JOÃO DE ARAUJO JUNIOR

**Estudo da degradação parcial de filmes de blendas de
poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butileno) e poli(ácido
lático) no processo de compostagem doméstica**

São Paulo

2014

JOÃO DE ARAUJO JUNIOR

**Estudo da degradação parcial de filmes de blendas de poli(tereftalato de
butileno-co-adipato de butileno) e poli(ácido láctico) no processo de
compostagem doméstica**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

São Paulo

2014

JOÃO DE ARAUJO JUNIOR

Estudo da degradação parcial de filmes de blendas de poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butileno) e poli(ácido láctico) no processo de compostagem doméstica

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Livre-Docente Hélio Wiebeck

São Paulo

2014

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de março de 2014.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Araujo Junior, João de

Estudo da degradação parcial de filmes de blendas de poli (tereftalato de butileno-co-adipato de butileno) e poli(ácido láctico) no processo de compostagem doméstica / J. De Araujo Junior. – versão corr. -- São Paulo, 2014.

131 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Biopolímeros 2.Poliéster 3.Compostagem 4.Biodegradação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

À Suely Pereira, por ter me introduzido e
guiado desde cedo pelo mundo dos Livros.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por nunca desistir de mim, e por entregar esta Vitória em minhas mãos.

À minha esposa Anette e filhas Cloe e Lumi, pelo amor e paciência. Peço desculpas pela minha dedicação à Tese nas noites e finais de semana.

Aos meus Pais, Sileide e João Neto, pela minha educação. À minha irmã Lívia, por ter me acolhido em sua casa nos meus primeiros anos em São Paulo.

Ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck, pela oportunidade e apoio constante.

Ao Instituto de Química da USP, na figura dos Profs. Drs. Jivaldo Mattos, Vera Lúcia Constantino Leopoldo, Márcia Temperini e Luiz Henrique Catalani, por terem me cedido espaço em seus Laboratórios para realização da Parte Experimental do Trabalho.

Aos Colegas Nelson Prioli, Marcelo Nóbrega, Nara Andréa, Dulce Magalhães, Ricardo Couto, Marcos Yukio Kussuda, Heloisa Zen, Aline Barros e Paola Leal, pelo apoio inestimável nos experimentos.

À ONG Pé de Planta, especialmente aos colaboradores Felipe Pedrazzi e Miguel Arcanjo de Jesus Almeida, por terem me aberto as portas da Instituição para realização dos ensaios de Vermicompostagem, e pelas excelentes discussões ao longo do Trabalho.

A todos que direta ou indiretamente cooperaram com a Realização deste Trabalho.

“Um país se faz com homens e livros.”

Monteiro Lobato

RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas blendas de poliésteres sintéticos e de fonte renovável – poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butileno) – PBAT e poli(ácido láctico) – PLA, respectivamente, utilizados em sacolas de supermercado. Amostras destes materiais foram pesadas e enterradas em solo simulado por quatro meses para simular uma compostagem tradicional. As amostras foram então analisadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG e DTG, incluindo uma Análise Cinética não isotérmica comparativa com sacolas de PE aditivadas com agente pró-degradante, Espectroscopia Vibracional Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman), Difração de Raios X e Cromatografia de exclusão por tamanho. Embora não tenha havido perda de massa significativa no período do envelhecimento por compostagem tradicional, foram constatadas importantes alterações estruturais nas amostras, tais como a redução nas energias de ativação (E_a) para os processos de decomposição térmica, a redução na intensidade da banda relativa ao estiramento da carbonila presente nos poliésteres e também uma drástica redução da massa molecular dos polímeros. Em paralelo, a aceleração do processo de biodegradação com Vermicompostagem foi investigado, com resultados bastante promissores, incluindo a degradação total da amostra após um tratamento prévio de exposição à luz solar.

Palavras-chave: Sacolas de supermercado. Biodegradação. Análise térmica. Espectroscopia Raman. Difração de raios X.

ABSTRACT

In this study, blends of the synthetic polyester poly(butylene adipate-co-terephthalate) – PBAT – and the natural one poly(lactic acid) – PLA – used as biodegradable plastic shopping bags were studied. Samples of these materials were weighed and buried in simulated soil for four months to simulate domestic composting. These samples were then studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry (TG, including a comparative non-isothermal Kinetic Analysis with PE shopping bags containing prodegradation agents), Transformed Fourier Raman Vibrational Spectroscopy (FT-Raman), Wide Angle X-Ray Diffraction (WAXD) and Gel Permeation Chromatography (GPC). It was observed that even though there was no significant mass loss in the period of the ageing when using conventional home composting, important structural changes were detected in the samples, such as the reduction of activation energies (E_a) for the thermal decomposition processes, the reduction of intensity of the peak associated with the stretching of the carbonyl present in both polyesters and also a dramatic decrease in molecular weights. In parallel, the acceleration of the biodegradation process with vermicomposting was investigated, with very promising results, including the total disintegration of the samples when submitted to a previous treatment of sun light exposure.

Key words: Shopping plastic bags. Biodegradation. Thermal analysis. FT-Raman. WAXD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Sacola biodegradável promovida no mercado brasileiro. No detalhe no rodapé, uma alusão à norma NBR15448.	26
Figura 2	– Sacola biodegradável promovida no mercado norte-americano. Nos detalhes indicados, uma alusão à norma ASTM 6400 e também instruções de como realizar a compostagem doméstica.	26
Figura 3	– Estrutura química do poli(ácido láctico).	31
Figura 4	– Estrutura química do poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butileno) – PBAT.	33
Figura 5	– Estrutura química do polihidroxibutirato – PHB.	35
Figura 6	– Estrutura química do poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) – PHB-co-PHVB.	35
Figura 7	– Exemplo de auto metátese no caso do ácido oléico.	38
Figura 8	– Diagrama esquemático do processo de degradação via enzimática.	41
Figura 9	– Exemplo de leira de compostagem.	44
Figura 10	– Exemplo de composteira.	44
Figura 11	– Esquema representativo dos processos físicos envolvido na (A) Absorção no infravermelho, (B) Espalhamento Rayleigh, (C) Espalhamento Stokes (Raman), (D) Espalhamento Anti-Stokes e (E) Fluorescência	55
Figura 12	– Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X	56
Figura 13	– Exemplos dos corpos de prova utilizados.	59
Figura 14	– Esterco bovino, terra, areia e água utilizadas na preparação do solo para compostagem tradicional	61
Figura 15	– Homogeneização dos materiais para o solo simulado.	61
Figura 16	– Incorporação da água na mistura.	62
Figura 17	– Mistura pronta, na qual as amostras foram enterradas.	62
Figura 18	– Berçário das minhocas. Ao fundo, caixa coletora de chorume com torneira	64
Figura 19	– Separação das minhocas.	64

Figura 20	– Minhocas separadas e prontas para transferência aos minhocários da Pesquisa	65
Figura 21	– Minhocários utilizados na Pesquisa	66
Figura 22	– Composteira utilizada na residência do autor	67
Figura 23	– Balança utilizada para as pesagens.	68
Figura 24	– Amostras de filme sendo colocadas sobre a base de solo simulado	68
Figura 25	– Resíduos verdes sendo colocados sobre as amostras de filmes plásticos.	69
Figura 26	– Minhocas sobre os resíduos orgânicos.	69
Figura 27	– Camada final de solo simulado.	70
Figura 28	– Diagrama esquemático ilustrando a superposição das várias camadas de material no experimento da Vermicompostagem.	70
Figura 29	– Laboratório montado dentro da ONG Pé de Planta.	72
Figura 30	– Equipamento para medida qualitativa da umidade.	72
Figura 31	– Moldura plástica utilizada para o pré-tratamento das amostras de PBAT-PLA por exposição à luz solar.	73
Figura 32	– Aspecto comparativo das amostras de PBAT/PLA ao longo da compostagem tradicional.	78
Figura 33	– Aspecto superficial da amostra de PBAT-PLA com 1 mês de Vermicompostagem.	80
Figura 34	– Minhocário 2 na oitava semana de Vermicompostagem.	80
Figura 35	– Algumas minhocas mortas na caixa coletora de chorume após superaquecimento do minhocário 1.	82
Figura 36	– Aspecto do minhocário 2 após segunda aplicação de resíduo.	83
Figura 37	– Minhocário 2 na décima-sexta semana.	84
Figura 38	– Maior concentração de minhocas nas amostras em contato com frutos	85
Figura 39	– Maior biodegradação constatada nas amostras junto a frutos (à direita) em comparação às que estavam no meio de folhas (à esquerda).	85

Figura 40	– Diagrama de caixas (<i>Boxplots</i>), com a distribuição das pesagens por posição das amostras de filme.	87
Figura 41	– Resumo da análise de variância entre as amostras de controle, em contato com alface, borra de café e frutos. Itens mais representativos da análise são indicados pelas flechas vermelhas.	88
Figura 42	– Aspecto comparativo ao longo da Vermicompostagem das amostras de PBAT/PLA previamente submetidas à exposição ao sol.	89
Figura 43	– Evolução das perdas de massa em Vermicompostagem e compostagem tradicional das amostras de PBAT-PLA previamente submetidas a exposição ao sol.	89
Figura 44	– Curvas TG/DTG das amostras de PBAT-PLA na compostagem tradicional.	90
Figura 45	– Curvas DSC das amostras de PBAT-PLA na compostagem tradicional.	91
Figura 46	– Detalhes das curvas DSC das amostras de PBAT-PLA (0 e 16 semanas de envelhecimento) na região de eventos reversíveis.	92
Figura 47	– Desenho esquemático da hidrólise superficial da amostra de PBAT-PLA.	95
Figura 48	– Curvas TG e Gráficos de Ozawa para o intervalo α de 30 a 86% - sacolas OXI antes da compostagem tradicional.	96
Figura 49	– Curvas TG e Gráficos de Ozawa para o intervalo α de 30 a 86% - sacolas OXI após a compostagem tradicional.	97
Figura 50	– Curvas TG da amostra de PBAT-PLA antes da compostagem tradicional em várias taxas de aquecimento.	97
Figura 51	– Gráficos de Ozawa para o intervalo α de 5 a 30% (à esquerda) e 30 a 86% (à direita) – amostras de PBAT-PLA antes da compostagem tradicional.	98
Figura 52	– Curvas TG da amostra de PBAT-PLA após a compostagem tradicional em várias taxas de aquecimento.	98
Figura 53	– Gráficos de Ozawa para o intervalo α de 5 a 30% (à esquerda) e 30 a 86% (à direita) – amostras de PBAT-PLA	

	após a compostagem tradicional.	98
Figura 54	– Energias de ativação em função do grau de conversão para as amostras de PBAT-PLA antes e após a compostagem. . . .	99
Figura 55	– Espectros vibracionais Raman das amostras de PBAT-PLA antes e após a compostagem tradicional – até 2000 cm^{-1}	101
Figura 56	– Espectros vibracionais Raman das amostras de PBAT-PLA antes e após a compostagem tradicional – até 3500 cm^{-1}	101
Figura 57	– Curva de raios X da amostra de PBAT-PLA antes da compostagem tradicional.	103
Figura 58	– Curva de raios X da amostra de PBAT-PLA após a compostagem tradicional.	103
Figura 59	– Curvas de raios X das amostras de PBAT-PLA antes e depois da compostagem tradicional.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Relação Carbono/Nitrogênio de alguns materiais de interesse para compostagem.	46
Tabela 2	– Análise físico-química do solo simulado. Monitoramento da variação de peso das amostras de PBAT-	76
Tabela 3	– PLA ao longo do envelhecimento em compostagem tradicional. Monitoramento da temperatura, pH e Umidade dos	77
Tabela 4	– minhocários com as amostras de PBAT-PLA ao longo da Vermicompostagem.	81
Tabela 5	– Perdas de massa nas principais etapas de decomposição térmica.	90
Tabela 6	– Dados Termoanalíticos obtidos das curvas de DSC - intervalo de eventos reversíveis (até 200 °C).	94
Tabela 7	– Dados Termoanalíticos obtidos das curvas de DSC – intervalo de decomposição (acima de 200 °C).	95
Tabela 8	– Parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa. .	100
Tabela 9	– Atribuições dos modos vibracionais encontrados nos espectros RAMAN das amostras de PBAT-PLA. Massa Molecular Numérica Média (Mn), Massa Molecular	102
Tabela 10	– Ponderal Média (Mw) e Dispersidade (Đ) para algumas das amostras.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CI – abreviatura em inglês para intervalos de confiança (*Confidence Intervals*)

DF – abreviatura em inglês para graus de liberdade (*Degrees of Freedom*)

DSC – abreviatura em inglês para Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

DTG – abreviatura em inglês para Análise de Termogravimetria Derivada (*Derivative Thermogravimetric Analysis*)

Ea – Energia de Ativação

EPA – abreviatura em inglês para Agência Protetora do Meio Ambiente, nos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*)

GPC – abreviatura em inglês para cromatografia de permeação em gel (*Gel Permeation Chromatography*)

MS – abreviatura em inglês para quadrados médios (*Mean Squares*)

OXI – sacolas de polietileno aditivadas com agente promotor de degradação

PBT – poli(tereftalato de butileno)

PBA – poli(adipato de butileno)

PBAT – poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butileno)

PBAST – poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butileno-co-succinato de butileno)

PC – policarbonato

PE – polietileno

PEAD – polietileno de alta densidade

PEBD – polietileno de baixa densidade

PET – poli(tereftalato de etileno)

PETG – PET em cuja copolimerização o etileno glicol é parcialmente substituído por 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), gerando um polímero amorfo

PHA – polihidroxiálcanoatos

PHB – poli(3-hidroxibutirato)

PHVB - poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)

PLA – poli(ácido láctico)

PS – poliestireno

RSU – Resíduo Sólido Urbano

SEC – abreviatura em inglês para cromatografia de exclusão em gel (*Size Exclusion Chromatography*)

SS – abreviatura em inglês para soma de quadrados (*Sum of Squares*)

TPS – abreviatura em inglês para amido termoplástico (*Thermoplastic Starch*)

TG – Termogravimetria

T_c – Temperatura de cristalização

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão

WAXD – abreviatura em inglês para Difração de raios X de alto ângulo (*Wide Angle X-Ray Diffraction*)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Meio ambiente, Sustentabilidade e Economia	17
1.2	Resíduos sólidos: uma perspectiva histórica	18
1.3	Resíduos sólidos: a predominância das embalagens plásticas	19
1.4	As sacolinhas plásticas e o Meio Ambiente	21
1.5	Sacolinhas plásticas: e a reciclagem?	23
1.6	Sacolinhas plásticas: uso e destinação com consciência ambiental versus tipo de material empregado	24
1.7	Objetivos específicos.....	27
1.8	Justificativa.....	28
2	REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1	Polímeros sintéticos de monômeros de fonte renovável – o PLA	31
2.2	Polímeros sintéticos de monômeros com origem petroquímica – o poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butileno)	32
2.3	Polímeros naturais sintetizados por microorganismos como reserva energética sob condições de tensão – os PHAs e suas blendas	33
2.4	Blendas de amido termoplástico (TPS) com poliolefinas ou poliésteres biodegradáveis.....	35
2.5	Blendas de poliésteres sintéticos (PBAT) com PLA.....	36
2.6	Nanocompósitos utilizando os materiais descritos em 3.1 e 3.2 como matriz	37
2.7	Síntese de poliésteres de cadeia ultra longa que mimetizam o polietileno.....	37
2.8	Um breve esclarecimento sobre outros polímeros biodegradáveis e o chamado “polietileno verde”	39
2.9	Mecanismos de degradação e biodegradação de polímeros	39
3	COMPOSTAGEM DOMÉSTICA: TRADICIONAL E VERMICOMPOSTAGEM.....	43
3.1	Compostagem doméstica – uma solução inteligente para a redução dos resíduos sólidos urbanos	43
3.2	Vermicompostagem.....	47
4	ASPECTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO EMPREGADAS NESTE TRABALHO.....	49
4.1	Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)	49
4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	52
4.3	Espectroscopia vibracional Raman.....	53
4.4	Difração de raios X de polímeros.....	55
4.5	Cromatografia de exclusão por tamanho (GPC ou SEC).....	57

5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	59
5.1	Amostras de filmes plásticos	59
5.2	Compostagem tradicional	60
5.3	Vermicompostagem.....	63
5.4	Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)	73
5.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	74
5.6	Espectroscopia vibracional Raman.....	74
5.7	Difração de raios X.....	74
5.8	Cromatografia de exclusão por tamanho (GPC ou SEC).....	75
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
6.1	Análise do solo simulado	76
6.2	Compostagem tradicional	76
6.3	Vermicompostagem.....	79
6.4	Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)	90
6.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	91
6.6	Estudo cinético comparativo pelo Método de Ozawa.....	96
6.7	Espectroscopia vibracional Raman.....	100
6.8	Difração de raios X.....	103
6.9	Cromatografia de exclusão por tamanho (GPC ou SEC).....	105
7	CONCLUSÕES.....	106
8	PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	108
9	LISTA DE PUBLICAÇÕES EM CONGRESSOS E ARTIGOS CIENTÍFICOS.....	109
	REFERÊNCIAS	111
	APÊNDICE A – CHECAGEM DE PRÉ-CONDIÇÃO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) COM OS DADOS DE PESAGEM DA VERMICOMPOSTAGEM	126
	APÊNDICE B – MONITORAMENTO DA TEMPERATURA, PH E UMIDADE DO MINHOCÁRIO 2 AO LONGO DA VERMICOMPOSTAGEM PRECEDIDA DE EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS À LUZ SOLAR	128
	ANEXO A – FICHA TÉCNICA DO ECOFLEX	129
	ANEXO B – FICHA TÉCNICA DO ECOVIO E ECOBRÁS	130

1 INTRODUÇÃO

1.1 Meio ambiente, Sustentabilidade e Economia

Como disse o ambientalista australiano Paul Gilding (GILDING, 2012), “a Terra está no seu limite”. Nos últimos 50 anos, a razão de ser de todos os movimentos ambientalistas têm sido argumentos morais, muito bem definidos pelo jargão: “A Terra não nos foi dada por nossos pais, mas sim emprestada por nossos netos”. Neste contexto, uma definição adequada para Sustentabilidade Ambiental seria: o aproveitamento dos recursos que nos oferece o planeta sem comprometimento de sua disponibilidade para as próximas gerações (PONCE, 2013).

Ironicamente, agora a motivação destes esforços está se tornando financeira, à medida em que o impacto financeiro das mudanças climáticas e a limitação/degradação dos recursos naturais estão começando a direcionar os esforços governamentais e da Sociedade Civil para evitar uma catástrofe econômica global. A Seca nos Estados Unidos e Europa inflacionando os custos dos alimentos, os desastres naturais – enchentes, furacões, nevascas – esvaziando os cofres públicos devido às obras de recuperação de infraestrutura, a busca por petróleo em locais cada vez mais longínquos e de difícil acesso (como no Alaska e no pré-sal) e a crescente dificuldade na gestão dos resíduos sólidos (RSUs) tornam cada vez mais claros que o que está em risco não é uma crise ambiental, mas sim econômica. Os cientistas da Global Footprint Network (GILDING, 2012), fazendo uma análise de demanda e oferta, calculam que seria necessário cerca de 1,5 planetas Terra para manter os atuais níveis de consumo global. Não é necessário ser um especialista em Economia para entender que isto equivale a gastar 1,5 vezes seu salário mensal – com a diferença de que a Natureza não é um Banco de quem se possa emprestar dinheiro, mas sim uma Instituição que já está negando crédito a seus “clientes”.

Uma prova de que este colapso financeiro já está em franca evolução é a simples constatação de que, a despeito da recessão global desde a crise de 2008, os preços dos alimentos, do petróleo, gás natural e os produtos oriundos de seu

refino (sobretudo os plásticos) estão atingindo novos recordes históricos. Além disso, o alto nível de consumo tem um efeito colateral preocupante, que é a geração de resíduos sólidos. No Brasil, são gerados atualmente 259 mil toneladas de lixo por dia, uma média de 1,4 kg de lixo por habitante (BIAZINI, 2013). Além da pressão inflacionária, os plásticos (largamente utilizados em embalagens) têm outra grave sequela para nosso modelo econômico: eles representam uma fatia importante da geração de resíduos sólidos urbanos.

A preservação do meio ambiente para evitar o caos econômico inclui, portanto, a otimização dos resíduos gerados pela Sociedade, tanto em sua quantidade, como na capacidade da Natureza de absorvê-los de maneira rápida e que possibilite o reaproveitamento da energia e biomassa retida nestes resíduos.

1.2 Resíduos sólidos: uma perspectiva histórica

Vale a pena aprender com a experiência histórica da Humanidade na gestão de resíduos (TENÓRIO, 2013). Na Grécia Antiga (320 A.C.), o lixo passou a ser descartado a no mínimo 2 quilômetros de distância dos muros das cidades, pois pensadores como Hipócrates já associavam o lixo e falta de higiene com o aparecimento de enfermidades. Infelizmente, na Idade Média este princípio deixou de ser praticado na Europa. Assustados com as invasões bárbaras, os moradores das cidades-estado da Europa ocidental passaram a descartar o lixo dentro dos muros das cidades, gerando a proliferação de ratos – a má gestão dos resíduos foi portanto a causa-raiz da Peste Negra, que dizimou mais da metade da população européia no século dezessete. Na segunda metade do século dezanove, pesquisadores como Pasteur e Koch provaram cientificamente a relação entre o lixo e doenças, hipótese levantada por Hipócrates mais de dois mil anos antes. No final do mesmo século, a gestão dos resíduos sólidos se iniciou em Nova Iorque, com um programa de reciclagem em Manhattan. Uma iniciativa desastrosa de gestão de resíduos ocorreu a poucos quilômetros dali, na região de Niagara Falls, quando a prefeitura daquela cidade começou a enterrar seus resíduos no chamado Canal Love (uma ligação inacabada entre o rio Niágara e o lago Ontário). Até o final da segunda Guerra Mundial, a Marinha americana descartou no mesmo local resíduos

bélicos, incluindo artefatos nucleares, e a partir de 1950 a Indústria Química Hooker conseguiu autorização para lá fazer o descarte de embalagens de produtos químicos (hidrocarbonetos clorados e álcalis). Em 1953 o local parou de ser utilizado para descarte, e a grande mescla de resíduos foi coberta com uma espessa camada de terra, sobre a qual uma densa vegetação começou a se desenvolver. Com o crescimento populacional da região, esta passou a ser ocupada por escolas e conjuntos habitacionais. Nos anos 70, um estudante de uma destas escolas morreu intoxicado com dioxina, o primeiro incidente do grande desastre ambiental que se seguiu e mobilizou todas as grandes empresas dos EUA em uma mega iniciativa de descontaminação desta e outras áreas degradadas do país, denominada “Big Fund”.

No Brasil, a consciência do impacto ambiental dos resíduos sólidos veio anos mais tarde – o primeiro marco regulatório sobre resíduos sólidos veio apenas em 1987, com a NBR 10004. O Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), de 2010, promete ser uma divisor de águas na gestão de resíduos no Brasil, com a instituição do conceito da responsabilidade compartilhada dos envolvidos na cadeia produtiva. Esta responsabilidade é discutida a nível setorial, e a proposta de Acordo do Setor de Embalagens foi submetida no final de dezembro de 2012, com previsão de aprovação no segundo semestre de 2013. Como reflexo deste entorno político-econômico, já se vêem inovações importantes como a Rede Resíduo (BIAZINI, 2013), um site que facilita a interação entre geradores de resíduos e seus potenciais compradores – trata-se das premissas necessárias para a implementação de uma governança de resíduos sólidos no país.

