

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CAMPUS LONDRINA  
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

**IVAN TAIATELE JUNIOR**

**BIODEGRADABILIDADE DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS E  
SUA COMPOSTABILIDADE COM RESÍDUOS ORGÂNICOS  
DOMICILIARES**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**LONDRINA  
2014**

IVAN TAIATELE JUNIOR

**BIODEGRADABILIDADE DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS E  
SUA COMPOSTABILIDADE COM RESÍDUOS ORGÂNICOS  
DOMICILIARES**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina de TCC2, do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tatiane Cristina Dal Bosco.

Co-orientador: Prof. Dr. Janksyn Bertozzi.

**LONDRINA**

**2014**



**Ministério da Educação**  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Campus Londrina  
Coordenação de Engenharia Ambiental



## TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

Biodegradabilidade de Embalagens Biodegradáveis e sua Compostabilidade com Resíduos Orgânicos Domiciliares

por

Ivan Taiatele Junior

Monografia apresentada no dia 09 de dezembro de 2014 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho \_\_\_\_\_ (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

---

Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira  
(UEL – Departamento de Bioquímica e Biotecnologia)

---

Prof. MsC. Bruno de Oliveira Freitas  
(UTFPR)

---

Profa. Dra. Tatiane Cristina Dal Bosco  
(UTFPR)  
Orientadora

---

Profa. Dra. Ligia Flávia Antunes Batista  
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

*O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso.*

## AGRADECIMENTOS

Não poderia começar esse agradecimento sem expressar minha gratidão àquele que vem em primeiro lugar de tudo em minha vida; àquele sem o qual não chegaria até aqui, ou nem teria começado; àquele em quem me agarrei em todos os momentos de dificuldade deste trabalho e de todo o curso; ao meu “amigão”, Jesus!

Agradeço à minha família por ter sido minha base desde sempre, me educando e provendo tudo de que precisei até hoje. Também agradeço à minha namorada, Paola Arima Scalone, por ter me apoiado e incentivado durante toda a realização deste trabalho, e sua família, Letícia, Nilton e Guilherme Scalone, por me receber tantas vezes em sua casa e me tratar como parte da família.

Reservo um agradecimento especial à minha orientadora Tatiane Cristina Dal Bosco, por toda a confiança que depositou em mim desde o começo. Seu interesse e empolgação com minhas ideias foram contagiantes e fundamentais para que eu também me animasse e seguisse em frente, sabendo que estava no caminho certo. Muito obrigado por toda a dedicação e seriedade com que realiza seu trabalho, pois a levo como referência de profissional na área que também pretendo atuar.

A meu co-orientador, o professor Janksyn Bertozzi, agradeço pelo empenho em me ajudar sempre que precisei. Sua parceria durante os experimentos resultou em conversas com as quais adquiri muito conhecimento técnico e pude perceber a importância da multidisciplinaridade no meio acadêmico.

Gostaria de agradecer ao professor Fabio Yamashita, por disponibilizar os filmes biodegradáveis utilizados no estudo. Da mesma maneira, agradeço à professora Suzana Mali de Oliveira, por acreditar na importância deste estudo e despendendo seu tempo e recursos que foram fundamentais para sua elaboração. Antecipo agradecimentos também pelas contribuições que fará ao trabalho ao compor a banca, assim como os professores Bruno de Oliveira Freitas e Katia Valeria Marques Cardoso Prates que compuseram a banca anterior, os agradeço pelas opiniões compartilhadas. Em especial ao Bruno, que também irá compor a banca da defesa, pelas contribuições que ainda serão dadas, e por todo o interesse que apresentou pelo estudo, tendo acompanhado de perto boa parte de sua realização.

Agradeço a outros professores que contribuíram de alguma forma para o trabalho: professor Roger Nabeyama Michels, pela soldagem dos sensores e pelas análises estatísticas; professor Joelmir Andre Borssoi, pelo auxílio com o delineamento estatístico; professor Admir Créso de Lima Targino, por ceder espaço em seu laboratório e pela companhia ao longo do semestre; e professor Marcelo Hidemassa Anami, pelas dicas dadas e instrumentos emprestados.

Também não poderia deixar de agradecer aos colegas de laboratório, Pedro Henrique Presumido, Vitor Marques, Jaqueline dos Santos, Andressa Vitória Duarte, Monielen Betio e Jessica Lara, que foram fundamentais para a realização do trabalho.

Não menos importante, agradeço a todos os meus amigos que sempre estiveram comigo durante todo o curso, com os quais compartilhei momentos que levarei para sempre na memória. Em especial agradeço ao Gustavo de Souza Silva e à Jéssyca Letícia da Silva, com quem terei o prazer de me formar, pela convivência diária durante esses seis anos de curso.

A todos o meu muito obrigado!

*“Education is the most powerful weapon which you can use to change the world”.*

*“A educação é a arma mais poderosa que você pode usar para mudar o mundo”.*

*(Nelson Mandela)*

## RESUMO

TAIATELE JUNIOR, Ivan. **Biodegradabilidade de embalagens biodegradáveis e sua compostabilidade com resíduos orgânicos domiciliares**. 2014. 105 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Coordenação de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2014.

Os biopolímeros são materiais poliméricos produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como milho, cana-de-açúcar e celulose. Sua vantagem em relação aos polímeros convencionais é a biodegradabilidade, e até compostabilidade da maioria deles. Uma vez que a Política Nacional de Resíduos Sólidos estabelece que apenas rejeitos sejam dispostos em aterros sanitários, alternativas de tratamento devem ser estudadas para os resíduos orgânicos, como por exemplo, a compostagem. A utilização de sacolas compostáveis como acondicionadores primários de resíduos orgânicos domiciliares se mostra uma estratégia interessante para melhorar a qualidade do composto e facilitar o processo em usinas de compostagem, uma vez que existe dificuldade técnica para a separação dos materiais. Estudos que avaliem não só a biodegradabilidade, como também a compostabilidade de biopolímeros devem ser realizados de modo a estabelecer os materiais mais adequados para a fabricação de sacolas compostáveis. Da mesma forma, as bandejas de isopor: em função da dificuldade de higienização e reciclagem, acabam sendo destinadas juntamente com os resíduos orgânicos. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a biodegradabilidade de embalagens biodegradáveis com diferentes aplicações – bandejas de amido e filmes de PBAT/amido – e sua compostabilidade no tratamento de resíduos sólidos orgânicos domiciliares. Para tanto, monitorou-se a biodegradação aeróbia das embalagens por meio da evolução de dióxido de carbono, pelo método respirométrico, calculando-se, então, suas Eficiências de Biodegradação. Na sequência, foram montadas leiras de compostagem com resíduos orgânicos domiciliares e podas de árvores, na presença das embalagens para avaliar sua compostabilidade. O monitoramento do processo se deu pelos parâmetros: temperatura, pH, condutividade elétrica, série de sólidos, nitrogênio total, relação C/N e reduções de massa e volume, além da análise qualitativa da descaracterização dos resíduos e das embalagens. Na primeira etapa, com duração de 47 dias, as embalagens de amido e de PBAT/amido apresentaram Eficiências de Biodegradação muito próximas entre si (34 e 38%, respectivamente) e do material de referência (35%). Durante a compostagem, observou-se a fase termofílica durante os 20 primeiros dias. O pH do composto foi neutralizado e a condutividade elétrica se elevou pela concentração de sais. Houve reduções dos sólidos voláteis, da relação C/N, do volume e da massa do composto, indicando a volatilização da matéria orgânica. Tanto os resíduos quanto as embalagens apresentaram boa descaracterização e verificou-se que a presença dos últimos não prejudicou o processo de compostagem. Concluiu-se que a utilização de embalagens biodegradáveis para auxiliar o gerenciamento de resíduos sólidos urbanos nos municípios deve ser incentivada, de modo a melhorar a qualidade final do composto e facilitar o processamento dos resíduos nas usinas de compostagem.

**Palavras-chave:** Compostagem. Resíduos Sólidos Urbanos. Teste de Sturm. Biopolímeros. Polímeros biodegradáveis.

## ABSTRACT

TAIATELE JUNIOR, Ivan. **Biodegradability of biodegradable packaging and their compostability with residential organic waste.** 2014. 105 f. Conclusion of Course Work (Bachelor of Environmental Engineering) – Department of Environmental Engineering, Federal University of Technology – Paraná. Londrina, 2014.

