fragmentos resultantes da análise se perderam no processo de lavagem.

As Figuras 13 e 14 apresentam as imagens de MEV obtidas das camadas externas e internas das amostras A1 e A2, respectivamente.

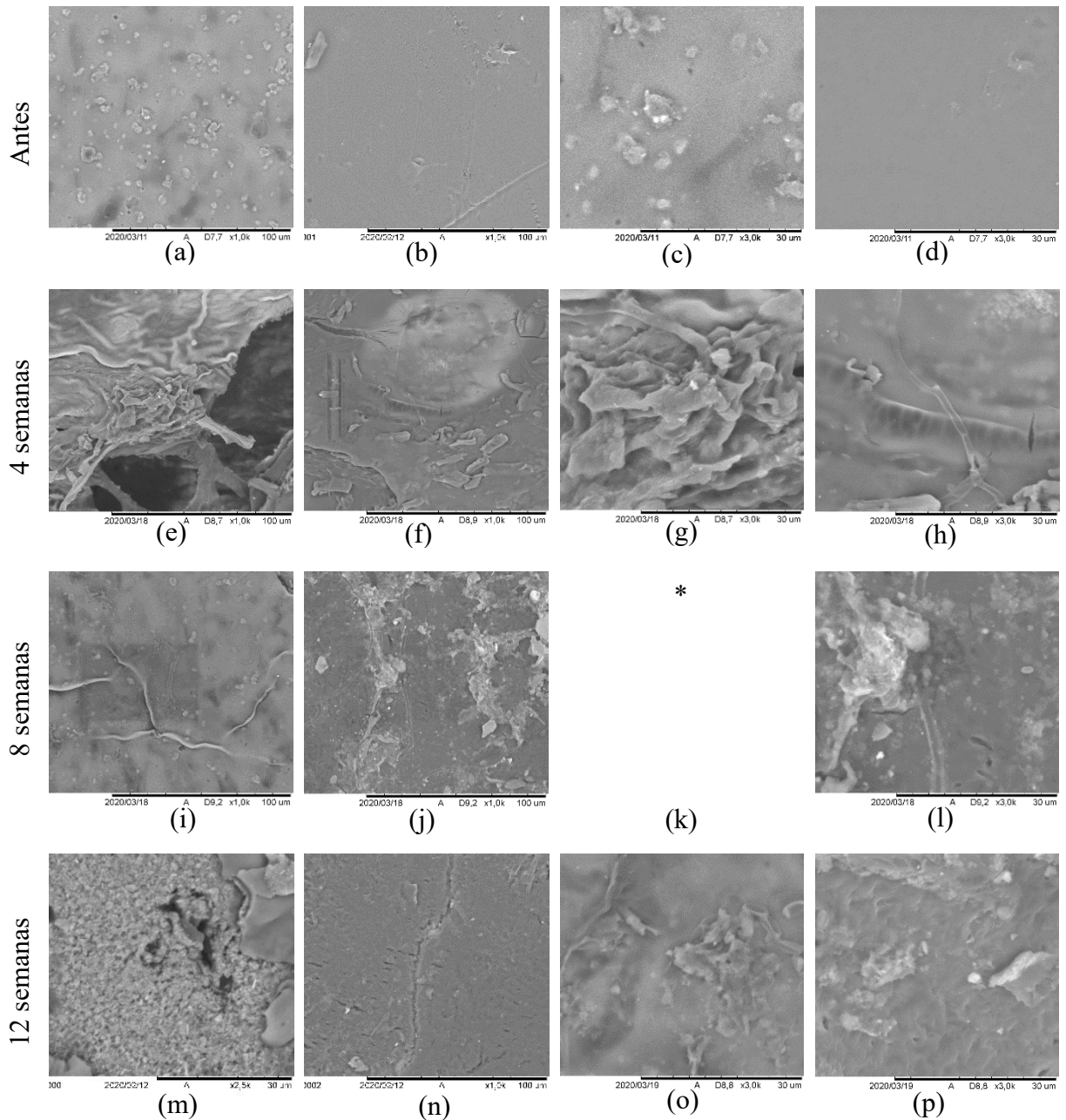
A Figura 13 ilustra as imagens da amostra A1 e permite observar que a camada externa apresentou alterações morfológicas mais acentuadas que àquelas apresentadas pela camada interna.

É possível observar ainda que, após quatro semanas de degradação (Figura 13- e, f, g, h), a morfologia mostrou-se mais rugosa e com possíveis esfoliações ou remoção de material da superfície (Figura 13- e). Entretanto, a mesma amostra, após oito semanas de degradação (Figura 13- i, j, k, l), mostrou-se mais lisa e homogênea quando comparada com a amostra retirada no período anterior, com quatro semanas. Sugere-se que tal fenômeno se deva à remoção parcial de material, lembrando que a amostra A1 é composta de camadas de NatureFlex™ transparente e NatureFlex™ metalizado e PBS. Supõe-se que as camadas foram se degradando em etapas, pois a amostra apresentou-se, após doze semanas de desintegração, mais rugosa que na etapa anterior (Figura 13- m, n, o, p). Esta última apresenta maior rugosidade e porosidade, o que sugere maior penetração de difusão de água e, conseqüentemente, maior ocorrência de hidrólise.

Comportamento semelhante foi observado para a amostra A2, salvo pelo fato de que as alterações morfológicas para esta amostra específica foram menos acentuadas. A amostra mostrou-se morfológicamente mais íntegra do que a amostra A1.

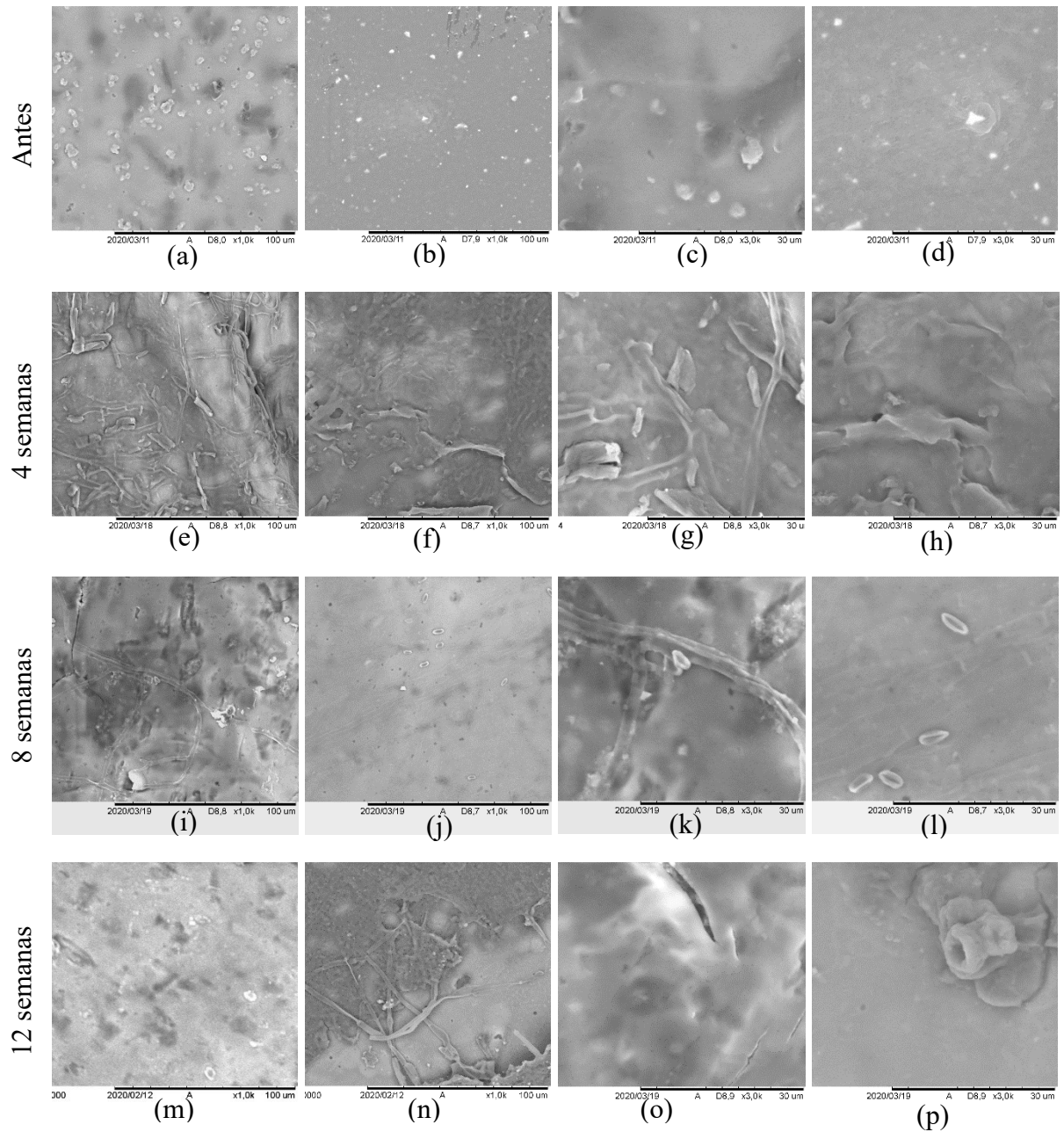
É importante ressaltar que, apesar da morfologia apresentada na análise de MEV, ambas as amostras, A1 e A2, apresentaram elevada perda de massa (Tabela 6).

Figura 13 – Micrografias de MEV da amostra A1: (a) lado externo, (b) lado interno, com aumento 1000x, (c) lado externo e (d) lado interno, como aumento de 3000x, antes do ensaio de desintegração; (e) lado externo, (f) lado interno, com aumento 1000x, (g) lado externo e (h) lado interno, como aumento de 3000x, após 4 semanas, (i) lado externo, (j) lado interno, com aumento 1000x, (k) lado externo e (l) lado interno, como aumento de 3000x, após 8 semanas, (m) lado externo, (n) lado interno, com aumento 1000x, (o) lado externo e (p) lado interno, como aumento de 3000x, após 12 semanas do ensaio de desintegração.



*Não foi possível apresentar a imagem (k), devido à perda da amostra.

Figura 14 – Micrografias de MEV da amostra A2: (a) lado externo, (b) lado interno, com aumento 1000x, (c) lado externo e (d) lado interno, como aumento de 3000x, antes do ensaio de desintegração; (e) lado externo, (f) lado interno, com aumento 1000x, (g) lado externo e (h) lado interno, como aumento de 3000x, após 4 semanas, (i) lado externo, (j) lado interno, com aumento 1000x, (k) lado externo e (l) lado interno, como aumento de 3000x, após 8 semanas, (m) lado externo, (n) lado interno, com aumento 1000x, (o) lado externo e (p) lado interno, como aumento de 3000x, após 12 semanas do ensaio de desintegração.



Fonte: A autora (2020)

Os resultados das microanálises qualitativa e semi-qualitativa de EDS para os constituintes individuais estão apresentados na Tabela 7 e para as amostras laminadas na Tabela 8. Os espectros e a porcentagem mássica de elementos químicos presentes nos constituintes individuais e de A1 e A2 estão apresentados no Apêndice A.

Tabela 7 – Microanálise qualitativa e semi-quantitativa (% mássica) de elementos químicos presentes nas amostras de NatureFlex™ 25NK Matt: antes e após 12 semanas do ensaio de desintegração; amostras de NatureFlex™ 20NK ME: antes e após 12 semanas do ensaio de desintegração; amostras de PBS: antes, após 4 semanas e após 12 semanas do ensaio de desintegração; amostras de PBAT/ PHBH: antes, após 4 semanas, após 8 semanas e após 12 semanas do ensaio de desintegração

Elemento	25NK-0	25NK-12	20NK-0	20NK-12	PBS-0	PBS-4	PBS-12	PBAT/PHBH-0	PBAT/PHBH-4	PBAT/PHBH-8	PBAT/PHBH-12
C	46%	48,4%	27,2%	48,7%	64%	63,2%	62,1%	62,6%	63,7%	65,4%	61,9%
Cl	29,8%	23,6%	40,9%	39,8%	-	-	-	-	-	-	-
O	21,6%	24,8%	21,9%	8,1%	32,3%	35,2%	36,4%	34,1%	32,9%	33,8%	35,5%
Si	2%	-	-	0,7%	0,9%	-	0,2%	-	1%	-	0,9%
Au	0,6%	3,2%	4,1%	1,7%	2,7%	1,6%	1,0%	3,3%	2,5%	0,8%	-
Al	-	-	5,9%	1,1%	-	-	0,3%	-	-	-	0,7%
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1%

Fonte: A autora (2020)

Tabela 8 - Microanálise qualitativa e semi-quantitativa (% mássica) de elementos químicos presentes na amostra A1 – lado externo: antes, após 4 semanas, após 8 semanas e após 12 semanas do ensaio de desintegração. Amostra A1 – lado interno: antes, após 4 semanas, após 8 semanas e após 12 semanas do ensaio de desintegração; amostra A2 – lado externo: antes, após 4 semanas, após 8 semanas e após 12 semanas do ensaio de desintegração; amostra A2 – lado interno: antes, após 4 semanas, após 8 semanas e após 12 semanas do ensaio de desintegração

Elemento	A1 – lado externo				A2 – lado externo				A1 – lado interno				A2 – lado interno			
	A1-0	A1-4	A1-8	A1-12	A2-0	A2-4	A2-8	A2-12	A1-0	A1-4	A1-8	A1-12	A2-0	A2-4	A2-8	A2-12
C	44,6 %	45,5 %	50,7 %	51,2 %	43,8 %	48,6 %	47,3 %	46,3 %	63,4 %	60,4 %	60,3 %	62,8 %	65,2 %	53,4 %	77%	58,9 %
Cl	32,7	31,7	31,1 %	20,9 %	35,8 %	24,5 %	18,4 %	27%	-	20,8 %	-	2,1%	-	29,8 %	-	10,7 %
O	20,4 %	13,1 %	17%	20,9 %	15,7 %	15,2 %	18,3 %	16,5 %	34,6 %	16,3 %	36,4 %	30,8 %	30,6 %	13,1 %	20,2 %	24,9 %
Si	-	-	-	0,2%	-	-	-	0,3%	-	-	1,2%	0,9%	1,0%	0,2%	0,2%	0,7%
Au	2,3%	3,4%	1,2%	0,9%	4,7%	2,8%	1,2%	1,3%	2%	2,5%	0,8%	1,9%	2,4%	3,4%	0,9%	2,4%
Al	-	0,2%	-	0,3%	-	-	0,4%	-	-	-	1,3%	0,4%	-	0,1	0,2%	1%
Ti	-	6,2%	-	5,7%	-	8,9	14,3 %	7,7%	-	-	-	0,1%	-	-	-	-

Fonte: A autora (2020)

Os resultados da análise de EDS indicaram a presença de cloro (Cl) nas amostras 25NK-0, 25NK-12, 20NK-0, 20NK-12 (Tabela 7), lado externo, de A1-0, A1-4, A1-8, A1-12, A2-0, A2-4, A2-8, A212 (Tabela 8), confirmando a presença do revestimento PVDC nos materiais NatureFlex™ 25NK e 20NK e corroborando os resultados da análise de FTIR para essas amostras. A presença de cloro (Cl) nas amostras, lado interno, de A1-4, A1-12, A2-4 e A2-12 (Tabela 8) não era um resultado esperado, mas justifica-se pela desintegração das camadas internas, permanecendo resquícios da camada externa na amostra, corroborando os resultados na análise de MEV (Figura 13- e, m; Figura 14- e, m). A presença de silício (Si) nas amostras 25NK-0, 20NK-12, PBS-0, PBS-12, PBAT/ PHBH-4, PBAT/PHBH-12 (Tabela 7), lado externo, de A1-12 e A2-12, lado interno, de A1-8, A1-12, A2-0, A2-4, A2-8 e A2-12 (Tabela 8), indicou que havia resquícios do bioresíduo. A presença de ouro (Au) em todas as amostras é devido ao revestimento aplicado para a preparação das amostras antes da análise de MEV. A presença de alumínio (Al) nas amostras 20NK-0, 20NK-12, PBS-12, PBAT/PHBH-12 (Tabela 7), lado externo, de A1-4, A1-12 e A2-8 e, lado interno, de A1-8, A1-12, A2-4, A2-8 e A2-12 (Tabela 8) se deve a camada metalizada do material NatureFlex™ 20NKME. Por fim, a presença de titânio (Ti) nas amostras, lado externo, de A1-4, A1-12, A24, A2-8 e A2-12 (Tabela 18), indica que havia resquícios da tinta branca, que foi aplicada na parte interna do material NatureFlex™ 25NK, presente na camada externa das amostras A1 e A2. Conclui-se que não houve diferenças qualitativas na composição das superfícies de ambas as amostras laminadas, A1 e A2.