1.3 Resíduos sólidos: a predominância das embalagens plásticas

O consumo global de plásticos é superior a 200 milhões de toneladas anuais, com um crescimento de 5% ao ano, sendo responsável por grande parte da demanda atual por petróleo e gás natural (PALHARES, 2009). Um fator que em si mesmo potencializa o consumo de embalagens plásticas é a própria crise financeira atual. Estudos da LatinPanel, a maior empresa de pesquisa de consumo domiciliar da América Latina, apontam que em 2009 os gastos das famílias brasileiras com alimentação dentro do lar subiram 14%, enquanto que a alimentação fora do lar, que

vinha historicamente subindo a taxas acima de 20%, subiu apenas 10%: mais tempo em casa aumenta o consumo dos gastos no varejo de auto-serviço. Segundo Ana Fioretti, diretora executiva da Latin Panel, “(...) as pessoas só querem sair de casa se for para abastecer a despensa” (PALHARES, 2009). A tendência das pessoas ficarem mais em casa está relacionado a fatores como aumento do custo de vida, maior rigor na aplicação da lei seca, leis antifumo e medo da violência. Muitos consumidores vêm trocando as “baladas” noturnas por festas nos lares. Esta é uma oportunidade latente para fabricantes de bens de largo consumo trabalharem novos produtos que demandarão novas embalagens. Enquanto até o final do século 20 os brasileiros preparavam a maior parte dos alimentos a partir de insumos estritamente agrícolas e carnes frescas, nos dias atuais praticamente tudo é adquirido em supermercados na forma “pré-pronta”, já industrializada, crescendo assim o número de embalagens plásticas, de papéis, depósitos de vidros e metais que são descartados após o uso.

A grande quantidade de lixo gerada pode levar a uma série de problemas, já que o meio ambiente leva muito tempo para decompor alguns detritos provenientes de descartes industriais e domésticos. Na composição dos resíduos sólidos urbanos (RSUs), 35% do lixo é constituído por materiais potencialmente recicláveis (papel, metais, vidros, plásticos, alumínio etc). Dentre estes, os materiais poliméricos (largamente utilizado em embalagens) apresentam-se com um volume cada vez maior em sua composição (FECHINE, 2010). Se pensarmos em nossas marcas de produtos de consumo preferidas, certamente constataremos que muitas delas ao longo do tempo migraram de embalagens metálicas, de vidro, papel ou cartão para embalagens plásticas. Plásticos como o polietileno (PE), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloreto de vinila) (PVC), poliestireno (PS) entre outros têm sido largamente utilizados em embalagens pela sua grande disponibilidade aliada a baixos custos, e por causa de suas excelentes propriedades mecânicas, barreiras a gases e características de termosselagem. No entanto, atualmente sua utilização deve ser restringida por que quando comparados ao materiais tradicionais, estes plásticos são de difícil reutilização ou assimilação pela natureza. Além disso, quando utilizados para embalagens de alimentos, a contaminação com resíduos torna a reciclagem bastante limitada e às vezes economicamente inviável.

Como consequência disto, anualmente milhares de toneladas de embalagens plásticas são enterradas ou jogadas em lixões urbanos, o que leva a gestão de resíduos nos municípios ao colapso. Segundo dados do Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, divulgado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – Abrelpe, o Brasil produziu quase 61 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) em 2010, o que significa uma média de 378 kg de lixo por ano para cada brasileiro. Este volume é 6,8% superior ao registrado em 2009 e seis vezes superior ao índice de crescimento populacional urbano apurado no mesmo período (FILHO, 2010).

Dentre os diversos tipos de embalagen plásticas encontradas no mercado, uma que se destaca pelo seu impacto ambiental no meio urbano é a sacolinha de supermercado. Existem três tipos de resinas plásticas para este fim:

1. Polietileno (PE), o material mais difundido (sacolas convencionais);
2. Polietileno aditivado com substância pró-oxidante (sacolas “oxi-degradáveis”);
3. Poliésteres (sintéticos ou naturais) e suas blendas, que quando submetidos a condições de compostagem são desintegrados e geram sais minerais, gás carbônico e água (sacolas biodegradáveis).

Os materiais do item 3 acima serão abordados com mais detalhe na Revisão da Literatura.

1.4 As sacolinhas plásticas e o Meio Ambiente

Independentemente da composição química da sacolinha, foram consumidas cerca de 21,5 bilhões de unidades no Brasil em 2011 (SITE DA ECOFAIR, 2012) - contra cerca de 100 bilhões nos EUA (THE CHRISTIAN SCIENCE MONITOR, 2012), sendo pelo menos 6,6 bilhões em São Paulo... uma quantidade assombrosa que realmente demandou uma atitude por parte da sociedade civil no começo de 2012: uma intensa campanha publicitária de apelo ambiental contra o uso das sacolinhas descartáveis (“Vamos tirar o planeta do sufoco”), causou sua proibição

nos supermercados do estado de São Paulo, que passaram a vender sacolas retornáveis por um preço simbólico e também a distribuir caixas de papelão gratuitamente aos consumidores (INFORMATIVO CRQ-IV, 2011).

No entanto, o CONAR (Conselho Nacional de Autorregulamentação Publicitária) rapidamente suspendeu a circulação da referida Campanha em todas as mídias (SITE DO CONAR, 2012), com o argumento de que não era fundamentada por estudos que comprovassem o benefício ambiental da não utilização das sacolinhas. Finalmente, em junho de 2012 a Justiça paulista revogou o TAC (Termo de Ajustamento de Conduta), acordado entre o Ministério Público Estadual, PROCON, Secretaria de Meio Ambiente e a APAS (Associação Paulistas das Associações de Supermercados), que baniu a utilização de sacolas descartáveis em supermercados. Segundo a OAB – SP (SITE DA OAB, 2012), "a Constituição Federal no art. 170, inciso 5 protege os direitos do consumidor nas questões econômicas. Portanto, forçar os consumidores ao pagamento de sacolas plásticas contraria esse direito". Além disso, leis que pura e simplesmente proíbem o uso das sacolinhas têm um efeito meramente paliativo. Embora haja iniciativas tímidas de substituição das sacolinhas como reservatório de lixo por alternativas mais sustentáveis como saquinhos de jornal (VÍDEO TUTORIAL SOBRE CONFECÇÃO DE SAQUINHOS DE JORNAL, 2012), o que aconteceu na prática durante o período da proibição das sacolinhas foi um aumento na demanda de compra de sacos de lixo.

Além disso, este tipo de iniciativa acaba promovendo o descarte de lixo diretamente nas latas e containeres plásticos de coleta, que podem tombar no caso de enchentes e o derramamento de seu conteúdo obstrui galerias de esgoto, além de contaminar o solo com o chorume (INFORMATIVO CRQ-IV, 2011). O racional da proibição de todos os tipos de sacolinhas no estado de São Paulo no primeiro semestre de 2012 era de que seria necessário mudar o comportamento dos consumidores. Em comunicado publicado em seu site sobre a volta da distribuição de sacolinhas descartáveis (SITE AMBIENTE SAUDÁVEL, 2012), a APAS mostrou que ainda não desistiu completamente da idéia de ao menos reduzir a utilização das sacolas, declarando que "O objetivo da APAS é permitir que se possa chegar a um acordo equilibrado e definitivo, que concilie a preservação ambiental e a melhoria da qualidade de vida nas cidades com uma mudança gradual para hábitos mais

sustentáveis de uso das sacolas plásticas” (grifo nosso). Esta proposta parece ter sido exitosa: segundo levantamento realizado pela Plastivida, Instituto Sócio Ambiental dos Plásticos, Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Flexíveis (Abief) e Instituto Nacional do Plástico (INP), entidades responsáveis pelo Programa de Qualidade e Consumo Responsável de Sacolas Plásticas, mais de 800 milhões de sacolas plásticas deixaram de ser desperdiçadas no varejo brasileiro, em 2012 (SITE DA REVISTA MEIO AMBIENTE, 2012). A reeducação dos consumidores de fato faz parte da solução para a redução dos resíduos sólidos. No entanto, caso a cadeia produtiva esteja aparelhada com usinas de compostagem as sacolas biodegradáveis serão sem dúvida a melhor opção, pois o processo de degradação é comprovadamente mais rápido. Vale salientar que a utilização destes insumos ambientalmente sustentáveis tem um outro impacto positivo, agora no campo sócio-econômico: hoje há cerca de 250 empresas fabricantes de sacolas de supermercado no Brasil, que geram 30 mil empregos diretos e 100 mil indiretos (INFORMATIVO CRQ-IV, 2012). As matérias primas para a fabricação das sacolas biocompostáveis oneram o custo do produto, mas podem salvar esta Indústria. Além disso, a nova regra vale para todos os fabricantes, e portanto o preço de mercado sobe naturalmente.

1.5 Sacolinhas plásticas: e a reciclagem?

Neste momento, algum leitor poderia estar se perguntando por que até agora não se tratou nesta discussão o tema da reciclagem das sacolinhas de supermercado... afinal, os “três Rs” são ‘Reutilizar’, “Reduzir o consumo” e “Reciclar”.

Para se ter idéia do que representa a Reciclagem de plásticos no Brasil, é importante compartilhar alguns números - dados da Plastivida de 2012 (PIEDRAHITA, 2013). A reciclagem de plásticos já tem um faturamento bruto de 2,4 bilhões de reais, embora sejam apenas 443 municípios com coleta seletiva estruturada, ou seja, menos de 10% dos municípios brasileiros tem uma infraestrutura adequada para a captação de resíduos. Além disso, são apenas 815 empresas recicladoras regulamentadas – quase duas vezes mais do que há 10 anos

atrás, mas ainda um número muito pequeno. O principal entrave para o crescimento deste Mercado é tributário: no Brasil a resina reciclada ainda paga os mesmos impostos que incidem sobre a resina virgem. Mesmo com este cenário desfavorável, o índice geral de reciclagem mecânica no Brasil é de 21,7%, um excelente resultado quando comparado com os 24,7% dos Estados Unidos.

Embora a reciclagem seja uma possível e necessária solução, ela sozinha não consegue atender todo o volume de resíduos gerado – até mesmo porque no caso das sacolinhas a viabilidade econômica do processo de reciclagem é discutível. Vale citar uma célebre afirmação atribuída a Jared Blumenfeld da EPA (THE CHRISTIAN SCIENCE MONITOR, 2012): “Existe uma economia ingrata por trás da reciclagem de sacolas plásticas. Processar e reciclar uma tonelada de sacolas plásticas custa US\$ 4000. A mesma quantidade se vende no mercado a US\$ 32.” Esta afirmação já foi bastante discutida e contestada (SITE BAG THE BAN, 2011), mas de fato a aglutinação das sacolinhas – etapa do processo de reciclagem mecânica onde os insumos têm seu volume reduzido para posteriormente serem extrudados – é muito pouco eficiente devido à dificuldade de compactação mecânica das sacolinhas, que ainda possuem um agravante de acomodarem lixo muito úmido. Embora não haja trabalhos na Literatura salientando este ponto, esta é uma característica muito conhecida pelos recicladores do Brasil: embora o Índice de Reciclagem Mecânica Pós-Consumo (IRMPC) do PEAD – principal resina utilizada para sacolinhas – seja em torno de 60%, este indicador cai vertiginosamente quando a origem da resina são as sacolinhas – devido aos problemas operacionais citados e também pela baixíssima eficiência na captação dos resíduos (PIEDRAHITA, 2013).

1.6 Sacolinhas plásticas: uso e destinação com consciência ambiental versus tipo de material empregado

Por fim, iniciar-se-á agora uma discussão que permeará toda esta tese, a respeito da natureza do material utilizado nas sacolas, com foco nos poliésteres biodegradáveis. As sacolas "oxi-degradáveis" mencionadas anteriormente até se degradam rapidamente sob ação da luz e calor, mas restam fragmentos do polímero original - a degradação não necessariamente se dá até o nível mais elementar de

gás carbônico, sais minerais e água, essencial para evitar o impacto ambiental (este tópico voltará a ser abordado na seção 2.9). Como consequência, são geradas partículas do material que, embora invisíveis ao olho nu, continuam contaminando o meio ambiente e impermeabilizando o solo. Não será objetivo deste Trabalho fazer uma discussão exaustiva das vantagens e desvantagens desses diferentes materiais, embora tenha-se proposto uma metodologia bastante objetiva baseada na Cinética de Decomposição por Análise térmica desses materiais (vide Seção de Resultados e Discussão). Algumas publicações na literatura indicam que não há uma vantagem real das sacolas oxi-degradáveis ou biodegradáveis frente às sacolas convencionais, e que a reeducação dos consumidores visando evitar o desperdício seja a solução (INFORMATIVO CRQ-IV, 2012). Outros argumentam que não há ainda estudos comparativos conclusivos a ponto de apontar qual o insumo de menor impacto ambiental (SCOTT, 2010).

Embora o estabelecimento de regulamentações específicas sobre o assunto (como a NBR 15448-2:2008 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (ARAUJO; WIEBECK, 2011), e o resultado de algumas publicações científicas (FECHINE et al., 2009) tenham colocado a tecnologia dos chamados aditivos pró-oxidantes em descrédito, esta tecnologia continua sendo a predominante no mercado. Têm-se visto algumas iniciativas isoladas de promoção das sacolas verdadeiramente biodegradáveis com referência ao selo da norma NBR 15448 (SITE DA B4U, ver Figura 1). Vale também fazer referência ao município de Belo Horizonte, onde o decreto 14.367/11 torna obrigatória a distribuição de sacolas que atendam à NBR 15448. No entanto, em outras grandes capitais as sacolas biodegradáveis ainda não têm grande aceitação nos supermercados brasileiros.

Mais recentemente, em um esforço para a promoção dos sacos e sacolas biodegradáveis no mercado, a BASF assinou parceria com a prefeitura de Mogi-Mirim (estado de São Paulo) para o fornecimento de sacos de Ecovio (200 mil unidades produzidas pela empresa Romapack, indústria de embalagens) para a coleta seletiva de resíduos orgânicos em um período de 3 meses. A primeira coleta seletiva ocorreu em 18/09/2013. Os resíduos foram destinados à Visafértil, que opera uma usina de compostagem em Mogi Mirim, e cerca de 240 toneladas de resíduo orgânico foram compostadas, gerando 120 toneladas de composto - adubo rico em nutrientes essenciais para as plantas.

Figura 1 - Sacola biodegradável promovida no mercado brasileiro. No detalhe no rodapé, uma alusão à norma NBR15448

Fonte: produção do próprio autor

Figura 2 - Sacola biodegradável promovida no mercado norte-americano. Nos detalhes indicados, uma alusão à norma ASTM 6400 e também instruções de como realizar a compostagem doméstica

Fonte: produção do próprio autor

Nos Estados Unidos, ao contrário, o selo de biodegradabilidade análogo à NBR 15448 é promovido com grande assertividade, e empresas como a Indaco obtém vendas expressivas com seus produtos biodegradáveis (Figura 2), com instruções aos consumidores sobre compostagem doméstica na própria embalagem (SITE DA BAG TO NATURE).

É sabido que o brasileiro adquire as sacolinhas no supermercado com “segundas intenções”. As sacolas utilizadas como embalagem secundária no acondicionamento de lixo acabam acompanhando seu conteúdo até lixões ou aterros sanitários, onde o processo de biodegradação não ocorrerá (ele só ocorre nas condições de compostagem, ou seja, material acondicionado em pilhas ou leiras e mantido em temperaturas de 50-60 °C e umidade controlada), e todos os tipos de sacolinhas, biodegradáveis ou não, acabam tendo um comportamento similar se estas condições de compostagem não forem atendidas - e infelizmente ainda são muito escassas as empresas dedicadas à compostagem no Brasil (TRIGUEIRO, 2011)... mas será que esta compostagem pode ser feita em casa?

O objetivo geral do trabalho é investigar a compostagem doméstica de resíduos plásticos, com foco nos polímeros biodegradáveis. Os objetivos específicos serão descritos na próxima seção.

1.7 Objetivos específicos

Este trabalho tem dois grandes objetivos:

1. Investigar a biodegradação parcial em solo simulado (compostagem tradicional) das amostras de PBAT-PLA utilizando as seguintes técnicas: Análise Térmica (TG/DTG, DSC e Cinética não Isotérmica comparativa com sacolas de PE oxidegradáveis), Espectroscopia Vibracional Raman, Difração de Raios X de alto ângulo e Cromatografia de exclusão por tamanho;
2. Estudar como o processo de biodegradação em compostagem doméstica pode ser acelerado por meio da vermicompostagem.

1.8 Justificativa

A originalidade deste trabalho está em ambas as frentes de trabalho. A primeira permitirá estabelecer uma correlação estrutura/propriedade das amostras de PBAT-PLA no processo de biodegradação parcial por compostagem tradicional. Este tipo de caracterização é inédita na literatura, e os primeiros trabalhos foram publicados simultaneamente por este grupo de pesquisa (ARAUJO JR. et al., 2013a), 2013b) e por pesquisadores do *Beijing Technology & Business University* (Yun-Xuan, 2013a), 2013b). A caracterização de blendas de PBAT-PLA por espectroscopia vibracional Raman também foi reportada concomitantemente por outro grupo de pesquisa chinês (CAI; LV E FENG, 2013). A segunda frente de trabalho – Vermicompostagem aplicada à degradação de plásticos – trata de uma metodologia de biodegradação de polímeros sem precedentes na literatura, a qual já havia sido submetida para publicação por este grupo no momento do depósito dessa tese (ARAUJO JR.; PEDRAZZI E WIEBECK, 2014).

2 REVISÃO DA LITERATURA

Na busca por novas soluções e como alternativa aos polímeros convencionais, os polímeros biodegradáveis vêm se destacando cada vez mais. Busca-se um material com durabilidade em uso e rápida degradação após o descarte. Estes materiais se constituem em compostos que devido à ação de microorganismos (fungos e bactérias) e macroorganismos serão degradados a compostos de baixa massa molar. Outra característica importante refere-se ao fato dos mesmos serem em sua maioria provenientes da biomassa, em contraposição à origem fóssil e limitada dos polímeros sintéticos (FARIA; FALCONE; AGNELLI, 2007).

Os polímeros biodegradáveis com aplicações em sacolas de supermercado tem em comum sua estrutura química: são quimicamente classificados como poliésteres – produtos da reação entre duas funções orgânicas: ácidos carboxílicos e álcoois. Considerando as classificações destes materiais mais aceitas na literatura (FECHINE, 2010; JAKUBOWICZ e SOROUDI, 2013; SIRACUSA et al., 2008), têm-se as seguintes classes de materiais:

1. Polímeros sintéticos cujos monômeros têm origem de fontes renováveis (fermentação controlada de cana de açúcar ou milho) - o poli(ácido láctico);
2. Polímeros sintéticos cujos monômeros têm origem de combustíveis fósseis – o poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butileno);
3. Polímeros naturais sintetizados por microorganismos como reserva energética sob condições de stress – os polihidroxialcanoatos, e suas blendas;
4. Blendas de amido termoplástico (TPS) com poliolefinas ou poliésteres biodegradáveis;
5. Blendas dos materiais descritos em 1 e 2;
6. Nanocompósitos utilizando os materiais descritos em 1 e 2 como matriz;
7. Poliésteres de cadeia longa que mimetizam o polietileno.

Observa-se que os itens 3, 4 e 5 constituem blendas de materiais. Antes de uma descrição mais detalhada de cada um destes 7 itens, faz-se necessário portanto falar um pouco sobre o conceito de blenda.

Blendas poliméricas são materiais originários da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de interação química entre eles. O desenvolvimento de blendas poliméricas foi impulsionado por motivações de ordem econômica e técnica. Do ponto de vista econômico, a sua fabricação é um processo muito menos dispendioso do que a produção de novos polímeros. Dentre as razões técnicas, tem-se que essas misturas possuem propriedades que representam o sinergismo entre seus diferentes componentes, resultando em um material extremamente versátil com uma série de aplicações (DEMARQUETTE, 1999).

As misturas poliméricas podem ser classificadas em dois grupos: as miscíveis e as imiscíveis. Os polímeros podem ser miscíveis termodinamicamente e formar, quando misturados, uma fase homogênea. A miscibilidade ocorre quando há uma mistura íntima dos segmentos moleculares sem que haja qualquer segregação, ou seja, uma blenda miscível é aquela que apresenta uma única fase (UTRACKI, 1989). As interações específicas que podem ser de origem física ou química são responsáveis pela miscibilidade entre polímeros por contribuírem para que o calor de mistura seja negativo. Entretanto, a maior parte dos polímeros é imiscível termodinamicamente, o que significa que o processo de mistura produz um aumento da energia livre do sistema. Os polímeros imiscíveis quando misturados formam um produto não homogêneo, que apresenta duas ou mais fases distintas, de fraca adesão entre os componentes. Em muitas aplicações este fato não representa problema, já que a miscibilidade nem sempre é uma condição indispensável. Na presença de duas ou mais fases, pode-se controlar melhor as propriedades da mistura, monitorando-se a evolução da sua morfologia que, por sua vez, condiciona as propriedades das mesmas. Num sistema polimérico imiscível é possível através da adição de um terceiro componente (agente compatibilizante) ou ainda através de uma reação interfacial entre os componentes, melhorar a adesão entre os polímeros resultando em uma blenda polimérica compatível, que é aquela que possui propriedades de engenharia satisfatórias. A compatibilidade entre os componentes de um sistema polimérico imiscível é um fator fundamental nas propriedades físico-mecânicas do produto final. A compatibilidade representa os estados de mistura onde as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados. Sendo assim, pode-se ter um sistema polimérico imiscível, porém, compatível. Um sistema incompatível é aquele cujas propriedades estão bem abaixo dos valores dos

polímeros puros. A miscibilidade, portanto, é um termo termodinâmico, enquanto a compatibilidade é um termo tecnológico/comercial (ARAUJO JR, 2002).

2.1 Polímeros sintéticos de monômeros de fonte renovável – o PLA

O PLA é um dos biopolímeros mais promissores. É reciclável e apresenta acelerada biodegradação quando submetido a condições de compostagem (aterramento em solo rico em micróbios, alta umidade e temperaturas entre 50 e 70 graus centígrados). A versão racêmica do PLA, o poli(D,L-ácido láctico) – PDLLA – tem uma estrutura de caráter amorfo, o que do ponto de vista da biodegradação acelera a difusão das moléculas de água e por conseguinte a biodegradação (DE PAULA; MANO, 2012). No entanto, Uma limitação do PDLLA (assim como para outros biopolímeros, como o PHB) é sua processabilidade, devido ao alto módulo de elasticidade e baixa porcentagem de alongação, características que o tornam inadequado para a produção de sacolas plásticas ou outras embalagens (VAN DE VELDE; KIEKENS, 2002). Já o isômero levógiro deste polímero, o poli (L-ácido láctico) – PLLA, chamado “PLA” ao longo deste trabalho – é semi-cristalino e muito promissor como material para embalagens (PLICHTA et al., 2012), apresentando propriedades mecânicas comparáveis ao poliestireno (AVÉROUS; MARTIN, 2001). Este material é obtido através da polimerização por abertura de anel do L-lactídeo (MOHANTY et al., 2000 apud JAKUBOWICZ; SOROUDI, 2013). Um dos PLAs de maior êxito no mercado é o produzido pela NatureWorks LLC (HARADA, 2008). Na Figura 3, encontra-se a estrutura química para o PLA.