Biopolymers are polymeric substances produced from raw materials that comes from renewable resources, such as corn, sugarcane and cellulose. The advantages of these materials in relation to conventional polymers is the biodegradability, and even compostability that most of them present. Since the Brazilian Policy of Solid Waste establishes that only refuse must be disposed at sanitary landfills, alternative treatments must be researched for organic waste, for instance composting. The utilisation of compostable bags to dispose residential organic waste stands out as an interesting strategy to improve compost quality and to facilitate the process at composting plants, since there is technical difficulty to separate materials. Studies that assess not only the biodegradability, but also the compostability of biopolymers must be realised in order to establish the most appropriate materials for the production of compostable bags. Similarly, the expanded polystyrene trays: due to the difficulty at sanitising and recycling, they end up being disposed along with organic waste. Accordingly, the aim of this study was to assess the biodegradability of biodegradable packaging with different applications – starch trays and PBAT/starch films – and their compostability in the treatment of residential solid organic waste. Packaging aerobic biodegradation was then monitored by means of carbon dioxide evolution, by the respirometric method, calculating their Biodegradation Efficiencies. Composting windrows were then set with residential organic waste and twigs from tree pruning, on the presence of the packaging for assessing their compostability. The monitoring of the process was held for the parameters: temperature, pH, electrical conductivity, solids, total nitrogen, C/N ratio and mass and volume reductions, besides qualitative analysis of mischaracterisation for the residues and the packaging. At the first experiment, with duration of 47 days, the starch and PBAT/starch packaging presented Biodegradation Efficiencies very close to each other (34 and 38%, respectively) and to the reference material (35%). During composting, the thermophilic phase was observed during the first 20 days. The compost pH was neutralised and electrical conductivity has increased for the concentration of salts. There were reductions of volatile solids, C/N ratio, volume and mass of the compost, indicating the volatilisation of the organic matter. Either the residues or the packaging presented good mischaracterisation and it was verified that the presence of the latter did not prejudiced the composting process. It was concluded that the utilisation of biodegradable packaging to assist the urban solid waste management at municipalities must be encouraged, in order to improve the final quality of the compost and to facilitate the processing of residues at composting plants.

**Keywords:** Composting. Urban Solid Waste. Sturm Test. Biopolymers. Biodegradable Polymers.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Panorama da coleta de Resíduos Sólidos Urbanos em Londrina e nas unidades políticas em que está inserida durante o ano de 2013.....	15
Figura 2 – Estimativa da composição gravimétrica dos Resíduos Sólidos Urbanos coletados no Brasil em 2012. ....	16
Figura 3 – Escala de prioridades para o gerenciamento dos resíduos sólidos. ....	17
Figura 4 – Fases da temperatura durante a compostagem.....	20
Figura 5 – Diversos produtos fabricados a partir do Ingeo, biopolímero desenvolvido pela NatureWorks.....	28
Figura 6 – Sistema respirométrico pioneiro na quantificação da biodegradabilidade. ....	33
Figura 7 – Esquema do sistema respirométrico. ....	35
Figura 8 – Variação de peso molecular e aparência para garrafas de PLA em condições reais de compostagem. ....	39
Figura 9 – Organograma simplificado do estudo, com suas respectivas etapas.....	40
Figura 10 – Aparato experimental utilizado para o Teste de Sturm.....	45
Figura 11 – Dimensões propostas para a montagem das leiras. ....	51
Figura 12 – Planta baixa do espaço da Casa de Vegetação na qual foi conduzida a compostagem.....	54
Figura 13 – Exemplo de sensor de temperatura. ....	56
Figura 14 – Posicionamento dos sensores de temperatura no interior das leiras. ....	56
Figura 15 – Esquematização do sistema de Análise por Injeção Sequencial (SIA). ....	58
Figura 16 – Evolução de CO <sub>2</sub> acumulada por quinzena.....	65
Figura 17 – Saldo da evolução acumulada de CO <sub>2</sub> no decorrer dos testes respirométricos.....	66
Figura 18 – Eficiência de Biodegradação dos polímeros em teste.....	70
Figura 19 – Espectros FTIR do amido (a), do PBAT/amido (b), do isopor (c) e do PEBD (d) antes (preto) e após (vermelho) a biodegradação. ....	73
Figura 20 – Índice de Grupos Carboxílicos Terminais.....	74
Figura 21 – Curvas de TGA (a,c) e de DTGA (b,d) para os polímeros biodegradáveis amido e PBAT/amido antes (preto) e após (vermelho) os testes respirométricos. ....	75
Figura 22 – Curvas de TGA (a,c) e de DTGA (b,d) para os polímeros convencionais isopor e PEBD antes (preto) e após (vermelho) os testes respirométricos. ....	77
Figura 23 – Variação diária de temperatura na leira T32 aos 10 (a), 20 (b), 30 (c) e 40 (d) Dias Após o Enleiramento (DAE).....	79
Figura 24 – Variação das temperaturas máximas (a), médias (b) e mínimas (c) diárias durante todo o período de compostagem.....	81
Figura 25 – Variação de pH e condutividade elétrica (CE) verificada para a poda, para os resíduos orgânicos (RO) e para o composto em 14, 28 e 42 Dias Após o Enleiramento (DAE), nos tratamentos T0 (a), T1 (b), T2 (c) e T3 (d).....	82
Figura 26 – Teores de sólidos totais (ST), umidade (H <sub>2</sub> O), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) da poda, dos resíduos orgânicos (RO) e do composto em 14, 28 e 42 Dias Após o Enleiramento (DAE) nos tratamentos T0 (a), T1 (b), T2 (c) e T3 (d).....	84
Figura 27 – Redução de volume dos compostos submetidos aos tratamentos T0, T1, T2 e T3.....	87
Figura 28 – Redução de massa dos compostos submetidos aos tratamentos T0, T1, T2 e T3.....	88



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Número de municípios com usinas de compostagem, quantidade total e porcentagem de resíduos encaminhados para esses locais, em 2008. ....	18
Tabela 2 – Formulação das bandejas de amido.....	41
Tabela 3 – Formulação dos filmes de PBAT/amido. ....	41
Tabela 4 – Quantidades em massa de polímero e composto em cada reator. ....	46
Tabela 5 – Caracterização dos resíduos que constituem a Unidade Experimental...51	
Tabela 6 – Composição da Unidade Experimental para diferentes relações C/N. ....	52
Tabela 7 – Composição volumétrica das leiras de cada tratamento. ....	53
Tabela 8 – Caracterização inicial dos polímeros e do inóculo.....	63
Tabela 9 – Massa total de CO <sub>2</sub> acumulada ao fim dos testes por grama de polímero. ....	67
Tabela 10 – Resultados encontrados na literatura para massa total de CO <sub>2</sub> acumulada por grama de polímero. ....	68
Tabela 11 – Cálculo do CO <sub>2</sub> teórico (mC <sub>T</sub> ).....	69
Tabela 12 – Comparação entre perda de massa e evolução de CO <sub>2</sub> . ....	72
Tabela 13 – Teores de Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio (N) e relação C/N para a poda, para os resíduos orgânicos (RO) e para o composto em 14, 28 e 42 Dias Após o Enleiramento (DAE). ....	85

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS DOMICILIARES .....	14
3.1.1	Gerenciamento dos Resíduos Orgânicos Sólidos Domiciliares.....	17
3.2	COMPOSTAGEM E PARÂMETROS A SEREM MONITORADOS.....	19
3.2.1	Temperatura .....	19
3.2.2	Aeração .....	21
3.2.3	Umidade .....	22
3.2.4	Relação Carbono/Nitrogênio (C/N) .....	22
3.2.5	Granulometria.....	23
3.2.6	Potencial Hidrogeniônico (pH) .....	23
3.3	BIOPOLÍMEROS .....	24
3.3.1	Aplicabilidade .....	27
3.3.2	Polímeros Biodegradáveis Estudados .....	28
3.3.2.1	Amido .....	28
3.3.2.2	Poli (Butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT .....	29
3.3.3	Biodegradabilidade e Compostabilidade de Biopolímeros.....	30
3.4	BIODEGRADABILIDADE DE BIOPOLÍMEROS (TESTE DE STURM).....	32
3.5	COMPOSTABILIDADE DE BIOPOLÍMEROS .....	36
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>40</b>
4.1	OBTENÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS ESTUDADOS .....	41
4.1.1	Embalagens Biodegradáveis: Bandejas de Amido e Filmes de PBAT/amido... .....	41
4.1.2	Embalagens Convencionais: Bandejas de Isopor e Sacolas de Polietileno .	42
4.2	TESTE DE BIODEGRADABILIDADE (TESTE DE STURM) .....	43
4.2.1	Caracterização e Preparação das Amostras .....	43
4.2.2	Obtenção e Preparação do Inóculo .....	43
4.2.3	Realização do Experimento.....	44
4.2.4	Análise da Evolução de Dióxido de Carbono.....	47
4.2.5	Cálculo da Eficiência de Biodegradação .....	48
4.2.6	Perda de Massa.....	49
4.2.7	Análises Estruturais e Térmicas .....	49
4.3	PROCESSO DE COMPOSTAGEM.....	49
4.3.1	Dimensionamento das Leiras .....	50
4.3.2	Preparação do Material e Montagem das Leiras .....	53
4.3.3	Monitoramento do Processo de Compostagem.....	55
4.4	DETERMINAÇÃO DE CO <sub>2</sub> EMPREGANDO SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO SEQUENCIAL .....	57
4.5	ANÁLISES LABORATORIAIS .....	58
4.5.1	pH e Condutividade Elétrica .....	59
4.5.2	Série de Sólidos e Umidade .....	59
4.5.3	Nitrogênio Total .....	61
4.6	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	62
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>63</b>
5.1	TESTES DE BIODEGRADABILIDADE (TESTES DE STURM).....	63