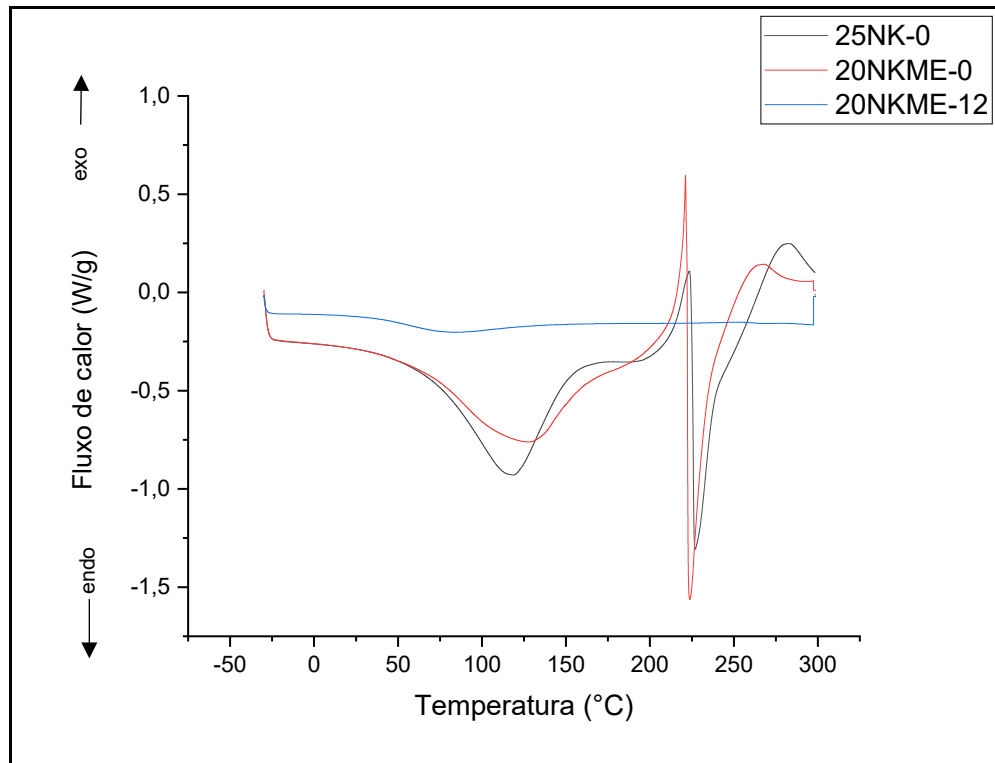
4.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 15 apresenta os resultados obtidos por meio da análise de DSC para as amostras iniciais 25NK-0 e 20NK-0. Observa-se também os resultados de DSC para a amostra 20NK obtida após doze semanas do ensaio de desintegração.

É importante mencionar que o material denominado NatureFlex™ é, segundo Peelman (2015) e de acordo com o portfólio do fornecedor, constituído de celulose oriunda de polpa de madeira. Entretanto, não há trabalhos reportados na literatura dedicados ao estudo desse material. Dessa forma, as discussões da análise de DSC realizadas neste trabalho foram baseadas a partir da premissa que a celulose fosse o constituinte majoritário, se não único, do material em questão.

Com relação às amostras iniciais do NatureFlex™, pode-se visualizar um pico correspondente à fusão cristalina (T_m) em aproximadamente 120°C, seguida de decomposição dos diversos açúcares contidos na β -celulose entre 120 e 260°C. Esses resultados são compatíveis com os descritos por OLIVEIRA *et al.*, 2014.

Figura 15 – Curvas de DSC obtidas para as amostras de NatureFlex™ 25NK Matt e NatureFlex™ 20NK



Fonte: A autora (2020)

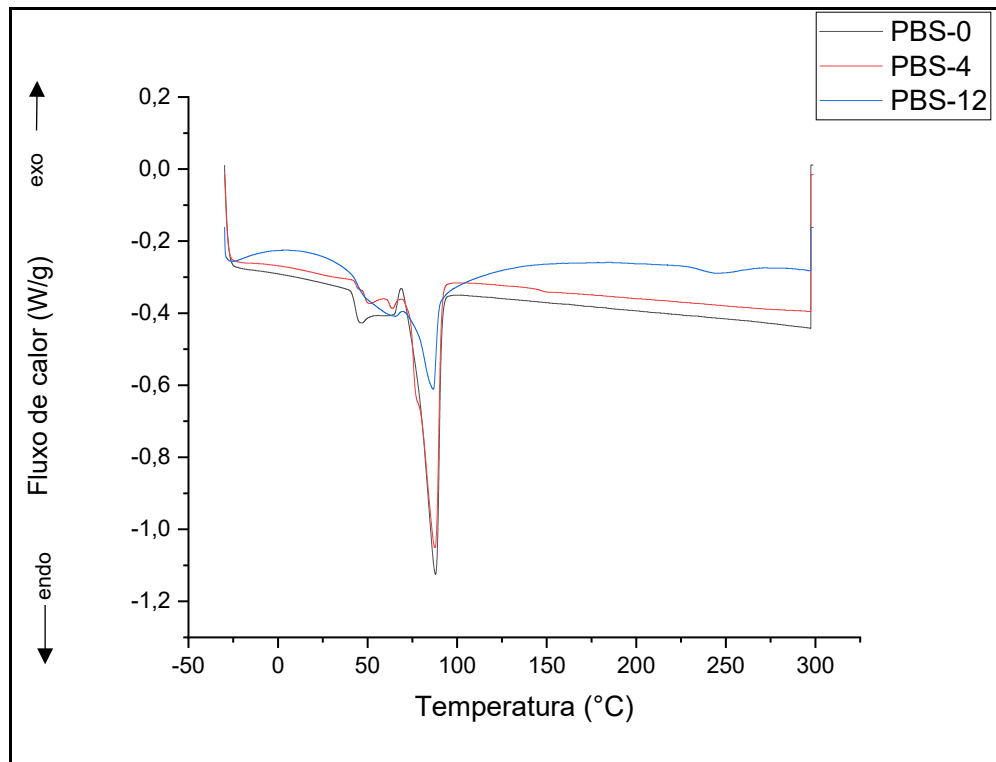
Um evento endotérmico relacionado à fusão dos açúcares residuais (β -celulose) também pode ser observado entre 160 e 190°C, além de um evento exotérmico entre 200 e 310°C, que possivelmente corresponda à degradação da hemicelulose (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Os mesmos autores mencionam ainda um evento exotérmico, com fluxo de calor máximo em 373°C, correspondente à degradação da celulose, pico este não foi observado neste estudo, uma vez que a varredura realizada não excedeu 300°C.

Finalmente, é possível observar na Figura 15, curva em azul, dados correspondentes à amostra NatureFlex™ 20NKME, analisada após doze semanas de ensaio de desintegração. Neste caso, não são observados quaisquer eventos térmicos, o que sugere a total degradação do polímero e pequena quantidade de alumínio remanescente, este oriundo da metalização de uma das camadas dos filmes laminados. Este dado corrobora os dados da taxa de desintegração

(Tabela 6), uma vez que não foi possível determinar a massa da amostra por ter sofrido degradação completa.

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos por meio da análise de DSC para a amostra inicial PBS-0 e para as amostras PBS-4 e PBS-12, obtidas após quatro e doze semanas do ensaio de desintegração, respectivamente.

Figura 16 – Curvas de DSC obtidas para a amostra de PBS



Fonte: A autora (2020)

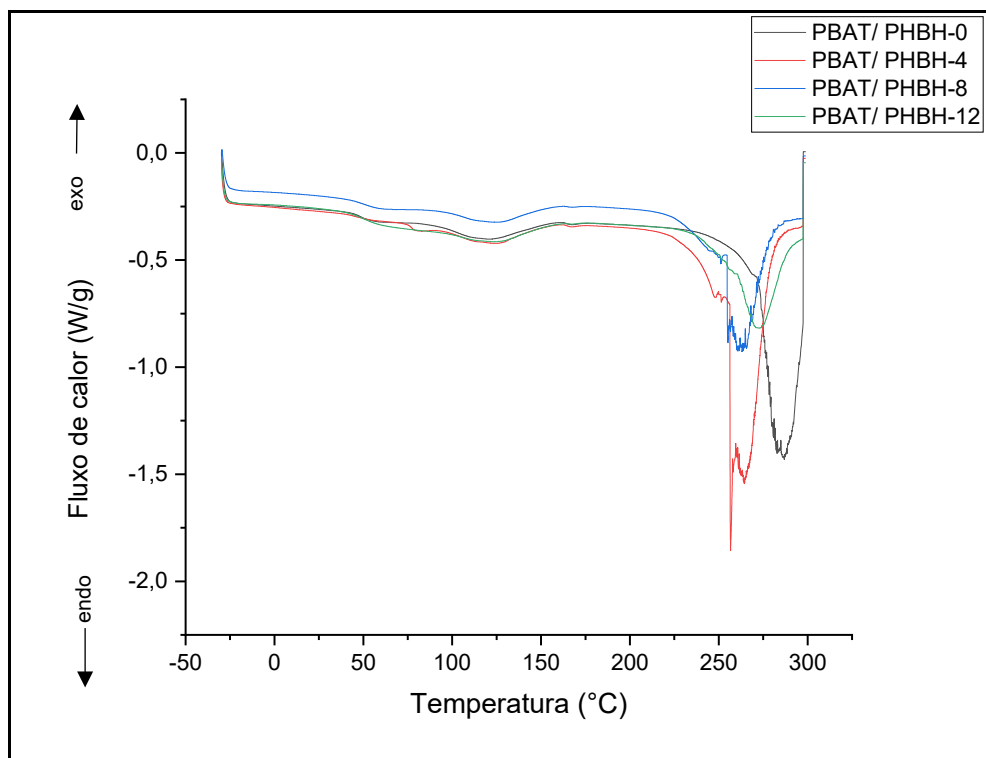
É possível identificar um pico em temperatura próxima de 100°C, o qual provavelmente corresponda a temperatura de fusão cristalina (T_m). Com relação a esse pico (T_m), pode-se observar que houve uma redução na área dos picos em virtude do tempo do ensaio de desintegração. Tal redução é maior quanto maior o tempo do ensaio, o que sugere uma redução na cristalinidade em virtude do tempo de biodegradação.

De acordo com Kale *et al.* (2006), a hidrólise de poliésteres ocorre a uma taxa maior na região amorfa, fato que leva à redução do tamanho dos segmentos de cadeia nesta região, conferindo maior mobilidade e aumentando a cristalinidade dos materiais à medida que ocorre a degradação das cadeias poliméricas.

Vanin *et al.* (2004) justifica o aumento da cristalinidade com um possível rearranjo de cadeias menores geradas pelo próprio processo de degradação com a consequente formação de novos cristais. Em seu estudo Ferreira *et al.* (2014), identificaram, além da temperatura de fusão cristalina (T_m), também demonstrada neste trabalho, temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_c) para o PBS, que correspondem a -28°C e 80°C , respectivamente. Além desses valores, os autores identificam ainda o percentual de cristalinidade (X_c) do PBS, que corresponde a 71%. Na análise de DSC realizada neste trabalho não foi possível identificar tais valores, uma vez que o gráfico ilustra apenas o pico característico da T_m .

A Figura 17 apresenta os resultados obtidos por meio da análise de DSC para a amostra inicial da blenda PBAT/PHBH-0 e para as amostras PBAT/PHBH-4, PBAT/PHBH-8 e PBAT/PHBH-12 obtidas após quatro, oito e doze semanas de ensaio de desintegração, respectivamente.

Figura 17 – Curvas de DSC obtidas para a amostra da blenda PBAT/ PHBH



Fonte: A autora (2020)

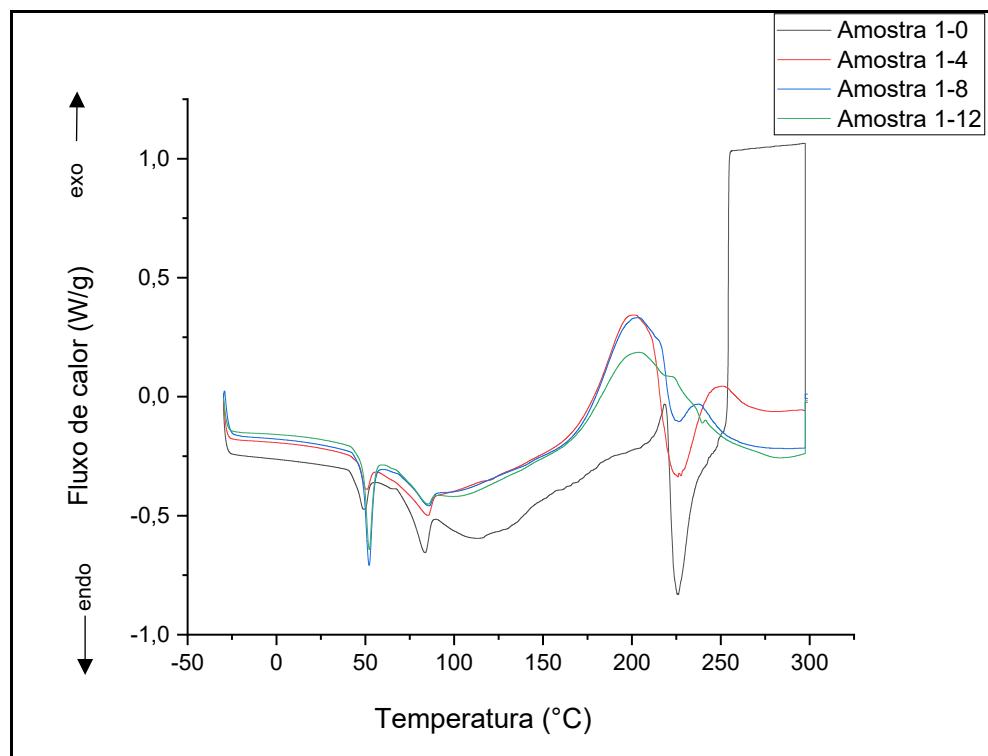
Observou-se a presença de um pico endotérmico em aproximadamente 125°C , o qual provavelmente corresponda à T_m da blenda. Valores próximos foram reportados na literatura para o PHBH (REBIA *et al.*, 2018) e para o PBAT (SCHEIBEL *et al.*, 2013; WENG *et al.*,

2013; PALSNIKOWSKI, 2015; CARBONELL-VERDU *et al.*, 2018). Segundo os dados apresentados nos referidos estudos, o PBAT possui T_m de aproximadamente 125°C , enquanto o PHBH apresenta T_m de aproximadamente 141°C . Isso sugere que a adição do PHBH na blenda de PBAT, componente majoritário, não alterou significativamente a T_m do PBAT, fato justificado pela característica de pico mais largo do que os apresentados pelos polímeros individuais e reportados na literatura (CARBONELL-VERDU *et al.*, 2018).