Figura 3 - Estrutura química do poli(ácido láctico)

Fonte: Produção do próprio autor

Vários estudos visando melhorar as propriedades mecânicas do PLA e torná-lo mais competitivo frente às poliolefinas foram realizados. Em uma frente de trabalho, utilizaram-se plastificantes tais como citratos (LABRECQUE et al., 1997) e poli(etileno-glicol) (JACOBSEN; FRITZ, 1999). Em outra frente de trabalho, blendas de PLA com outros polímeros (biodegradáveis ou não) foram estudadas, tais como blendas com poli(hidroxibutirato) (PHB, ver seção 2.3) (KOYAMA; DOI, 1997) e com poli(óxido de etileno) (PENNING et al., 1996). Conforme será visto na seção 2.5, uma das iniciativas de maior êxito na otimização das características mecânicas do PLA, sem haver detrimento de sua capacidade de biodegradação, é a sua blenda com poliésteres alifáticos/aromáticos.

2.2 Polímeros sintéticos de monômeros com origem petroquímica – o poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butileno)

Poliésteres sintéticos aromáticos/alifáticos são obtidos de duas formas: ou pela condensação (polimerização em massa) de ácidos dicarboxílicos alifáticos e aromáticos em um excesso de glicóis (diálcoois), utilizando butóxido de titânio como catalisador, ou pela transesterificação de homopolímeros de PBA e PBT em presença de 1,4-butenodiol (HERRERA et al., 2002; ZHANG et al., 2007). Estes materiais reúnem “o melhor dos dois mundos”: apresentam as excelentes propriedades mecânicas de poliolefinas e ao mesmo tempo são biodegradáveis (JANG; KIM; NAM, 2012; SOULIS et al., 2012), apresentando inclusive um baixo impacto ambiental em estudos de ciclo de vida quando destinados à compostagem ou reciclagem (PATEL; SHEN, 2008). Em 1997, já se reportavam os benefícios de uma formulação de poliésteres com proporções específicas de monômeros alifáticos e aromáticos:

Estes copoliésteres apresentam propriedades térmicas e mecânicas aceitáveis acima de 35 mol % de ácido tereftálico (em relação à quantidade total de componentes ácidos), enquanto que a taxa de biodegradação cai rapidamente quando mais de 55 mol % de ácido tereftálico forem utilizados. Portanto, uma faixa de 35 a 55 mol % de ácido tereftálico oferece o melhor compromisso entre biodegradabilidade e propriedades úteis dos copoliésteres BAT (1,4-butanodiol/ ácido adípico/ácido tereftálico). (MÜLLER, 1997, p. 81, tradução e grifo nossos)

Neste trabalho, será dado foco ao poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butileno) – PBAT, de nome comercial Ecoflex, da BASF, obtido a partir da condensação do 1,4-Butanodiol com ácido tereftálico e ácido adípico (HARADA, 2008). Em um estudo de ressonância magnética nuclear de próton (STLOUKAL et al., 2012), o conteúdo de constituintes aromáticos (BT) e alifáticos (BA) para o Ecoflex foi determinada, chegando-se a 75,8 mol% de alifáticos e 24,2 mol% de aromáticos. No entanto, outros trabalhos (AURAS et al., 2010) indicaram 59 mol% de alifáticos e 41 mol% de aromáticos para o Ecoflex, valores dentro da faixa que oferece o melhor balanço entre biodegradabilidade e processabilidade.

A demanda mundial pelo Ecoflex tem crescido de maneira tão importante que no começo de 2011 a BASF divulgou seus planos de aumentar a capacidade de produção de sua fábrica localizada em Ludwigshafen, na Alemanha, de 14 mil para 74 mil toneladas ao ano (SITE DA BASF, 2011).

Na Figura 4, encontra-se a estrutura química para o PBAT. Comparado a um PET convencional, a presença do butileno glicol ao invés do etileno glicol, e o ácido adípico parcialmente substituindo a estrutura mais rígida do ácido tereftálico conferem a biodegradabilidade ao material. Trata-se de um copolímero estatístico, consistindo de seções flexíveis de adipato de butileno (BA) e rígidas de tereftalato de butileno (BT) (AURAS et al., 2010).

Figura 4 - Estrutura química do poli(tereftalato de butileno-co-adipato de butileno) – PBAT

Fonte: produção do próprio autor

2.3 Polímeros naturais sintetizados por microorganismos como reserva energética sob condições de tensão – os PHAs e suas blends

Uma ampla variedade de microorganismos (entre eles, *Alcaligenes eutrophus*, *Bacillus megaterium*, *Ralstonia eutropha* e *Pseudomonas oleovorans*) é capaz de produzir os poliésteres naturais com o objetivo de garantir uma reserva intracelular

de energia e de carbono. Este acúmulo ocorre no citoplasma da célula bacteriana na forma de grânulos de 0,2 a 0,5 μm de diâmetro rodeados por uma membrana. Este processo é semelhante ao glicogênio sintetizado e estocado pelos mamíferos (CHANDRA, 1998). Em condições apropriadas, os grânulos intracelulares podem ser separados e removidos após lise celular, gerando assim uma resina com propriedades semelhantes às dos plásticos de origem petroquímica, com a vantagem de poder ser biodegradada no ambiente por microrganismos em curto espaço de tempo após o descarte.

Os PHAs representam uma família de polímeros biodegradáveis sintetizados por microorganismos (RUDNICK; BRIASSOULIS, 2011). Desta família, vale destacar o polihidroxibutirato (PHB), material de alta degradabilidade em condições de compostagem – superior inclusive ao PLA (RUDNICK; BRIASSOULIS, 2011) mas de processamento e propriedades mecânicas inadequadas para a produção de filmes, e o copolímero obtido pela inserção de cerca de 25% de hidroxivalerato – poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato), que apresenta T_g inferior ao PHB e portanto possui melhor processabilidade. No Brasil, a produção destes materiais foi desenvolvida pelo IPT (Revista Meio Ambiente Industrial, *apud* FECHINE, 2010). No entanto, até o momento ainda não foi desenvolvida nenhuma unidade industrial de conversão de sacolas baseada na extrusão do PHB ou seus copolímeros com o PHVB.

Há trabalhos na literatura sobre a compatibilização de blendas de PHB com poliolefinas, como o PP (DE FARIA; MARTINS-FRANCHETTI, 2010; KALIL SADI, 2010). Embora estes trabalhos tiveram sucesso no quesito compatibilidade, as blendas preparadas apresentaram biodegradação apenas parcial, mesmo com pré-tratamentos de fotodegradação. Também há trabalhos sobre blendas 100% biodegradáveis do PHB com outros poliésteres, como o PLA (FOCARETE; SCANDOLA; DOBRZYNSKI, 2002), o PCL (GRASSNER; OWEN, 1994) e o PETG (ROSA et al., 2010).

Nas Figuras 5 e 6, encontram-se a estrutura química para o PHB e de seu copolímero PHVB, respectivamente.

Figura 5 - Estrutura química do polihidroxibutirato – PHB

Fonte: produção do próprio autor

Figura 6 - Estrutura química do poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)

Fonte: produção do próprio autor

2.4 Blendas de amido termoplástico (TPS) com poliolefinas ou poliésteres biodegradáveis

Blendas de amido com poliolefinas são desenvolvidas e comercializadas há décadas – as primeiras patentes são do final dos anos 70 (GRIFFIN, 1977). A partir da década de 1990, blendas de PEBD com amido chegaram ao mercado sob várias marcas, entre elas a Bioplast®, da Biotec GmbH (SIRACUSA et al., 2008). O amido é consumido por ação microbiana, e este processo acaba acelerando a fragmentação/desintegração da estrutura do polímero sintético. O processo pode levar poucas semanas se a porcentagem de amido exceder 60% - o limite acaba sendo a própria processabilidade do material resultante. Em consultas recentes ao sites da Biotec GmbH, foi constatado que esta empresa continua a ofertar no mercado global estas blendas de amido com olefinas – na verdade a composição de poliolefinas não é citada diretamente na ficha técnica do produto “Bio 500” – menciona-se apenas que “o produto tem 51% de biomateriais” e atende à norma técnica europeia de compostagem de plásticos biodegradáveis EN 13432 (SITE DA BIOTEC GMBH, 2013).

Os benefícios do uso do amido em blendas com poliésteres biodegradáveis incluem seu baixo custo e grande disponibilidade. No entanto, sua característica hidrofílica pode gerar filmes com grande permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas inferiores, quando comparado a materiais sintéticos (LAURINDO; MÜLLER; YAMASHITA, 2008). Há trabalhos na literatura em que se apontam soluções para reduzir o caráter hidrofílico das blendas contendo amido, como por exemplo seu tratamento superficial com a deposição de filmes de quitosana (JAYASEKARA et al., 2004).

Embora o amido não seja um poliéster, ele possui ligações glicosídicas, constituindo um hemiacetal (que pode ser considerado como o produto da reação entre uma carbonila e um álcool). O chamado “amido termoplástico” se refere a uma blenda de amido com plastificantes, tipicamente o glicerol ou o sorbitol (LOURDIN ET AL., 1997). Vale destacar que poliésteres alifáticos são hidrolizados e bioassimilados de maneira similar ao amido (SCOTT; WILES, 2001). Estes poliésteres podem ser misturados com diferentes porcentagens de amido, sem compromisso da biodegradabilidade da blenda final (MÜLLER; PIRES; YAMASHITA, 2012). Como exemplo, cita-se o filme Ecobrás (HARADA, 2008), lançado pela Corn products no Brasil. Trata-se de uma blenda de amido com o Ecoflex da BASF. Também é produzido em escala industrial pela Cardia Bioplastics a resina B-MT01, uma blenda de amido, poliésteres alifáticos sintéticos, PLA e plastificantes. A ficha técnica deste material está disponível na Internet (SITE DA CARDIA BIOPLASTICS, 2013).

2.5 Blendas de poliésteres sintéticos (PBAT) com PLA

O filme Ecovio, da BASF, é uma blenda de 55% de Ecoflex com 45% do PLA da NatureWorks LLC. Esta mistura de polímeros apresenta alta compatibilidade e excelente desempenho na extrusão, sem prejudicar sua biodegradabilidade (HARADA, 2008; WENG, 2013 b). Sabe-se que um dos requisitos para se alcançar uma boa tenacificação no caso da adição de uma fase borrachosa a uma matriz é que o elastômero adicionado possua uma temperatura de transição vítrea bem abaixo da temperatura ambiente (VALERA, 2005). O PBAT tem T_g de -25°C , contra

60°C do PLA – O PBAT portanto contribui para a tenacificação do PLA e o consequente aumento de sua processabilidade (JIANG; WOLCOTT; ZHANG, 2006). A degradação deste material sob condições de compostagem doméstica será o foco deste Trabalho.

2.6 Nanocompósitos utilizando os materiais descritos em 3.1 e 3.2 como matriz

Nanocompósitos são materiais criados pela introdução de nanopartículas em uma matriz polimérica, resultando em um incremento substancial nas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e elétricas do polímero (PLUTA et al., 2002). A incorporação de cargas de tamanho de partícula na escala nanométrica (especificamente, sílicas modificadas superficialmente com uma camada orgânica) no PBAT melhora estas propriedades, e além disso também aumenta sua biodegradabilidade, quando a carga é hidrofílica (MOHANTY; NAYAK, 2012). Esta é uma frente de pesquisa relativamente recente, e provavelmente será tema de muitos artigos científicos nos próximos anos.

2.7 Síntese de poliésteres de cadeia ultra longa que mimetizam o polietileno

Uma das frentes de trabalho mais promissoras na área de polímeros biodegradáveis é a síntese e caracterização (com foco em análise térmica) de policondensados alifáticos de cadeia ultra longa, cujos monômeros têm origem na biomassa e passam por uma metátese antes da condensação (CHIKKALI; MECKING, 2012). Do grego, metátese significa “troca de posição” (DE SOUZA LIMA, 2011). Tratando-se de olefinas, o fenômeno ocorre entre átomos de carbono que formam a dupla ligação, como ilustrado na Figura 7. Esta reação consiste em uma redistribuição da cadeia carbônica onde as ligações insaturadas carbono-carbono são reorganizadas na presença de catalisadores - complexos de metais de transição (como o rutênio) com ligações carbeno, também conhecidos como catalisadores de Grubbs.

Figura 7 - Exemplo de auto metátese no caso do ácido oléico

Fonte: (CHIKKALI; MECKING, 2012)

A rota sintética utilizada é algo complexa: primeiramente, realiza-se a auto metátese de ácidos graxos monoinsaturados, como o ácido oléico ou o ácido erúcico (NGO; JONES; FOGLIA, 2006) obtendo-se um hidrocarboneto insaturado e um diácido (ver Figura 7). Em seguida, o diácido é esterificado, hidrogenado e passa por um processo de purificação. O diéster purificado (tipicamente, >99% por cromatografia gasosa) é então reduzido para obtenção do álcool homólogo. A policondensação de quantidades estequiométricas do diálcool e do diéster resulta no poliéster de cadeia longa (cujos monômeros tem de 18 a 23 carbonos – C₁₈ a C₂₃). Observa-se então que nos poliésteres de cadeia longa o monômero é derivado do mesmo ácido graxo. Já a rota sintética dos poliésteres de cadeia ultra longa - até C₄₄ (STEMPFLE; ORTMANN; MECKING, 2013) envolve um comonômero nas condensações junto com o éster do ácido erúcico – o ácido tricosanodióico.

Diferentemente de seus análogos de cadeia curta (como o PBAT ou PLA), todos estes novos materiais têm em sua estrutura sólida características associadas com a interação intermolecular das cadeias hidrocarbônicas, tais como enovelamento e a influência do tamanho de grupos laterais na formação dos cristalitos. A semelhança com o polietileno não depende unicamente da sequência cada vez maior de grupos metileno, mas também da espessura da lamela formada por esta cadeia hidrocarbônica e da exclusão dos grupos éster dos cristais, já que sua presença diminui a interação intermolecular e prejudica a formação dos mesmos (DE TEN HOVE; PENELLE; IVANOV; JONAS, 2004). Se por um lado no campo da Química Orgânica Sintética ainda há muito a ser pesquisado no desenvolvimento destes novos poliésteres, por outro a sua caracterização estrutural e investigação da biodegradabilidade também renderá sem dúvida muitos novos trabalhos nos próximos anos.

2.8 Um breve esclarecimento sobre outros polímeros biodegradáveis e o chamado “polietileno verde”

Vale ressaltar que há outras classes de polímeros biodegradáveis não mencionadas nesta revisão (FECHINE, 2010; JAKUBOWICZ e SOROUDI, 2013), como o poli(álcool vinílico) – PVOH, o poli(ϵ -caprolactona) – PCL e o poli(succinato de butileno) – PBS. Estes materiais não serão discutidos por não terem, segundo a revisão de literatura realizada, aplicações potenciais como sacolas descartáveis. Além disso, polímeros de origem de biomassa (ou biopolímeros) não são necessariamente biodegradáveis. Por exemplo, o chamado *polietileno verde* lançado pela Braskem (SITE DA BRASKEM, 2011), embora tenha o mérito de evitar a utilização de insumos de origem fóssil, tem uma degradação tão lenta quanto um PE de origem sintética. A empresa argumenta que “fecha o ciclo de carbono” para este produto com a reciclagem do produto terminado. No entanto, devido ao baixo índice de reciclagem das sacolas descartáveis, este argumento é questionável, ao menos para esta aplicação.

2.9 Mecanismos de degradação e biodegradação de polímeros

Fenômenos que induzem mudanças nas propriedades de polímeros (deterioração de funcionalidades) devido a processos químicos, físicos ou biológicos, resultando em quebras de ligações e subsequente formação de novas ligações ou outras transformações químicas são classificados como degradação polimérica (SHAH, 2008). Os agentes causadores da degradação são de 4 tipos: Radiação eletromagnética (tipicamente radiação UV ou outras de maior energia), calor, químicos (como a ação de solventes – tipicamente a hidrólise) e biológicos, podendo haver uma combinação entre eles. Por exemplo: radiações de menor energia, como a luz visível, podem induzir um aquecimento do material e posterior degradação térmica. A fotodegradação pode possibilitar a oxidação e clivagem da cadeia polimérica, gerando oligômeros sujeitos à biodegradação (SHAH, 2008).

Em termos gerais, a biodegradação de um material ocorre quando ele é usado como nutriente para um conjunto de microorganismos existente no meio em que se encontra. Os microorganismos são seres que produzem enzimas, e apresentam grande capacidade de adaptação a diferentes fontes de "nutrientes", variando o tipo de enzimas que produzem. Estes microorganismos são de 3 tipos (DE PAOLI, 2009):

- Fungos – requerem O_2 , pH entre 4,5 – 5,0 e temperaturas de até 45 °C.;
- Bactérias – podem ser aeróbicas ou anaeróbicas, requerem uma faixa de pH menos ácida que os fungos (entre 5,0 – 7,0) e são bem flexíveis quanto à temperatura do ambiente;
- Actinomicetos – se proliferam em condições semelhantes às bactérias, mas sempre requerem O_2 .

Citando o clássico trabalho “Synthetic polymers and the Living Environment” (GRIFFIN, 1980), pode-se dizer que a biodegradação é precedida de uma macrobiodegradação, pela ação de organismos maiores que os microorganismos, tais como roedores, insetos, crustáceos e anelídeos (a Vermicompostagem será abordada na seção 3.2). No entanto, os polímeros mesmo após este ataque macroscópico são muito grandes para serem absorvidos pelas membranas celulares dos microorganismos, então se faz necessário um processo de despolimerização – gerando oligômeros (intermediários solúveis em água) que podem ser metabolizados dentro das células microbianas.

A despolimerização pode ocorrer por processos abióticos, tais como a hidrólise da maioria dos poliésteres alifáticos, ou a ação catalítica dos chamados aditivos pró-oxidantes presentes na matriz polimérica dos plásticos oxi-degradáveis. Segundo os fabricantes destes aditivos, ocorre a aceleração da degradação da poliolefina na presença de luz, havendo uma redução da massa molar de amostras e a formação de funções orgânicas resultantes do processo oxidativo: ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, etc. O material degradado poderia então ser metabolizado pelos microorganismos. No entanto, há suspeitas de que esses aditivos possam ser nocivos ao meio ambiente, visto que contêm metais de transição em sua composição, tais como o dibutil ditiocarbamato de ferro (ou de outros metais de transição), o aminoalquilferroceno, o estearato de cobalto (ou de

mangânês), entre outros. Estes aditivos apresentam toxicidade em diferentes níveis, ainda que isto seja contestado pelos fabricantes (PEZZIN et al., 2009). Vale ressaltar que os dados disponíveis na literatura não permitem concluir que os aditivos pró-oxidantes realmente levem as amostras dos filmes de polietileno a um estágio de degradação que permita a sua biodegradação (DE PAOLI, 2009).

A despolimerização comprovadamente ocorre por processos bióticos, com a ação de enzimas secretadas pelos 3 tipos de microorganismos mencionados anteriormente (MUELLER, 2003, apud SHAH, 2008). Na Figura 8, têm-se um diagrama esquemático do processo de biodegradação envolvendo enzimas.

Figura 8 - Diagrama esquemático do processo de degradação via enzimática

Fonte: tradução nossa de (MUELLER, 2003, apud SHAH, 2008)

Por fim, é importante mencionar que as principais normas de biodegradação e compostagem de plásticos no mundo: ASTM-6400, EU-13432 e NBR-15448 (HARADA, 2008), que são bastante similares, demandam basicamente 2 requisitos dos materiais compostáveis: 1. Capacidade de desintegração em um ambiente compostável (detalhamento especificado na norma) em até 180 dias; 2. Ausência de ecotoxicidade ou qualquer outro efeito adverso do composto final após a

decomposição. Os materiais oxi-degradáveis não cumprem com tais requisitos, enquanto que estes tipicamente são atendidos pelos materiais que passam por um processo de degradação como o descrito na Figura 8, ou precedido por uma etapa de hidrólise, como no caso dos poliésteres biodegradáveis.

3 COMPOSTAGEM DOMÉSTICA: TRADICIONAL E VERMICOMPOSTAGEM

3.1 Compostagem doméstica – uma solução inteligente para a redução dos resíduos sólidos urbanos

A compostagem é um processo de valorização dos resíduos sólidos que consiste na decomposição controlada, exotérmica e bio-oxidativa de materiais de origem orgânica por microorganismos autóctones, num ambiente úmido, aquecido e aeróbico, com produção de dióxido de carbono, água, minerais e matéria orgânica estabilizada, definida como composto. O composto que se obtém no fim do processo pode ser utilizado como adubo, uma vez que melhora substancialmente a estrutura do solo (BARREIRA; PHILIPPI JUNIOR; RODRIGUES, 2006; SITE DA COORDENADORIA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA INTEGRAL DA SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO DO GOVERNO NO ESTADO DE SP, 2013; SITE DA VINÇOTTE, 2013).

A compostagem ocorre em 4 etapas, a saber (BERNAL et al., 1998; PEREIRA NETO, 1996):

1) Fase mesofílica: é a fase em que predominam temperaturas moderadas, até cerca de 40 °C. Tem duração média de dois a cinco dias.

2) Fase termofílica: quando o material atinge sua temperatura máxima (> 40 °C) e é degradado mais rapidamente. Esta fase pode ter a duração de poucos dias a vários meses, de acordo com as características do material sendo compostado.

3) Fase de resfriamento: é marcada pela queda da temperatura para valores da temperatura ambiente.

4) Fase da maturação: é o período de estabilização que produz um composto maturado, altamente estabilizado e humificado, livre de toxicidade.

A compostagem industrial é feita empilhando-se os resíduos em montes (chamadas *leiras*), que podem chegar a 2,5 metros de altura - ver Figura 9 (GOMES; SILVA, 2013) e atingir temperaturas entre 50 e 60 °C. No caso da compostagem

doméstica tradicional, utilizam-se caixas plásticas, que por sua praticidade podem ser utilizadas até em ambientes pequenos, como apartamentos. Uma composteira típica é apresentada na Figura 10 (SITE DA MORADA DA FLORESTA, 2013). Devido ao menor volume de material sendo processado, a compostagem doméstica atinge temperaturas mais baixas do que a compostagem industrial (SITE DA VINÇOTTE, 2013), o que torna o processo mais lento.

Figura 9 - Exemplo de leira de compostagem

Fonte: (GOMES; SILVA, 2013)

Figura 10 - Exemplo de composteira

Fonte: (SITE DA MORADA DA FLORESTA, 2013)

Na compostagem existem muitos fatores que interferem ou influenciam a maturação e a qualidade do produto final (BARREIRA; PHILIPPI JUNIOR; RODRIGUES, 2006), como a temperatura, a umidade, a aeração, o pH e o

tipo/proporção dos resíduos orgânicos utilizados, que ditam a relação Carbono/Nitrogênio (C/N) da leira.

Já foi descrito anteriormente o papel fundamental da temperatura evolução da compostagem. Esta variável permite o monitoramento das várias fases do processo, sendo portanto um indicador de desempenho bastante apropriado. De uma maneira geral, quando a matéria orgânica é decomposta o calor criado pelo metabolismo dos microorganismos se dissipa e o material, normalmente, não se aquece. Todavia, na compostagem de resíduos orgânicos em leiras, o calor desenvolvido se acumula e a temperatura alcança valores elevados, podendo chegar a 80 °C. Na compostagem doméstica, infelizmente, devido às menores quantidades de resíduo, as temperaturas alcançadas são mais baixas, e o processo se torna mais lento.

A faixa de umidade ideal para se obter um máximo de decomposição está entre 40 a 60%, principalmente durante a fase inicial (termofílica), pois é necessário que exista um adequado suprimento de água para promover o crescimento dos organismos biológicos envolvidos no processo e para que as reações bioquímicas ocorram adequadamente durante a compostagem.