5.1.1	Caracterização inicial das amostras e do inóculo .....	63
5.1.2	Evolução de Dióxido de Carbono .....	64
5.1.3	Eficiência de Biodegradação .....	68
5.1.4	Perda de Massa.....	71
5.1.5	Análises Estruturais e Térmicas .....	72
5.1.5.1	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....	72
5.1.5.2	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	75
5.2	PROCESSO DE COMPOSTAGEM.....	78
5.2.1	Temperatura .....	78
5.2.2	pH e Condutividade Elétrica .....	82
5.2.3	Série de Sólidos.....	83
5.2.4	Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e Relação C/N .....	85
5.2.5	Redução de Volume e Massa.....	86
5.2.6	Descaracterização dos Resíduos e dos Biopolímeros.....	89
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>92</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>94</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>105</b>

## 1 INTRODUÇÃO

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

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

Por outro lado, materiais poliméricos biodegradáveis têm sido cada vez mais estudados, inclusive para a fabricação de sacolas plásticas. Polímeros a base de amido, por exemplo, possuem alto grau de biodegradabilidade, o que viabilizaria a sua inserção no processo de compostagem, sem afetar a eficiência do tratamento. Filmes de polímeros a base de amido apresentam, porém, baixa resistência quando comparados a polímeros tradicionais não biodegradáveis, havendo então a necessidade de estudos que norteiem escolhas nas composições de novos polímeros, de modo a garantir tanto seu grau de biodegradabilidade, quanto sua resistência mecânica. Além disso, há poucos estudos que avaliam não só a biodegradabilidade de polímeros, como também sua compostabilidade quando do tratamento de resíduos orgânicos, sendo necessários, portanto, estudos que determinem os materiais mais adequados para a fabricação de sacolas plásticas a serem usadas como dispositivo

de acondicionamento para os resíduos domiciliares visando o tratamento posterior dos mesmos.

Além das sacolas, outros produtos estão sendo desenvolvidos a base de biopolímeros. Bandejas feitas de amido de mandioca, por exemplo, já podem substituir as bandejas convencionais de isopor em algumas utilidades que permitem um descarte rápido (VERCELHEZE et al., 2013). Estudos de biodegradabilidade e compostabilidade de demais produtos e embalagens a base de biopolímeros disponíveis no mercado também são importantes, pois seus resultados podem embasar políticas que determinem o descarte junto aos resíduos orgânicos, uma vez provada sua compostabilidade.

Nesse sentido, o presente estudo objetivou avaliar a biodegradabilidade de embalagens com diferentes aplicações – filmes e bandejas – feitas de polímeros biodegradáveis, por meio de testes respirométricos. Além disso, a compostabilidade dessas embalagens biodegradáveis também será avaliada durante o tratamento de resíduos sólidos orgânicos domiciliares.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a biodegradabilidade de embalagens biodegradáveis com diferentes aplicações – filmes e bandejas – e sua compostabilidade durante o tratamento de resíduos sólidos orgânicos domiciliares.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Monitorar a biodegradação aeróbia das embalagens por meio da produção de dióxido de carbono, pelo método respirométrico;
- Calcular e comparar as eficiências de biodegradação de cada embalagem testada pelo método respirométrico;
- Avaliar a degradação das embalagens por meio de análises térmicas e estruturais;
- Realizar o balanço de massa a partir da comparação da perda de massa dos conteúdos dos reatores após o ensaio de biodegradação com as quantidades de CO<sub>2</sub> evoluídas;
- Monitorar o desempenho da compostagem de resíduos orgânicos domiciliares, podas de árvores e materiais poliméricos, por meio da medição dos parâmetros temperatura, pH, condutividade elétrica, umidade, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis e nitrogênio total;
- Avaliar as reduções de massa, volume e relação C/N do composto durante o processo de compostagem;
- Avaliar a compostabilidade das embalagens com resíduos orgânicos e podas de árvore a partir da descaracterização dos resíduos e embalagens utilizados na compostagem, por meio de registros fotográficos.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS DOMICILIARES

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

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

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

Frente à situação caótica que o gerenciamento dos resíduos sólidos se encontra no país, o governo brasileiro elaborou a Lei nº 12.305, de âmbito federal, que instituiu a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010b). Dentre outras providências, a lei classifica os resíduos de acordo com a origem em: (1) resíduos domiciliares; (2) resíduos de limpeza urbana; (3) resíduos sólidos urbanos<sup>1</sup>; (4)

---

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

resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços; (5) resíduos dos serviços públicos de saneamento básico; (6) resíduos industriais; (7) resíduos de serviços de saúde; (8) resíduos da construção civil; (9) resíduos agrossilvopastoris; (10) resíduos de serviços de transportes; e (11) resíduos de mineração (BRASIL, 2010b). Em especial, os resíduos domiciliares constituem os originários de atividades domésticas em residências urbanas, sendo que a responsabilidade de seus geradores é cessada quando da disponibilização adequada para a coleta, ou devolução, no caso dos resíduos inseridos no sistema de logística reversa (BRASIL, 2010b).

A Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) publica anualmente um panorama demonstrativo de diversos parâmetros sobre o gerenciamento dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no Brasil. Dados para a coleta de RSU em Londrina e em cada uma das unidades políticas nas quais está inserida são demonstrados pela Figura 1 (ABRELPE, [2014]). É possível

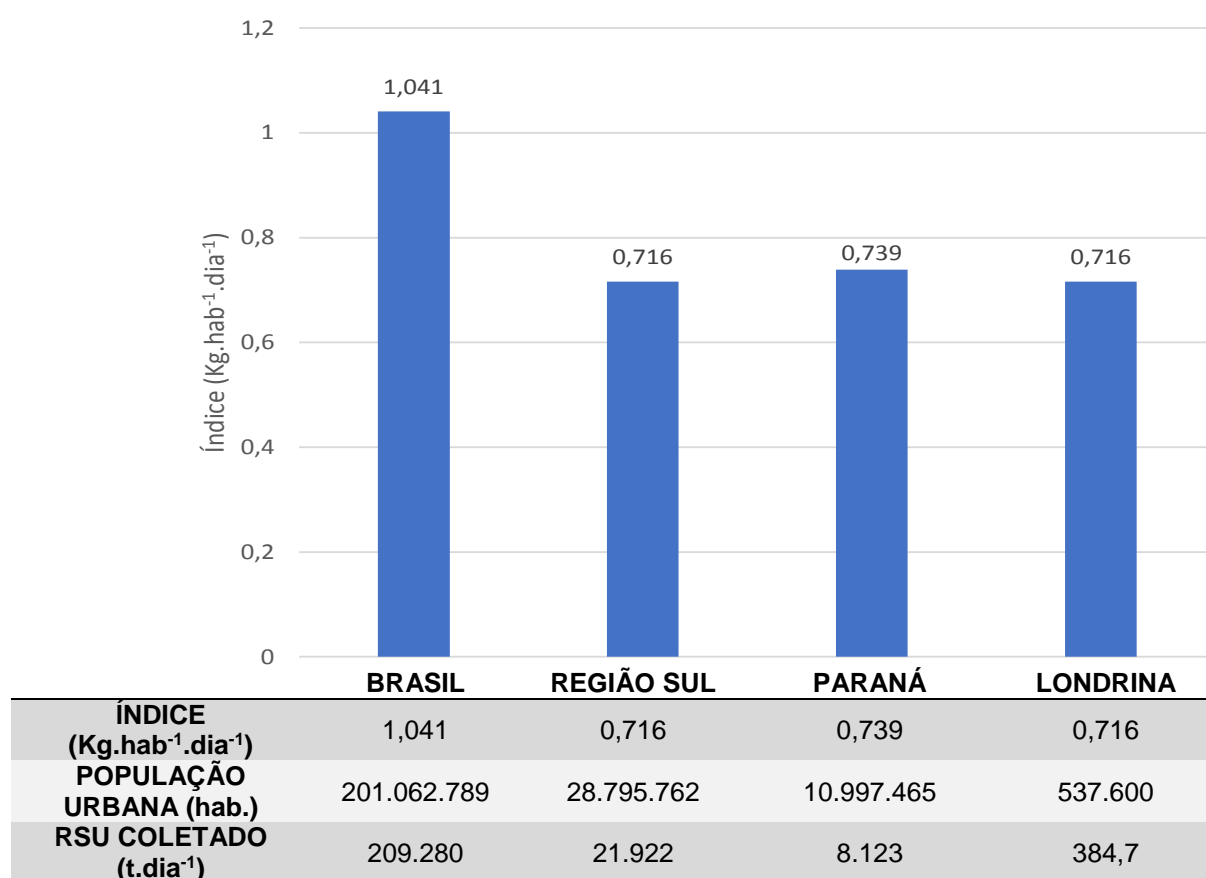


Figura 1 – Panorama da coleta de Resíduos Sólidos Urbanos em Londrina e nas unidades políticas em que está inserida durante o ano de 2013.