A partir de 250°C observam-se alguns picos, os quais provavelmente estejam associados à temperatura de degradação da blenda. Tal temperatura está bem acima da temperatura de fusão do material e, conseqüentemente, ao atingir tal temperatura, a matriz foi totalmente fundida, não havendo mais cristais. Na literatura as análises de DSC são realizadas em temperatura máxima variando entre 180°C e 200°C (SCHEIBEL *et al.*, 2013; WENG *et al.*, 2013; PALSNIKOWSKI, 2015; CARBONELL-VERDU, *et al.*, 2018; REBIA *et al.*, 2018).

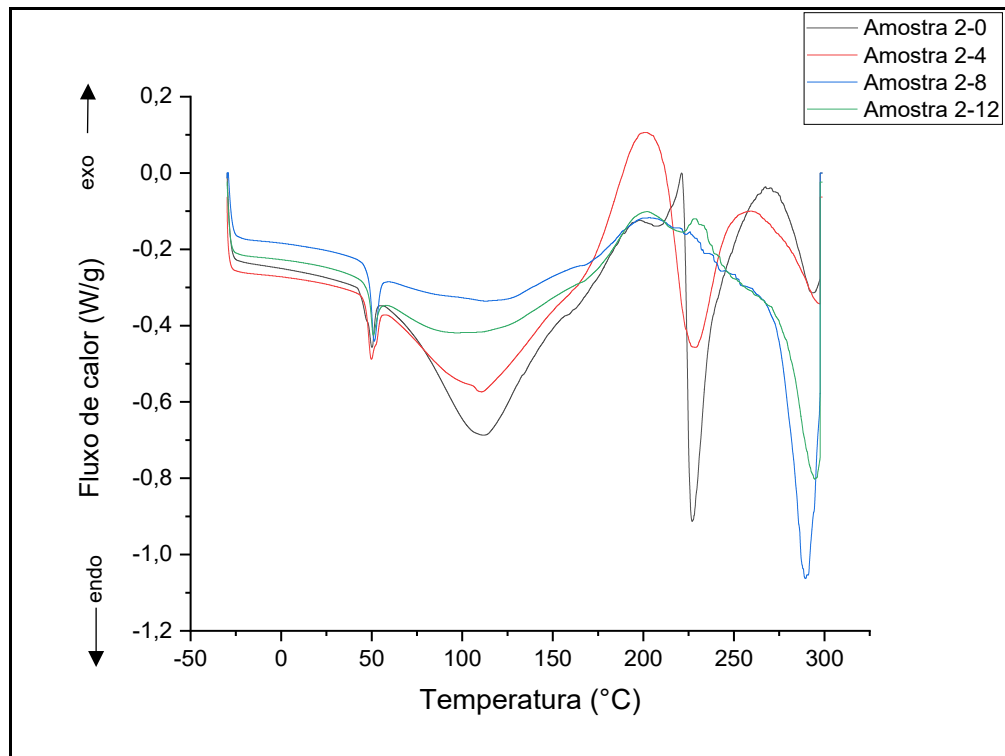
As Figuras 18 e 19 apresentam os resultados obtidos por meio da análise de DSC para as amostras iniciais A1-0 e A2-0 e para as amostras A1-4, A2-4, A1-8, A2-8, A1-12, e A-12 obtidas pós quatro, oito e doze semanas do ensaio de desintegração, respectivamente.

Figura 18 – Curvas de DSC obtidas para a amostra A1



Fonte: A autora (2020)

Figura 19 – Curvas de DSC obtidas para a amostra A2



Fonte: A autora (2020)

Na Figura 18, que apresenta o comportamento da amostra A1, são identificados picos endotérmicos nas temperaturas aproximadas de 50°C, 80°C e 225°C. Além disso, observou-se um pico exotérmico em aproximadamente 200°C. Picos semelhantes foram encontrados para a amostra A2, Figura 19, o que permite afirmar que o comportamento térmico de ambas amostras é similar. Cabe observar que a única diferença entre as duas amostras é a variação de temperatura em um dos picos, 80°C, para a amostra A1 e 110°C, para a amostra 2. Tal variação pode estar relacionada à T_c dos polímeros PBS e do PBAT, os quais compõem as amostras A1 e A2, respectivamente. Valores aproximados foram encontrados na literatura, sendo o pico de 80°C atribuído à T_c do PBS (STEPIEŃ *et al.*, 2019) e o pico de 110°C atribuído à T_m do PBAT (CARBONELL-VERDU *et al.*, 2018; PALSIKOWSKI, 2015; SCHEIBEL *et al.*, 2013).

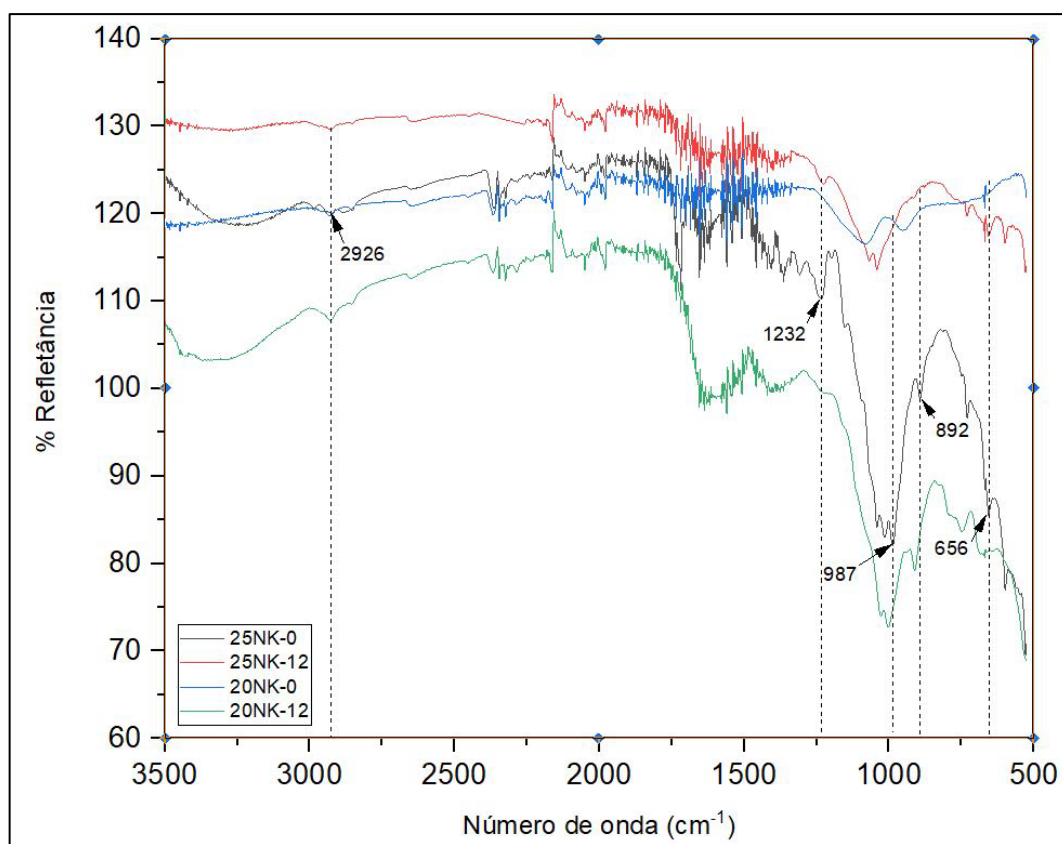
Os picos associados às temperaturas mais altas podem estar associados à degradação das amostras. De acordo com Carneiro (2013), a celulose apresenta picos de degradação entre 240 e 350°C.

A fim de fazer uma análise comparativa das curvas de todas as amostras estudadas, plotou-se um gráfico com todos os resultados da análise de DSC, o qual está apresentado no Apêndice B.

4.2.3 Espectroscopia vibracional com transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR)

Na Figura 20 estão os espectros de FTIR obtidos para as amostras iniciais, 25NK-0 e 20NK-0, e para as amostras 25NK-12 e 20NK-12, obtidas após doze semanas do ensaio de desintegração.

Figura 20 – Espectros de FTIR obtidos para as amostras NatureFlex™ 25NK Matt e NatureFlex™ 20NK



Fonte: A autora (2020)

Os picos de absorção de energia comumente atribuídos a um filme de celulose regenerada encontram-se na região de 1800 a 500 cm^{-1} , conforme encontrado na literatura. A banda em 1642 cm^{-1} está relacionada à água adsorvida em celulose e algumas hemiceluloses (PHINICHKA; KAENTHONG, 2018). Observa-se nesta banda, a formação de franjas de interferência, que estão presentes na região de 1800 a 1340 cm^{-1} , aproximadamente.

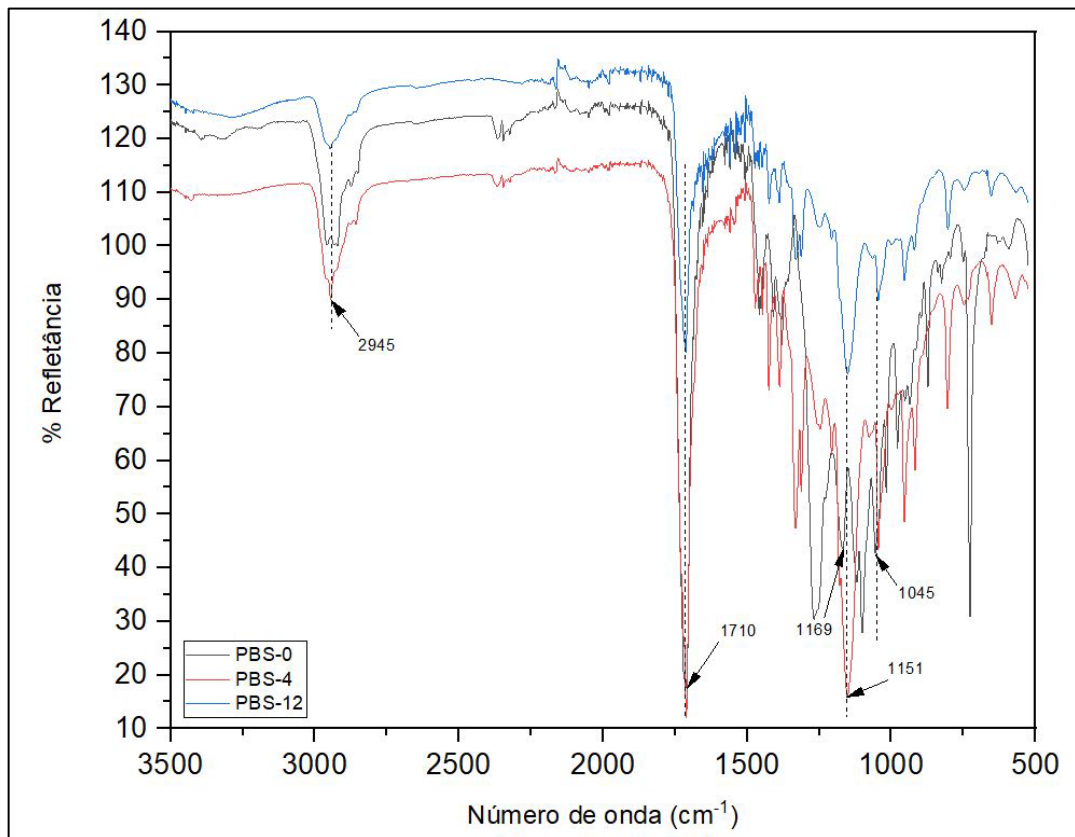
A amostra 25NK-0, correspondente ao material NatureFlex™ 25NK Matt foi utilizada como referência para discussão dos resultados, por ser pura e possuir a mesma composição

química do NatureFlex™ 20NK, com a diferença que o último é metalizado. A amostra apresentou as seguintes bandas de absorção: 892 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento da ligação Carbono-Oxigênio-Carbono (COC), que é considerada uma banda de absorção amorfa (PHINICHKA; KAENTHONG, 2018) e 987 cm^{-1} , pico característico ao estiramento Carbono-Oxigênio (C-O) (OLIVEIRA *et al.*, 2014). A banda em 1232 cm^{-1} , não é uma banda característica da celulose. Phinichka e Kaenthong (2018) mencionam a presença de uma banda em 1426 cm^{-1} , atribuída a uma vibração assimétrica de flexão de um grupamento metil, Carbono-Hidrogênio (CH_2), da celulose, conhecida como banda de cristalinidade, mas no filme de celulose regenerada, sofre uma diminuição de intensidade, refletindo a redução no grau de cristalinidade do filme. A banda em 656 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento de Carbono-Cloro (C-Cl_2), situadas entre 600 e 655 cm^{-1} , indicando que este material contém revestimento de PVDC. (PELTZER; SIMONEAU, 2013). Na amostra 25NK-12, a mesma banda é observada, indicando que o revestimento de PVDC não se degradou após doze semanas do ensaio de degradação. As amostras 20NK-0 e 20NK-12 não apresentaram essa banda.

Na Figura 21 estão os espectros de FTIR obtidos para a amostra inicial, PBS-0, e para as amostras PBS-4 e PBS-12, obtidas após quatro e doze semanas do ensaio de desintegração, respectivamente.

Os picos de absorção apresentados para as amostras de PBS foram: 2945 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} , 1169 cm^{-1} , os quais são atribuídos à vibração assimétrica de deformação dos grupos, Carbono-Hidrogênio (CH_2), na cadeia principal do PBS, à vibração de estiramento do grupo carbonila, Carbono-Oxigênio (C=O), e à vibração de estiramento grupo éster, Carbono-Oxigênio-Carbono (C-O-C), respectivamente (FERREIRA *et al.*, 2014; SHI *et al.*, 2018). Comparadas à amostra inicial, as amostras degradadas apresentaram aumento de intensidade em todos os picos e diminuição de número de onda na banda 1169 cm^{-1} , que se deslocou para 1151 cm^{-1} . De acordo com Tavares *et al.* (2018), uma redução no pico carbonila é indicativo da degradação de poliéster. Enquanto a intensificação desse pico indica um crescimento de grupos carbonila gerados pelo processo de degradação (SILVA, 2016).