Sobre a aeração: quando há disponibilidade de oxigênio livre, predominam microorganismos aeróbios, dentre eles os fungos, bactérias e actinomicetos (PEIXOTO, 1981). O processo anaeróbio tem o inconveniente da liberação de mau cheiro, e uma compostagem mal conduzida pode levar a oxidação anaeróbica, acompanhada de putrefação e mau cheiro eliminado na atmosfera, na forma de gás ácido sulfídrico, mercaptanas (dimetildisulfeto, dimetilsulfeto, metilmercaptanas) e outros produtos sulfurados (KIEHL, 1998).

Assim como a temperatura, o pH do composto pode ser um indicador do estado de compostagem dos resíduos orgânicos. No início do processo, o pH costuma ser ácido, em torno de 5,0. Posteriormente, aumenta gradualmente com a evolução do processo de compostagem e estabilização do composto, alcançando valores entre 7 e 8 no final do processo.

A relação C/N ideal para o início da compostagem é 30/1, pois os organismos responsáveis pela fermentação do material orgânico necessitam de 30 partes por peso de carbono (C) para cada parte de nitrogênio (N) usada. Na Tabela 1 são apresentados materiais ricos em carbono e nitrogênio, comumente usados para

compostagem (SITE DA COORDENADORIA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA INTEGRAL DA SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO DO GOVERNO NO ESTADO DE SP, 2013).

Tabela 1 - Relação Carbono/Nitrogênio de alguns materiais de interesse para compostagem

Material	C/N
Borra de café	12/1
Esterco bovino	20/1
Sabugos de milho	101/1
Palhas de milho	112/1
Folhas de madeira	130/1
Palhas de feijoeiro	32/1
Gramma Batatais	36/1
Bagaço de cana-de-açúcar	37/1
Palhas de café	38/1
Cascas e palhas de arroz	39/1
Fibras de abacaxi	44/1
Banana: talos de cacho	61/1
Capim Garaguá	64/1
Serragem de madeira	865/1

Embora sejam muitas as variáveis, a compostagem doméstica é um processo que não requer conhecimentos técnicos, é simples e ecologicamente sustentável, uma vez que implica na redução dos resíduos domésticos a enviar para o aterro sanitário. No entanto, desde que respeitada uma relação C/N próxima da ideal, e garantindo uma boa aeração e umidade da pilha, o composto final é obtido em um período de 1 a 4 meses.

Uma das mais importantes constatações da Rio +20, ainda que não formalizada através do texto final deste grande evento, foi que a sustentabilidade deve começar nos lares. Se a sociedade civil ficar passivamente aguardando a implementação de políticas públicas para começar a agir, perderá tempo precioso. Há importantes iniciativas que dependem fundamentalmente da ação de cada família, principalmente quando o assunto é o gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos. No Brasil, 60% da composição dos resíduos é matéria orgânica passível de reciclagem por meio do processo de compostagem. No entanto, dos 645 municípios

do Estado de São Paulo, apenas 14 contam com usinas de compostagem em operação - dados de 2006 (BARREIRA; PHILIPPI JUNIOR; RODRIGUES, 2006).

As atividades de coleta e transporte têm sido a prioridade da gestão de resíduos sólidos, especialmente nos grandes centros urbanos brasileiros. A taxa de cobertura do serviço vem crescendo continuamente, já alcançando, em 2009, quase 90% do total de domicílios e se aproximando da totalidade dos domicílios urbanos. Apesar do elevado índice, esta cobertura é distribuída de forma desigual no território nacional, sendo as regiões Norte e Nordeste aquelas com menor taxa. Além disso, observa-se um fenômeno curioso na destinação dos resíduos coletados. Os municípios de grande porte têm cada vez mais destinado seus resíduos para municípios menores, sendo uma das justificativas o término da vida útil de seus aterros e a não implantação de novos (MILANEZ, B.; MASSUKADO, L. M., 2012). O custo logístico crescente onera estas operações intermunicipais. Isso ressalta a importância de se promover a compostagem doméstica, que proporciona uma economia significativa de energia e custos de transporte de resíduos sólidos municipais, uma vez que o resíduo recebe uma destinação adequada e no próprio local onde é gerado (MARQUES & HODLAND, *apud* BRITO, 2008).

3.2 Vermicompostagem

A Vermicompostagem é um processo de decomposição dos resíduos sólidos similar à compostagem doméstica tradicional, sendo inclusive realizada nos mesmos recipientes. A diferença básica é que no caso da Vermicompostagem utilizam-se minhocas como principais agentes no processo de decomposição dos resíduos.

As minhocas apresentam um mecanismo de decomposição bem interessante (SINHA, 2010). Primeiro, os resíduos ingeridos são microtriturados por pedras existentes em seu trato digestório, em um órgão semelhante a uma moela. Em seguida, este bolo alimentar passa para o intestino, um verdadeiro biorreator onde proteases, lipases, amilases, celulasas e quitinases rapidamente metabolizam os resíduos. Neste processo, as minhocas acabam ingerindo também os microorganismos decompositores, que se multiplicam em seu intestino e são

excretados juntamente com o vermicomposto. As minhocas também têm um papel de sinergia com a compostagem por microorganismos, pois promovem a proliferação de bactérias, actinomicetos e fungos.

Esta dupla ação decompositora, aliada à sua longevidade (minhocas podem viver de 3 a 7 anos) e rápida proliferação (podem se multiplicar 2⁸ vezes em seis meses) faz com que a Vermicompostagem seja muito mais eficiente do que a compostagem tradicional: o tempo de Vermicompostagem pode ser até 50% menor. Além disso, a Vermicompostagem acontece em temperaturas muito mais baixas do que a compostagem industrial (entre 25 e 30 °C), tornando-a plenamente adaptável à compostagem doméstica.

Neste trabalho, sempre que for utilizado o termo “compostagem”, está se referindo ao processo feito de maneira industrial (em leiras) ou doméstica (em caixas plásticas). O termo “compostagem doméstica” é utilizado sempre que a ênfase for dada em sua diferença em relação à “compostagem industrial”, ou para enfatizar que a compostagem em referência é realizada nas casas. A compostagem doméstica pode ser de dois tipos: a “compostagem tradicional”, realizada sem minhocas, e a Vermicompostagem, onde estes anelídeos são utilizados.

4 ASPECTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO EMPREGADAS NESTE TRABALHO

4.1 Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)

A Análise Termogravimétrica (ARAUJO JR, 2002; HATAKEYAMA; QUINN, 2000; SCHNABEL, 1987), ou Termogravimetria, é uma técnica da Análise Térmica que monitora a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou em função do tempo, no caso da análise isotérmica.

Embora alguns dos eventos térmicos não causem variação de massa na amostra, tais como a fusão, cristalização e transição vítrea, há importantes exceções, com destaque, no caso dos polímeros, para a oxidação e decomposição. A TG portanto fornece informações importantes a respeito da estabilidade térmica das amostras sob variadas condições e a respeito da cinética dos processos físico-químicos que estão ocorrendo na amostra. As características da variação de massa do material são fortemente dependentes das condições experimentais utilizadas, a saber: a massa inicial, volume e forma da amostra, a natureza e pressão da atmosfera utilizada (o chamado “gás de purga”), velocidade ou taxa de aquecimento, natureza do cadinho e a configuração do equipamento. Portanto, uma curva TG não pode ser tratada como uma “impressão digital” da amostra se as condições experimentais não forem meticulosamente registradas e mantidas ao longo do experimento.

As curvas TG são tipicamente apresentadas como a variação de massa (Δm), como uma percentagem no eixo das ordenadas, em função da temperatura ou tempo no eixo das abcissas. Embora para fins exploratórios e visando minimizar o tempo do experimento seja possível variar a razão de aquecimento, tornando muito rápida em trechos em que não haja eventos térmicos e tornando-a mínima durante os eventos, neste trabalho optou-se por trabalhar com razões de aquecimento fixas por todo o ensaio.

Os dados obtidos podem ser comparados e complementados com aqueles de outras técnicas de caracterização (Espectrometria de massa, Espectroscopia na

região do infravermelho com transformada de Fourier, ou ainda Cromatografia gasosa) para a elucidação de mecanismos reacionais.

A primeira derivada da curva TG é a chamada curva Termogravimétrica Derivada (DTG), na qual os degraus correspondentes às variações de massa da curva TG são substituídos por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa. A curva DTG traz as mesmas informações que a TG, porém é possível separar reações sobrepostas uma vez que as inflexões, às vezes pouco perceptíveis na TG, são enfatizadas. Pode-se então obter as temperaturas correspondentes ao início e ao final da reação e calcular a variação de massa com maior exatidão.

Dados bastante valiosos de cinética de reação podem ser obtidos pelos experimentos de TG. O objetivo é a derivação de uma descrição completa do progresso de uma reação ativada termicamente, seja através de um processo isotérmico ou com um aquecimento de velocidade (ou razão) constante. Uma simplificação geralmente encontrada nos trabalhos é a de que a taxa de conversão dos reagentes em produtos é o produto de duas funções, uma dependente da temperatura, T , e outra dependendo da fração de massa convertida, α :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad \text{Eq. 1}$$

A função de dependência da temperatura é geralmente assumida como a equação de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

Onde A representa o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, R a constante dos gases ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta, em K. Não será abordado neste trabalho os modelos “não-Arrhenianos” (SIMON, 2005).

Portanto, o progresso da reação é descrito pela determinação da fração de massa convertida [$f(\alpha)$], o fator pré-exponencial (A) e a energia de ativação (E_a). Em geral, $f(\alpha)$ não é conhecido no começo da análise, e uma série de funções que representam modelos de reações ideais são sugeridos na literatura. O modelo mais aceito e utilizado para $f(\alpha)$ é descrito na equação 3:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad \text{Eq. 3}$$

Onde “n” é a ordem de reação.

Nos experimentos não isotérmicos, a taxa de conversão dos reagentes em produtos depende a todo momento tanto de $f(\alpha)$ como de $k(T)$, de maneira que a determinação de $f(\alpha)$, A e E_a (as 3 variáveis cinéticas) é um problema interrelacionado: um desvio na determinação de uma destas variáveis trará desvios nas outras duas. Portanto, é importante começar a análise com a determinação com alta acuracidade de uma das 3 variáveis.

Neste trabalho, focaremos a determinação da Energia de Ativação em experimentos com razões de aquecimento constantes, utilizando o método proposto por Ozawa (Ozawa, 1965), que utilizou cálculos integrais a partir da Eq. 1. Com as premissas de que a razão de aquecimento ($\beta = dT/dt$) é constante, de que para baixas temperaturas a velocidade de reação é muito baixa, e utilizando-se a aproximação linear de Doyle para a expressão de Arrhenius, chega-se à seguinte equação para o cálculo dos parâmetros de Arrhenius:

$$\ln \beta = -1,0516 \frac{E_a}{RT} + \left[\ln \frac{E_a}{R} - 5,33 - \ln(1-\alpha)^n \right] \quad \text{Eq. 4}$$

Pela equação 4, o gráfico do logaritmo da razão de aquecimento ($\ln(\beta)$) em função do inverso da temperatura do pico de transição ($1/T$) possibilita uma regressão linear cujo coeficiente angular permite a obtenção da energia de ativação, e a extrapolação dessa reta fornece o fator pré-exponencial (A).

Optou-se por um método não-isotérmico porque os tempos de aquisição dos dados são menores, quando comparados aos métodos isotérmicos. Não serão discutidas as diferenças entre os diversos métodos não iso-térmicos (STARINK 2003), utilizando-se apenas o Método de Ozawa.

4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Em sistemas poliméricos, a calorimetria exploratória diferencial é usada como técnica complementar à TG para a determinação de eventos térmicos como a Transição Vítreia (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_m) (ARAUJO JR, 2002; HATAKEYAMA; QUINN, 2000; SCHNABEL, 1987). Estas transições térmicas são monitoradas ao longo do aquecimento ou resfriamento da amostra.

Na curva de aquecimento, o primeiro evento que aparece é a T_g , temperatura na qual se iniciam as rotações livres das cadeias. Trata-se de uma das características fundamentais do polímero e dita sua processabilidade na extrusão: um polímero como o poli(hidroxibutirato (PHB), possui uma T_g acima da temperatura ambiente, e portanto é quebradiço e de difícil processabilidade. Já o poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHB-co-PHVB) possui uma T_g mais baixa, o que aumenta sua flexibilidade e portanto a processabilidade.

Após a transição vítrea, o fenômeno endotérmico tipicamente detectado é a fusão (T_m), na qual a estrutura cristalina do polímero, caso exista, é desfeita. Esta é uma transição de primeira ordem, mais facilmente detectável em uma curva DSC do que a T_g . Vale ressaltar que, caso a estrutura polimérica seja densamente estabilizada por ligações cruzadas entra as cadeias, o polímero carbonizará sem que haja fusão. Enquanto a T_g e a T_m são eventos endotérmicos, a temperatura de cristalização (T_c) é exotérmica, detectada no resfriamento da amostra, associada com a liberação de energia ocasionada pela formação de estruturas mais ordenadas (retículos cristalinos) em alguns domínios da estrutura polimérica.

Um último evento térmico que vale a pena ressaltar é a relaxação de cadeia, fenômeno associado à história térmica do polímero (tensões criadas na extrusão do material, por exemplo) e que pode atrapalhar a análise das curvas de DSC. Para eliminá-la, é necessário considerar para fins de análise apenas a segunda curva de aquecimento, visto que este evento desaparece com o primeiro ciclo de aquecimento.

Na calorimetria exploratória diferencial, é medida a diferença de fluxo de calor entre a amostra e uma referência, em função do tempo ou temperatura. A

temperatura é controlada segundo um programa pré-estabelecido, em uma dada atmosfera de purga. Utilizou-se neste trabalho um aparelho onde a amostra e a referência são aquecidas por uma mesma fonte, registrando-se a diferença de temperatura entre as mesmas. Esta informação é em seguida convertida em diferença de fluxo de calor. Os sinais endotérmicos, por convenção, são registrados abaixo da linha base, ficando os sinais exotérmicos na parte superior.

4.3 Espectroscopia vibracional Raman

A caracterização vibracional de materiais pode ser feita com a utilização das técnicas espectroscópicas de absorção no infravermelho (IR) e Raman (SALA, 1996; WILSON; DECIUS; CROSS, 1980). Estas técnicas são complementares (embora nem sempre seja necessário realizar ambas para o estudo de uma determinada amostra) e fornecem informações sobre a natureza das ligações químicas existentes (pela constante de força das ligações), geometria molecular, conformação e interações intermoleculares. Embora estas técnicas forneçam o mesmo tipo de informação, o princípio físico por trás dos sinais obtidos são diferentes.

A espectroscopia de absorção no IR lida com a interação ressonante entre fótons na região do IR e os auto-estados vibracionais da molécula, sendo a energia do fóton absorvido igual à diferença entre os dois auto-estados envolvidos (ver Figura 11A): $h\nu$ (energia do fóton absorvido) = $E_1 - E_0$.

A espectroscopia Raman, por outro lado, envolve o fenômeno de espalhamento inelástico de fótons de luz visível. Quando este fóton interage com uma molécula, ele pode ser espalhado de três formas: elasticamente (espalhamento Rayleigh, Figura 11B), onde a energia do fóton incidente é a mesma do fóton espalhado, ou inelasticamente, com menor (Stokes, 11C) ou maior energia (Anti-Stokes, 11D) do que o fóton incidente.

Na espectroscopia Raman, tipicamente se utiliza o espalhamento Stokes, como pode ser visto na Figura 11C: o fóton incidente de energia $h\nu_0$ leva a molécula a um estado virtual (auto-estado no sistema molécula+radiação), e então há um decaimento para um nível de energia excitado de energia e_v ($v=1$). Desta forma, o

fóton espalhado tem energia menor que o fóton incidente, igual a $h\nu_0 - h\nu_1$. Trata-se de um fenômeno de baixa intensidade, portanto fenômenos como a fluorescência (Figura 11E), comum em análises de amostras de materiais biológicos, podem prejudicar a análise (o que pode ser remediado com a utilização de radiações incidentes de menor energia).

Em uma molécula poliatômica com N átomos, nem todos os $(3N-6)$ modos normais vibracionais dão origem a transições no IR: apenas os modos vibracionais que causem variação no momento de dipolo elétrico da molécula ($\vec{\mu}$) é que possibilitarão o acoplamento com o campo elétrico da radiação possibilitando a transição.

Já nas transições Raman, o que vai determinar se um dado modo vibracional é ativo é se a interação da radiação incidente causa uma variação na distribuição da nuvem eletrônica molecular, ou seja, induza um momento de dipolo na molécula. A tendência de deformação da nuvem eletrônica molecular na presença de um campo elétrico é dada pela polarizabilidade eletrônica ($\vec{\alpha}$). Sendo assim, a atividade Raman está associada à variação da polarizabilidade eletrônica com o modo de vibração, enquanto que o fenômeno da absorção no IR está associado à variação do momento de dipolo elétrico.

Figura 11 - Esquema representativo dos processos físicos envolvidos na (A) Absorção no infravermelho, (B) Espalhamento Rayleigh, (C) Espalhamento Stokes (Raman), (D) Espalhamento Anti-Stokes e (E) Fluorescência

Fonte: adaptado de (SALA, 1996)

4.4 Difração de raios X de polímeros

A compreensão dos arranjos atômicos e moleculares nos sólidos deve muito às investigações da difração de raios X. Como os polímeros costumam ser materiais semicristalinos, esta técnica é portanto muito útil para o entendimento das microestruturas presentes nas matrizes poliméricas (CALLISTER, 2008).

A difração – fenômeno no qual ondas após uma dispersão se reforçam mutuamente (ou interferem de maneira construtiva) – é um fenômeno particularmente interessante quando se utilizam ondas de comprimento equiparáveis aos espaçamentos atômicos nos sólidos, como os raios X. A Lei de Bragg (Eq. 5) estabelece as relações entre o comprimento de onda dos raios X, o espaçamento

interplanar (para um plano que possui os índices de Miller h , k e l) e ângulo de incidência para que haja a difração:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Eq. 5}$$

O difratômetro é um equipamento onde um feixe originado de uma fonte de raios X monocromático incide sobre a amostra enquanto ela passa por uma rotação; um detector do feixe refletido é posicionado em uma plataforma giratória de maneira tal que o ângulo de reflexão sempre seja igual a duas vezes o ângulo de incidência (2θ). Este arranjo fica melhor entendido com o esquema mostrado na Figura 12. Os picos de alta intensidade (interferência construtiva) acontecem quando a condição da Equação 5 é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos.

Figura 12 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X

Fonte: (CALLISTER, 2008)

4.5 Cromatografia de exclusão por tamanho (GPC ou SEC)

A cromatografia de exclusão por tamanho (também chamada de cromatografia de permeação em gel), é uma técnica de determinação da distribuição de massa molecular de polímeros (WANG et al., 2004). Nesta técnica, uma solução do polímero a ser analisada é bombeada através de uma ou mais colunas (em série) recheadas com um gel poroso na forma de esferas (de 5 ou 10 μm), tipicamente de PS copolimerizado com divinil-benzeno e com ligações cruzadas. Os poros das esferas, que são de vários tamanhos, permitem a entrada das cadeias poliméricas menores, enquanto que as maiores são excluídas e contornam estas partículas. A escolha do tamanho e distribuição dos poros do gel, portanto, é fundamental para se conseguir uma separação eficiente de massas moleculares. À medida que a amostra é separada e elui da coluna, ela pode ser caracterizada por um único detector de concentração (índice de refração) ou por uma série de detectores (detecção tripla: espalhamento de luz, índice de refração e viscosímetro). As condições de operação influem diretamente nos resultados: a taxa de bombeamento na condição padrão de análise é de 1 mL/min, ou de 10 mL/min quando o objetivo é apenas o fracionamento de uma amostra. O solvente normalmente utilizado para poliésteres é o THF, a temperaturas um pouco acima da ambiente.

É importante salientar que na SEC a massa molecular não é medida diretamente, sendo medido na verdade o volume hidrodinâmico das moléculas de polímero, ou seja, quanto espaço uma dada molécula ocupa quando em solução. A SEC é portanto um método relativo, sendo necessária a construção de uma curva de calibração.

Na calibração convencional, utiliza-se um detector de concentração, tipicamente de índice de refração ou UV/VIS. A curva de calibração é construída como um gráfico do logaritmo da massa molecular em função do volume de retenção de padrões de massa molecular conhecida, tipicamente padrões de poliestireno monodispersos. A curva de calibração tem um formato sigmoidal, cuja região mais central (mais ou menos linear) é a porção útil para as medidas. Ao se ajustar um polinômio de terceiro grau sobre esta curva, obtêm-se uma equação

através da qual se pode calcular a massa molecular de qualquer volume de eluição, dentro da porção útil da curva (CANEVAROLO JR, 2002).

Uma clara desvantagem da calibração convencional é na caracterização de amostras quimicamente diferentes dos padrões utilizados. O equipamento utilizado nesta Pesquisa, dispondo de um detector de concentração (índice de refração) e de um viscosímetro, também pode trabalhar com o conceito de calibração universal, onde ao invés de se fazer um gráfico do logaritmo da massa molecular de padrões em função do volume de eluição, utiliza-se o logaritmo do produto da massa molecular e viscosidade intrínseca - $\text{Log}(M_w * \eta)$ - em função do volume de eluição. O produto $M_w * \eta$ está relacionado ao volume hidrodinâmico, e a curva obtida é dita “universal” por atender a polímeros quimicamente diferentes (BENOIT; JACOB, 1967).

Por fim, devido à presença do terceiro detector (espalhamento de luz), pode-se medir diretamente a massa molecular absoluta da amostra, que, diferentemente da calibração convencional, não necessita de uma curva de calibração que relacione o volume de eluição aos sinais obtidos de padrões com diferentes massas moleculares. O detector de espalhamento de luz mede a intensidade da luz espalhada pelas moléculas, que é diretamente proporcional à massa molecular. Mesmo não sendo necessária a calibração das colunas, ainda assim o sistema precisa ser calibrado com amostras de propriedades conhecidas e definidas, para checar as respostas dos detectores. Utiliza-se então um único padrão monodisperso, de concentração, massa molecular e viscosidade intrínseca conhecidas para realizar a calibração. Após a calibração, um padrão de conferência (em geral de maior massa molecular e dispersidade) é utilizado para verificar o êxito da calibração obtida. (VISCOTEK 305 TDA Instrument Manual, 2012).

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Amostras de filmes plásticos

As amostras de filmes de PBAT-PLA (nome comercial *Ecovio*) foram gentilmente cedidas pela BASF (HARADA, 2008). Como citado anteriormente, a composição original do Ecovio é de 55% de PBAT e 45% de PLA. No entanto, para a aplicação de sacolas de supermercado, a composição dos filmes é de 70% de PBAT e 30% de PLA, para otimização da processabilidade do material. As amostras de sacolas de PE Oxidegradável (OXI) foram adquiridas em supermercados de São Paulo. Todas as amostras foram cortadas no formato de 7 cm de comprimento e 1 cm de largura, identificadas com caneta hidrocor permanente e pesadas em balança semi-analítica (ver Figura 13).