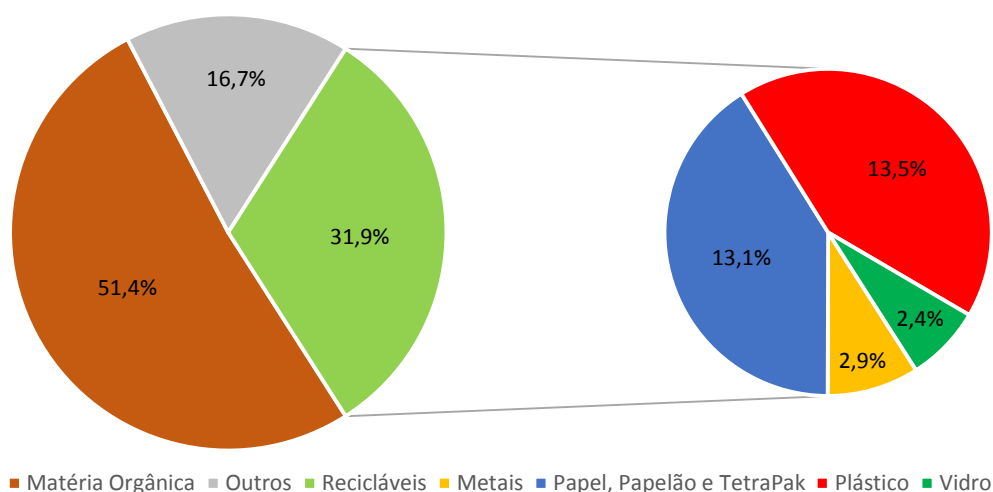
Fonte: Adaptado de ABRELPE [2014].



notar que o Estado do Paraná possui uma geração per capita mais alta que a média para a Região Sul. Por sua vez, a Coleta de RSU per capita em Londrina é mais baixa que a média para o estado. Esses dados de coleta refletem ainda a própria geração dos resíduos, a qual se pode concluir ser menor em Londrina do que no território nacional como um todo.

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

Como pode-se perceber na Figura 2, os resíduos produzidos pelos brasileiros são muito ricos em matéria orgânica. Os resíduos orgânicos representam mais da metade, em massa, de todo o resíduo coletado no país (ABRELPE, [2013]). Saber aproveitar essa grande parcela do resíduo adequadamente pode representar, portanto, uma grande oportunidade de crescimento para a economia brasileira. Estudos que avaliem as diversas possibilidades de tratamento e reaproveitamento dos resíduos orgânicos, como compostagem e biodigestão, por exemplo, são necessários



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

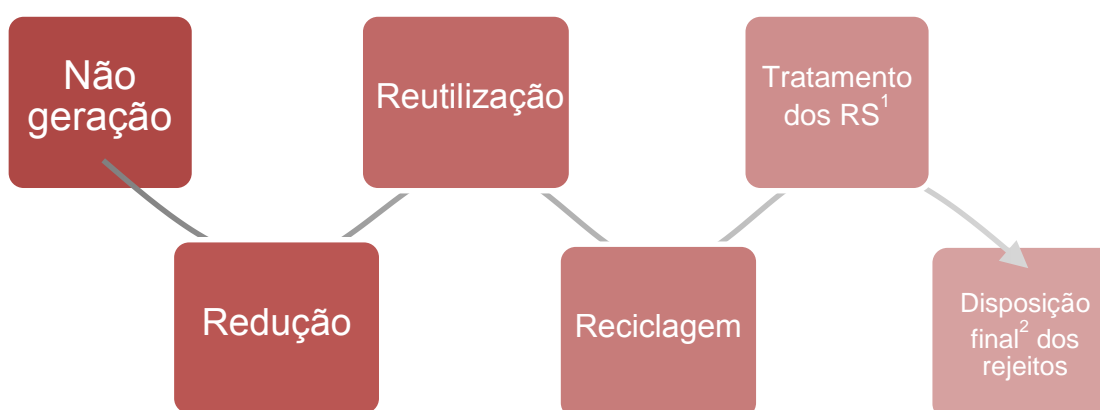
**Fonte: Adaptado de ABRELPE [2013].**

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

de modo a fornecer base científica às decisões de iniciativas públicas e privadas participantes do gerenciamento de resíduos sólidos no país.

### 3.1.1 Gerenciamento dos Resíduos Orgânicos Sólidos Domiciliares

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



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

Fonte: Adaptado de Brasil (2010a).

**Notas:**

(1) RS = Resíduos Sólidos;

(2) Disposição final ambientalmente adequada.

(3) O tamanho da fonte, assim como a coloração em *dégradé*, foram propositalmente utilizados de modo a ilustrar a escala de prioridades decrescente da esquerda para a direita.

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

Entretanto, a maioria dos municípios brasileiros não respeitam a escala de prioridades, deslocando os resíduos orgânicos domiciliares para o último patamar. Um estudo realizado pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA, 2012) mostra o baixo investimento do governo brasileiro no tratamento de resíduos orgânicos via compostagem (Tabela 1). Ou seja, quase todo o resíduo orgânico gerado no Brasil ainda é destinado, junto aos rejeitos, a aterros sanitários, ou pior ainda, a aterros controlados e lixões.

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

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

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

**Nota:**

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

A cidade de Londrina enquadra-se como um dos casos brasileiros que não segue a escala de prioridades estabelecida pela PNRS: os resíduos orgânicos não são segregados na fonte pela população, sendo acondicionados e coletados junto aos rejeitos e posteriormente dispostos no aterro sanitário da Central de Tratamento de

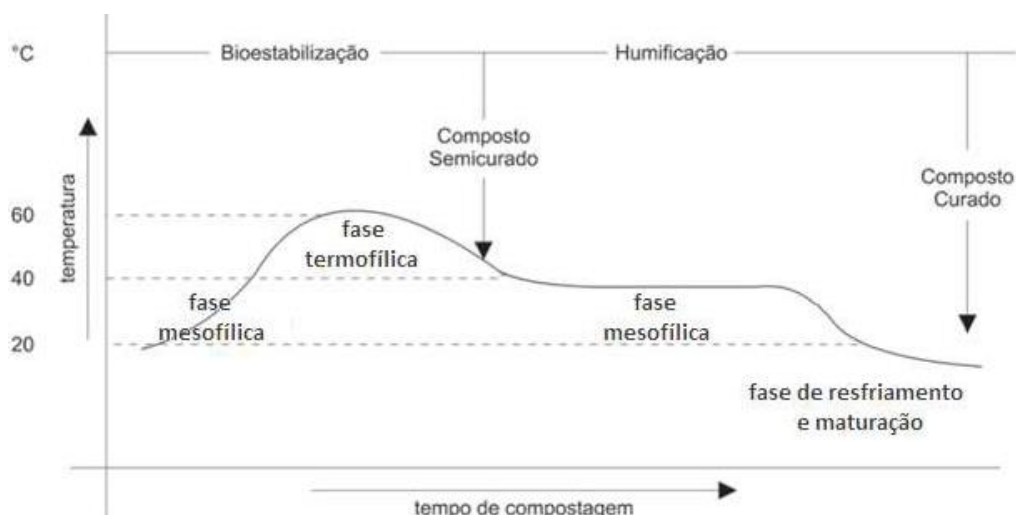
Resíduos (CTR). Visando futuramente tratar esses resíduos via compostagem com resíduos de poda de árvores – também abundante e sem destinação adequada atualmente – a Companhia Municipal de Transporte e Urbanização (CMTU) implantou um projeto piloto em algumas quadras do centro da cidade, onde os orgânicos passaram a ser segregados e coletados separadamente por meio do programa de Coleta Diferenciada (CMTU, 2014). Os resíduos são então levados à CTR, onde passam por uma peneira rotativa para que parte do plástico das sacolas e outras partículas maiores fiquem retidos. O restante é misturado a podas de árvores e o processo de compostagem é iniciado (CMTU, 2014).

### 3.2 COMPOSTAGEM E PARÂMETROS A SEREM MONITORADOS

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

#### 3.2.1 Temperatura

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



**Figura 4 – Fases da temperatura durante a compostagem.**  
**Fonte: Adaptado de Barreira (2005).**

A primeira fase de todo processo de compostagem é a mesofílica (aquecimento), na qual predominam temperaturas moderadas entre 30 e 45 °C. Nesta etapa também ocorre a expansão das colônias de micro-organismos mesofílicos e a intensificação da ação de decomposição, liberação de calor e elevação da temperatura rumo à próxima fase (TRAUTMANN et al., 2005; INÁCIO, 2009).

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

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

A quarta e última fase nem sempre é perceptível dependendo do tempo de duração do processo de compostagem. Trata-se do período de estabilização, no qual é produzido um composto maturado, estabilizado e com características semelhantes ao húmus. A taxa de degradação se torna muito baixa pois a atividade microbiana

decai significativamente, sendo retomada assim que o composto for adicionado ao solo, liberando nutrientes (TRAUTMANN et al., 2005; INÁCIO, 2009).

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

### 3.2.2 Aeração

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

A demanda por oxigênio varia ao longo da compostagem, sendo maior nas primeiras fases, de degradação rápida da matéria orgânica, e diminuindo conforme a atividade microbiana é reduzida (ANDREOLI et al., 2001). É alertado que o revolvimento deve ser obrigatoriamente realizado caso a temperatura esteja acima dos 70 °C, ou quando a umidade estiver entre 55 e 60% (KIEHL, 2004; BARREIRA, 2005; MASSUKADO, 2008). Kiehl (2004) ainda indica que as partes mais externas da leira recebam a maior atenção durante os revolvimentos, uma vez que estão expostas ao sol e ao vento, estando mais frias e ressecadas.