Figura 21 – Espectros de FTIR obtidos para a amostra PBS



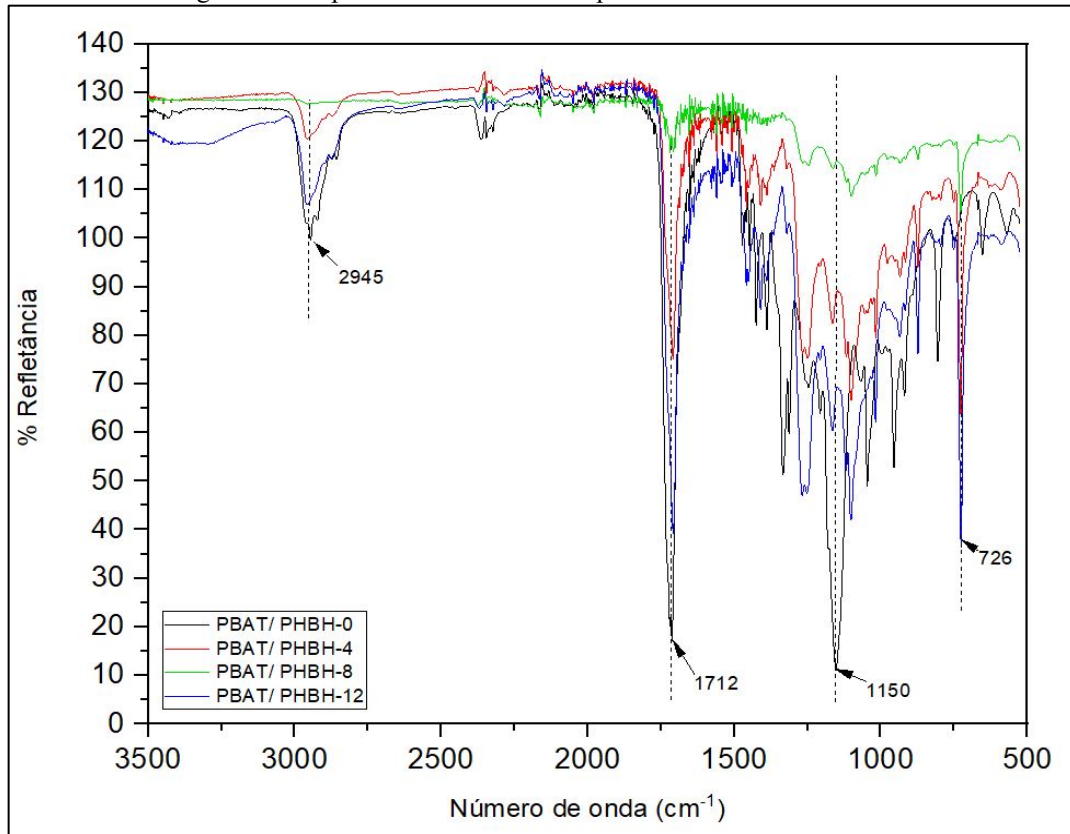
Fonte: A autora (2020)

Na Figura 22 estão os espectros de FTIR obtidos para a amostra inicial da blenda, PBAT/PHBH-0, e para as amostras PBAT/PHBH-4, PBAT/PHBH-8 e PBAT/PHBH-12, obtidas após quatro, oito e doze semanas do ensaio de desintegração, respectivamente.

A blenda PBAT/PHBH apresentou uma banda acentuada em 1712 cm^{-1} , característica da vibração de estiramento do grupo Carbono-Oxigênio (C=O), presente nas ligações ésteres, localizado em torno de 1710 cm^{-1} , que é considerado um indicador do processo de degradação dos polímeros PBAT e PHBH (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012; PALSIKOWSKI, 2015; SILVA, 2016). Comparadas às amostras iniciais, as amostras degradadas apresentaram picos de absorção próximos na banda 2945 cm^{-1} , correspondentes às vibrações de estiramento das ligações, Carbono-Hidrogênio (C-H) das regiões alifáticas e aromáticas do PBAT (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012) e 1712 cm^{-1} , representando o grupo Carbono-Oxigênio (C=O). Nessas bandas, as amostras degradadas apresentaram picos com intensidades menores, o que corrobora com a redução de cristalinidade em virtude do tempo de biodegradação. A banda em 1150 cm^{-1} , representando as vibrações de estiramento dos grupos Carbono-Oxigênio-Carbono (C-O-C) presentes no intervalo de 1100 a

1300 cm^{-1} , apresentou redução de intensidade e deslocamento de pico para menos, reduzindo para 1102 cm^{-1} . A banda em 726 cm^{-1} , representa quatro ou mais grupos Carbono-Hidrogênio (CH_2) adjacentes presentes na cadeia do PBAT (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012; PALSIKOWSKI, 2015; SILVA, 2016).

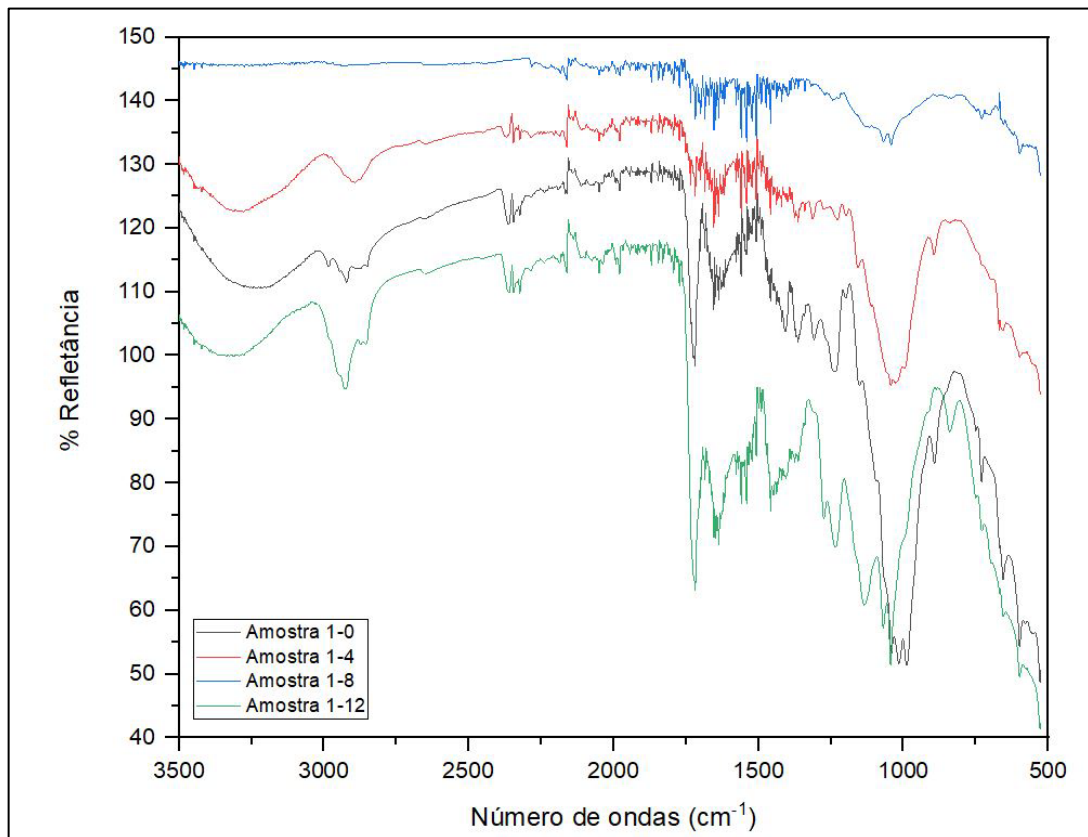
Figura 22 – Espectros de FTIR obtidos para a amostra PBAT/ PHBH



Fonte: A autora (2020)

Na Figura 23 estão os espectros de FTIR obtidos para a amostra inicial, A1-0, lado externo, e para as amostras A1-4, A1-8 e A1-12, lado externo, obtidas após quatro, oito e doze semanas do ensaio de desintegração, respectivamente.

Figura 23 – Espectros de FTIR obtidos para a amostra A1– lado externo



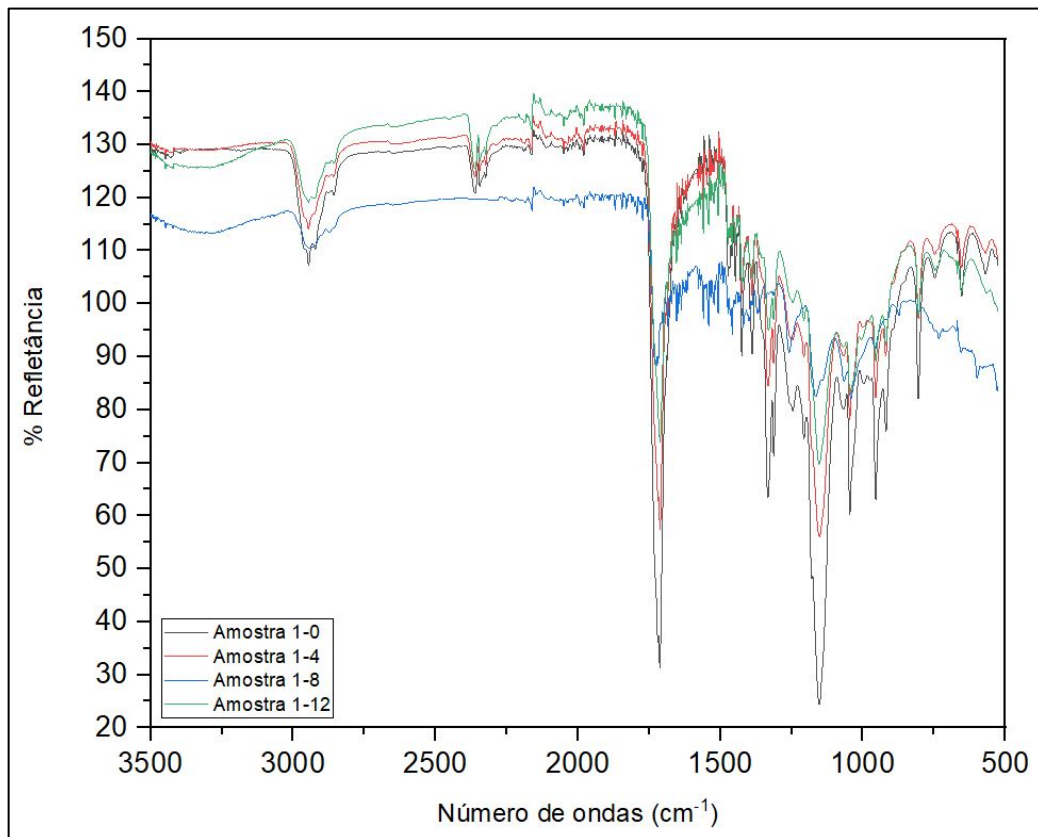
Fonte: A autora (2020)

Os picos de absorção das bandas apresentados no lado externo da amostra A1 foram semelhantes aos encontrados para as amostras de NatureFlex™ 25NK e NatureFlex™ 20NK: 656, 892, 987 e 1232 cm^{-1} , exceto um pico acentuado que surgiu na banda 1719 cm^{-1} , com maior intensidade para as amostras A1-0 e A1-12. Phinichk e Kaenthong (2018) afirmam que as bandas em torno de 1702 cm^{-1} são atribuídas ao grupo carbonila, Carbono-Oxigênio (C=O), do ácido carboxílico na lignina e do grupo éster na hemicelulose, o que sugere a presença deste grupo na amostra A1.

Na Figura 24 estão os espectros de FTIR obtidos para a amostra inicial A1-0, lado interno, e para as amostras A1-4, A1-8 e A1-12, lado interno, obtidas após quatro, oito e doze semanas do ensaio de desintegração, respectivamente.

Os picos de absorção das bandas apresentados no lado interno da amostra A1 foram semelhantes aos encontrados na amostra de PBS: 1151, 1710 e 2945 cm^{-1} , confirmando a presença deste polímero na amostra.

Figura 24 – Espectros de FTIR obtidos para a amostra A1– lado interno

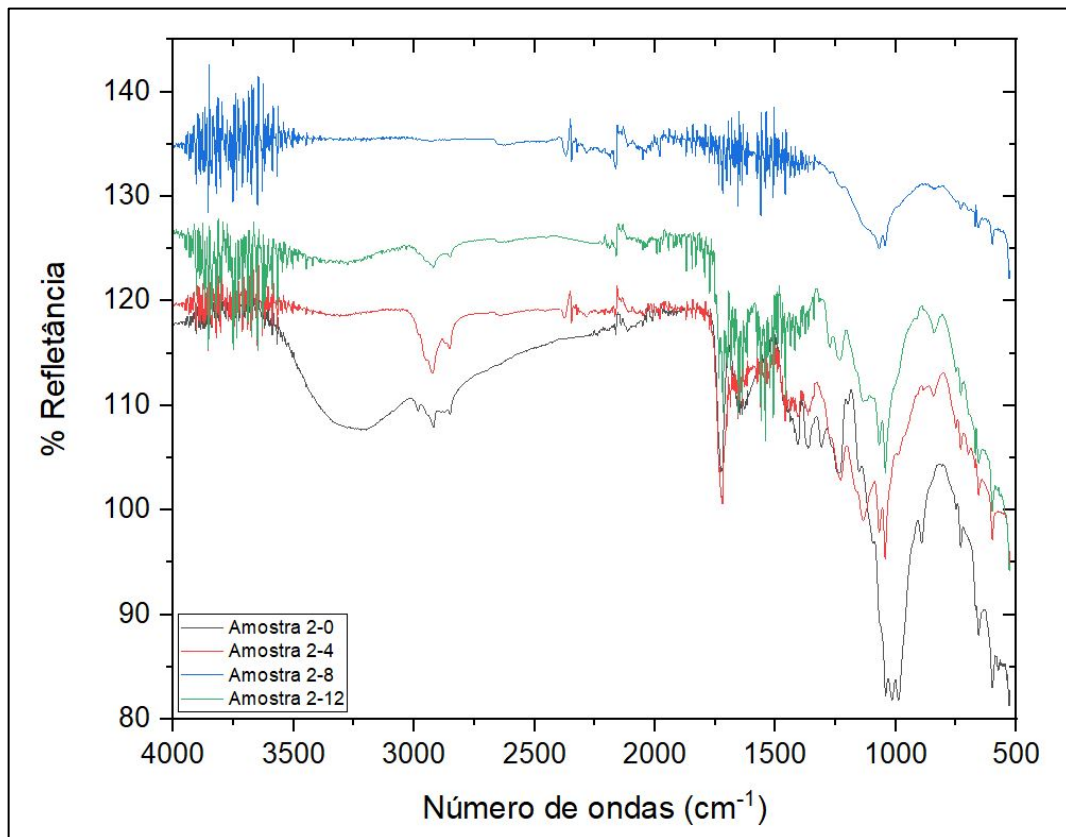


Fonte: A autora (2020)

Na Figura 25 estão os espectros de FTIR obtidos para a amostra inicial A2-0, lado externo, e para as amostras A2-4, A2-8 e A2-12, lado externo, após quatro, oito e doze semanas de ensaio de desintegração, respectivamente.

Os picos de absorção das bandas apresentados no lado externo da amostra A2 foram semelhantes aos encontrados nas amostras de NatureFlex™ 25NK E 20NK ME: 656, 892, 987, 1232 e 1426 cm⁻¹. Pico semelhante ao encontrado no lado externo da amostra A1, foi evidenciado na banda 1725 cm⁻¹, com maior intensidade para as amostras degradadas, sugerindo também a presença do grupo carbonila, Carbono-Oxigênio (C=O) nesta amostra.