Figura 13 - Exemplos dos corpos de prova utilizados

Fonte: produção do próprio autor

5.2 Compostagem tradicional

O solo simulado utilizado no ensaio de compostagem tradicional foi preparado seguindo um procedimento encontrado na literatura (ROSA; BARDI, 2007), que traz alguns conceitos da norma ASTM G160 – 03, reprovada em 2009 (ASTM G160-03, 2009). Misturou-se 23% de esterco bovino, 23% de terra, 23% de areia e 31% de água (ver Figuras 14-17). O esterco bovino fresco foi conseguido em uma fazenda em Araçoiaba da Serra. A terra foi comprada no CEAGESP em Sorocaba. A areia foi adquirida em uma loja de construção no mesmo município. A mistura foi acondicionada em uma bandeja de PE. A preparação, bem como o acompanhamento da compostagem, foi realizado no Laboratório de Química da Faculdade Anhanguera, em Sorocaba. Na Figura 17, pode-se observar o aspecto final da mistura, onde as amostras foram enterradas.

A Caracterização do solo simulado foi realizada em parceria com a Escola Superior de Agricultura Luís de Queiroz (ESALQ-USP), analisando-se os seguintes itens:

1. Matéria orgânica (CAMARGO et. al., 2009);
2. Nitrogênio total (GALVANI e GAERTNER, 2003);
3. pH H₂O, pH KCl, Fósforo (P), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg) (CLAESSEN et al., 1997).

Figura 14 - Esterco bovino, terra, areia e água utilizadas na preparação do solo para compostagem tradicional

Fonte: produção do próprio autor

Figura 15 - Homogeneização dos materiais para o solo simulado

Fonte: produção do próprio autor

Figura 16 - Incorporação da água na mistura

Fonte: produção do próprio autor

Figura 17 - Mistura pronta, na qual as amostras foram enterradas

Fonte: produção do próprio autor

A bandeja foi armazenada em uma prateleira de armário, isolada da luz e à temperatura ambiente. As amostras foram coletadas semanalmente por 120 dias. Após a coleta, as amostras foram lavadas com água destilada, secas com papel toalha e pesadas em balança semi-analítica. Também semanalmente foi monitorado o teor de umidade do solo, através de pesagem em balança semi-analítica de amostra de cerca de 1 grama, a qual foi acondicionada em estufa de circulação a 105 °C por duas horas para em seguida ser efetuada nova pesagem.

O teor de umidade porcentual foi determinado utilizando a Equação 6, e ajustada para 55% de umidade sempre que necessário, seguindo o mesmo procedimento.

$$\% \text{ umidade} = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i - m_{Al}} \right) \quad \text{Eq. 6}$$

Onde m_i = massa inicial da amostra, m_f = massa final e m_{Al} = massa do porta amostra confeccionada com papel alumínio, pesada previamente.

5.3 Vermicompostagem

Foram utilizadas minhocas vermelhas californianas (*Lumbricus rubellus*), por serem as mais eficientes no processo de compostagem (SITE DA MORADA DA FLORESTA, 2013). As minhocas foram criadas na ONG Pé de Planta, em Sorocaba. Na Figura 18 têm-se o berçário das minhocas, de onde foram retiradas e separadas em peneira (Figuras 19 e 20) para posterior transferência aos minhocários destinados à Pesquisa.

Figura 18 - Berçário das minhocas. Ao fundo, caixa coletora de chorume com torneira

Fonte: produção do próprio autor

Figura 19 - Separação das minhocas

Fonte: produção do próprio autor

Figura 20 - Minhocas separadas e prontas para transferência aos minhocários da Pesquisa

Fonte: produção do próprio autor

Os minhocários utilizados são de criação da Empresa Morada da Floresta (ver Figura 21). Diferentemente da Figura 10, foram utilizadas apenas duas caixas plásticas sobrepostas. Na caixa superior são colocadas as minhocas com o material a ser compostado. A caixa inferior é coletora de chorume (líquido resultante do metabolismo dos resíduos pelas minhocas), e por isso é equipada com uma pequena torneira.

Figura 21 - Minhocários utilizados na Pesquisa

Fonte: produção do próprio autor

Foram utilizados dois minhocários, um para borra de café (caixa coletora preta, minhocário 1) e outro para resíduos de folhas e frutas (caixa coletora verde, minhocário 2). Os resíduos verdes (restos de alface, mamão, abacate, manga, berinjela e batata) foram conseguidos na CEAGESP Sorocaba, e a borra de café expresso em cafeterias da cidade. Estima-se uma relação C/N em torno de 30:1 para estes dois tipos de resíduos. Em ambos os minhocários, para um total de 8 kg de mistura utilizou-se 70% do mesmo solo simulado preparado na seção 5.2 (40% como primeira camada que serve como base para as minhocas), 20% de resíduo (depositado por cima da base de composto), e sobre estas foram depositadas as minhocas matrizes e borrifados 300 g de água. Utilizou-se uma densidade de 1000 minhocas por metro quadrado. As caixas utilizadas têm 45 cm de comprimento por 35 cm de largura (0,16 m²), e portanto foram utilizadas cerca de 160 minhocas. As amostras de filmes foram colocadas entre a base de composto e a camada de resíduo. Os 30% de solo simulado restantes foram a última camada sobre a mistura. As Figuras de 23 a 27 ilustram a preparação, tomando-se como exemplo o minhocário com resíduo verde. Os minhocários foram em seguida tampados e deixados em

local fresco, como pode ser observado na Figura 21. Um procedimento similar foi utilizado em uma composteira doméstica na residência do autor (Figura 22).

Figura 22 - Composteira utilizada na residência do autor

Fonte: produção do próprio autor

Figura 23 - Balança utilizada para as pesagens

Fonte: produção do próprio autor

Figura 24 - Amostras de filme sendo colocadas sobre a base de solo simulado

Fonte: produção do próprio autor

Figura 25 - Resíduos verdes sendo colocados sobre as amostras de filmes plásticos

Fonte: produção do próprio autor

Figura 26 - Minhocas sobre os resíduos orgânicos

Fonte: produção do próprio autor

Figura 27 - Camada final de solo simulado

Fonte: produção do próprio autor

Um diagrama esquemático do perfil da superposição destas diferentes camadas e suas espessuras aproximadas segue na Figura 28. A camada inicial de solo simulado serve como habitat para as minhocas, onde elas se protegem do calor e luminosidade das camadas superiores. A camada final, além blindar a camada de resíduo da ação de abelhas e outros insetos, também contribui para a geração de microorganismos.

Figura 28 - Diagrama esquemático ilustrando a superposição das várias camadas de material no experimento da Vermicompostagem

Fonte: produção do próprio autor

É importante observar que as amostras de filmes, no primeiro experimento de Vermicompostagem, foram cortadas com um magazine metálico de 10 x 10 cm². Dada a precisão do corte e grande estabilidade da gramatura (espessura) dos

filmes, optou-se por não se identificar as amostras (ver detalhe na Figura 24), pois a variação peso das mesmas foi no máximo 0,5%. Devido ao ambiente mais agressivo da compostagem e extrema mobilidade das minhocas, torna-se difícil resgatar as amostras, mesmo previamente identificadas com caneta permanente. No segundo experimento de Vermicompostagem (onde foi realizado o pré-tratamento com exposição à luz solar), voltaram a ser utilizados os corpos de prova de 7 cm de comprimento por 1 cm de largura (Figura 13), visto que foi conseguido uma caneta permanente mais resistente à degradação das amostras.

O trabalho com minhocas requer um acompanhamento mais detalhado das variáveis de processo. Devido à inexistência de um laboratório dentro da ONG, foi necessário comprar alguns equipamentos e improvisar uma estrutura mínima para o monitoramento das variáveis críticas de processo, a saber:

1. pH
2. Umidade
3. Temperatura

A Figura 29 apresenta todos os equipamentos que foram utilizados. O pH e umidade foram checados de maneira qualitativa (3 vezes por semana) e quantitativa (1 vez por semana). Para as medidas quantitativas de pH, utilizou-se um pHmetro da marca Micronal (à esquerda na foto), e seguiu-se o procedimento da Embrapa para medidas de pH de amostras de solo (CLAESSEN et al., 1997). As medidas qualitativas foram realizadas com fitas de papel de tornassol da Merck. Para a medida quantitativa de umidade, não havia uma estufa de circulação disponível no local. Utilizou-se um procedimento encontrado na literatura para medidas de umidade de sementes chamado “determinador de umidade por equivalência de água” (TROGER; BAUDET; DA LUZ, 1993). Utiliza-se uma balança de pratos (à esquerda na Figura 29) para pesagem de uma amostra de solo antes e depois de aquecimento com uma lamparina. O teor de umidade é determinado pela diferença de peso, semelhante ao cálculo realizado com o procedimento em estufa de circulação (Eq. 6). Para evitar a carbonização do solo pelo aquecimento, este é disperso em óleo de cozinha. A medida qualitativa foi realizada com um equipamento que tem uma escala de 1 a 8, onde 1 seria uma umidade muito baixa, 8 muito elevada, e em torno de 4, ideal. O mostrador do equipamento está na Figura

30. Após a medição da umidade, esta foi, se necessário, ajustada para 55%. As amostras para medidas de pH e umidade foram retiradas da camada inicial de composto. Finalmente, a temperatura foi monitorada 3 vezes por semana com um termômetro de haste específico para compostagem (ao centro na Figura 29).

Figura 29 - Laboratório montado dentro da ONG Pé de Planta

Fonte: produção do próprio autor

Figura 30 - Equipamento para medida qualitativa da umidade

Fonte: produção do próprio autor

Para o pré-tratamento das amostras de PBAT-PLA por exposição ao sol, utilizado na última parte dos experimentos de Vermicompostagem, as amostras de filme foram acondicionadas em uma moldura plástica, a qual foi colocada em um local onde há exposição direta ao sol por cerca de 6 horas por dia (ver figura 31).

Figura 31 – Moldura plástica utilizada para o pré-tratamento das amostras de PBAT-PLA por exposição à luz solar

Fonte: produção do próprio autor

5.4 Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)

As curvas TG/DTG foram obtidas no intervalo de 25 a 800 °C em uma termobalança modelo TGA-51 da Shimadzu, com uma taxa de aquecimento (β) = 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar seco (50 mL/min) e massas de amostra de cerca de 17 mg em cadinho de platina. Para a análise cinética não isotérmica, foi utilizado o método de Ozawa (OZAWA, 1965), cujas curvas foram obtidas nas seguintes taxas de aquecimento: 2.5; 5,0; 10; 15 and 20 °C/min, sob a mesma atmosfera.

Os gráficos de Ozawa (logaritmo das taxas de aquecimento em função do recíproco da temperatura ($1/T$) para cada grau de conversão α) foram obtidos com o software do Sistema TA-60WS (marca Shimadzu).

5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas no intervalo de 25 a 550 °C em uma célula DSC-50 (marca Shimadzu), com uma taxa de aquecimento (β) de 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de gás nitrogênio (50 mL/min). As amostras tinham em média 1 mg, e panelas de alumínio parcialmente fechadas foram utilizadas. Para a determinação de T_g e T_m , a amostra foi pré-aquecida até 200 °C com uma razão de aquecimento (β) de 20 °C/min para eliminação de história térmica. As amostras foram então resfriadas até a temperatura ambiente e finalmente procedeu-se ao aquecimento para medida de T_g e T_m com a mesma razão de aquecimento, até 200 °C.

5.6 Espectroscopia vibracional Raman

Os espectros FT-Raman foram obtidos com fonte de excitação no infravermelho próximo (1064 nm) em um equipamento FT-Raman Bruker modelo RFS 100/S, dotado de detector de Ge (resfriado com N₂ líquido) e laser Nd³⁺/YAG. As análises foram feitas na região de 4000 a 0 cm⁻¹, com resolução espectral de 1 cm⁻¹ e 512 scans.

5.7 Difração de raios X

Os estudos de difração de raios X foram realizados em um equipamento da marca RIGAKU modelo MINIFLEX, operando a 30 kV e 15mA (radiação Cu, K α , λ = 1,5418 Å) na faixa de 1,5° a 70° (valores de 2θ) e velocidade de varredura de 0,02 °/s. Os filmes foram colocados em uma base de alumínio vazada.

5.8 Cromatografia de exclusão por tamanho (GPC ou SEC)

O solvente utilizado como fase móvel foi o THF (tetrahidrofurano) de grau cromatográfico anidro (a fim de evitar uma possível hidrólise dos poliésteres), adquirido da Tedia. A fase móvel foi filtrada em uma membrana de nylon de 0,22 μm e degaseificada. As amostras foram diluídas nas seguintes concentrações: amostra 1: 3.2 mg/mL, amostra 2: 2.1 mg/mL, amostra 3: 1,2 mg/mL, amostra 4: 1,1 mg/mL, amostra 5: 1,0 mg/mL, previamente filtradas em filtros 0.22 μm antes da injeção.

As análises de cromatografia de exclusão por tamanho foram realizadas em um equipamento Malvern Viscotek TDA 305, equipado com 3 colunas Viscotek T6000 M em série (tamanho de partícula de 10 μm e poros de tamanho máximo de 10000 Å). As colunas foram ajustadas para uma temperatura de 35 °C. A vazão e volume de injeção foram de 1 mL/min e 200 μL , respectivamente. 3 detectores foram utilizados, a saber: de espalhamento de luz, viscosímetro e de índice de refração, na mesma temperatura das colunas. O equipamento foi calibrado com um padrão de PS monodisperso de nome comercial PS105K, com as seguintes características: $M_w = 104884$ Da, $dn/dc = 0,185$ mL/g, e $\bar{D} = [(M_w)/(M_n)] = 1,04$. Para a conferência da calibração, utilizou-se o padrão PS235K, com as seguintes características: $M_w = 231128$ Da, $dn/dc = 0,185$ mL/g, $\bar{D} = [(M_w)/(M_n)] = 2,02$.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise do solo simulado

A caracterização do solo preparado é apresentada na Tabela 2. Observa-se que a relação carbono/nitrogênio, obtida do quociente da matéria orgânica pelo teor de nitrogênio total, foi de 11, valor dentro da faixa considerada adequada para compostagem (10-40), ainda que em seu limite inferior (AURAS et al., 2010).

Tabela 2 - Análise físico-química
do solo simulado

Análise	Resultado
Matéria orgânica (M.O) g/Kg	56
Nitrogênio total g/Kg	5,2
Relação C/N	11
pH H ₂ O	7,9
pH KCl	7,4
Fósforo mg/Kg	757
Potássio mmol /Kg	60,6
Cálcio mmol /Kg	85
Magnésio mmol /Kg	28

6.2 Compostagem tradicional

Duas amostras foram coletadas semanalmente por 16 semanas, e as variações de massa e aspecto foram inspecionadas. Na Tabela 3, estão os resultados de variação de massa para as amostras de PBAT-PLA. Na Figura 32, encontram-se os aspectos típicos destas amostras ao longo do envelhecimento.

Tabela 3 - Monitoramento da variação de peso das amostras de PBAT-PLA ao longo do envelhecimento em compostagem doméstica tradicional

Semana	T/°C	Amostra 1	Amostra 2	Antes da compostagem		Depois da compostagem		Δm_1 %	Δm_2 %
				m_1	m_2	m_1	m_2		
1	42	13	2	0,0643	0,0535	0,0632	0,0532	-2%	-1%
2	38	5	25	0,0645	0,0568	0,0634	0,0569	-2%	0%
3	36	36	14	0,0649	0,0699	0,0648	0,0687	0%	-2%
4	32	58	33	0,0565	0,0438	0,0553	0,0438	-2%	0%
5	27	15	48	0,0641	0,0622	0,0633	0,0616	-1%	-1%
6	25	34	50	0,0688	0,0635	0,0681	0,0626	-1%	-1%
7	26	42	38	0,0756	0,0684	0,0749	0,0678	-1%	-1%
8	26	3	27	0,0666	0,0578	0,0659	0,0578	-1%	0%
9	27	49	17	0,0643	0,0718	0,0646	0,0725	0%	1%
10	26	43	39	0,0774	0,0526	0,0772	0,0515	0%	-2%
11	25	56	21	0,0659	0,0628	0,0647	0,0622	-2%	-1%
12	25	10	40	0,0658	0,0612	0,0657	0,0606	0%	-1%
13	24	35	4	0,0781	0,0603	0,0777	0,0594	0%	-2%
14	25	9	18	0,0524	0,0719	0,0523	0,0719	0%	0%
15	25	29	19	0,0632	0,0633	0,0635	0,0624	1%	-1%
16	24	44	28	0,0710	0,0633	0,0708	0,0628	0%	-1%
								Δm média	-1%

Figura 32 - Aspecto comparativo das amostras de PBAT/PLA ao longo da compostagem tradicional

Fonte: produção do próprio autor

Observa-se que não houve perda de massa significativa nos quatro meses de acompanhamento, logo as condições de compostagem não foram suficientes para alcançar a degradação efetiva do material no período estudado. A temperatura do material, embora acima de 30 °C nas primeiras 4 semanas, rapidamente caiu para a temperatura ambiente. Com base em estudos anteriores (SITE DA VINÇOTTE, 2013), e conforme já revisado anteriormente neste trabalho, a temperatura pode chegar a 60-70 °C em uma leira de compostagem. Para volumes menores de material processado a temperatura é bem mais baixa – esta temperatura inferior prejudicou o desempenho da compostagem das amostras de PBAT-PLA. No entanto, é bastante perceptível a formação de colônias de microorganismos na superfície destes materiais, notadamente a partir da semana 8. Isto mostra que a biodegradação está ocorrendo, embora em uma taxa de decomposição muito lenta para fins práticos. Embora o método de análise visual não prova a presença de um processo de biodegradação, este parâmetro pode ser utilizado como uma primeira indicação de qualquer ataque microbiano (SHAH et al., 2008). A degradação por colônias de fungos ou bactérias tem papel fundamental na biodegradação de poliésteres alifáticos/aromáticos, conforme já reportado na Literatura (SAADI et al., 2013).

Amostras de controle de PE e OXI também foram coletadas semanalmente, sem ser constatada variação de massa e tampouco formação de colônias de fungos sobre a superfície das mesmas – após lavagem com água destilada permaneceram com o mesmo aspecto das amostras não submetidas à compostagem tradicional isto já havia sido reportado na literatura (PEZZIN et al., 2009). Estas amostras de PE e OXI posteriormente foram utilizadas nos ensaios comparativos de cinética de degradação por análise termogravimétrica.

Vale ressaltar que todos os ensaios de caracterização – Técnicas de Análise Térmica (TG/DTG e DSC), Espectroscopia vibracional Raman e Difração de raios X – foram realizados unicamente com as amostras de material envelhecidas em compostagem tradicional, visto que o objetivo do trabalho com a Vermicompostagem foi unicamente o de comparar a velocidade de degradação das amostras.

6.3 Vermicompostagem

No caso da Vermicompostagem, as amostras de PBAT-PLA não foram coletadas semanalmente – a cada mês foram retiradas amostras para observar o aspecto superficial e a eventual perda de massa.

As amostras coletadas após o primeiro mês não apresentaram variação de massa. No entanto, o aspecto superficial foi muito semelhante às amostras compostadas por três meses na compostagem doméstica tradicional, com praticamente 100% de cobertura por colônias de fungos, como pode ser visto na Figura 33. Isso demonstra que de fato a Vermicompostagem dos filmes de PBAT-PLA está ocorrendo em maior velocidade do que na compostagem tradicional. No segundo mês (semana 8), o aspecto do minhocário de resíduo verde (minhocário 2) já era de compostagem bastante avançada (Figura 34, comparar com Figura 27).

Figura 33 - Aspecto superficial da amostra de PBAT-PLA com 1 mês de Vermicompostagem

Fonte: produção do próprio autor

Figura 34 - Minhocário 2 na oitava semana de Vermicompostagem

Fonte: produção do próprio autor

Na Tabela 4, estão os dados de pH, umidade e temperatura semanais coletados.

Tabela 4 - Monitoramento da temperatura, pH e Umidade dos minhocários com as amostras de PBAT-PLA ao longo da Vermicompostagem

Semana	Minhocário 1 (caixa preta, borra de café)			Minhocário 2 (caixa verde, resíduo verde)		
	T / °C	pH	Umidade quantitativa / %	T / °C	pH	Umidade quantitativa / %
1	28	7,0	60	27	7,1	60
2	33	7,3	55	36	7,3	55
3	27	7,4	50	26	7,4	57
4	26	7,4	52	26	7,4	55
5	26	7,4	55	26	7,5	56
6	27	7,6	Não determinado	27	7,5	Não determinado
7	28	7,6	50	28	7,5	53
8	27	7,6	52	27	7,5	52
9	30	6,9	59	29	7,1	60
10	27	7,1	55	28	7,2	54
11	25	7,1	50	25	7,3	56
12	25	7,3	52	25	7,3	55
13	23	7,3	55	23	7,4	55
14	23	7,3	55	23	7,4	55
15	24	7,3	55	24	7,4	55
16	25	7,3	55	25	7,4	55

Observa-se que nas primeira três semanas a temperatura dos minhocários esteve acima da temperatura ambiente, para em seguida baixar e se equiparar a ela. Vale destacar que, em uma das medidas de temperatura feitas na semana 2, houve um pico de 40 °C no minhocário 1, e 38 °C no minhocário 2, chegando a haver fuga e morte de algumas minhocas do minhocário 1 (Figura 35). Isto corresponde à fase termofílica da compostagem (DIAZ, 2007), que deve ser evitada na Vermicompostagem para não prejudicar as minhocas (ver seção 3.1). É interessante notar que o pH em ambos os minhocários vai gradativamente subindo antes da

estabilização em 5-6 semanas, e há um consumo de água (diminuição da umidade) semana à semana, fatos corroborados na literatura como indicadores do avanço da compostagem (DIAZ, 2007). Lamentavelmente os dados de umidade quantitativa da semana 6 não puderam ser medidos. Na semana 9, o processo se reinicia devido a uma nova adição de resíduos orgânicos, realizada para evitar a fuga ou morte das minhocas por falta de alimento, nas mesmas quantidades e variedades do início do experimento (Figura 36). Para evitar a formação de uma nova fase termófila, tomou-se o cuidado de deixar os resíduos em compostagem tradicional por 2 semanas antes de adicioná-los aos minhocários.

Figura 35 - Algumas minhocas mortas na caixa coletora de chorume após superaquecimento do minhocário 1

Fonte: produção do próprio autor

Figura 36 - Aspecto do minhocário com resíduo verde após segunda aplicação de resíduo

Fonte: produção do próprio autor

A Vermicompostagem foi monitorada por mais 8 semanas, para checar se esta teria finalmente um impacto mensurável na forma de redução de massa/desintegração das amostras de PBAT-PLA. Na décima-sexta semana, o aspecto do minhocário está registrado na Figura 37.

Figura 37 - Minhocário 2 na décima-sexta semana

Fonte: produção do próprio autor

Foi constatado que há grande variabilidade nos resultados de Vermicompostagem das amostras de filmes. Ao virar o fruto (berinjela indicada pela seta vermelha na Figura 37), constatou-se uma maior concentração de minhocas (como pode ser visto na Figura 38) – os frutos agem como um núcleo de agregação das minhocas, que acabam indiretamente degradando os filmes poliméricos durante a degradação da polpa do fruto. Isto ocorre não somente por atrito mecânico, mas também por outros dois fatores, como já explicado na seção 3.2 (SINHA et al., 2010): 1. Ação enzimática: no intestino das minhocas, várias enzimas aceleram o metabolismo dos resíduos ingeridos. 2. Ação sinérgica com os microorganismos presentes no ambiente: as minhocas ingerem os microorganismos decompositores (bactérias, actinomicetos e fungos) junto com os resíduos, que se multiplicam em seu intestino e são excretados juntamente com o vermicomposto – rico em nitrogênio (N) e fósforo (P), nutrientes essenciais para o desenvolvimento dos micróbios. Na Figura 39, à esquerda, encontra-se uma amostra de filme que estava em meio ao alface, mostrando poucos sinais de degradação quando comparada à amostra da direita, que se encontrava em contato com a polpa da berinjela.