### 3.2.3 Umidade

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

O “teste da mão” é um teste simples e rápido que ajuda a controlar o teor de umidade durante o processo de compostagem. Nunes (2009) descreve rapidamente o teste, no qual se deve pegar um pouco de composto e comprimi-lo fortemente em uma das mãos: se a água começar a verter por entre os dedos, sem que escorra, está no ponto ideal de umidade. Caso o composto esteja seco demais, deve ser feita a umidificação durante o revolvimento, para que a água seja igualmente distribuída no interior da leira. Mas se o composto estiver muito úmido, deve-se fazer injeção de ar ou de material seco (MASSUKADO, 2008).

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

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

A estrutura molecular do material compostado influencia seu processo de decomposição via compostagem. Resíduos ricos em carbono – podas de árvores, serragem e maravalha, por exemplo – degradam de forma mais lenta do que materiais

ricos em nitrogênio (MASSUKADO, 2008). Barreira (2005) destaca que resíduos com deficiência em nitrogênio (relação C/N acima de 50/1) podem prolongar o tempo de maturação do composto, ao passo que resíduos com excesso deste elemento (relação C/N abaixo de 10/1) podem reduzir indesejavelmente o tempo de maturação, tornando-a incompleta, e resultar em odores desagradáveis devido à volatilização do excesso de nitrogênio na forma de amônia.

### 3.2.5 Granulometria

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

Bidone e Povinelli (1999) indicam uma granulometria entre 1 e 5 cm para as partículas no momento de montagem das leiras. Resíduos orgânicos domiciliares, por exemplo, por constituir primariamente restos de comida, já possuem granulometria reduzida, devendo apenas ser triturados previamente à compostagem caso haja ocorrência de partículas maiores. Resíduos de poda de árvores também já apresentam granulometria ideal nos casos em que o serviço de poda é realizado com o auxílio de um caminhão equipado com triturador, estando o material transportado e destinado às usinas de compostagem pronto para inserção nas leiras.

### 3.2.6 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Os valores de pH para os resíduos que são tratados por meio do processo de compostagem podem variar muito. No entanto, é indicado que o valor do pH para o composto esteja entre 5,5 e 8, de modo a otimizar o processo, pois as bactérias



aeróbias preferem valores de pH neutros para se desenvolver (DIAZ et al., 2007). Uma redução do pH pode ser observada na fase inicial da compostagem, devido à formação de ácidos minerais. Com a degradação destes e formação de ácidos orgânicos, que reagem com as bases liberadas da matéria orgânica, o pH passa a manter-se próximo de 7 ou levemente alcalino (KIEHL, 1985).

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

### 3.3 BIOPOLÍMEROS

Os polímeros, mais comumente conhecidos como plásticos, são materiais amplamente utilizados hoje em dia, estando presentes em uma infinidade de produtos. A alta demanda por esses produtos tem levado à geração de resíduos desses materiais em grandes quantidades, quase sempre tendo sido destinados a aterros sanitários ou lixões. Isso se deve principalmente à ausência do setor de reciclagem na maior parte do território nacional: o serviço está presente em apenas 8% dos municípios brasileiros, o que leva o país a perder cerca de R\$ 8 bilhões a cada ano por deixar de processar os resíduos recicláveis em geral (PORTAL BRASIL, 2012).

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

Frente a essas preocupações, diversos novos materiais vêm sendo desenvolvidos numa tentativa de substituir em parte os polímeros convencionais, minimizando seus impactos ao meio ambiente. Dentre eles, pode-se destacar alguns grupos: (1) os polímeros oxibiodegradáveis; (2) os polímeros biodegradáveis; (3) os biopolímeros; e (4) os polímeros verdes.

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

Os polímeros biodegradáveis, segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2004) são aqueles cujo processo de degradação é resultado da ação de micro-organismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas. Diversas matérias-primas podem ser utilizadas para o processamento desses polímeros (Quadro 1). Em especial, os polímeros biodegradáveis advindos de fontes renováveis são vistos como os mais ecologicamente corretos, pois além de sua biodegradabilidade, possuem outras características que contribuem para a sustentabilidade, como: (1) o menor impacto ambiental relacionado a sua origem; (2) o balanço positivo de dióxido de carbono após a compostagem; e (3) a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado, uma vez que o CO<sub>2</sub> emitido pela degradação do polímero será virtualmente absorvido pelas plantas que servirão novamente de matéria-prima para sua produção (RAY; BOUSMINA, 2005).

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

**Quadro 1 – Diversas fontes dos polímeros biodegradáveis e seus respectivos exemplos.**  
**Fonte: Adaptado de Avérous (2008).**

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

Os polímeros verdes são frequentemente citados na literatura como aqueles que durante sua síntese, processamento ou degradação produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais (IORDANSKII et al., 1999; SCOTT, 2000; CHENG; GROSS, 2010; HAN et al., 2011). Brito et al. (2011), porém, preferem atribuir o adjetivo “verde” para aqueles polímeros que são convencionalmente oriundos de matérias-primas de fonte não-renovável, mas que devido a avanços tecnológicos passaram a ser sintetizados a partir de matérias-primas de fonte renovável, como o polietileno (PE) e o policloreto de vinila (PVC). Uma desvantagem é que, apesar de ambos serem biopolímeros, nem o PE nem o PVC verde são biodegradáveis (BRITO et al., 2011).

Como se pode perceber, cada um dos grupos de novos materiais tem suas vantagens e desvantagens. De modo geral, a resistência mecânica dos polímeros é inversamente proporcional a sua biodegradabilidade, conferindo dificuldades para a aplicabilidade de polímeros biodegradáveis. O maior desafio atual para as pesquisas voltadas ao desenvolvimento de novos materiais pode ser resumido, então, no desenvolvimento de “biopolímeros verdes biodegradáveis”, ou seja, polímeros

biodegradáveis, produzidos a partir de fontes renováveis, e que consigam manter as mesmas características daqueles obtidos convencionalmente a partir de fontes fósseis.

Entre as descobertas de materiais simultaneamente mais resistentes e biodegradáveis, as pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos polímeros tendem atualmente a avaliar a compatibilidade de diferentes polímeros para a fabricação de um mesmo material. Ou seja, alguns polímeros biodegradáveis têm sido misturados em diferentes porcentagens a outros polímeros com menor biodegradabilidade (ou nenhuma), mas com maior resistência mecânica. As blendas são então submetidas a testes mecânicos, de modo a avaliar sua resistência, e também a testes estruturais, térmicos e de biodegradação, a fim de comparar seu grau de biodegradabilidade com os graus dos polímeros convencionais puros (VINHAS et al., 2007; COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008; KIJCHAVENGKUL et al., 2008; DE PAULA; MANO, 2012; MUNIYASAMY et al. 2013; VERCELHEZE et al., 2013; VIEYRA; AGUILAR-MÉNDEZ; SAN MANTÍN-MARTÍNEZ, 2013; WENG et al., 2013).

### 3.3.1 Aplicabilidade

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

Alguns pesquisadores da Universidade Estadual de Londrina (UEL) também desenvolvem, em suas pesquisas científicas, polímeros biodegradáveis de variadas fontes, além de blendas entre polímeros de fontes renováveis e não renováveis. O Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, por exemplo, pesquisa a produção de bandejas biodegradáveis a base de amido de mandioca, que podem substituir bandejas de isopor em certas aplicações que envolvem um descarte rápido (SILVA et al., 2013; VERCELHEZE et al., 2013; MATSUDA et al., 2013; MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013; MELLO; MALI, 2014). Já o Departamento de Ciência e Tecnologia em Alimentos desenvolve filmes a partir da blenda entre amido e poli

(butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT, ou ainda ecoflex®, como é comercializado pela BASF (BASF, 2012) – dos quais se pode produzir sacolas plásticas de mercado, convencionalmente feitas a base de polietileno de baixa densidade (BRANDELERO; GROSSMANN; YAMASHITA, 2013; OLIVATO et al., 2013; NOBREGA et al., 2013; OLIVATO et al., 2014; GARCIA et al., 2014).



**Figura 5 – Diversos produtos fabricados a partir do Ingeo, biopolímero desenvolvido pela NatureWorks. Fonte: Adaptado de NatureWorks [2014?].**

### 3.3.2 Polímeros Biodegradáveis Estudados

#### 3.3.2.1 Amido

O amido pode ser extraído de diversas fontes, como cereais (trigo, arroz e milho), tubérculos (batata) e raízes (mandioca) (CHIOU et al., 2005). Além disso, o amido é extremamente versátil nas pesquisas de desenvolvimento de polímeros: pode ser convertido em produtos químicos usados na produção de polímeros sintéticos

(etanol, acetona e ácidos orgânicos); pode produzir biopolímeros por meio de processos fermentativos; pode ser hidrolisado e empregado como monômero ou oligômero; ou ainda pode ser enxertado com uma variedade de reagentes para produzir novos materiais poliméricos (BELGACEM; GANDINI, 2008).

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

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

Vários são os itens fabricados atualmente a partir do amido termoplásticos. Alguns exemplos são: espumas (expandidos), filmes, sacolas, itens moldados, produtos termoformados e até itens de higiene pessoal (BRITO et al., 2011).