Figura 25 – Espectros de FTIR obtidos para a amostra A2 – lado externo

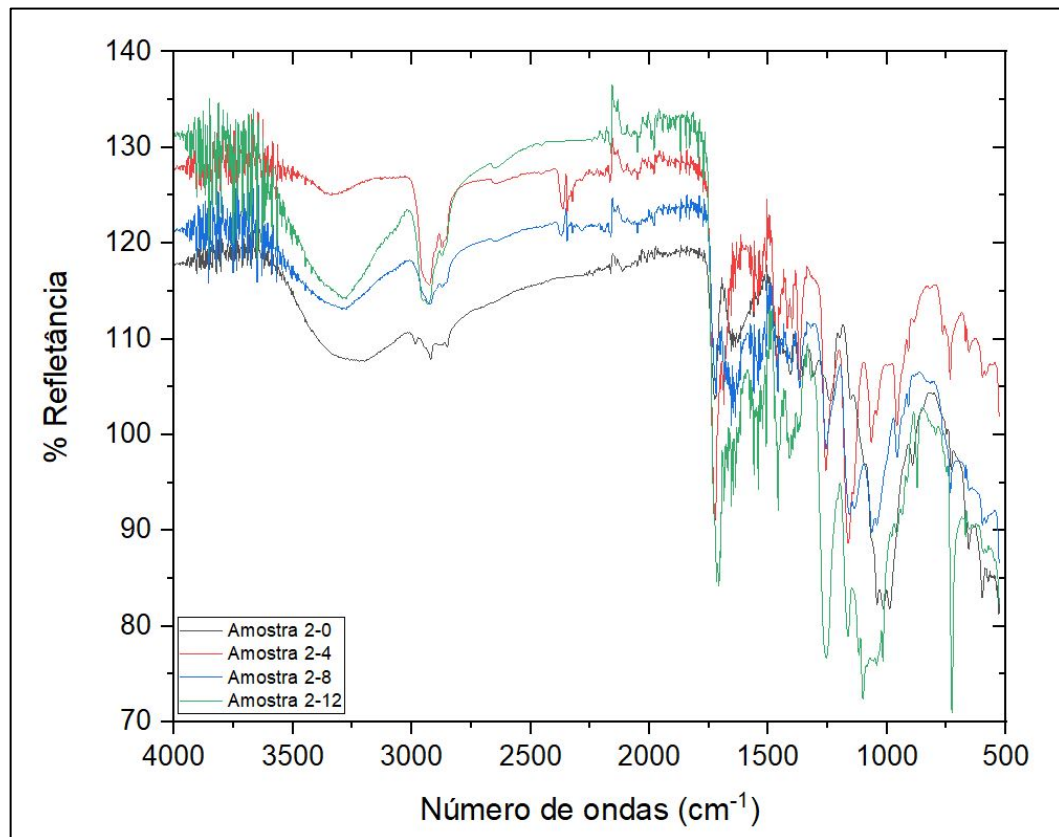


Fonte: A autora (2020)

Na Figura 26 estão os espectros de FTIR obtidos para a amostra inicial, A2-0, lado interno, e para as amostras A2-4, A2-8 e A2-12, lado interno, após quatro, oito e doze semanas de ensaio de desintegração, respectivamente.

Os picos de absorção das bandas apresentados no lado interno da amostra A2 foram semelhantes aos encontrados na blenda PBAT/PHBH: 726, 1150, 1712 e 2945 cm^{-1} , comprovando a presença da blenda na amostra.

Figura 26 – Espectros de FTIR obtidos para a amostra A2– lado interno



Fonte: A autora (2020)

Em suma, as análises por FTIR, permitiram confirmar a composição das amostras, identificar a contribuição dos constituintes ao longo de tempo de desintegração observado e os principais pontos de ataque neste processo, como a presença do grupo carbonila, Carbono-Oxigênio (C=O).

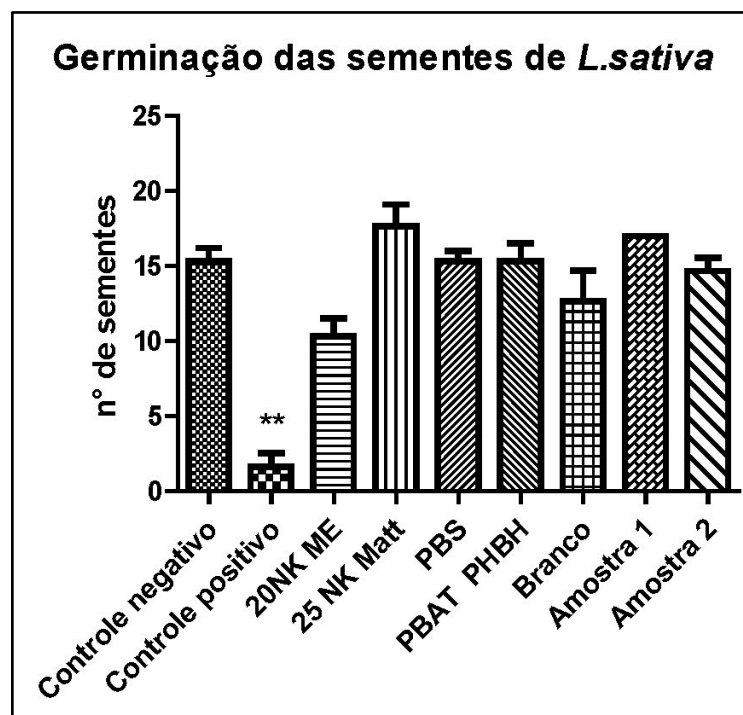
4.3 Avaliação de ecotoxicidade

Os resultados dos testes ecotoxicológicos utilizando o bioensaio com o organismo *L. sativa* (alface) estão apresentados a seguir.

4.3.1 Bioensaio com o organismo *Lactuca sativa* (alface)

Os resultados dos testes ecotoxicológicos mostraram que em nenhum caso, os concentrados derivados das amostras de bioresíduo após decomposição, houve inibição da germinação. Também não houve diferença de comportamento entre as amostras 1 e 2, com relação a este parâmetro, conforme demonstrado na Figura 27.

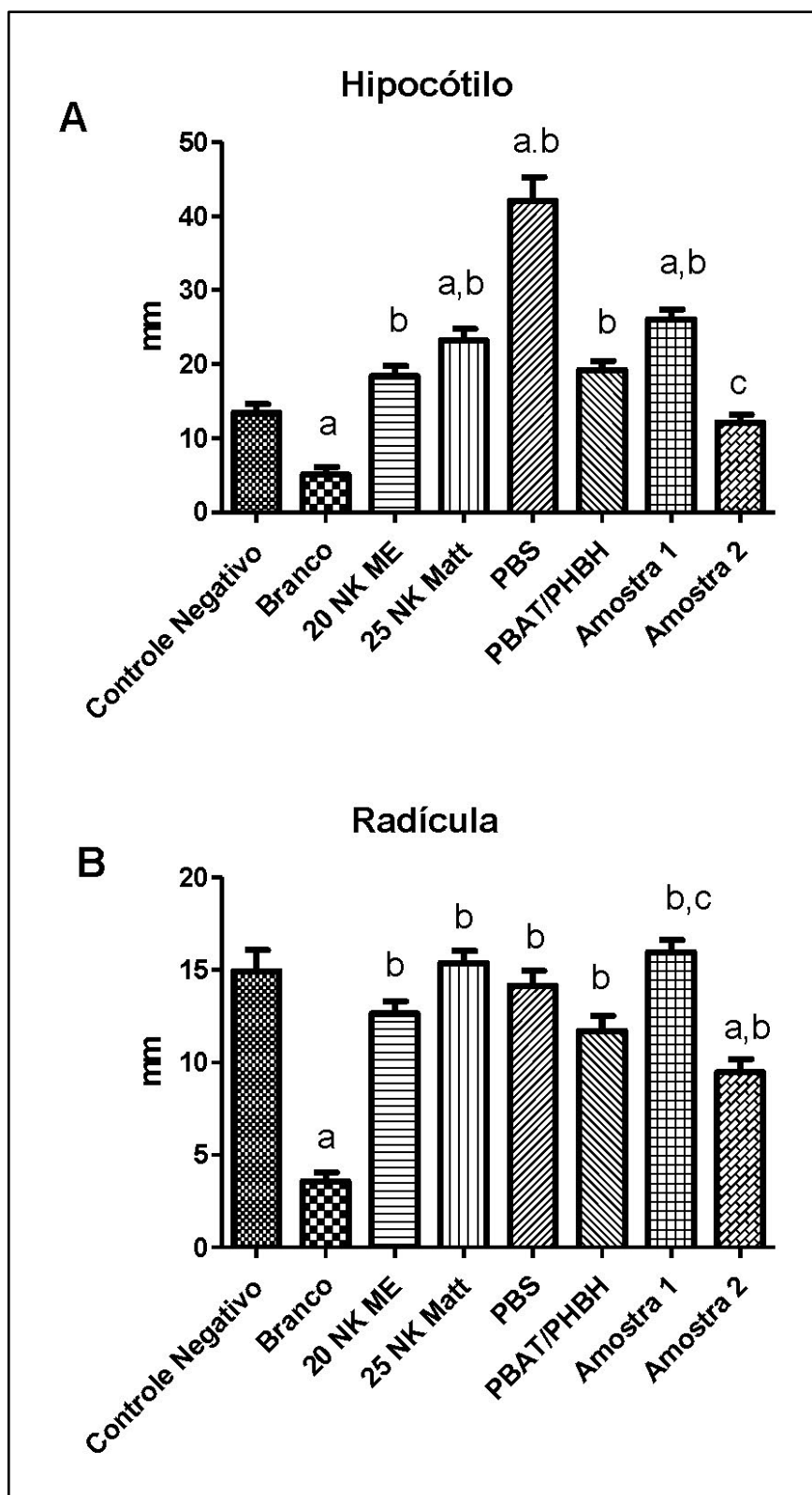
Figura 27 - Gráfico mostrando a germinação das sementes de *L. sativa* submetidas às diferentes amostras dos concentrados de bioresíduo



Fonte: A autora (2020)

Com relação ao comprimento da planta, avaliado pela medição da radícula e do hipocótilo, observa-se que, para o hipocótilo, a amostra do branco cresceu significativamente ($p < 0,05$) menos que o controle negativo (“a”, Figura 28A), bem como em relação as demais amostras, exceto a A2, indicando que apesar de não haver inibição da germinação, houve retração do crescimento. Já as amostras 25NK MATT, PBS e A1, tiveram efeito favorável no crescimento da planta (“b”, Figura 28A). A amostra A2, ao contrário não diferiu do controle negativo, mas foi menor que a A1 (“c”, $p < 0,05$). Estes resultados estão demonstrados no gráfico da Figura 28.

Figura 28 - Efeito das amostras de concentrado de bioresíduo após degradação sobre o crescimento da planta *L. sativa*: A – hipocótilo, B – Radícula



Fonte: A autora (2020)

Para a radícula, apenas o branco e a A2, tiveram efeito negativo sobre o seu crescimento (“a”, $p < 0,05$), e todas as amostras foram maiores que o branco (b”, Figura 28B). Com relação às amostras 1 e 2, elas apresentaram efeitos inversos com relação ao controle, a A2 inibiu o crescimento da radícula e a A1 favoreceu (“c”, Figura 28B). Estes dados corroboram os do hipocótilo, uma vez que os produtos da degradação da A1 apresentaram efeito positivo sobre o crescimento da plântula, sendo, portanto, que seu emprego é ambientalmente mais amigável.

Embora, as microanálises por EDS não tenham detectado diferenças quanto à presença e o teor dos elementos químicos entre A1 e A2, a menor desintegração da blenda presente em A2 (Tabela 6) pode explicar o efeito observado. Estes polímeros apesar de biodegradáveis podem modificar o meio e interferir no desenvolvimento da planta. Do ponto de vista ecotoxicológico, a amostra A1 é mais inócua que a amostra A2.

Em conjunto nossos resultados permitiram caracterizar detalhadamente os filmes propostos, estabelecendo sua constituição, suas características de biodegradabilidade, além do perfil ecotoxicológico dos seus produtos de degradação. Estes dados, até o final deste trabalho, são inéditos.

Foi possível concluir que ambas as amostras laminadas, A1 e A2, possuem bom comportamento no processo de desintegração, pelo menos em solo de compostagem, podendo representar vantagem comercial para o setor de embalagens alimentícias.

5 CONCLUSÕES

O processo de desintegração em condições de compostagem de estruturas laminadas com bioplásticos foi conduzido de modo a se obter as amostras conforme proposto e avaliar a fitotoxicidade dos produtos da desintegração.

As amostras laminadas A1 e A2 submetidas à desintegração, após doze semanas, não apresentaram diferenças notáveis de perda de massa entre elas, A1 apresentou 86,1% de taxa desintegração e A2, 86,5%. Foi particularmente interessante notar que, embora as amostras A1 e A2 não tenham apresentado diferença em relação à perda de massa, os seus constituintes individuais apresentaram comportamento distintos, sendo que o PBS (A1) teve uma taxa de desintegração de 94%, enquanto para a blenda PBAT/PHBH (A2), esta taxa foi de 50,6%.

A análise de MEV permitiu observar alterações nas superfícies de todas as amostras estudadas. Tais alterações são representadas visualmente por irregularidades em sua morfologia, as quais mostraram-se mais pronunciadas para a A1, o que contribuem com o processo de desintegração, uma vez que aumentam a superfície de contato com o bioresíduo.

Os resultados das análises de caracterização, DSC e FTIR confirmaram a presença de grupos ésteres nas camadas internas e de PVDC nas camadas externas de A1 e A2, comprovando a composição proposta para as estruturas laminadas.

Os concentrados derivados das amostras de bioresíduo, após decomposição, não inibiram a germinação, entretanto houve significativa redução no desenvolvimento da radícula e do hipocótilo pelo concentrado de A2. Embora, as microanálises por EDS não tenham detectado diferenças quanto à presença e o teor dos elementos químicos entre A1 e A2, a menor desintegração da blenda presente em A2 pode explicar o efeito observado. Estes polímeros apesar de biodegradáveis podem modificar o meio e interferir no desenvolvimento da planta.

É muito importante destacar que, até onde se pôde acompanhar a literatura o presente trabalho é inédito no estudo do comportamento do Natureflex, bem como da blenda PBAT/PHBH, contribuindo de forma substancial ao conjunto de publicações nesta área.

REFERÊNCIAS

- ABRELPE (São Paulo). Abrelpe (Org.). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2017**. Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/panorama/>>. Acesso em: 15 maio 2019.
- AKHTAR, S. **Food safety challenges a Pakistan's perspective**. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, n. 55, p. 219-226, 2015.
- AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. (2012). **Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy**. *Polymer Degradation and Stability*, 97(10), 1898–1914.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6400**: Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities, 2019.
- ANDRADE, M. F. C. *et al.* **Life Cycle Assessment of Poly (lactic acid) (PLA)**: Comparison Between Chemical Recycling, Mechanical Recycling and Composting. *Journal of Polymers and the Environment*, [s.l.], v. 24, n. 4, p.372-384, 20 jul. 2016. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-016-0787-2>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS FLEXÍVEIS (ABIEF). **Flex tendência**: o momento ainda pede cautela apesar do setor manter um desempenho estável. Por Liliam Benzi. Disponível em: <http://www.abief.org.br/noticia/45>. Acesso em: 06 ago. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST). **Preview perfil 2019**: a indústria de transformação e reciclagem de plástico no Brasil. Disponível em: http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2020/06/Preview_abiplast_2019.pdf. Acesso em: 10 ago. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTOS (ABIA). **Faturamento do setor de alimentos no Brasil**. 2019. Disponível em: <https://www.abia.org.br/downloads/relatorioAnual_2020.pdf>. Acesso em: 03 de julho de 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM (ABRE). **Estudo ABRE macroeconômico e de tendências 2018**. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/dados-do-setor/ano2018/>>. Acesso em: 09 de setembro de 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM (ABRE). **Estudo ABRE macroeconômico da embalagem e cadeia de consumo**. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/dados-do-setor/ano2019/>>. Acesso em: 03 de julho de 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. ABNT, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15448-2**: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. 1 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Consumo sustentável**. Brasília, DF. Disponível em <<https://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos>> Acesso em: 11 set. 2019.