Figura 38 - Maior concentração de minhocas nas amostras em contato com frutos

Fonte: produção do próprio autor

Figura 39 - Maior biodegradação constatada nas amostras junto a frutos (à direita) em comparação às que estavam no meio de folhas (à esquerda)

Fonte: produção do próprio autor

No caso do minhocário 1, como neste não havia núcleos de agregação como os frutos (apenas a borra de café, espalhada por toda a superfície), nenhuma das amostras mostrou degradação preferencial, e seu aspecto na décima quarta semana é apenas sensivelmente mais degradado do que as amostras submetidas à compostagem tradicional no mesmo tempo de biodegradação.

Esta biodegradação seletiva representou um desafio para a pesquisa, e fez necessária a utilização de recursos de estatística para a interpretação dos dados de perda de massa. A técnica da Análise de Variância (ANOVA) foi utilizada para entender se houve uma diferença estatisticamente significativa entre as perdas de massa das amostras de filme de controle (compostagem tradicional), e amostras submetidas à Vermicompostagem em 3 situações: em contato com borra de café, resíduos verdes e frutos. Os resultados das amostras de controle representam uma média aritmética das perdas de massa dos filmes nas mesmas 3 situações. Utilizou-se o software MiniTab (MINITAB® STATISTICAL SOFTWARE FOR WINDOWS) para as análises estatísticas.

O gráfico contido na Figura 40 é um diagrama de caixas (*Boxplots*), ferramenta da Estatística Descritiva (PYZDEK, 2003) onde se observa a distribuição das pesagens por posição das amostras. Cada “caixa” representa 50% dos valores observados, concentrados na tendência central dos valores, eliminando os 25% menores os 25% maiores. A mediana dos dados é indicada pela linha contida na caixa, e a média corresponde ao ponto vermelho. As linhas externas à caixa indicam os valores máximos e mínimos observados para cada grupo, respectivamente. Por esta ferramenta já se observa nitidamente uma maior perda de massa percentual das amostras submetidas à Vermicompostagem, em relação às amostras de controle. Também se observa que as amostras em contato com frutos parecem ter uma maior perda percentual de massa que as demais.

Figura 40 - Diagrama de caixas (*Boxplots*), com a distribuição das pesagens por posição das amostras de filme

Fonte: produção do próprio autor

Na Figura 41, apresentam-se os resultados na análise de variância. Há 3 pontos importantes a se destacar neste análise (PYZDEK, 2003):

1. O valor de MS (divisão do SS por DF) é bastante superior para a variável “posição da amostra” do que para o erro das medidas. Isto dá um maior respaldo para os resultados obtidos por esta análise.
2. O valor de $P=0$ comprova que há uma diferença estatisticamente significativa de pelo menos um dos conjuntos de dados em relação aos demais.
3. Pelos valores de CI (intervalos de confiança, indicados pelos traços e asteriscos entre parênteses), observa-se que as amostras em contato com os frutos são o conjunto de dados com uma diferença de perda de massa estatisticamente significativa em relação aos demais.

Figura 41 - Resumo da análise de variância entre as amostras de controle, em contato com alface, borra de café e frutos. Itens mais representativos da análise são indicados pelas flechas vermelhas

Fonte: produção do próprio autor

Procedeu-se então à Vermicompostagem das amostras de PBAT-PLA submetidas previamente a um período de 30 dias de exposição ao sol. Este experimento foi realizado apenas com o minhocário 2, também com nova adição de resíduos orgânicos na semana 8. O monitoramento da temperatura, pH e umidade também foram realizados semanalmente.

Como pode ser visto na Figura 42, após os 30 dias de exposição ao sol, a amostra já apresentava um aspecto visivelmente deteriorado. Após o início da Vermicompostagem, a biodegradação foi bastante acelerada. Ao final de 12 semanas foram obtidas as últimas amostras que puderam ser coletadas – da 16ª semana em diante, já não foi possível identificar amostras no minhocário. A evolução das perdas de massa, comparado a um controle de amostras submetidas a uma compostagem doméstica tradicional (mas com o mesmo pré-tratamento de 1 mês de exposição ao sol) segue na Figura 43. Observa-se que a exposição ao sol acelerou a degradação das amostras mesmo na compostagem tradicional (sem minhocas), mas a degradação total em 4 meses só ocorreu com a Vermicompostagem. É importante observar que não foram constatadas diferenças significativas nas perdas de massa em função da localização das amostras – o pré-tratamento acelerou de maneira homogênea a biodegradação de todas as amostras, independente de estarem em contato com alface, borra de café ou frutos.

Figura 42. Aspecto comparativo ao longo da Vermicompostagem das amostras de PBAT/PLA previamente submetidas à exposição ao sol

Fonte: produção do próprio autor

Figura 43. Evolução das perdas de massa em Vermicompostagem e compostagem tradicional das amostras de PBAT-PLA previamente submetidas a exposição ao sol

Fonte: produção do próprio autor

6.4 Análise termogravimétrica (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)

A Figura 44 mostra as curvas TG/DTG das amostras submetidas à compostagem tradicional, juntamente com a curva DTG para a amostra antes da compostagem. Constatam-se 3 etapas de perda de massa (valores listados na Tabela 5). A temperatura inicial de decomposição (T_i), ou seja, temperatura para a qual o grau de conversão tende a zero na decomposição térmica, e as temperaturas máximas em cada perda de massa (obtidas pelos mínimos da curva DTG), são também listadas na Tabela 5.

Figura 44 - Curvas TG/DTG das amostras de PBAT-PLA na compostagem tradicional

Fonte: produção do próprio autor

Tabela 5 - Temperatura inicial de decomposição (T_i), Perdas de massa (Δm) e respectivas Temperaturas máximas ($T_{m\acute{a}x}$) nas etapas de decomposição térmica

Semana	T_i (°C)	Δm_1 (%)	$T_{1\ m\acute{a}x}$ (°C)	Δm_2 (%)	$T_{2\ m\acute{a}x}$ (°C)	Δm_3 (%)	$T_{3\ m\acute{a}x}$ (°C)	Resíduo (%)
0	365,2	10,9	377,7	74,9	448,1	10,3	553,5	2,0
4	310,6	10,8	332,7	74,0	420,4	12,7	524,0	2,1
8	313,4	10,8	341,1	74,3	424,2	11,6	502,3	2,5
12	313,4	11,6	339,9	71,0	426,9	13,8	504,4	3,4
16	318,9	11,6	343,6	71,0	435,1	14,3	515,4	2,5

A primeira etapa é associada com a decomposição hidrolítica do PLA - componente de menor estabilidade da blenda (DACKO et al., 2005; STLOUKAL et al., 2012), e a segunda com a decomposição hidrolítica do PBAT – análise coerente com o conteúdo deste polímeros na blenda. Trabalhos anteriores na literatura reportam que pequenas quantidades de água aceleram a hidrólise de poliésteres alifáticos, e esta hidrólise gera grupos carboxílicos terminais que por sua vez auto-catalisam a hidrólise da cadeia polimérica (CHIELLINI et al., 2013). Com base em estudos termogravimétricos do poli(tereftalato de etileno) (RIBES-GREUS, 2013), a terceira etapa pode ser atribuída à decomposição termo-oxidativa de uma fração residual do PBAT.

6.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 45, estão as curvas DSC das amostras de PBAT-PLA ao longo do envelhecimento por compostagem doméstica.

Figura 45 - Curvas DSC das amostras de PBAT-PLA na compostagem tradicional

Fonte: produção do próprio autor

Observa-se que até 200 °C ocorrem alguns eventos endotérmicos reversíveis. Na Figura 46, apresenta-se duas curvas DSC até 200 °C, onde com os ajustes de escala os eventos se tornam mais evidentes.

Figura 46 - Detalhes das curvas DSC das amostras de PBAT na região de eventos reversíveis

Fonte: produção do próprio autor

Na Tabela 6, estão listados os 3 eventos reversíveis: o primeiro é a T_g do PLA, seguido pelas fusões (T_m) do PBAT (T_{m1}) e do PLA (T_{m2}), respectivamente. Estes dados estão de acordo com os reportados na literatura a respeito da caracterização térmica do PLA (CHAI et al., 2010; DACKO et al., 2005; JIANG; WOLCOTT; ZHANG, 2006; MARTIN; AVÉROUS, 2001; MÜLLER et al., 1997; XIAO; LU; YEH, 2009) e do PBAT (CHAI et al., 2010; DACKO et al., 2005; JIANG; WOLCOTT; ZHANG, 2006; MÜLLER et al., 1997; SHI; ITO; KIKUTANI, 2005 b); STLOUKAL et al., 2012; XIAO; LU; YEH, 2009).

A T_g do PBAT ocorre tipicamente a -30 °C, portanto não pôde ser detectada nos ensaios já que estes se iniciaram à temperatura ambiente. Também não foi evidenciada a cristalização à frio (T_c) do PLA, que ocorre tipicamente entre 100 e 110 °C para blendas de PBAT-PLA com até 20% de PLA (JIANG; WOLCOTT; ZHANG, 2006). O Grau de cristalinidade (χ) foi determinado em função da cristalinidade extrapolada dos polímeros 100% cristalinos, a saber, -93 J g⁻¹ para o PLA e -114 J g⁻¹ para o PBAT (XIAO; LU; YEH, 2009). Observa-se uma discreta redução do grau de cristalinidade para ambos os polímeros na blenda, quando comparadas as amostras pré e pós compostagem tradicional.

É interessante observar que o PBAT é um copolímero aleatório - tradução de *random copolymer* – (CANEVAROLO JR, 2002), com uma taxa de 1:1 entre as unidades BA e BT (MÜLLER et al., 1997). Os trechos teriam um tamanho médio insuficiente para se chegar a um empacotamento regular de maneira que “A escassez de longas sequências de monômeros faz com que o grau de cristalinidade se mantenha muito pequeno” (FLORY, 1955 – tradução nossa). Portanto, o PBAT não deveria sofrer cristalização e nem apresentaria temperatura de fusão – o que não corresponde à realidade. Ainda segundo Flory, se um tipo de comonômero cristaliza em um copolímero ao acaso, o comonômero que não cristaliza prejudica a cristalização, ocasionando cristais imperfeitos e portanto reduzindo a temperatura de fusão. Esta redução da temperatura de fusão pode ser prevista com a seguinte equação:

$$1/T_m^0 - 1/T_m^* = -(R/\Delta H_m) \ln X \quad \text{Eq. 7}$$

Onde T_m^0 e T_m^* são as temperaturas de fusão do copolímero aleatório e do homopolímero correspondente de monômeros cristalizáveis, respectivamente. X é a fração molar dos monômeros cristalizáveis no copolímero ao acaso, ΔH_m é o calor de fusão do homopolímero de monômeros cristalizáveis e R a constante dos gases. No caso do PBAT (Ecoflex da BASF), $T_m^* = 238 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 145 \text{ J/g}$ (SHI; ITO; KIKUTANI, 2005b), que corresponde a 32 kJ/mol (WUNDERLICH, 1990), e o X das unidades de BT = $24,2 \text{ mol\%}$ (STLOUKAL et al., 2012). Substituindo estes valores na Equação 7, obtemos uma temperatura $T_m^0 = 157 \text{ }^\circ\text{C}$, muito acima da temperatura medida de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ para a fusão do PBAT na semana 0 (T_{m2}). Como será visto na seção 6.7, os picos na difração de raios X de alto ângulo referentes ao PBAT se referem à cristais de estrutura cristalina do PBT. No entanto, se a estrutura cristalina do PBAT fosse composta apenas por unidades de BT, não aconteceria uma redução tão pronunciada da temperatura de fusão. Isto faz com que a hipótese de cristalização mista deva ser considerada.

De fato, há trabalhos na literatura reportando os espaçamentos interplanares d para cada plano hkl da forma α do PBT e para o PBAT, chegando-se a valores bastante próximos (BRISSE; ATFANI, 1999). Além disso, para um copolímero similar ao PBAT, o PBSAT (ou seja, onde há a incorporação de um terceiro comonômero, o

succinato de butileno), estudos de ressonância magnética nuclear no estado sólido de carbono 13 (RMN ^{13}C) indicaram que os monômeros adipato, succinato e tereftalato de butileno apresentam uma cristalização mista, segundo a estrutura cristalina do PBT (SHI; ITO; KIKUTANI, 2005a). Portanto, as unidades de BA podem ocupar as posições das unidades de BT no retículo cristalino em uma cristalização mista. A maior flexibilidade do monômero adipato e as imperfeições que ele traz aos cristais de PBT justificam a redução ainda mais pronunciada da temperatura de fusão.

Tabela 6 - Dados Termoanalíticos obtidos das curvas de DSC - intervalo de eventos reversíveis (até 200 °C)

Semana	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{m1} / ^\circ\text{C}$	$T_{m2} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{f1} / \text{J g}^{-1}$	$\Delta H_{f2} / \text{J g}^{-1}$	$\chi_{c\text{PLA}}$	$\chi_{c\text{PBAT}}$
0	59,4	120	145	-8,01	-2,47	3%	7%
4	60,2	123	147	-6,13	-2,02	2%	5%
8	60,8	124	147	-5,54	-1,97	2%	5%
12	60,9	123	148	-6,82	-1,78	2%	6%
16	61	123	147	-7,35	-1,77	2%	6%

Na literatura é importante observar que a fusão do PLA no material não envelhecido (curva em vermelho na Figura 46) apresenta um ombro, um segundo pico. Este fenômeno é reportada na literatura como um rearranjo lamelar que ocorre durante a cristalização do PLA, embora isto seja mais comum em blendas com quantidades menores de PBAT (STLOUKAL et al., 2012; SHI; ITO; KIKUTANI, 2005b). Embora tenha-se detectado este ombro na primeira curva de aquecimento, ele desapareceu após a eliminação da história térmica, e não é visto em nenhuma das curvas da Figura 46.

Ainda na Figura 45, a partir de 200 °C há três eventos relacionados à decomposição do material, sendo os dois primeiros endotérmicos e o último exotérmico. Na Tabela 7 estão os dados analíticos destes 3 eventos. Observa-se que o ΔH do pico 2, um evento que quase não existe para o material pré-compostagem, aumenta gradativamente ao longo da compostagem. Associa-se este evento à hidrólise superficial da amostra (LYU; UNTEREKER, 2009), que ao longo do processo de compostagem gera um oligômero que fica preso à matriz polimérica original (ver Figura 46), e apresenta a decomposição térmica detectada pelo pico 2.

Tabela 7 - Dados Termoanalíticos obtidos das curvas de DSC – intervalo de decomposição (acima de 200 °C)

Semana	T _{pico 1} / °C	T _{pico 2} / °C	T _{pico 3} / °C	ΔH _{pico 1} / J g ⁻¹	ΔH _{pico 2} / J g ⁻¹	ΔH _{pico 3} / J g ⁻¹
0	327,6	410,2	437,3	-9,6	-1,57	216,4
4	323,5	390,1	459,7	-17,4	-28,2	372
8	342,6	407,2	465,7	-6,85	-68,7	495,1
12	311	407,2	461	-32,5	-131,1	310
16	314,3	409,1	460	-29,9	-196,6	406,9

Figura 47 - Desenho esquemático da hidrólise superficial da amostra de PBAT-PLA

Fonte: adaptado de (LYU; UNTEREKER, 2009)

Na Figura 47, observa-se que as moléculas de água (“W”, provenientes da umidade presente no solo “S”) reagem superficialmente com os grupos funcionais carbonila “R” presentes nos polímeros. Estes produtos de hidrólise ainda ficam presos em meio à matriz polimérica, e sua perda de massa é detectada em cada vez maior intensidade à medida que as amostras são envelhecidas no meio de compostagem.

6.6 Estudo cinético comparativo pelo Método de Ozawa

Para avaliar comparativamente a eficácia do processo de degradação na compostagem, um estudo cinético da decomposição térmica de amostras de sacolas OXI e PBAT-PLA foi realizado, utilizando o método de Ozawa (OZAWA, 1965). Foram medidas as energias de ativação dos processos de decomposição térmica antes e depois da compostagem. Para as amostras de sacolas OXI (Figura 48) pré-compostagem, a Energia de Ativação calculada (E_a) foi de 149 ± 9 kJ/mol, para uma reação de primeira ordem no intervalo de 30% a 86% de α - perda de massa devido à cisão aleatória em vários sítios da cadeia carbônica principal (DENQ; CHIU; FU, 1997). Após a compostagem (Figura 49), a redução na E_a não foi estatisticamente significativa (141 ± 14 kJ/mol). Os aditivos pró-degradação encontrados nas sacolas OXI, portanto, de fato diminuem a energia de ativação do processo de degradação, no entanto esta aditivção não foi suficiente para uma degradação significativa do material, visto que não houve exposição das amostras à luz solar durante a compostagem.

Figura 48 - Curvas TG e Gráficos de Ozawa para o intervalo α de 0 a 86% - sacolas OXI antes da compostagem tradicional

Fonte: produção do próprio autor

Figura 49 - Curvas TG em várias taxas de aquecimento e Gráfico de Ozawa para o intervalo α de 0 a 86% - sacolas OXI após a compostagem tradicional

Fonte: produção do próprio autor

Para a amostra de PBAT-PLA, a degradação ocorreu em dois intervalos percentuais: 5% - 30% e 30% - 86%. Nas Figuras 50 e 52, observam-se as curvas TG antes e depois da compostagem, respectivamente. Os gráficos de Osawa a partir dos quais foram calculadas as energias de ativação estão nas Figuras 51 e 53.

Figura 50 - Curvas TG da amostra de PBAT-PLA antes da compostagem tradicional em várias taxas de aquecimento

Fonte: produção do próprio autor

Figura 51 - Gráficos de Ozawa para o intervalo α de 5 a 30% (à esquerda) e 30 a 86% (à direita) – amostras de PBAT-PLA antes da compostagem tradicional

Figura 52 - Curvas TG da amostra de PBAT-PLA após a compostagem tradicional em várias taxas de aquecimento

Figura 53 - Gráficos de Ozawa para o intervalo α de 5 a 30% (à esquerda) e 30 a 86% (à direita) – amostras de PBAT-PLA após a compostagem tradicional

Fonte das Figuras 51, 52 e 53: Produção do próprio autor

A E_a não é constante em todo o intervalo de conversão, como já foi reportado para blendas similares (RUBIRA et. al., 2010). As energias de ativação (E_a) para diferentes graus de conversão α estão apresentadas na Figura 54. Os patamares observados estão coerentes com a composição da blenda: antes do envelhecimento, de início, a Energia de Ativação aumenta de 140 a 170 kJ/mol (evento relacionado ao PLA); depois de um patamar em 30% de conversão, a Energia de Ativação volta a subir até 86% de conversão (degradação do PBAT). Os valores crescentes para E_a estão de acordo com o fato de que os processos são endotérmicos, como foi determinado por DSC (fig. 45). A energia de ativação média para ambos os processos foi de 165 +/- 19 kJ/mol. Depois da compostagem, a E_a média foi reduzida para 111 +/- 15 kJ/mol. Portanto, a redução na energia de ativação da amostra de PBAT-PLA após a compostagem é estatisticamente significativa (não há sobreposição dos intervalos de erro quando as medidas antes e depois da compostagem são comparadas). As reações neste caso são de segunda-ordem – correspondendo ao processo de hidrólise dos poliésteres (DENQ; CHIU; FU, 1997). Os parâmetros cinéticos antes e depois da compostagem para todas as amostras estão listados na Tabela 8.

Figura 54 - Energias de ativação em função do grau de conversão para as amostras de PBAT-PLA antes e após a compostagem tradicional

Fonte da Figura 54: Produção do próprio autor

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos determinados pelo método de Ozawa

Amostra	Condição	intervalo de α (%)	Energia de ativação média - E_a (KJ.mol ⁻¹)	Fator pré-exponencial (min ⁻¹)	Mecanismo
OXI	Antes da compostagem	0-86	149 $\pm$ 9	5,0x10 ⁹	1º ordem
	Após a compostagem	0-86	141 $\pm$ 14	3,4x10 ⁹	1º ordem
PBAT-PLA	Antes da compostagem	5-30	151 $\pm$ 9	1,1x10 ¹¹	2º ordem
	Após a compostagem	5-30	104 $\pm$ 8	1,9x10 ⁷	2º ordem
	Antes da compostagem	30-86	180 $\pm$ 11	9,4x10 ¹³	2º ordem
	Após a compostagem	30-86	124 $\pm$ 4	2,1x10 ⁹	2º ordem

6.7 Espectroscopia vibracional Raman

Nas Figuras 55 e 56, encontram-se os espectros vibracionais Raman das amostras de PBAT-PLA, antes e depois do envelhecimento com compostagem tradicional, respectivamente. A interpretação dos modos vibracionais foi feita com o auxílio de cálculos de Química Quântica, e também com referências relacionados aos espectros no infravermelho do PBAT (NÓBREGA et al., 2012) e do PHB (IZUMI; TEMPERINI, 2010), por sua similaridade com o PLA. Estes dados foram sumarizados na Tabela 9.

Observa-se uma redução na de cerca de 25% na intensidade relativa da banda associada com o estiramento da carbonila em relação ao estiramento da ligação C-H em 2933 cm⁻¹ após o envelhecimento, o que comprova o andamento do processo de hidrólise, que já havia sido constatado pelos ensaios de análise térmica. Não foram detectadas variações expressivas em outros modos vibracionais.

Figura 55 - Espectros vibracionais Raman das amostras de PBAT-PLA antes e após a compostagem tradicional – até 2000 cm^{-1}

Figura 56 - Espectros vibracionais Raman das amostras de PBAT-PLA antes e após a compostagem tradicional – até 3500 cm^{-1}

Fonte das Figuras 55 e 56: produção do próprio autor

Tabela 9 - Atribuições dos modos vibracionais encontrados nos espectros
RAMAN das amostras de PBAT-PLA

cm ⁻¹	Atribuição
2933	v C-H (PBAT + PLA)
3079	v C-H (PBAT)
3068	v C-H (PBAT)
1716	v C=O (PBAT + PLA)
1614	v C=C (PBAT)
1298	βC-H (PLA)
1276	v C-C (PBAT)
1104	v C-O (PBAT+PLA)
1086	v C-C PLA

6.8 Difração de raios X

Os difratogramas da amostra de PBAT-PLA antes e após a compostagem tradicional (16 semanas) podem ser visto na Figuras 57 e 58, respectivamente.

Figura 57 - Curva de difração de raios X da amostra de PBAT-PLA antes da compostagem tradicional

Figura 58 - Curva de difração de raios X da amostra de PBAT-PLA após a compostagem tradicional

Fonte das Figuras 57 e 58: produção do próprio autor

Figura 59 - Curvas de difração de raios X das amostras de PBAT-PLA antes e depois da compostagem tradicional

Fonte: produção do próprio autor

Nas Figuras 57 e 58, o pico para valores de 2θ inferiores a 5° é um artefato inerente ao equipamento. Na Figura 59 (sobreposição dos difratogramas das amostras antes e depois da compostagem), constata-se dois picos de difração em $16,7^\circ$ e $19,2^\circ$, relacionados com os planos (200)/(110) e (203) do PLA, respectivamente (XIAO; LU; YEH, 2009). Os picos de difração referentes ao PBAT são encontrados em $15,8^\circ$ (011); $17,5^\circ$ (010); $20,0^\circ$ ($\bar{1}01$); $23,1^\circ$ (100) e $24,3^\circ$ ($\bar{1}\bar{1}1$), em concordância com a estrutura cristalina α do PBT (KANG; PARK, 1999; LI et al. 2010). Também há um pico em $29,3^\circ$ associado com o plano ($\bar{1}04$) da forma β dos cristais de PBT (SHI; ITO; KIKUTANI, 2005b). Segundo a literatura (WOO; WU, 2005; BALLISTRERI et al., 2013), na curva de raios X de alto ângulo do PBA há um pico bastante intenso referente ao plano (110) de sua estrutura cristalina em 22° , que não foi constatado na Figura 56. Isto reforça a hipótese de que a cristalização no PBAT ocorre de forma mista, segundo a estrutura cristalina do PBT.