### 3.3.2.2 Poli (Butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT

O Poli (Butileno adipato-co-tereftalato) – ou apenas PBAT – é um poliéster alifático-aromático com propriedades comparáveis às de muitos plásticos advindos de fontes fósseis (MUNIYASAMY et al., 2013). Trata-se de um material flexível e com

boa resistência à água e ao cisalhamento (WENG et al., 2013). De fato o PBAT também é um polímero a base de petróleo, mas apesar de não utilizar matéria-prima renovável, consiste de um polímero biodegradável e compostável.

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

Um dos polímeros feito de PBAT, pioneiros no mercado, é o *ecoflex*<sup>®</sup>, da BASF. O produto já ganhou ampla aceitação pelo setor comercial em alguns países, além de possuir vários certificados internacionais de compostabilidade: Australian standard AS 4736; European standard EN 13432; American standard ASTM 6400; e Japanese standard GreenPla (BASF, 2012). A empresa alemã destaca, entre outras vantagens do *ecoflex*<sup>®</sup>, a compatibilidade com bioplásticos em blendas, a processabilidade em extrusoras de filmes convencionais e a adequabilidade para embalagens de comida. O *ecovio*<sup>®</sup>, outro polímero biodegradável já produzido pela BASF, consiste da blenda entre o *ecoflex*<sup>®</sup> e o poli (ácido lático) – ou PLA, biopolímero sintetizado a partir do amido (BASF, 2012).

### 3.3.3 Biodegradabilidade e Compostabilidade de Biopolímeros

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

A biodegradabilidade de um polímero está relacionada à sua capacidade de ser degradado por meio da ação de micro-organismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas (ASTM, 2004). Diversas normas nacionais e internacionais especificam os critérios para um polímero ser certificado como biodegradável, mas em geral, o material deve emitir cerca de 90% do total de dióxido de carbono teórico

que ele poderia emitir – considerando completa degradação – em no máximo 180 dias (ASTM, 2004; STANDARDS AUSTRALIA, 2005; ABNT, 2008).

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

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

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



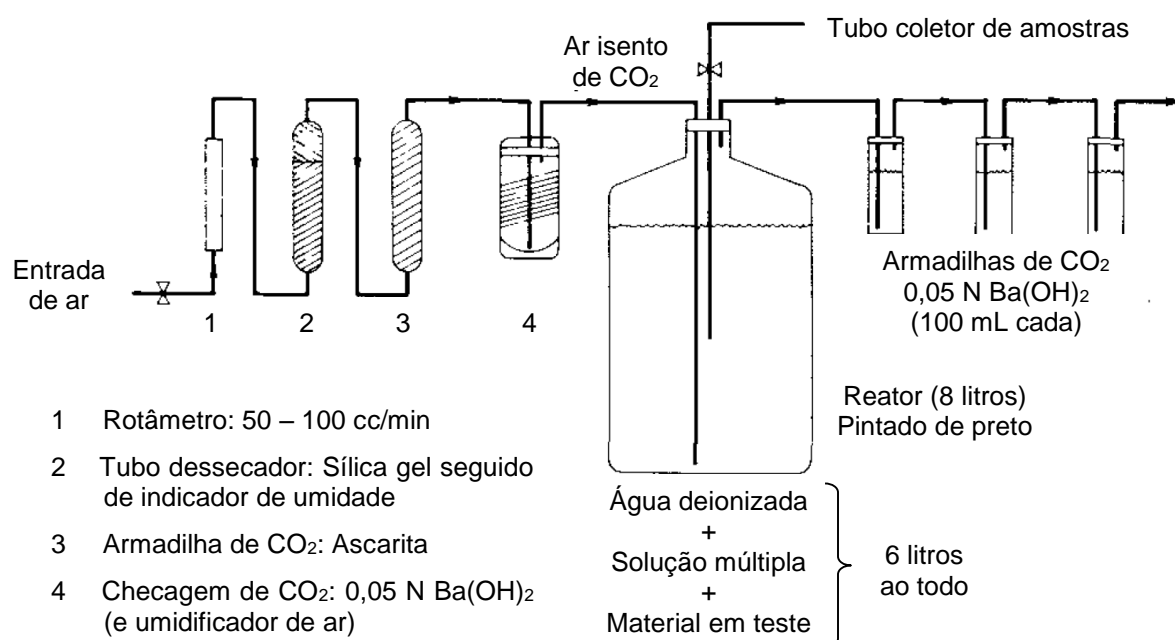
meio da perda de massa molecular. Comparando ambos os testes, os autores chegaram à conclusão de que as garrafas inteiras inseridas em um ambiente real de compostagem degradaram mais rápido que os fragmentos de garrafa testados *in vitro* (KALE et al., 2007). Entre outros fatores, os autores associam essa variação no tempo de degradação ao tamanho das amostras de polímeros, razão amostra/composto e a natureza do composto (KALE et al., 2007).

### 3.4 BIODEGRADABILIDADE DE BIOPOLÍMEROS (TESTE DE STURM)

O início dos estudos para a quantificação da biodegradabilidade de diferentes materiais remete à década de 1950. Ludzack et al. (1959) são uns dos primeiros a utilizar um sistema respirométrico com captura de gás carbônico, a fim de estimar quanto biodegradável certo composto é. No estudo em questão avaliou-se a degradação de cianetos orgânicos em contato com amostras de água do Rio Ohio, a fim de monitorar o comportamento dessas substâncias orgânicas potencialmente poluidoras quando despejadas pelas indústrias no ambiente natural. Outros compostos orgânicos utilizados na fabricação de detergentes também tiveram sua biodegradabilidade quantificada com o mesmo objetivo, anos mais tarde (THOMPSON; DUTHIE, 1968).

Mas foi no início da década de 70 que o autor que dá nome a esse teste publicou seu primeiro estudo. Sturm (1973) adaptou o sistema respirométrico de Thompson e Duthie (1968) a uma escala menor para avaliar a biodegradabilidade de surfactantes não-iônicos, também utilizados na produção de detergentes. Nove produtos foram colocados individualmente em contato com uma mistura de esgoto bruto – como fonte de micro-organismos –, extrato de levedura – como fonte de nutrientes –, e água saturada em oxigênio – como diluente. Ao final de 14 dias, alíquotas iguais de cada uma das nove culturas foram usadas para compor uma solução múltipla (ou “*composite seed*”, como o próprio autor denominava), a qual serviria de inóculo para o teste. No interior de cada reator foram então colocados 600 mL dessa solução e 120 mg do material em teste, completando-se com água saturada em oxigênio até o volume total de 6 litros.

O sistema respirométrico utilizado por Sturm (1973) pode ser observado na Figura 6. Um compressor simples bombeava ar para dentro do sistema, que passava por uma série de tubos antes de adentrar o reator: o primeiro tubo, contendo sílica gel retinha a umidade do ar; o segundo, contendo ascarita, absorvia praticamente todo gás carbônico presente; e o último, contendo solução de hidróxido de bário, reagia com qualquer resquício de  $\text{CO}_2$  que ainda podia existir no ar, além de fornecer umidade ao mesmo, de modo a garantir que o ar que adentrasse o reator fosse isento de dióxido de carbono e com umidade adequada para a reação aeróbia.



**Figura 6 – Sistema respirométrico pioneiro na quantificação da biodegradabilidade. Fonte: Traduzido de Sturm (1973).**

Todo o gás produzido no interior do reator passava então por uma nova série de tubos, todos contendo solução de hidróxido de bário como armadilha de  $\text{CO}_2$ . Periodicamente, o tubo mais próximo do reator era retirado e seu conteúdo titulado. Os dois tubos restantes eram colocados uma posição cada vez mais próxima do reator, sendo a posição mais distante ocupada por um tubo com solução nova de hidróxido de bário, ou seja, ainda isenta de gás carbônico. As análises periódicas por titulação possibilitaram avaliar a evolução na produção de  $\text{CO}_2$  por meio do processo de biodegradação dos materiais em teste. Ou seja, de maneira cumulativa, as massas

de gás carbônico obtidas eram relacionadas ao valor máximo desse gás que teoricamente pode se desprender durante o processo de degradação (parâmetro calculado a partir da fórmula molecular do material). Uma vez que a produção de CO<sub>2</sub> no reator cessa ou passa a ser desprezível, a razão entre a massa acumulada de gás carbônico liberado até então e o seu valor máximo teórico corresponde, por fim, à biodegradabilidade de determinado material.

A partir da definição desta metodologia, vários estudos passaram a utilizá-la, com algumas adaptações, visando avaliar a biodegradabilidade dos mais diversos materiais, inclusive biopolímeros, denominando o método como “Teste de Sturm”. De modo a evitar que essas adaptações se divergissem e garantir uma comparação adequada de resultados entre os materiais poliméricos biodegradáveis, algumas instituições internacionais criaram metodologias padrões, baseadas em Sturm (1973).