BRIASSOULIS, D.; DEJEAN, C. **Critical Review of Norms and Standards for Biodegradable Agricultural Plastics Part I. Biodegradation in Soil**. Journal of Polymers and The Environment, [s.l.], v. 18, n. 3, p.384-400, 17 abr. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-010-0168-1>.

CAMPAGNA-FERNANDES, A.F.; MARIN, E.B.; PENHA, T.H.F.L. **Application of root growth endpoint in toxicity tests with lettuce (*Lactuca sativa*)**. Ecotoxicology and Environmental Contamination, [s.l.], v. 11, n. 1, p.27-32, 12 ago. 2016. Ecotoxicology and Environmental Contamination. <http://dx.doi.org/10.5132/eec.2016.01.05>.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. *et al.* (Org.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber: 2007. 448 p.

CARBONELL-VERDU, A.; FERRI, J. M.; DOMINICI, F.; BORONAT, T.; SANCHEZ-NACHER, L.; BALART, R.; TORRE, L. **Manufacturing and compatibilization of PLA/PBAT binary blends by cottonseed oil-based derivatives**. Express Polymer Letters, [S. l.], v. 12, n. 9, p. 808–823, 2018. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2018.69.

CETEA/ITAL (São Paulo). **Embalagem e sustentabilidade: Desafios e orientações no contexto da economia circular**. São Paulo: Cetesb, 2016. 39 p. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 08 set. 2019.

CHAE, Y. *et al.* **Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review**. Environmental Pollution, n. 240, p. 387-395, 2018.

COSTA, C. R., OLIVI, P., BOTTA, C. M. R., ESPINDOLA, L. G. **Toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação**. Química Nova, vol.31, no. 7, 1820-1830. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000700038>. Acesso em: 28 Nov. 2019.

EBNESAJJAD, S. (United States) (Ed.). **Plastic films in food packaging: Materials, technology, and applications**. Waltham: Elsevier, 2013. 398 p. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781455731121000016?via%3Dihub>>. Acesso em: 25 abr. 2019.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **What are bioplastics?** 2020. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>. Acesso em: 23 jun. 2020.

EUROPEAN STANDARD. **DIN EN 14045: Evaluation of the disintegration of packaging materials in practical oriented tests under defined composting conditions**. Berlim: Din Deutshes Institut For Normung, 2003. 14 p.

FECHINE, G. J. M. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. São Paulo: Scielo - Editora Mackenzie, 2013. 130 p.

FERREIRA, L. P.; MOREIRA, A. N.; DE SOUZA, F. G.; PINTO, J. C. C. D. S. (2014). **Preparo de nanocompósitos de poli(succinato de butileno) (PBS) e argila motmorilonita**

organofílica via polimerização in situ. *Polimeros*, 24(5), 604–611. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1662>

FUTAMURA GROUP (United Kingdom). **NatureFlex™ NK.** Disponível em: <http://www.futamuragroup.com/divisions/cellulose-films/products/NatureFlex™/metallised/> . Acesso em: 08 set. 2019.

GONÇALVES, M. C. Microscopia eletrônica de varredura. In: CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião Vicente. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2003. Cap. 8. p. 165-175.

IPT/CEMPRE (São Paulo). **Lixo Municipal: Manual de gerenciamento integrado.** 2. ed. São Paulo: IPT, 1995. 370 p.

JABEEN, N.; MAJID, I.; NAYIK, G. A. **Bioplastics and food packaging: A review.** *Cogent Food & Agriculture*, [s.l.], v. 1, n. 1, p.1-6, 14 dez. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/23311932.2015.1117749>.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos.** São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, 2013. 194 p.

KALE, G.; AURAS, R.; SINGH, S. (2006). **Degradation of Commercial Biodegradable Packages under Real Composting and Ambient Exposure Conditions.** *Journal of Polymers and the Environment*. 14. 317-334. 10.1007/s10924-006-0015-6.

KARAN, H. *et al.* **Green Bioplastics as Part of a Circular Bioeconomy.** *Trends in Plant Science*, [s.l.], v. 24, n. 3, p.237-249, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tplants.2018.11.010>.

LI, C. *et al.* **Effects of biodegradable mulch on soil quality.** *Applied Soil Ecology*, v. 79, p. 59-69, 2014.

MAKI, E.S. *et al.* **Utilização de Bioindicadores em Monitoramento de Poluição.** *Biota Amazônia* [s.l.], v. 3, n. 2, p.169-178, 30 ago. 2013. Revista Biota Amazonia. <http://dx.doi.org/10.18561/2179-5746/biotaamazonia.v3n2p169-178>.

OLIVEIRA, J. C.; CASTRO, E. G.; MIRANDA, C. S.; A.P.B.GONÇALVES; JOSÉ, N. M. **Avaliação térmica e espectroscópica da celulose, hemicelulose e lignina extraídas da fibra de licuri (*Syagrus coronata*).** 21° Cbecimat, [S. l.], n. 1, p. 2294–2301, 2014.

PALMIERI, M. J. *et al.* **Cytotoxic and phytotoxic effects of the main chemical components of spent pot-liner: A comparative approach.** *Mutation Research/genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, [s.l.], v. 763, p.30-35, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mrgentox.2013.12.008>.

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 Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266018>. Acesso em: 15 jun. 2020.

PATANÈ, C. *et al.* **Nutritional changes during storage in fresh-cut long storage tomato as affected by biocompostable polylactide and cellulose based packaging.** *Lwt*, [s.l.], v. 101, p.618-624, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2018.11.069>.

PEELMAN, N. (n.d.). **Characterization of barrier properties and temperature resistance of biobased plastics for food packaging** | Request PDF. Retrieved June 9, 2020, from https://www.researchgate.net/publication/294263052_Characterization_of_barrier_properties_and_temperature_resistance_of_biobased_plastics_for_food_packaging

PELTZER, M. A.; SIMONEAU, C. **Report of an interlaboratory comparison from the European Reference Laboratory for Food Contact Materials Office of the European Union.** [s.l: s.n.]. DOI: 10.2788/6233. Disponível em: <http://europa.eu/>. Acesso em: 9 jun. 2020.

PHINICHKA, N.; KAENTHONG, S. **Regenerated cellulose from high alpha cellulose pulp of steam-exploded sugarcane bagasse.** *Journal of Materials Research and Technology*, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 55–65, 2018. DOI: 10.1016/j.jmrt.2017.04.003.

PONGPIMOL, S. *et al.* **A multi-criteria assessment of alternative sustainable solid waste management of flexible packaging.** *Management of Environmental Quality: An International Journal*, [s.l.], v. 31, n. 1, p.201-222, 13 jan. 2020. Emerald. <http://dx.doi.org/10.1108/meq-11-2018-0197>.

PRIAC, A.; PIERRE-MARIE, B.; CRINI, G. **Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: focus on germination and root elongation test parameters.** *Comptes Rendus Biologies, Paris*, v. 340, n. 3, p. 188-194, 2017.

PUGLIA, D. *et al.* **Influence of organically modified clays on the properties and disintegrability in compost of solution cast poly(3-hydroxybutyrate) films.** *Polymer Degradation and Stability*, [s.l.], v. 99, p.127-135, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.11.013>.

QURESHI, H.; ARSHAD, M.; BIBI, Y. **Toxicity assessment and phytochemical analysis of *Broussonetia papyrifera* and *Lantana camara*: Two notorious invasive plant species.** *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences, Rajshahi*, v. 5, n. 2, p. 508-517, 2014.

REBIA, R. A.; ROZET, S.; TAMADA, Y.; TANAKA, T. (2018). **Biodegradable PHBH/PVA blend nanofibers: Fabrication, characterization, in vitro degradation, and in vitro biocompatibility.** *Polymer Degradation and Stability*, 154, 124–136. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.018>

ROSIN, C. K. **Uso da metodologia de ensaios com embriões de peixes (FET), para avaliação ecotoxicológica de efluentes hospitalares.** Tese de doutorado, 200p. Universidade Federal da Fronteira Sul-Campus Erechim, 2016. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/ecotox/wp-content/uploads/PDF/Catiusa-Kuchak-Rosin-2016.pdf>. Acesso em: 06 nov. 2019.

RUDNIK, E. **Compostable Polymer Materials.** First edition. Elsevier Ltd., 211p. 2008.

RUGGERO, F.; GORI, R.; LUBELLO, C. **Methodologies to assess biodegradation of bioplastics during aerobic composting and anaerobic digestion: A review.** *Waste Management & Research*, [s.l.], v. 37, n. 10, p.959-975, 20 jun. 2019. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0734242x19854127>.

RUJNIĆ-SOKELE, M.; PILIPOVIĆ, A. **Challenges and opportunities of biodegradable plastics: A mini review.** Waste Management & Research, [s.l.], v. 35, n. 2, p.132-140, 9 jan. 2017. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0734242x16683272>.

SALOMÃO, G. R.; PINHEIRO, J. H. P. A. **Ecotoxicidade de agrotóxicos para macrófitas aquáticas.** XIV Fórum Ambiental Alta Paulista, 2018. Disponível em: <https://www.amigosdanatureza.org.br/eventos/data/inscricoes/3952/form230112839.pdf>. Acesso em: 28 Nov. 2019.

SÁNCHEZ-SAFONT, E. L. *et al.* **Biocomposites of different lignocellulosic wastes for sustainable food packaging applications.** Composites Part B: Engineering, [s.l.], v. 145, p.215-225, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.03.037>.

SÃO PAULO. PREFEITURA DE SÃO PAULO. (Org.). **Prefeitura inaugura central de compostagem para reciclar resíduos das feiras livres.** 2015. Disponível em: <<https://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/subprefeituras/lapa/noticias/?p=63009>>. Acesso em: 08 ago. 2019.

SCHEIBEL, J. M.; ZEHETMEYER, G.; VINICIUS, R.; DE OLIVEIRA, B. **Análises térmicas dos nanocompósitos de PBAT / Nanopartículas De Prata.** In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (12ºCBPOL) 2013, Florianópolis. Anais [...]. Florianópolis p. 22–26.

SHI, K.; LIU, Y.; HU, X.; SU, T.; LI, P.; WANG, Z. (2018). **Preparation, characterization, and biodegradation of poly (butylene succinate)/cellulose triacetate blends.** International Journal of Biological Macromolecules, 114, 373–380. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.151>

SILVA, R. S. **Termo-estabilização da blenda PLA/PBAT.** 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2016. Disponível em: <http://tede.mackenzie.br/jspui/bitstream/tede/2854/5/Rafael%20Soares%20Silva.pdf>. Acesso em: 08 jun. 2020.

SOBRERO, M.C.; RONCO, A. **Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (Lactuca sativa L.).** In: G. C. Morales (ed.), Ensayos Toxicologicos y Metodos de Evaluacion de Calidad de Água: estandarizacion, intercalibracion, resultados y aplicaciones. Mexico: IMTA, 2004. pp. 71-79.

SOUZA, Patrícia Moraes Sinohara *et al.* **PLA and Organoclays Nanocomposites: Degradation Process and Evaluation of ecotoxicity Using Allium cepa as Test Organism.** Journal of Polymers and the Environment, [s.l.], v. 21, n. 4, p.1052-1063, 17 jul. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-013-0604-0>.

STEPIEŃ, K.; MILES, C.; MCCLAIN, A.; WIŚNIEWSKA, E.; SOBOLEWSKI, P.; KOHN, J.; PUSKAS, J.; WAGNER, H. D.; EL FRAY, M. (2019). **Bio-copolyesters of poly (butylene succinate) (PBS) containing long chain bio-based glycol.** ChemRxiv, preprint. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.763708>

TAVARES, L.B. *et al.* **PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability.** Polymer Testing, [s.l.], v. 67, p.169-176, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.004>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test Public Draft**. Washington: Epa, 1996. 8 p. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov>>. Acesso em: 23 set. 2019.

VANIN, M. *et al.* . **Estudo da degradação "in vitro" de blendas de poli (beta-hidroxibutirato) (PHB) / poli (L-ácido lático) (PLLA) na forma de filmes**. Polímeros, São Carlos , v. 14, n. 3, p. 187-193, Set. 004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010414282004000300015&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 09 Junho 2020.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. **Biodegradable Polymers**. Materials, [S.L.], v. 2, n. 2, p. 307-344, 1 abr. 2009. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma2020307>.

WANG, Long-feng; RHIM, Jong-whan; HONG, Seok-in. **Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application**. Lwt - Food Science and Technology, [s.l.], v. 68, p.454-461, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.12.062>.

WENG, Y. X.; JIN, Y. J.; MENG, Q. Y.; WANG, L.; ZHANG, M.; WANG, Y. Z. (2013). **Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly (lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions**. Polymer Testing, 32(5), 918–926. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.001>

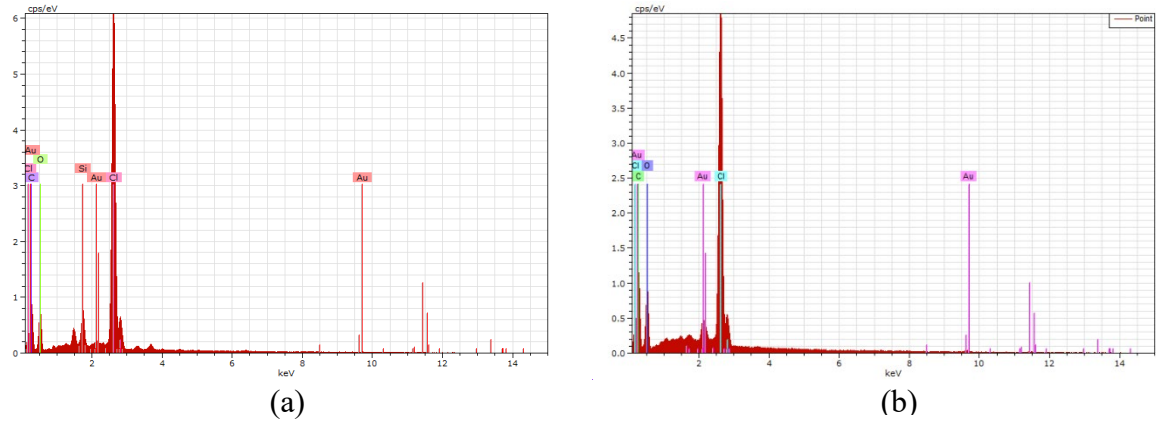
ZEHETMEYER, G. *et al.* **Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications**. Journal of Applied Polymer Science, [s.l.], v. 133, n. 13, p.1-10, 11 dez. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.43212>.

ZHANG, M., DIAO, X. Q.; JIN, Y. J.; WENG, Y. X. **Preparation and characterization of biodegradable blends of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and poly (butylene adipate-co-terephthalate)**. Journal of Polymer Engineering 36(5): 473-480, 2016.

ZHOU, Ying-xin *et al.* **Characterization of the effect of REC on the compatibility of PHBH and PLA**. Polymer Testing, [s.l.], v. 42, p.17-25, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.12.014>.