Não há diferenças significativas entre os picos de difração encontrados antes e após a compostagem tradicional, não sendo possível portanto identificar alterações de cristalinidade por esta técnica.

6.9 Cromatografia de exclusão por tamanho (GPC ou SEC)

Os dados de perda de massa das amostras ao longo dos processos de compostagem (seções 6.2 e 6.3) são evidências macroscópicas importantes da degradação das blendas poliméricas, mas precisavam ser complementadas por uma análise da variação da massa molecular das mesmas. Na tabela 10, encontram-se os dados de Massa Molecular Numérica Média ($\overline{M}_n$), Massa Molecular Ponderal Média ($\overline{M}_w$) e Dispersidade ($\mathfrak{D}$) (STEPTO, 2009) para algumas das amostras, obtidos por cromatografia de exclusão por tamanho.

Tabela 10 - Massa Molecular Numérica Média (M_n), Massa Molecular Ponderal Média (M_w) e Dispersidade ($\mathfrak{D}$) para algumas das amostras da blenda de PBAT/PLA

Amostra	Descrição	$\overline{M}_n$ /Daltons	$\overline{M}_w$ /Daltons	Dispersidade ($\mathfrak{D}$)*
1	Semana 0	17742	64270	3,62
2	Semana 0 - amostra após 30 dias de exposição ao sol	4923	18028	3,66
3	Semana 12 - compostagem tradicional	13443	20974	1,56
4	Semana 12 - vermicompostagem**	8831	19539	2,21
5	Semana 12 - vermicompostagem** (amostra com 30 dias de exposição prévia)	10075	39667	3,94

$$*\mathfrak{D} = \left(\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \right)$$

** Amostras em contato com frutos

Como não foi utilizado um detector UV, não é possível diferenciar o PBAT (que possui anéis aromáticos) do PLA. Os dados da tabela 10 não podem ser considerados conclusivos porque foi realizada apenas uma análise de cada amostra, e portanto as diferenças encontradas não têm significado estatístico. No entanto, observa-se que as amostras 3, 4 e 5 (todas com 12 semanas de compostagem) apresentam uma redução de $\overline{M}_w$ bastante expressiva em relação à amostra 1 (pré-compostagem). Como já havia sido constatado através dos ensaios de análise térmica, o PLA, componente de maior $\overline{M}_w$ da blenda – 207,000 g/mol (JIANG; WOLCOTT; ZHANG, 2006) contra 71,900 g/mol do Ecoflex (COLTELLI et al., 2011) – é também o mais suscetível ao início da degradação por hidrólise. Isto explica a redução de $\overline{M}_w$ observada.

7 CONCLUSÕES

Apesar de nas condições da compostagem doméstica tradicional, onde não são atingidas altas temperaturas, não ter sido constatada a degradação das amostras de PBAT-PLA em termos de perda de massa, importantes alterações estruturais foram constatadas pelos diversos ensaios de caracterização comparativa realizados. Por Análise Termogravimétrica (TG), foi constatada a evolução de um evento endotérmico associado com um intermediário da reação de hidrólise, etapa inicial da biodegradação dos polímeros presentes na blenda de PBAT-PLA. Ainda com os dados de TG, através do método cinético de Ozawa, foi calculada uma menor energia de ativação (redução estatisticamente significativa) para a amostra de PBAT-PLA depois do envelhecimento, quando comparada à amostra antes da compostagem. Esta redução não foi constatada para amostras de sacolas OXI submetidas ao mesmo envelhecimento. Com os ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), teve-se uma primeira comprovação da redução de cristalinidade da amostra de PBAT-PLA com o envelhecimento, com a discreta redução do grau de cristalinidade.

Com os resultados da espectroscopia vibracional Raman, também pôde ser constatado o início da degradação do material, com a importante redução da banda associada ao estiramento da carbonila após o envelhecimento. E com os ensaios de difração de raios X de alto ângulo, foram detectados os picos associados na literatura com as estruturas cristalinas do PBAT e PLA, mas no entanto não foram observadas por esta técnica alterações significativas de cristalinidade.

Foi desenvolvida uma metodologia inovadora para a utilização da Vermicompostagem na biodegradação de polímeros. As amostras de PBAT-PLA submetidas à esta técnica apresentaram perda de massa maior e estatisticamente significativa, comparada à compostagem doméstica tradicional. A redução das massas moleculares médias ($\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$) também foi bastante expressiva, tanto no caso da vermicompostagem como na compostagem doméstica tradicional. No entanto, não se chegou à degradação total das amostras por esta técnica. Ao associá-la a um pré-tratamento das amostras de exposição ao sol por 30 dias (algo que pode ser feito facilmente em casa, pendurando-se as sacolas em um varal, por

exemplo) foi possível obter degradação total das amostras por vermicompostagem entre 12 e 16 semanas. Conclui-se que a Vermicompostagem, desde que associada a este tratamento prévio, é uma possível solução para viabilizar o tratamento dos resíduos sólidos plásticos biodegradáveis nos próprio lares, diminuindo assim a demanda por usinas de compostagem e custos de logística associados com o transporte dos resíduos.

8 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

É possível que outros mecanismos sejam constatados na degradação das amostras de PBAT-PLA submetidas à Vermicompostagem com pré-tratamento de exposição ao sol. Para trabalhos futuros, sugere-se a caracterização destas amostras com a utilização das mesmas técnicas empregadas neste Trabalho - Análise térmica, Espectroscopia vibracional FT-Raman e Difração de raios X de alto ângulo. Será de fundamental importância aprofundar a análise da Cromatografia de permeação em gel, obtendo-se resultados no mínimo em triplicata. Também será importante a realização de ensaios de Microscopia eletrônica de varredura para investigar uma possível degradação preferencial das regiões amorfas da blenda ao longo da compostagem.

Para complementar os resultados obtidos para a blenda de PBAT-PLA, seria interessante replicar este plano de pesquisa na análise dos polímeros iniciais, ou seja, estudar o PBAT e o PLA separadamente por meio das várias técnicas utilizadas e comparar os resultados para os polímeros individuais com seu desempenho na blenda.

Finalmente, em uma nova frente de trabalho poder-se-á investigar a natureza dos microorganismos presentes no meio de compostagem, e fazer uma correlação entre estes e o desempenho da biodegradação, medido por meio da perda de massa % ou por Cromatografia de permeação em gel.

9 LISTA DE PUBLICAÇÕES EM CONGRESSOS E ARTIGOS CIENTÍFICOS

Artigos de Revisão:

1. ARAUJO JR., J.; WIEBECK, H. Sacolas plásticas biodegradáveis – uma parte da solução para o problema dos resíduos sólidos nos Assentamentos Humanos. **Assentamentos Humanos**, v. 13, n. 1, p. 79-85, 2011.
2. ARAUJO JR., J.; WIEBECK, H. Alternativas para a mitigação do impacto ambiental do descarte de sacolas descartáveis nos Assentamentos Humanos. **Assentamentos Humanos**, v. 14, n. 1, p. 83-88, 2012.
3. ARAUJO JR., J.; WIEBECK, H. Gerenciamento de resíduos sólidos nos Assentamentos Humanos: visão histórica e perspectivas para o futuro. **Assentamentos Humanos**, v. 15, n. 1, p. 99-103, 2013.

Artigos de Pesquisa:

1. ARAÚJO JR. J.; MAGALHÃES, D.; DE OLIVEIRA, N. A.; M. M. NÓBREGA, M. M.; TEMPERINI, M. L. A.; WIEBECK, H.; MATOS, J. R. PBAT-PLA Blends Buried In Simulated Soil: Characterization by Differential Scanning Calorimetry, Raman Spectroscopy and Wide Angle X-Ray Diffraction. **J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. D**; Aug. 2013-Oct.2013; v.3, No.4; 2858-2866.
2. ARAÚJO JR. J.; MAGALHÃES, D.; DE OLIVEIRA, N. A.; WIEBECK, H.; MATOS, J. R. Comparative thermal degradation of biodegradable and oxo-degradable polymeric blends used in shopping bags in Brazil. **J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. D**; Aug. 2013-Oct.2013; v.3, No.4; 2895-2901.
3. ARAÚJO JR. J.; MAGALHÃES, D.; DE OLIVEIRA, N. A.; WIEBECK, H.; MATOS, J. R. Thermal Degradation and Kinetic Parameters of Polyester and Poly(Lactic Acid) blends used in Shopping Bags in Brazil. **J Polym Environ**, v. 22, p. 52–57, 2014 DOI 10.1007/s10924-013-0632-9.
4. ARAUJO JR.; J.; PEDRAZZI, F. J. M.; WIEBECK, H. Vermicomposting applied to polymer degradation. **Polímeros**, segunda submissão (após recomendações dos revisores) em Fev 2014.

Congressos:

1. ARAÚJO JR., J.; MAGALHÃES, D.; DE OLIVEIRA, N. A.; WIEBECK, H.; MATOS, J. R. Estudo Termoanalítico de blendas de poliéster e poli(ácido láctico) utilizadas em sacolinhas biodegradáveis de supermercado. **VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria – VIII CBRATEC**, abril 2012.
2. ARAÚJO JR., J.; MAGALHÃES, D.; DE OLIVEIRA, N. A.; WIEBECK, H.; MATOS, J. R. Estudo Termoanalítico comparativo das sacolas de supermercado. TERMOANALÍTICO COMPARATIVO DAS SACOLAS DE SUPERMERCADO. **VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria – VIII CBRATEC**, abril 2012.
3. ARAÚJO JR., J.; MAGALHÃES, D.; DE OLIVEIRA, N. A.; WIEBECK, H.; MATOS, J. R. Thermal Analysis and Kinetic Parameters of polyester and Poly(Lactic acid) blends used in supermarket shopping bags. **XX Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais – XX CBECIMAT**, Joinville-SC, novembro 2012.
4. ARAÚJO JR., J.; WIEBECK, H. Compostagem doméstica e Vermicompostagem: alternativas para a redução dos resíduos sólidos urbanos através da sua valorização dentro dos próprios lares. **VIII Seminário Reciclagem e Valorização de Resíduos Sólidos**, São Paulo SP, maio 2013. 1 CD-ROM
5. ARAÚJO JR. J.; MAGALHÃES, D.; DE OLIVEIRA, N. A.; M. M. NÓBREGA, M. M.; TEMPERINI, M. L. A.; WIEBECK, H.; MATOS, J. R. PBAT-PLA blends submitted to biodegradation in simulated soil: characterization by Differential Scanning Calorimetry, Raman Spectroscopy and Wide Angle X-Ray Diffraction. **20º Congresso Brasileiro de Polímeros**, setembro 2013.

REFERÊNCIAS ¹

- ¹ ARAUJO JR., J. **Análise térmica e ensaios de colagem de adesivos "hot melt" para embalagens de congelados.** 2002. 63 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

- ² ARAUJO JR., J.; WIEBECK, H. Sacolas plásticas biodegradáveis - uma parte da solução para o problema dos resíduos sólidos nos Assentamentos Humanos. **Assentamentos Humanos**, v. 13, n. 1, p. 79-85, 2011.

- ³ ARAUJO JR. J.; MAGALHÃES, D.; DE OLIVEIRA, N. A.; NÓBREGA, M. M.; TEMPERINI, M. L. A.; WIEBECK, H.; MATOS, J. R. PBAT-PLA Blends Buried In Simulated Soil: Characterization by Differential Scanning Calorimetry, Raman Spectroscopy and Wide Angle X-Ray Diffraction. **J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. D**, v. 3, n.4, p. 2858-2866, 2013a).

- ⁴ ARAUJO JR. J.; MAGALHÃES, D.; DE OLIVEIRA, N. A.; WIEBECK, H.; MATOS, J. R. Comparative thermal degradation of biodegradable and oxo-degradable polymeric blends used in shopping bags in Brazil. **J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. D**, v. 3, n.4, p. 2895-2901, 2013b).

- ⁵ ARAUJO JR.; J.; PEDRAZZI, F. J. M.; WIEBECK, H. Vermicomposting applied to polymer degradation. **Polímeros**. Submetido.

- ⁶ American Society for Testing Materials - ASTM G160-03 (2012): Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial. West Conshohocken – PA, 2012. 3 p.

- ⁷ AURAS, R. et. al. Biodegradation and hydrolisis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polym. Degradation and Stability**, v. 95, p. 2641-2647, 2010.

- ⁸ BALLISTRERI, A. et. al. Characterization of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-butyleneadipate) copolymers obtained from their homopolymers by microwave-assisted transesterification. **Polymer**, v. 54, p. 65-74, 2013.

¹ Conforme norma ABNT NBR 6023 (2002)

- ⁹ BARREIRA, L. P.; PHILIPPI JUNIOR, A.; RODRIGUES, M. S. Usinas de compostagem do Estado de São Paulo: qualidade dos compostos e processos de produção. **Eng. Sanit. Ambient**, v.11, n. 4, p. 385-393, 2006.
- ¹⁰ BERNAL, M. P.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A.; PAREDES, C.; ROIG, A. Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. **Agriculture Ecosystems & Environment**, v. 69, p. 175-189, 1998.
- ¹¹ BENOIT, H; JACOB, M. Utilization of ultracentrifugation for mass measurement and in studies of polydispersity in synthetic polymers. **Anal. Chim Acta**, v. 39, n. 2, p.245-250, 1967.
- ¹² BIAZINI, F. L. F. Rede Resíduo. In: WIEBECK, H. (Coord.) VIII SEMINÁRIO RECICLAGEM E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2013, São Paulo. **Apresentação**. São Paulo: USP, 2013. 1 CD-ROM.
- ¹³ BRISSE, F.; ATFANI, M. Synthesis, Characterization, and Structures of a New Series of Aliphatic-Aromatic Polyesters: 1. The Poly(tetramethylene terephthalate dicarboxylates). **Macromol**, v. 32, p. 7741 – 7752, 1999.
- ¹⁴ BRITO, M.J.C. **Processo de Compostagem de Resíduos Urbanos em Pequena Escala e Potencial Utilização do Composto como Substrato**. 124 p. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2008;
- ¹⁵ CAI, Y.; LV, J.; FENG, J. Spectral Characterization of Four Kinds of Biodegradable Plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate-Co-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy. **J Polym Environ**, v. 21, p. 108-114, 2013.
- ¹⁶ CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.
- ¹⁷ CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2009. (Boletim técnico 106).

- ¹⁸ CANEVAROLO JR., S. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002. 183 p.
- ¹⁹ CHAI, W-L.; YEH, J-T.; TSOU, C-H.; HUANG, C.Y.; CHEN, K.N.; WU, C-S. Compatible and Crystallization Properties of Poly(lactic acid)/Poly(butylene- adipate-co-terephthalate) Blends. **J. Appl. Polym Sci.**, v. 116, p. 680-687, 2010.
- ²⁰ CHANDRA, R.R. Biodegradable Polymers. **Prog Polymer Science**, v. 23, p.1273 - 1335, 1998.
- ²¹ CHIELLINI, E. et al. Poly[(R)-3-hydroxy butyrate] Melt processing: Strategy for Prevention of Degradation Reactions. **J Polym Environ**, v. 21, p. 39-45, 2013.
- ²² CHIKKALI, S.; MECKING, S. Refining of Plant Oils to Chemicals by Olefin Metathesis. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 51, p. 5802-5808, 2012.
- ²³ CLAESSEN, M.E.C.; BARRETO, W.O.; DE PAULA, J.L.; DUARTE, M.N. **Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA**. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.
- ²⁴ COLTELLI, M.-B.; TONCELII, C.; CIARDELLI, F.; BRONCO, S. Compatible blends of biorelated polyesters through catalytic transesterification in the melt. **Polym. Degradation and Stability**, v. 96, p. 982-990, 2011.
- ²⁵ DACKO, P.; KOWALCZUK, M.; JANECEK, H.; SOBOTA, M. Properties of the Biodegradable Polymer Compositions Containing Natural Polyesters and their Synthetic Analogues. In: **Proceeding of the 8th Polymers for Advanced Technologies International Symposium**, 2005.
- ²⁶ DE FARIA, A.U.; MARTINS-FRANCHETTI, S.M. Biodegradation of Polypropilene (PP), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) Films and PP/PHB Blend by Microorganisms from Atibaia River. **Polimeros**, v. 20, n. 2, p. 141-147, 2010.
- ²⁷ DE PAOLI, M-A. **Degradação e estabilidade de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009. 286 p.

- ²⁸ DE SOUZA LIMA, P. **Metátese de olefinas com óleos vegetais: uma estratégia para o desenvolvimento de biorrefinarias**. 2011. 63 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- ²⁹ DE TEN HOVE, C. L. F.; PENELLE, J.; IVANOV, D. A.; JONAS, A. M. Encoding crystal microstructure and chain folding in the chemical structure of synthetic polymers. **Nature Materials**, v. 3, p. 33-37, Jan 2004.
- ³⁰ DEMARQUETTE, N. R. **Tensão interfacial entre polímeros**. 1990. 1 v. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- ³¹ DENQ, B. L.; CHIU, W. Y.; FU, K. Kinetic Model of Thermal Degradation of Polymers for Nonisothermal Processes. **J. Appl. Pol. Sci**, v. 66, p. 1855-1868, 1997.
- ³² DIAZ, L.F.; DE BERTOLDI, M.; BIDLINGMAIER, W.; STENTIFORD, E. **Compost Science and Technology** 1. ed. Amsterdã: Elsevier, 2007. (v.1-7 of Waste Management Series).
- ³³ FARIA, L.I.L; FALCONE, D.M.B.; AGNELLI, J.A.M. **Polímeros**, v. n.1, p. 5-9, 2007.
- ³⁴ FECHINE, G. J. M.; ROSA, D. S.; REZENDE, M.E.; DEMARQUETTE, N.R. **Polymer Science and Engineering**, v. 49, n.1, p.123-128, 2009.
- ³⁵ FECHINE, J.M.G. A Era dos Polímeros Biodegradáveis. **Plástico Moderno**, v. 423, Jan 2010; Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/reportagem.php?rrid=94>> Acesso em: 10 fev. 2013.
- ³⁶ FILHO, C.S.; Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil 2010. Disponível em <<http://www.paginasustentavel.com.br/gestao-ambiental/>> Acesso em 14 mai. 2011.
- ³⁷ FLORY, P. J. Theory of Crystallization in copolymers. **Trans. Faraday Soc.**, v. 51, p. 848-857, 1955.

- ³⁸ GALVANI, F.; GAERTNER, E.. **Adequação da Metodologia Kjeldahl para determinação de Nitrogênio Total e Proteína Bruta**. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2006. (Circular técnica 63)
- ³⁹ GILDING, P. The Earth is Full. Disponível em: <<http://paulgilding.com/pauls-blog/my-talk-at-ted-2012-now-available.html>>. Acesso em: 10 fev. 2013.
- ⁴⁰ GOMES, T.C.A; SILVA, J.A.M; SILVA, M.S.L. Preparo de Composto Orgânico da Pequena Propriedade Rural. Instruções Técnicas da Embrapa Semi-Árido, ISSN 1415-5095, v. 53, Petrolina-PE, 2001. Disponível em <<http://dc205.4shared.com/doc/u99xoXJm/preview.html>> Acesso em 12 fev. 13.
- ⁴¹ GRIFFIN, G. J. L. **Biodegradable synthetic resin sheet material containing starch and a fatty material**. US PATENT No. 4016117A, 5 abr. 1977.
- ⁴² GRIFFIN, G. J. L. Synthetic Polymers and the Living Environment. **Pure & Appl. Chem.**, v. 52, p. 399-407, 1980.
- ⁴³ HARADA, J. Linha BASF de Biopolímeros Biodegradáveis e Compostáveis. In: PLASTSHOW, 2008, São Paulo. **Seminário**. Disponível em: <<http://www.abpol.com.br/arquivos/12secomtec/Polimeros-de-Fontes-Renovaveis.pdf>> Acesso em 28 jul. 2011.
- ⁴⁴ HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. **Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science**. 2. ed. Londres: John Wiley & Sons, 2000.
- ⁴⁵ HERMANN, B.G.; DEBEER, L.; DE WILDE, B.; BLOK, K.; PATEL, M. K. To compost or not to compost: Carbon and energy footprints of biodegradable materials' waste treatment. **Polym. Degradation and Stability**, v. 96, p. 1159-1171, 2011.
- ⁴⁶ Informativo CRQ-IV, Ano 20 - v. 110, Jul/Ago2011, p.6-7. Disponível em <http://www.crq4.org.br/default.php?p=informativo_mat.php&id=988> acesso em 16 mai. 2012.
- ⁴⁷ IUPAC TECHNICAL REPORTS, 2009 – Dispersity in Polymer Science. In: STEPTO, R.F.T. Dispersity in polymer science. **Pure Appl. Chem.**, v. 81, n. 2, p. 351-353, 2009. Disponível em <www.iupac.org> Acesso em 29 jan. 2014.

- ⁴⁸ IZUMI, C. M. S.; TEMPERINI, M. L. A. FT-Raman investigation of biodegradable polymers: Poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **Vibrational Spectroscopy**, v. 54, p. 127-132, 2010.
- ⁴⁹ JACOBSEN, S.; FRITZ, H. G. Plasticizing Polylactide - The Effect of Different Plasticizers on the Mechanical Properties. **Polym Eng Sci**, v. 39, n. 7, p. 1303-1310, 1999.
- ⁵⁰ JANG, M-K; KIM, S-B; NAM, B-K. Transesterification effects on miscibility polycarbonate/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Polym. Bull.**, v. 68, p. 287-298, 2012.
- ⁵¹ JAKUBOWICZ, I.; SOROUDI, A. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 2839–2858, 2013.
- ⁵² JAYASEKARA et al. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. **Polymer Testing**, v. 23, p. 17–27, 2004.
- ⁵³ JIANG, L.; WOLCOTT, M.P.; ZHANG, J. Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 199-207, 2006.
- ⁵⁴ KALIL SADI, R. **Estudo da compatibilização e da degradação de blendas Polipropileno/Poli(3-hidroxibutirato) (PP/PHB)**. 2010. 235 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- ⁵⁵ KANG, H.J.; PARK, S.S. Characterization and Biodegradability of Poly(butylene adipate-co-succinate)/Poly(butylene terephthalate) Copolyester. **J. of Appl. Polym Sci.**, v. 72, p. 593-608, 1999.
- ⁵⁶ KOYAMA, N; DOI, Y. Miscibility of binary blends of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and poly[(S)-lactic acid]. **Polymer**, v. 38, n. 7, p. 1589-1593, 1997.
- ⁵⁷ KIEHL, E. J. **Manual de Compostagem: maturação e qualidade do composto**. Piracicaba, 1998.