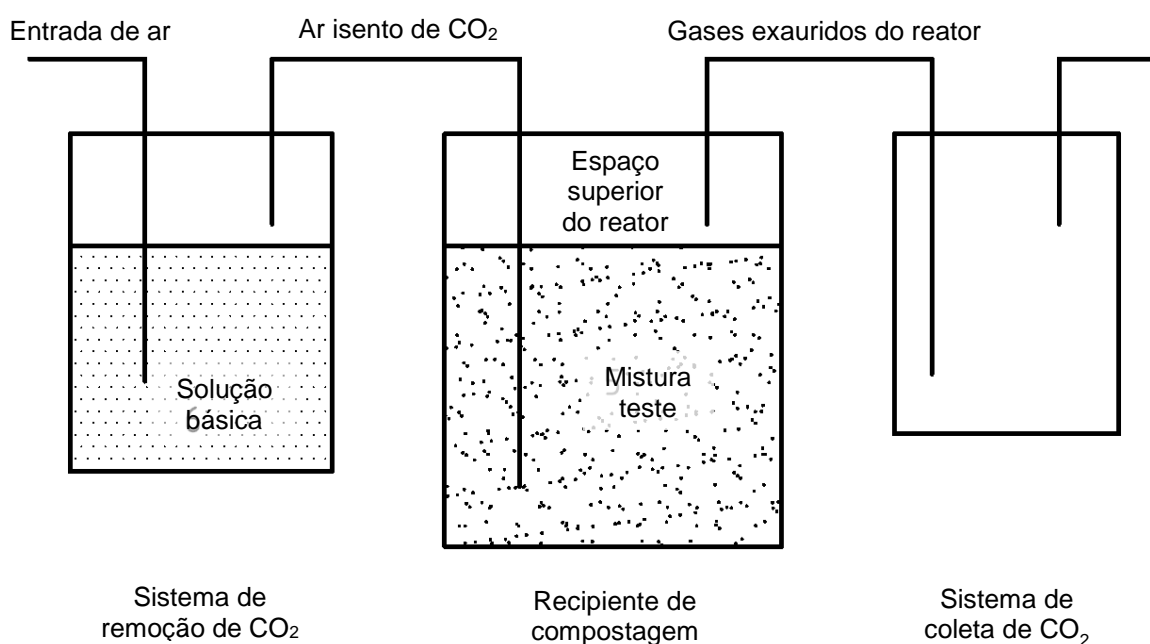
A *International Organization for Standardization* (ISO), por exemplo, criou a norma ISO 14855, com primeira versão publicada em 1999, e cuja versão atual, publicada em 2012, é intitulada “*Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions - Method by analysis of evolved carbon dioxide*”. Outra norma internacional com o mesmo objetivo, publicada em 2003 e revisada em 2011, foi a ASTM D5338, elaborada pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Uma das adaptações aderidas tanto pela ISO 14855 quanto pela ASTM D5338 foi a utilização de um composto maturado simples, de dois a três meses de idade, como inóculo, sendo inserido diretamente no reator, sem a necessidade da produção de um “*composite seed*” como Sturm indicava. Os mecanismos para isentar o ar de gás carbônico – antes de adentrar o reator – e para capturar o gás carbônico resultante da biodegradação – após a saída do reator – também foram simplificados, sendo indicada a utilização de apenas um recipiente contendo solução básica para cada mecanismo, como mostra a Figura 7 (STANDARDS AUSTRALIA, 2005<sup>3</sup>).

Com o crescente interesse do mercado pelos biopolímeros, muitos estudos têm sido realizados para avaliar o grau de biodegradabilidade desses materiais, sempre sendo seguidas as metodologias do Teste de Sturm, por vezes citadas por meio das normas internacionais ISO 14855 e ASTM D5338 (ROSA et al., 2002;

---

<sup>3</sup> A norma AS ISO 14855 é uma versão australiana da norma internacional, elaborada pela organização Standards Australia. Trata-se de uma reprodução idêntica e fiel à norma original ISO 14855:1999, tendo sido consultada para o presente estudo.

VINHAS et al., 2007; COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008; KIJCHAVENGKUL et al., 2008; FUNABASHI; NINOMIYA; KUNIOKA, 2009; PAULA; MANO, 2012; MUNIYASAMY et al., 2013). Alguns desses estudos são apresentados no Quadro 2, sendo relacionados aos respectivos biopolímeros cuja biodegradabilidade foi avaliada.



**Figura 7 – Esquema do sistema respirométrico.**  
**Fonte: Adaptado de Standards Australia (2005).**

AUTORES	BIOPOLÍMERO	INÓCULO	DURAÇÃO
ROSA et al. (2002)	PHB, PHB-V e PCL	Composto orgânico	54 dias
VINHAS et al. (2007)	PHB/amido e PHB-HV/amido	Cultura de duas espécies de fungos	28 dias
COELHO; ALMEIDA; VINHAS (2008)	PHB-HV/amido	Cultura de duas espécies de fungos	31 dias
KIJCHAVENGKUL et al. (2008)	PBAT	Composto de estrume	45 dias
FUNABASHI; NINOMIYA; KUNIOKA (2009)	PCL e PLA	Composto de estrume de galinha	30-130 dias
PAULA; MANO (2012)	PDLLA, PVP e PDLLA/PVP	Composto orgânico (húmus)	77 dias
MUNIYASAMY et al. (2013)	PBAT, DDGS e PBAT/DDGS	Composto de estrume	200 dias

**Quadro 2 – Estudos de biodegradabilidade de diferentes biopolímeros em escala laboratorial, materiais utilizados como inóculos e duração dos testes.**

### 3.5 COMPOSTABILIDADE DE BIOPOLÍMEROS

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

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

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

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

necessários, a fim de estimar o tempo que determinados objetos levarão para se desintegrar completamente nesses ambientes.

Nesse sentido, alguns estudos vêm sendo realizados a fim de avaliar a degradação de certos polímeros biodegradáveis quando em contato com solo. Weng et al. (2013) enterraram amostras de filmes de PLA, PBAT e PLA/PBAT por 120 dias. Análises elementares foram realizadas nas amostras antes e depois da degradação e os resultados mostraram que para todos os materiais, o conteúdo de átomos de carbono diminuiu, enquanto o conteúdo de átomos de oxigênio aumentou, indicando que realmente houve degradação. Outras análises – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) – também comprovaram que os três materiais testados sofreram degradação em solo, apesar de nenhum deles quantificar sua biodegradabilidade (WENG et al., 2013).

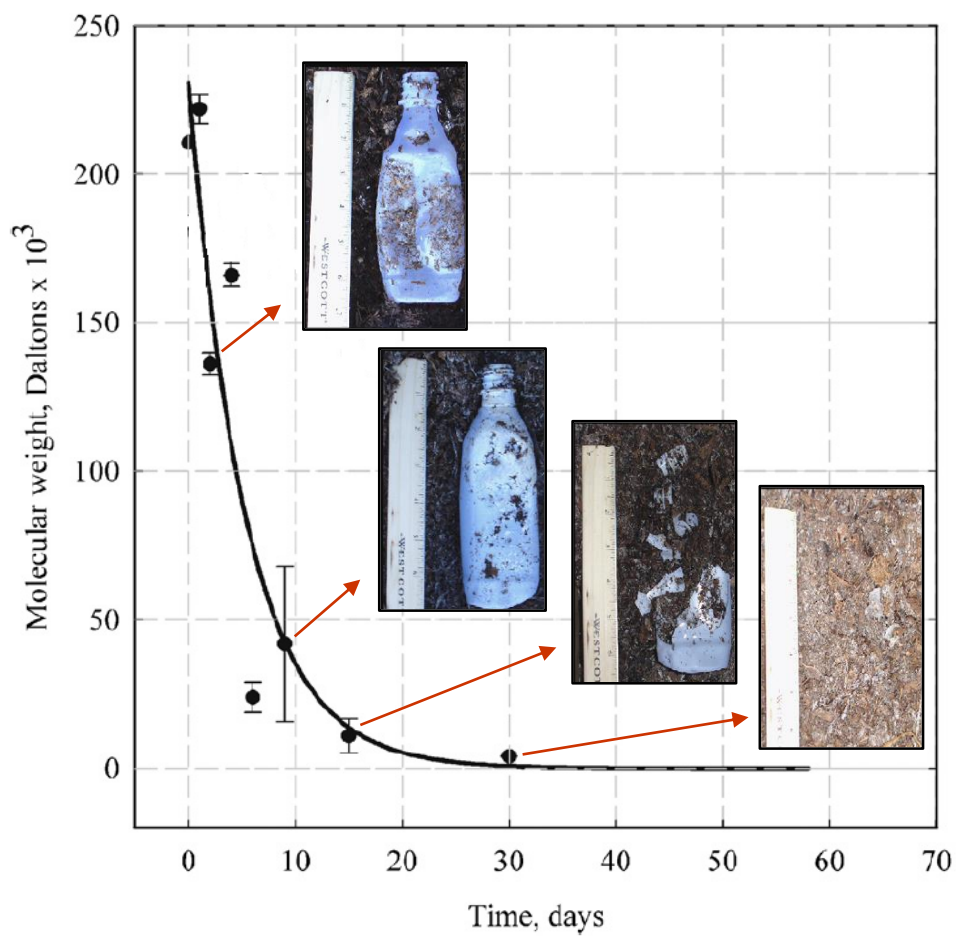
Ainda no que se refere a estudos de biodegradabilidade de polímeros em solo, perdas de massa de amostras de bandejas feitas de amido, fibra de bagaço de cana-de-açúcar e montmorilonita foram avaliadas por Vercelheze et al. (2013) após serem inseridas em solo por 90 dias. As bandejas sofreram degradação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

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

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

O comportamento de outros polímeros biodegradáveis em ambiente de compostagem, como PLA e PBAT, também foi avaliado. Kale et al. (2007) inseriram garrafas de PLA de 500 mL inteiras no interior de leiras com dimensões industriais (6 m de largura x 24 m de comprimento x 3 m de altura), cujo composto consistia de dejetos bovinos, restos de ração bovina e maravalha. Pode-se notar pela Figura 8 a drástica redução do peso molecular do material logo nos primeiros dias, seguido de uma fase de estabilização ao passo que o peso molecular se aproximava de zero, valor esse que seria atingido no 58º dia – estimativa realizada por meio da curva de calibração – caso o experimento não fosse cessado no 30º dia (KALE et al., 2007).