APÊNDICE A – ESPECTROS DE EDS

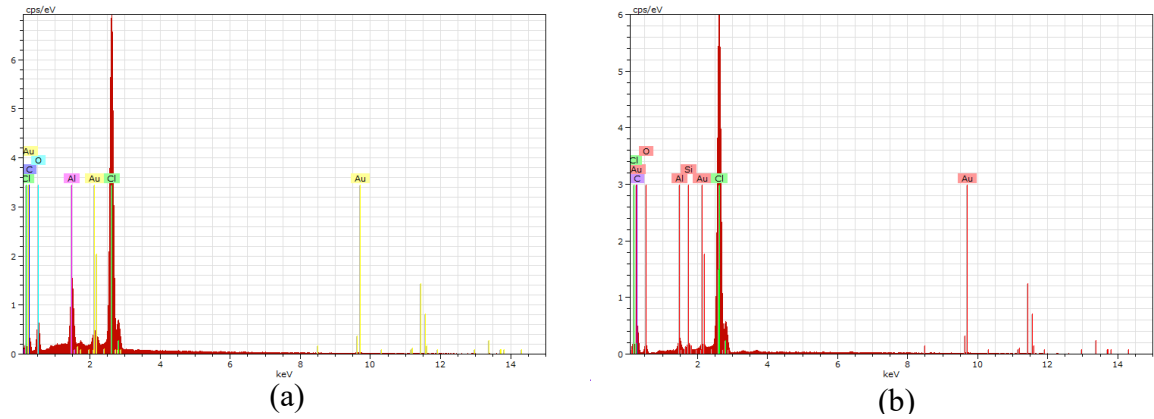
Figura 1 – Microanálise qualitativa (espectro) e semi-quantitativa (% mássica) de elementos químicos presentes nas amostras de NatureFlex™ 25NK Matt: (a) antes e (b) após 12 semanas do ensaio de desintegração



Elemento	25NK Matt-0 (a)	25NK Matt-12 (b)
C	46%	48,4%
Cl	29,8%	23,6%
O	21,6%	24,8%
Si	2%	-
Au	0,6%	3,2%
Al	-	-

Fonte: A autora (2020)

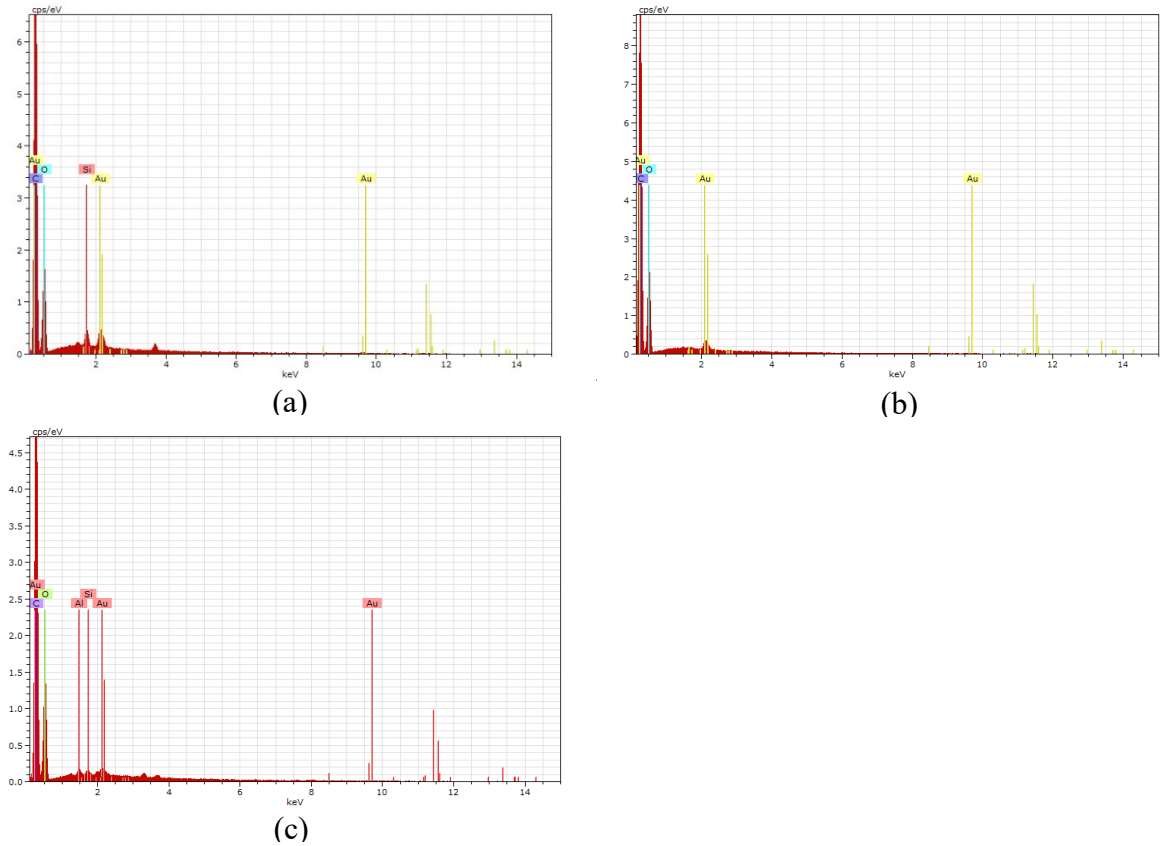
Figura 2 - Microanálise qualitativa (espectro) e semi-quantitativa (% mássica) de elementos químicos presentes nas amostras de NatureFlex™ 20NK ME: (a) antes e (b) após 12 semanas do ensaio de desintegração



Elemento	20NK ME-0 (a)	20NK ME-12 (b)
C	27,2%	48,7%
Cl	40,9%	39,8%
O	21,9%	8,1%
Si	-	0,7%
Au	4,1%	1,7%
Al	5,9%	1,1%

Fonte: A autora (2020)

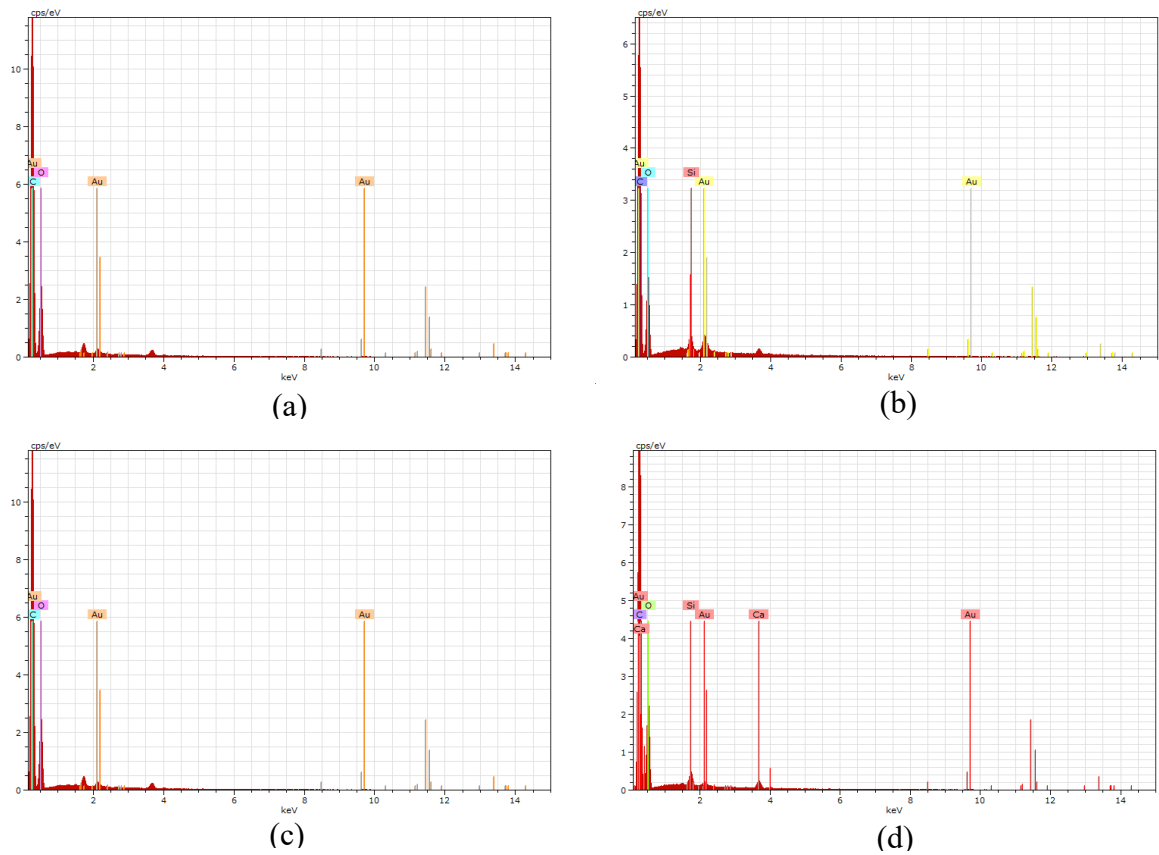
Figura 3 - Microanálise qualitativa (espectro) e semi-quantitativa (% mássica) de elementos químicos presentes nas amostras de PBS: (a) antes, (b) após 4 semanas e (c) após 12 semanas do ensaio de desintegração



Elemento	PBS-0 (a)	PBS -4 (b)	PBS -12 (c)
C	64%	63,2%	62,1%
Cl	-	-	-
O	32,3%	35,2%	36,4%
Si	0,9%	-	0,2%
Au	2,7%	1,6%	1,0%
Al	-	-	0,3%

Fonte: A autora (2020)

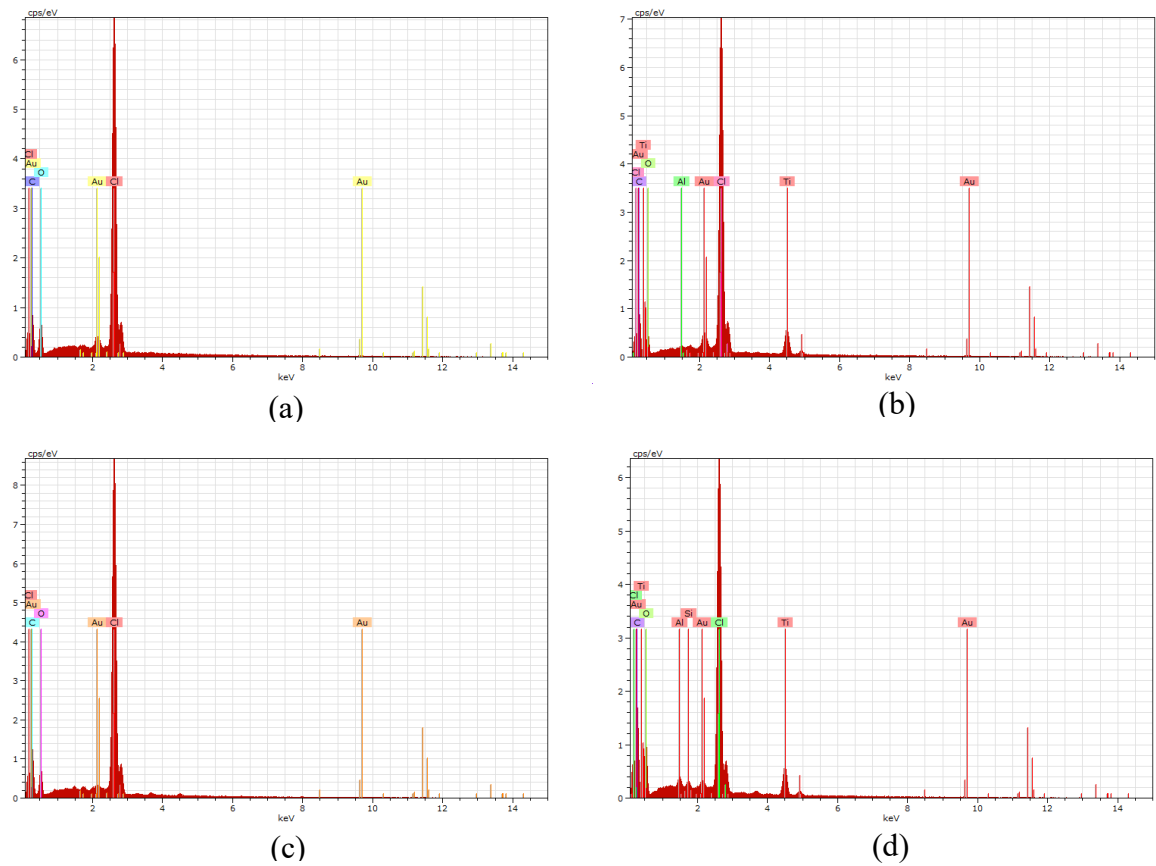
Figura 4 - Microanálise qualitativa (espectro) e semi-quantitativa (% mássica) de elementos químicos presentes nas amostras de PBAT/ PHBH: (a) antes, (b) após 4 semanas, (c) após 8 semanas e (d) após 12 semanas do ensaio de desintegração



Elemento	PBAT/PHBH-0 (a)	PBAT/PHBH-4 (b)	PBAT/PHBH-8 (c)	PBAT/PHBH-12 (d)
C	62,6%	63,7%	65,4%	61,9%
Cl	-	-	-	-
O	34,1%	32,9%	33,8%	35,5%
Si	-	1%	-	0,9%
Au	3,3%	2,5%	0,8%	-
Al	-	-	-	0,7%
Ca	-	-	-	1%

Fonte: A autora (2020)

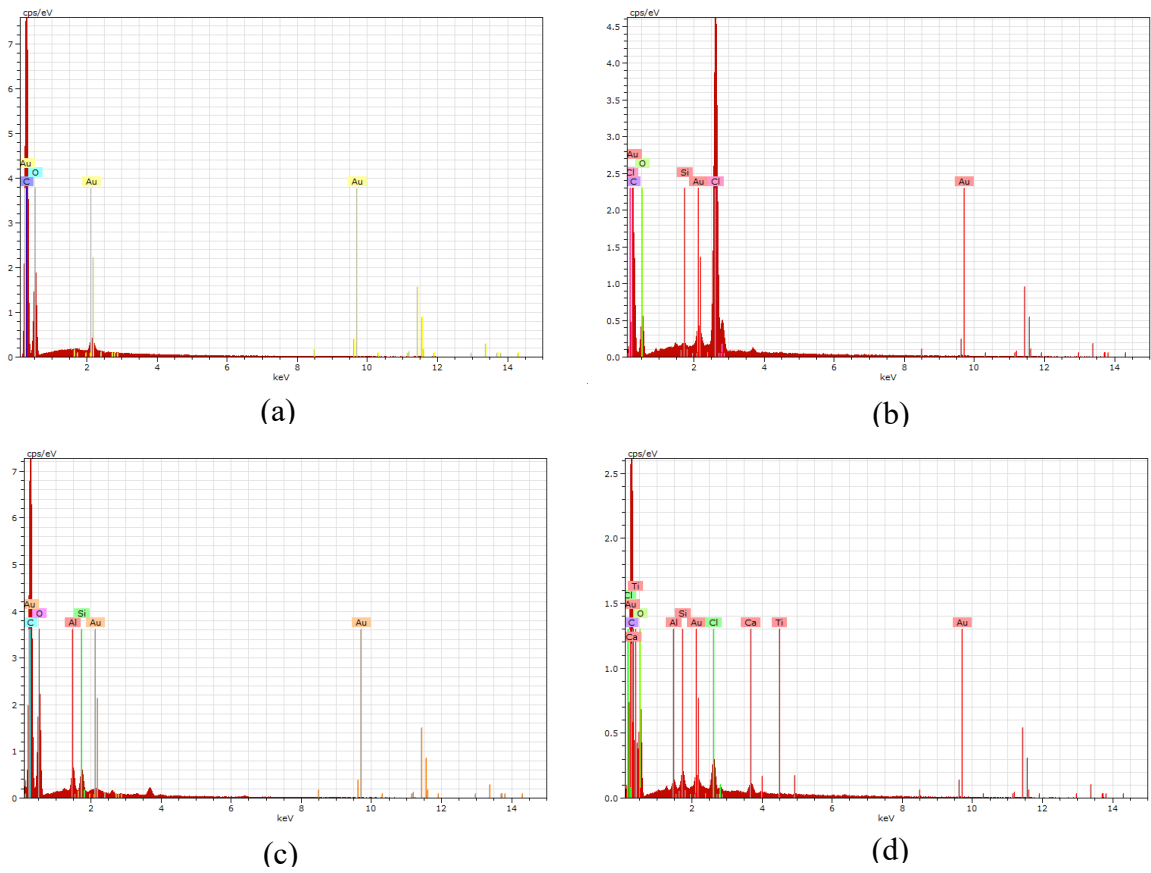
Figura 5 - Microanálise qualitativa (espectro) e semi-quantitativa (% mássica) de elementos químicos presentes na amostra A1 – lado externo: (a) antes, (b) após 4 semanas, (c) após 8 semanas e (d) após 12 semanas do ensaio de desintegração