- ⁵⁸ LABRECQUE, L. V. et al. Citrate Esters as Plasticizers for Poly (lactic acid). **J Appl Polym Sci**, v. 66, p. 1507-1513, 1997.
- ⁵⁹ LAURINDO, J. B.; MÜLLER, M. O.; YAMASHITA, F. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydr Polym**, v. 72, p. 82–87, 2008.
- ⁶⁰ LOURDIN, D.; COIGNARD, H.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticized concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**, v. 38, p. 5401–5406, 1997.
- ⁶¹ LI, F.; LUO, S.; MA, C.; YU, J.; CAO, A. The Crystallization and Morphology of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-terephthalate) Copolyesters with High Content of BT Units. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 118, p. 623-630, 2010.
- ⁶² LYU, S.; UNTEREKER, D. Degradability of Polymers for Implantable Biomedical Devices. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 10, p. 4033-4065, 2009.
- ⁶³ MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**, v. 42, p. 6209-6219, 2001.
- ⁶⁴ MILANEZ, B.; MASSUKADO, L. M. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos**. Brasília: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA, 2012.
Disponível em:
<http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009_relatorio_residuos_solidos_urbanos.pdf> Acesso em 15 set. 2013.
- ⁶⁵ MINITAB® STATISTICAL SOFTWARE FOR WINDOWS. Version 12.2: Minitab Inc., 1992. 1 CD-ROM.
- ⁶⁶ MOHANTY, S.; NAYAK, S. K.; Biodegradable Nanocomposites of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and Organically Modified Layered Silicates. **J Polym Environ**, v. 20, p. 195-207, 2012.

- ⁶⁷ MÜLLER, R.J.; WITT, W.U.; DECKWER, W.D.; Biodegradation behavior and material properties of aliphatic/aromatic polyesters of commercial importance. **J Environ Polym Degr**, v. 5, n. 2, p. 81-89, 1997.
- ⁶⁸ NGO, H. L; JONES, K.; FOGLIA, T. A. Metathesis of Unsaturated Fatty Acids: Synthesis of Long-Chain Unsaturated- α,ω -Dicarboxylic Acids. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 83, n. 7, p. 629-634, 2006.
- ⁶⁹ NÓBREGA, M. M; OLIVATO, J. B.; MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F. Biodegradable starch-based films containing saturated fatty acids: thermal, infrared and Raman spectroscopy characterization. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 467-474, 2012.
- ⁷⁰ OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bull Chem Soc Jap**. v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.
- ⁷¹ PALHARES, W. **EmbalagemMarca**, São Paulo, v. 124, p. 24-26, 2009 Disponível em: <<http://www.embalagemmarca.com/pdf/EM124.pdf>> Acesso em: 10 fev. 2013.
- ⁷² PATEL, K. M.; SHEN, L. Life Cycle Assessment of Polysaccharide Materials: A Review. **J Polym Environ**, 16, p. 154–167, 2008.
- ⁷³ PAULA, E. L.; MANO, V. Preparação, caracterização e estudos de biodegradação de blendas à base de PDLLA e PVP. **Quim. Nova**, v. 35, n. 6, p. 1084-1089, 2012.
- ⁷⁴ PEIXOTO, J. O. Destinação final de resíduos, nem sempre uma opção econômica. **Engenharia Sanitária**, v. 1, p. 15-18, 1981.
- ⁷⁵ PENNING, A. J. et al. High molecular weight poly(L-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties. **Polymer**, v. 37 n. 26, p. 5849-5857, 1996.
- ⁷⁶ PEREIRA NETO, J. T. **Manual de Compostagem**, Belo Horizonte: UNICEF, 1996.

- ⁷⁷ PEZZIN, A. et al. Avaliação da degradação em solo de embalagens plásticas oxidegradáveis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10º, 2009, Foz do Iguaçu-PR. **Anais**. São Carlos: ABPOL, 2009.
- ⁷⁸ PIEDRAHITA, S. O índice de reciclagem de plástico pós-consumo no Brasil. In: WIEBECK, H. (Coord.) VIII SEMINÁRIO RECICLAGEM E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2013, São Paulo. **Apresentação**. São Paulo: USP, 2013. 1 CD-ROM.
- ⁷⁹ PLICHTA, A. et al. Segmental copolymers of condensation polyesters and polylactide. **Polym Degrad Stab**, v. 97, p. 1852-1860, 2012.
- ⁸⁰ PLUTA, M.; GALESKI, A.; ALEXANDRE, M.; PAUL, M.; DUBOIS, P. Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites and Microcomposites Prepared by Melt Blending: Structure and Some Physical Properties. **J Appl Polym Sci**, v. 86, p. 1497-1504, 2002.
- ⁸¹ PONCE, P. Produção e comercialização de produtos espumados biodegradáveis. In: WIEBECK, H. (Coord.) VIII SEMINÁRIO RECICLAGEM E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2013, São Paulo. **Apresentação**. São Paulo: USP, 2013. 1 CD-ROM.
- ⁸² PYZDEK, T. **The Six Sigma Handbook**: revised and expanded. New York: McGraw-Hill, 2003, 830 p.
- ⁸³ RIBES-GREUS, A.; BADIA, J.D.; MARTINEZ-FELIPE, A., SANTONJA-BLASCO, L. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 191-202, 2013.
- ⁸⁴ ROSA, D.; BARDI, M.A.G. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli(ϵ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 1, p. 43-47, 2007.
- ⁸⁵ RUBIRA, A. F.; SILVA, R.; CARVALHO, G. M.; MUNIZ, E. C. Miscibility Influence in the Thermal Stability and Kinetic Parameters of Poly (3-hydroxybutyrate)/Poly (ethylene terephthalate) Blends. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 153-158, 2010.

- ⁸⁶ RUDNICK, E.; BRIASSOULIS, D. Comparative Biodegradation in Soil Behaviour of two Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources. **J Polym Environ**, v.19, p. 18-39, 2011.
- ⁸⁷ SAADI, Z.; CESAR, G.; BEWA, H.; BENGUIGUI, L. Fungal Degradation of Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) in Soil and in Compost. **J Polym Environ**, DOI 10.1007/s10924-013-0582-2. Publicado online em 14 jun. 2013.
- ⁸⁸ SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. Ed. São Paulo: Editora da UNESP, 1996. 276 p.
- ⁸⁹ SCHNABEL, W. **Polymer Degradation - Principles and Practical Applications**. 2. ed. Nova Iorque: Hanser, 1987. 227 p.
- ⁹⁰ SCOTT, G. EVO4221 - Assessing the Environmental Impacts of Oxo-degradable Plastics Across their Life-cycle. Março de 2010. Disponível em: http://www.biodeg.org/files/uploaded/biodeg/GS_comment_on%20EVO4221_at_PK_W_16.03.10.pdf> Acesso em 03 set. 2011.
- ⁹¹ SCOTT, G.; WILES, D.M. Reviews – programmed-life plastics from polyolefins: a new look at sustainability. **Biomacromolecules**, v. 2, n. 3, p. 615-622, 2001.
- ⁹² SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, p. 246–265, 2008.
- ⁹³ SHI, X. Q.; ITO, H.; KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure of poly(butylene terephthalate/succinate/adipate) biodegradable fibers. **Polymer**, v. 46, p. 11442-11450, 2005a).
- ⁹⁴ SHI, X. Q.; ITO, H.; KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer**, v. 46, p. 11442-11450, 2005b).
- ⁹⁵ SIMON, P. Single-step kinetics approximation employing non-Arrhenius temperature functions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, n. 3, p. 703-708, 2005.

⁹⁶ SINHA, R.K; AGARWAL, S.; CHAUHAN, K.; CHANDRAN, V., SONI, B. K. Vermiculture Technology: Reviving the Dreams of Sir Charles Darwin for Scientific Use of Earthworms in Sustainable Development Programs. **Technology and Investment**, v. 1, p. 155-172, 2010.

⁹⁷ SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S. DALLA ROSA, M. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, p. 634-643, 2008.

⁹⁸ Site "Ambiente Saudável", direcionado do link "Vamos tirar o planeta do Sufoco", disponível em: <<http://www.ambientesaudavel.org.br/posicionamento-sobre-volta-de-sacolas>> Acesso em 15 maio 2012.

⁹⁹ SITE DA B4U. Disponível em: <<http://www.b4u.bio.br/>> Acesso em mar. 2011.

¹⁰⁰ SITE DA BAG TO NATURE. Disponível em: <<http://www.bagtonature.com/>> Acesso em 03 mar. 2011.

¹⁰¹ SITE DA BASF. Disponível em <<http://www.basf.com.br/?id=6358>> Acesso em 03 set. 2011.

¹⁰² SITE DA BRASKEM. Braskem tem o primeiro polietileno verde certificado do Mundo. Disponível em <http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/sala_de_imprensa/sala_de_imprensa_detalhes_6062.aspx> Acesso em 07 jul. 2011.

¹⁰³ SITE DA BIOTEC. Ficha técnica do produto Bioplast 500. Disponível em <http://www.biotec.de/bioplast_product/bioplast-500/> Acesso em 28 Out. 2013.

¹⁰⁴ SITE DA CARDIA BIOPLASTICS. Disponível em <http://www.cardiabiooplastics.com/uploads/090821_CBP_TECHNICAL_DATA_SHEET_-_Compostable_B-MT01.pdf> Acesso em 10 fev. 13.

¹⁰⁵ SITE DO CONAR. Disponível em: <<http://www.conar.org.br/>> Acesso em 16 mai. 2012.

- ¹⁰⁶ SITE DA COORDENADORIA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA INTEGRAL DA SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO DO GOVERNO NO ESTADO DE SÃO PAULO. Disponível em: <http://www.cati.sp.gov.br/Cati/tecnologias/manejo_conservacao_solo/compostagem.php> Acesso em 11 fev. 13.
- ¹⁰⁷ SITE DA ECOFAIR. Disponível em: <<http://ecofair.com.br/meio-ambiente/sacolinhas-de-cana-e-milho/>> Acesso em 10 out. 2012.
- ¹⁰⁸ SITE DA KORIN MEIO AMBIENTE - LINHA EMBIOTIC. Disponível em <<http://www.kmambiente.com.br/produtos.html>> Acesso em 26 abr. 13.
- ¹⁰⁹ SITE DA MORADA DA FLORESTA, OSCIP (Organização da Sociedade Civil de Interesse Público) dedicada ao desenvolvimento de soluções e tecnologias socioambientais para a diminuição de resíduos no Brasil e atividades voltadas à educação e conscientização ambiental. Disponível em: <<http://www.moradadafloresta.org.br/>> Acesso em 11 fev. 13.
- ¹¹⁰ SITE DA OAB. Disponível em: <<http://www.oabsp.org.br/noticias/2012/06/21/8033/>> Acesso em 15 mai. 2012.
- ¹¹¹ SITE DA REVISTA MEIO AMBIENTE. Disponível em: <<http://www.kmambiente.com.br/noticia.jsp?id=369>> Acesso em 18 abr. 2013.
- ¹¹² SITE DA VINÇOTTE, entidade certificadora europeia da Norma EN13432 de Biodegradação. Disponível em <<http://www.okcompost.be/en/recognising-ok-environment-logos/ok-compost-amp-ok-compost-home/>> Acesso em 11 fev. 13.
- ¹¹³ SITE "WWW.BAGTHEBAN.COM", redirecionado do link disponível em: <<http://www.thetruthaboutplasticbags.com/facts.html>> Acesso em 3 set. 2011.
- ¹¹⁴ SOULIS, S.; TRIANTOU, D.; WEIDNER, S.; FALKENHAGEN, J.; SIMITZIS. Structural analysis of biodegradable low-molecular mass copolyesters based on glycolic acid, adipic acid and 1,4 butanediol and correlation with their hydrolytic degradation. **J. Polym Degrad Stab**, v. 97, p. 2091-2103, 2012.

- ¹¹⁵ STARINK, M.J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, v. 404, p. 163-176, 2003.
- ¹¹⁶ STEMPFLE, F.; ORTMANN, P.; MECKING, S. Which Polyesters Can Mimic Polyethylene? **Macromol Rapid Commun**, v. 34, p. 47-50, 2013.
- ¹¹⁷ STLOUKAL, P.; VERNEY, V.; COMMEREUC, S.; RYCHLY J.; MATISOVA-RYCHLÁ, L.; PIS, V.; KOUTNY, M. Assessment of the interrelation between photooxidation and biodegradation of selected polyesters after artificial weathering. **Chemosphere**, v. 88, p. 1214-1219, 2012.
- ¹¹⁸ TENÓRIO, J. A. S. Reciclagem e Resíduos Sólidos: Presente, Passado e Futuro. In: WIEBECK, H. (Coord.) VIII SEMINÁRIO RECICLAGEM E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2013, São Paulo. **Apresentação**. São Paulo: USP, 2013. 1 CD-ROM.
- ¹¹⁹ The Christian Science Monitor. Disponível em <http://static.reuseit.com/PDFs/The%20Christian%20Science%20Monitor.pdf>> Acesso em 10 fev. 2013.
- ¹²⁰ TRIGUEIRO, A. **Mundo sustentável 2 - novos rumos para um planeta em crise**. 1. ed. Rio de Janeiro: Globo Livros, 2011. 400 p.
- ¹²¹ TROGER, F.; BAUDET, L.; DA LUZ, C. Comparação de métodos diretos para determinação do teor de água de sementes. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 15, n. 2, p. 157-163, 1993.
- ¹²² UTRACKI, L.A. **Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology**. New York. Hanser Publishers, 1989.
- ¹²³ VALERA, T.S. **Reaproveitamento de vidros laminados provenientes de rejeitos industriais e pós-consumo**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- ¹²⁴ VAN DE VELDE, K., KIEKENS, P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. **Polymer Testing**, 21, p.433–442, 2002.

¹²⁵ Vídeo tutorial sobre confecção de saquinhos de lixo de jornal. Disponível em: <http://www.youtube.com/watch?v=RcMmkcQLux0&feature=youtube_gdata_player> Acesso em 30 set. 2012.

¹²⁶ VISCOTEK 305 TDA Instrument Manual. V. 2.1, 2012. 62 p.

¹²⁷ WANG, S.H.; DA SILVA, I.F.; MOREIRA, J.C; BALOGH, D.T. Determinação das Constantes K e α da Equação de Mark-Houwink de Poli(p-acetóxiestireno). **Polímeros**, v. 14, n. 2, p. 80-82, 2004.

¹²⁸ WENG, Y.-X.; JIN, Y.-J.; MENG, Q.-Y.; WANG, L.; ZHANG, M.; Zhang; WANG, Y.-Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **J. of Polym. Testing**, v. 32, p. 918-926, 2013a.

¹²⁹ WENG, Y.-X.; JIN, Y.-J.; MENG, Q.-Y.; WANG, L.; ZHANG, M.; Zhang; WANG, Y.-Z. Biodegradation behavior of P(3HB,4HB)/PLA blends in real soil Environments, **J. of Polym. Testing**, v. 32, p 60–70, 2013b.

¹³⁰ WILSON Jr., E.B.; DECIUS, J.C.; CROSS, P.C. **Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra**. Nova Iorque: Dover Publications, 1980.

¹³¹ WOO, E.M; WU, M.C. Thermal and X-Ray Analysis of Polymorphic Crystals, Melting, and Crystalline Transformation in Poly(butylene adipate). **J Polym Sci Part B: Polym Phys**, v. 43, p. 1662–1672, 2005.

¹³² WUNDERLICH, B. **Thermal Analysis**. Nova Iorque: Academic Press, p. 417-431, 1990.

¹³³ XIAO, H.; LU, W.; YEH, J-T. Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends. **J. of Appl. Polym Sci**, v. 112, p. 3754-3763, 2009.

¹³⁴ ZHANG, J.; HUANG, F.; ZHU, F.; CHEN, W.; CHEN, X. Synthesis, ¹H-NMR Characterization, and Biodegradation Behavior of Aliphatic–Aromatic Random Copolyester. **J Appl Polym Sci**, v. 104, p. 2643-2649, 2007.

APÊNDICE A – CHECAGEM DE PRÉ-CONDIÇÃO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) COM OS DADOS DE PESAGEM DA VERMICOMPOSTAGEM

A pré-condição básica para a realização de Análises de Variância (ANOVA) é que os dados tenham variâncias homogêneas. Caso os dados apresentem uma distribuição normal, utiliza-se o valor de P obtido pelo teste de variância de Bartlett. Se os dados não forem normalmente distribuídos, utiliza-se o teste de variâncias de Levene (PYZDEK, 2003).

No Gráfico 1 (abaixo), constata-se que o valor de P no Teste de Normalidade de Anderson-Darling é zero, e portanto os dados não são normalmente distribuídos. No Gráfico 2, o Teste de Variâncias de Levene indica um valor de P superior à 0,05, e portanto pode-se afirmar que os dados têm variâncias homogêneas, o que valida a utilização da Análise de Variâncias (ANOVA) na seção 6.3.

Gráfico 1

Checagem de normalidade dos dados de perda de massa da vermicompostagem

Gráfico 2

Checagem de homogeneidade de variâncias - dados de perda de massa da vermicompostagem

**APÊNDICE B – MONITORAMENTO DA TEMPERATURA, PH E UMIDADE DO
MINHOCÁRIO 2 AO LONGO DA VERMICOMPOSTAGEM PRECEDIDA DE
EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS À LUZ SOLAR**

Semana	T / °C	pH	Umidade quantitativa / %
1	28	7,0	58
2	37	7,3	53
3	27	7,4	55
4	26	7,4	53
5	26	7,5	54
6	27	7,5	54
7	28	7,5	53
8	27	7,5	52
9	33	7,1	60
10	28	7,2	55
11	25	7,3	56
12	25	7,3	55
13	23	7,3	54
14	23	7,3	55
15	24	7,3	55
16	25	7,5	55

ANEXO A – FICHA TÉCNICA DO ECOFLEX

Ecoflex®

Informações Técnicas

- Altamente compatível com produtos de fontes renováveis (amido, pó de madeira, papel)
- Perfeito para a fabricação de filmes (espessura mínima próxima de 10 µm)
- Processado em plantas e equipamentos convencionais de PEBD
- Oferece barreira à passagem de água
- Boa estabilidade térmica até 230°C
- Livre de metais pesados
- Não apresenta toxicidade aguda e adversa
- Durante a biodegradação, não libera qualquer composto perigoso ao meio ambiente

Perfil de propriedades do Ecoflex®

Propriedades	Unidade	Método	Ecoflex® F	PE-LD
Densidade	g/cm³	ISO 1183	1.25-1.27	0.922-0.925
MFR 190 °C, [374°F], 2.16 kg	g/10 min	ISO 1133	2.7-4.9	0.6-0.9
MFR 190 °C, [374°F], 2.16 kg	ml/10 min	ISO 1133	2.5-4.5	0.8-1.2
Temperatura de fusão	°C	DSC	110-120	111
Dureza Shore D	–	ISO 868	32	48
VICAT VST A/50	°C	ISO 306	90	96
Transparência	%	ASTM D1300	82	89
Taxa de permeabilidade				
Oxigênio	cm³/(m²·d·bar)	DIN 53380	1400	2900
Temperatura VICAT	g/(m²·d)	DIN 53380	170	1,70

Aplicações

- Filme para plasticultura
- Embalagens
- Colaminação em papel
- Sacolas

Ecoflex® está em conformidade com as seguintes normas alimentícias:

- Norma européia: EC 90/128
- Norma norte-americana: FDA
- Norma japonesa: JHOSPA

Além disso, encontra-se em análise para aprovação segundo a Resolução N° 105/99 da Anvisa, "Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos" e seus anexos.

Normas

Os selos de compostabilidade são indicadores claros de qualidade. Somente os produtos feitos com materiais completamente biodegradáveis como o Ecoflex® têm permissão para uso desses símbolos. O Ecoflex® atende a todas as normas abaixo:

Biodegradable Plastic Society
Japão (GreenPla)

BPI – Instituto de Produtos Biodegradáveis
(Norma ASTM 6400)

ANEXO B – FICHA TÉCNICA DO ECOVIO E ECOBRÁS

Descrição dos Produtos

Ecovio®

É a combinação do Ecoflex® e 45% de ácido polilático (PLA).
A biodegradabilidade da blendagem já foi testada pela norma EN 13432.
Na composição, o Ecoflex® é o responsável por viabilizar o processamento e melhorar significativamente a funcionalidade das matérias-primas de fonte renovável.

Ecobras™

É o plástico de fonte renovável e compostável desenvolvido em parceria com a afiliada brasileira da Corn Products International, Inc. Combinando o Ecoflex® e um polímero vegetal à base de milho, o Ecobras™ alia a história de sucesso da BASF com os plásticos à renomada competência da Corn Products na produção de polímeros vegetais. Por ter em sua composição mais de 50% de matéria-prima de fonte renovável, o Ecobras™ ajuda a balancear o ciclo de carbono ao equilibrar o tempo de produção da matéria-prima dos plásticos ao tempo de consumo do produto plástico. Economia de recursos fósseis e diminuição da dependência que as atuais gerações têm dos mesmos são os principais benefícios do Ecobras™.

Ecovio®
Ecobras™

Informações Técnicas

Perfil de propriedades do Ecovio®

Propriedades	Unidade	Método	Ecovio®	PEBD
Densidade	g/cm³	ISO 1183	1.24-1.26	0.922-0.925
MFR 190 °C, [374°F], 2.16 kg	g/10 min	ISO 1133	< 2.5	0.6-0.9
MFR 190 °C, [374°F], 2.16 kg	ml/10 min	ISO 1133	–	0.8-1.2
MFR 190 °C, [374°F], 5.0 kg	ml/10 min	ISO 1133	3.0-6.5	–
Temperatura de fusão	°C	DSC	110-120	111
	°C	DSC	140-155	–
Dureza Shore D	–	ISO 868	59	48
VICAT VST A/50	°C	ISO 306	68	96
Haze	%	ASTM D1300	58	–
Taxa de permeabilidade				
Oxigênio	cm³/(m²*d*bar)	DIN 53380	600	–
Vapor de água	g/(m²*d)	DIN 53122	92	–

Perfil de propriedades do Ecobras™

Propriedades	Unidade	Método	Ecobras™	PEBD
Densidade	g/cm³	ISO 1183	1,32	0.922-0.925
MFR 190 °C, [374°F], 2.16 kg	g/10 min	ISO 1133	2.7-4.9	0.6-0.9
Temperatura de fusão	°C	DSC	116-122	111
Módulo de elasticidade	MPa	ASTM D638	300	260
Resistência à tração	MPa	ASTM D1300	13	26
VICAT VST A/50	°C	ISO 306	66	96

Processamento Ecovio®

- Fabricação de filmes com espessura mínima próxima de 10 mm – espessura típica entre 20 e 120 mm
- Processado em plantas e equipamentos convencionais de PEBD
- Boa estabilidade térmica até 230°C
- Boa selagem e capacidade de receber impressão

Processamento Ecobras™

- Perfil de propriedades adequado para injeção e extrusão
- Processado em plantas e equipamentos convencionais de PEBD
- Biodegradação e compostabilidade aprovadas pelo BPI (norma ASTM 6400)

Aplicações

Tanto o Ecobras™ quanto o Ecovio® podem ser processados em plantas e equipamentos convencionais de transformação de plásticos.

Ecovio®: o Ecovio® possui uma combinação de propriedades, tais como flexibilidade e resistência ao rasgo, que favorecem o seu uso na produção de filmes e de peças sopradas. O Ecovio® L BX 8145 também é utilizado como modificador de impacto para PLA em chapas extrudadas ou transformadas, e também para sopro e injeção.

Ecobras™: o Ecobras™ é indicado para a produção de peças injetadas e filmes. Devido às suas propriedades de biodegradação e compostabilidade, o Ecobras™ também é especialmente apropriado para aplicações em embalagens e na agricultura.

Normas

O selo de compostabilidade é um indicador claro de qualidade. Somente os produtos feitos com materiais completamente biodegradáveis como o Ecobras™ têm permissão para uso desse símbolo.

BPI – Instituto de Produtos Biodegradáveis
(Norma ASTM 6400)