Elemento	AMOSTRA 1-0 (a)	AMOSTRA 1-4 (b)	AMOSTRA 1-8 (c)	AMOSTRA 1-12 (d)
C	44,6%	45,5%	50,7%	51,2%
Cl	32,7	31,7	31,1%	20,9%
O	20,4%	13,1%	17%	20,9%
Si	-	-	-	0,2%
Au	2,3%	3,4%	1,2%	0,9%
Al	-	0,2%	-	0,3%
Ti	-	6,2%	-	5,7%

Fonte: A autora (2020)

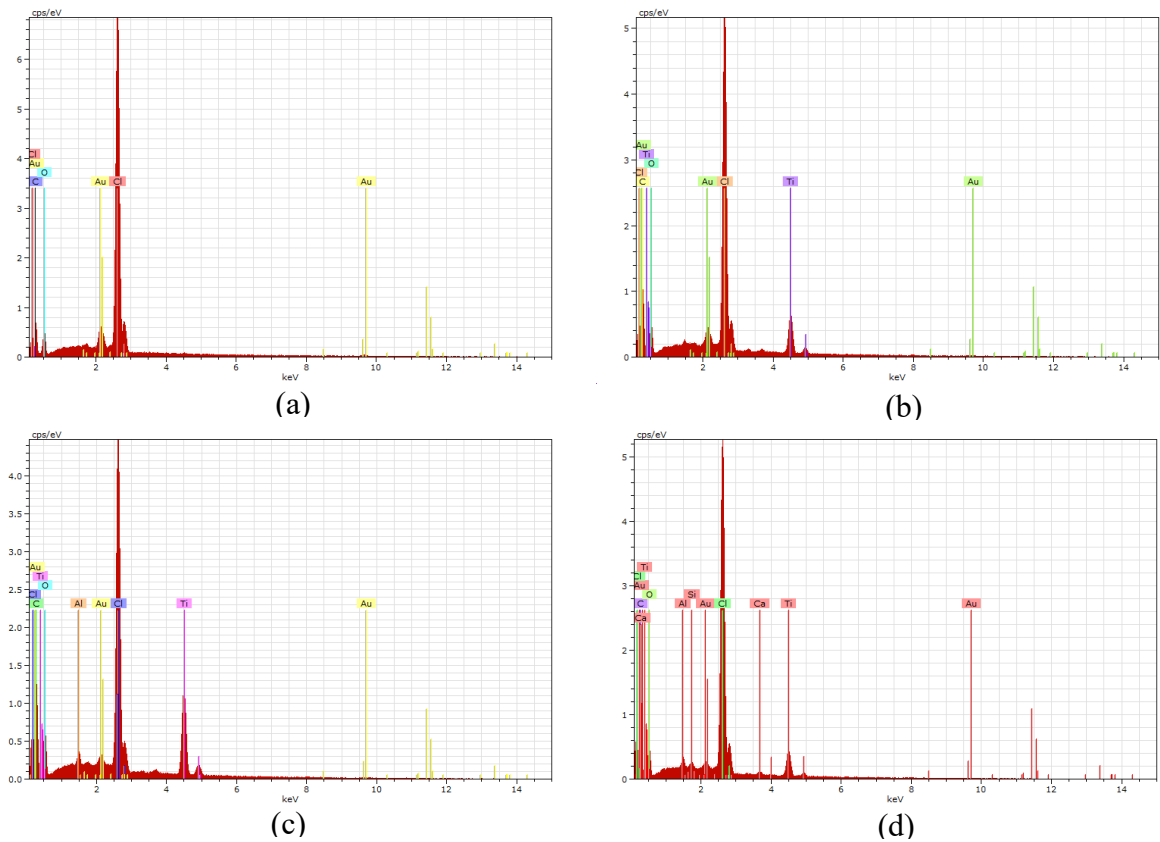
Figura 6 - Microanálise qualitativa (espectro) e semi-quantitativa (% mássica) de elementos químicos presentes na amostra A1 – lado interno: (a) antes, (b) após 4 semanas, (c) após 8 semanas e (d) após 12 semanas do ensaio de desintegração



Elemento	AMOSTRA 1-0 (a)	AMOSTRA 1-4 (b)	AMOSTRA 1-8 (c)	AMOSTRA 1-12 (d)
C	63,4%	60,4%	60,3%	62,8%
Cl	-	20,8%	-	2,1%
O	34,6%	16,3%	36,4%	30,8%
Si	-	-	1,2%	0,9%
Au	2%	2,5%	0,8%	1,9%
Al	-	-	1,3%	0,4%
Ti	-	-	-	0,1%
Ca	-	-	-	1,0%

Fonte: A autora (2020)

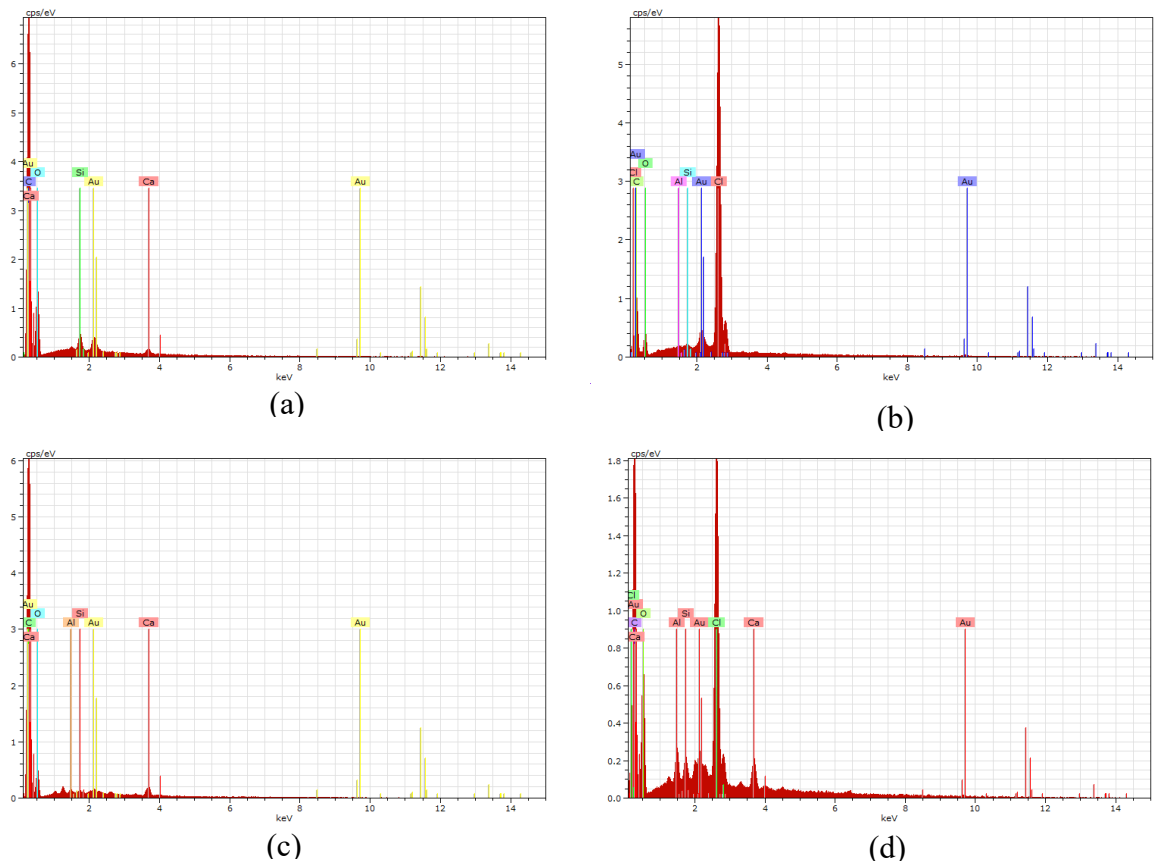
Figura 7 – Microanálise qualitativa (espectro) e semi-quantitativa (% mássica) de elementos químicos presentes na amostra A2 – lado externo: (a) antes, (b) após 4 semanas, (c) após 8 semanas e (d) após 12 semanas do ensaio de desintegração



Elemento	AMOSTRA 2-0 (a)	AMOSTRA 2-4 (b)	AMOSTRA 2-8 (c)	AMOSTRA 2-12 (d)
C	43,8%	48,6%	47,3%	46,3%
Cl	35,8%	24,5%	18,4%	27%
O	15,7%	15,2%	18,3%	16,5%
Si	-	-	-	0,3%
Au	4,7%	2,8%	1,2%	1,3%
Al	-	-	0,4%	-
Ti	-	8,9	14,3%	7,7%
Ca	-	-	-	0,3%

Fonte: A autora (2020)

Figura 8 - Microanálise qualitativa (espectro) e semi-quantitativa (% mássica) de elementos químicos presentes na amostra A2 – lado interno: (a) antes, (b) após 4 semanas, (c) após 8 semanas e (d) após 12 semanas do ensaio de desintegração

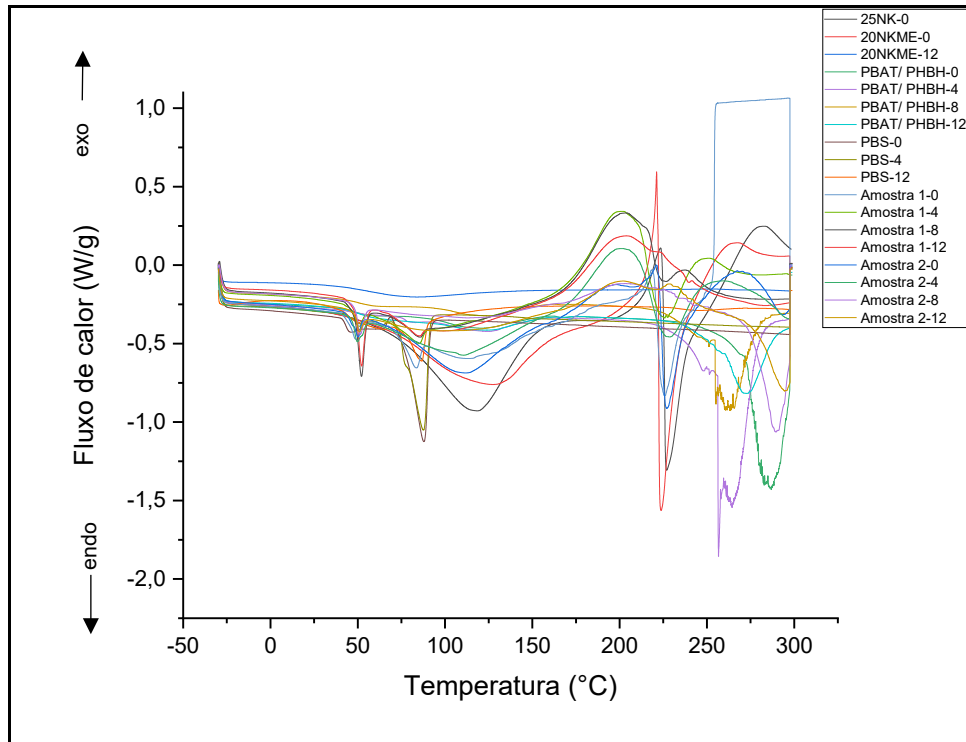


Elemento	AMOSTRA 2-0 (a)	AMOSTRA 2-4 (b)	AMOSTRA 2-8 (c)	AMOSTRA 2-12 (d)
C	65,2%	53,4%	77%	58,9%
Cl	-	29,8%	-	10,7%
O	30,6%	13,1%	20,2%	24,9%
Si	1,0%	0,2%	0,2%	0,7%
Au	2,4%	3,4%	0,9%	2,4%
Al	-	0,1	0,2%	1%
Ti	-	-	-	-
Ca	0,7%	-	1,6%	1,5%

Fonte: A autora (2020)

APÊNDICE B – CURVAS DE DSC

Figura 1 – Curva DSC dos constituintes individuais e das amostras A1 e A2



ANEXO A – INFORMATIVO TÉCNICO DO ADESIVO BASF EPOTAL® ECO 3702

Technical Information

Epotal® ECO 3702

Compostable Adhesive Raw Materials

BASF
We create chemistry

Chemical Nature

Aqueous dispersion of a polyester-polyurethane elastomer

Technical Data

Solids content	approx. 40%
pH value	approx. 8
Viscosity	approx. 40 mPa·s
Glass transition temperature	approx. -46 °C

For detailed information see Specification data sheet

Advantages

Epotal® ECO 3702 is a waterborne adhesive raw material which is compostable according to EN 13432. The adhesive is particularly suited for the production of multi-layer films based on a broad variety of compostable films and paper. The laminate has a high initial bond strength enabling direct further converting.

Applications

It is recommended applying Epotal® ECO 3702 by reverse gravure coating. For direct gravure coating, the usage of a smoothing bar helps achieving a good coating quality. The smoothing bar should be operated against the web direction.

It is strongly advised to add a water-emulsifiable, polyfunctional isocyanate crosslinker such as Basonat® LR 9056 to improve the overall performance of the adhesive. We recommend a concentration of 3% of Basonat® LR 9056 based on wet Epotal® ECO 3702. The pot-life of the formulated adhesive after addition of the Basonat® LR 9056 is approximately 4 hours at room temperature. In order to achieve a good coating quality it is recommended to minimize pot-life as much as possible.

When Epotal® ECO 3702 is applied by gravure coating a defoamer and a wetting agent is recommended.

A possible defoamer is Tego® Antifoam 4-94 with an amount of up to 0.1%. As wetting agent Lumiten® I-SC is recommended at an amount of up to 0.5%. The Lumiten® I-SC needs to be added while stirring 12 h before applying the adhesive.

If thickeners are added or if Epotal® ECO 3702 is mixed with other products, it is important to make sure that none of the components has a pH of lower than 7 in order to prevent coagulation. Epotal® ECO 3702 can only be mixed with anionic dispersions or with dispersions that contain a protective colloid.

Recommended Formulation

Following formulation is recommended and compliant to the composting norm EN13432.

100 parts Epotal® ECO 3702
3 parts Basonat® LR 9056
0.5 parts Lumiten® I-SC

Manufacturers must carefully carry out their own trials when developing adhesives based on Epotal® ECO 3702, as there is a host of factors in production and processing that we cannot cover exhaustively in our trials, which can influence compatibility with other components of the adhesives, their wetting of and adhesion to different substrates etc.

Container, pipes and other equipment that come into contact with Epotal® ECO 3702 must be made of corrosion-resistant materials such as 18/8 stainless steel or plastics to prevent coagulation.

Particular attention is drawn to the fact that polyurethanes can be affected by oxidation and by exposure to heat, and comprehensive tests therefore need to be performed on adhesive formulations.