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



**Figura 8 – Variação de peso molecular e aparência para garrafas de PLA em condições reais de compostagem.**  
Fonte: Adaptado de Kale et al. (2007).



## 4 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia do estudo baseou-se primariamente na NBR 15448-2:2008 – “Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis. Parte 2: Biodegradação e compostagem – Requisitos e métodos de ensaio” (ABNT, 2008). Esse documento leva em consideração diretrizes de normas nacionais e internacionais, tais como NBR 15448-1 (ABNT, 2006), ISO 14855 (STANDARDS AUSTRALIA, 2005), OECD 208 (OECD, 1984), EN 13432 (EUROPEAN STANDARDS, 2000) e EN 14045 (EUROPEAN STANDARDS, 2003).

Algumas técnicas realizadas em estudos anteriores de biodegradabilidade de embalagens biodegradáveis também foram utilizadas, sendo por vezes adaptadas visando o cumprimento dos objetivos do presente trabalho. Vale ressaltar que as adaptações às normas não comprometeram os resultados do estudo, uma vez que o mesmo não objetivou a certificação dos materiais testados.

Após a obtenção das embalagens biodegradáveis, o estudo foi dividido basicamente em duas etapas: (1) os testes de biodegradabilidade – testes respirométricos ou de Sturm – e (2) o processo de compostagem (Figura 9).

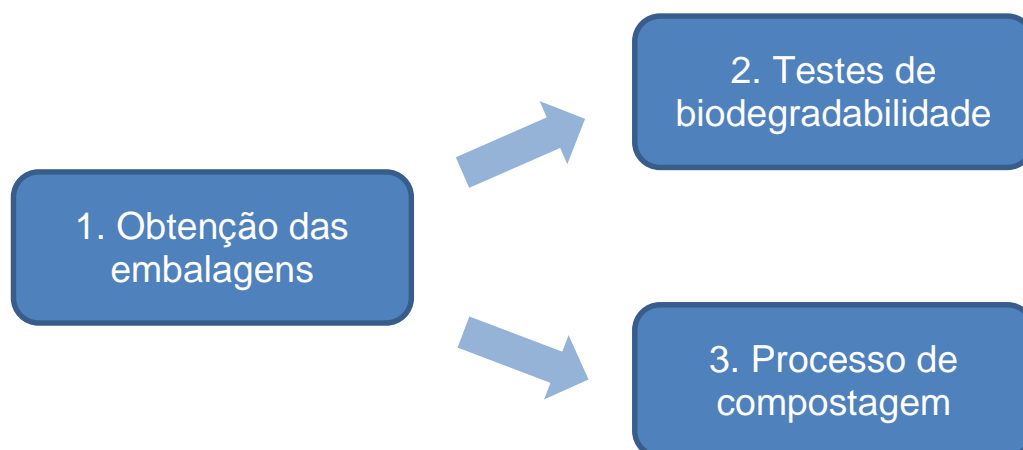


Figura 9 – Organograma simplificado do estudo, com suas respectivas etapas.

## 4.1 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS ESTUDADOS

### 4.1.1 Embalagens Biodegradáveis: Bandejas de Amido e Filmes de PBAT/amido

As bandejas de amido foram fabricadas e gentilmente fornecidas pelo Departamento de Bioquímica e Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Sua formulação foi composta de amido de mandioca (Yoki Alimentos S.A., Paranaíba-PR, Brasil), glicerol (Reagen, Rio de Janeiro-RJ, Brasil), estearato de magnésio (Labsynth, São Paulo-SP, Brasil), goma guar (Labsynth, São Paulo-SP, Brasil) e água. As proporções de cada constituinte estão presentes na Tabela 2.

**Tabela 2 – Formulação das bandejas de amido.**

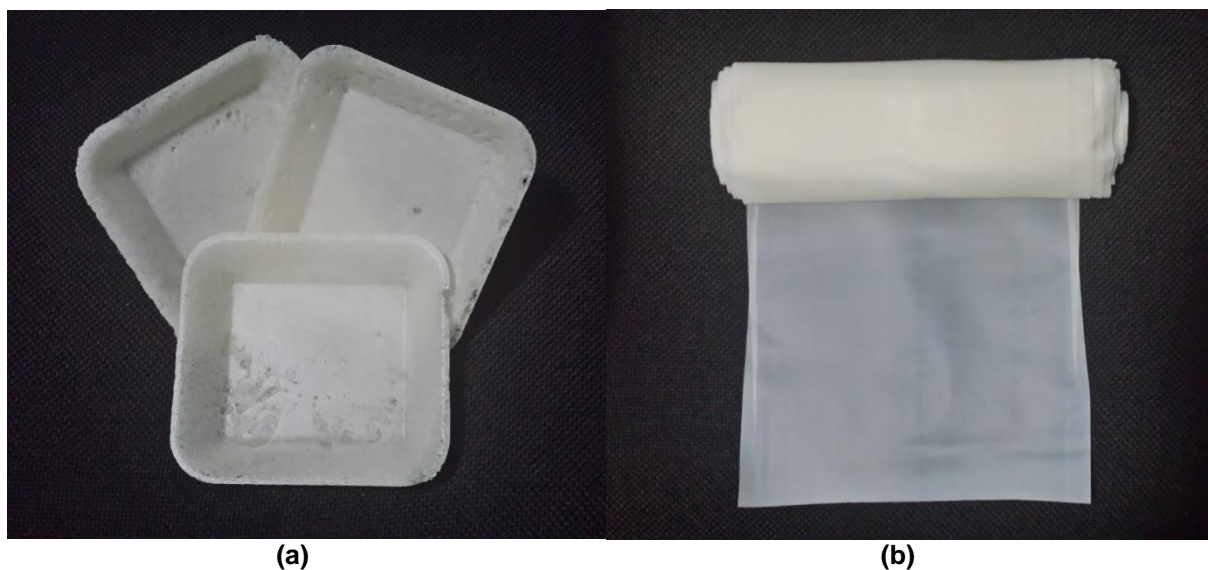
AMIDO (g/100 g)	GLICEROL (g/100 g)	ÁGUA (mL/100 g)	ESTEARATO DE MAGNÉSIO (g/100 g)	GOMA GUAR (g/100 g)
100	5	100	0,5	1

Os filmes de PBAT/amido foram fabricados e gentilmente fornecidos pelo Departamento de Ciência e Tecnologia em Alimentos da Universidade Estadual de Londrina (UEL). A embalagem foi formulada com amido Indemil (Brasil), glicerol (Dinâmica, Brasil), poli (adipato co-tereftalato de butileno) – PBAT – sob nome comercial de Ecoflex®-F (BASF, Alemanha) e ácido cítrico (P.A., Sigma-Aldrich). As proporções de cada constituinte são apresentadas na Tabela 3.

Fotos das bandejas e filme prontos estão ilustradas na Fotografia 1.

**Tabela 3 – Formulação dos filmes de PBAT/amido.**

AMIDO (kg/100 kg)	GLICEROL (kg/100 kg)	PBAT (kg/100 kg)	ÁCIDO CÍTRICO (g/100 kg)
63	17	20	20



Fotografia 1 – Bandejas de amido (a) e filme de PBAT/amido (b).

#### 4.1.2 Embalagens Convencionais: Bandejas de Isopor e Sacolas de Polietileno

Os polímeros convencionais, tanto as bandejas de isopor, quanto as sacolas de PEBD, foram adquiridos em loja de embalagem, a fim de evitar quaisquer contaminações advindas de sua utilização. Esses produtos poliméricos convencionais estão ilustrados na Fotografia 2.



Fotografia 2 – Bandeja de isopor (a) e sacola de polietileno (b).  
Fontes: <sup>(a)</sup> Colméia Distribuidora (2014);  
<sup>(b)</sup> Cubo Azul (2014).

## 4.2 TESTE DE BIODEGRADABILIDADE (TESTE DE STURM)

A primeira etapa do estudo consistiu na realização de testes respirométricos, a fim de quantificar a eficiência de biodegradação para cada embalagem em análise. A NBR 15448-2 determina que esses ensaios de biodegradação aeróbia devem ser realizados conforme a ISO 14855 (ABNT, 2008). A norma internacional, por sua vez, especifica o método por análise da evolução de dióxido de carbono como forma de determinação da biodegradabilidade de materiais poliméricos (STANDARDS AUSTRALIA, 2005).

### 4.2.1 Caracterização e Preparação das Amostras

Foram realizadas análises iniciais para a determinação de teor de umidade, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis e nitrogênio total, de cada um dos materiais poliméricos em estudo - isopor, Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), amido e PBAT/amido – além da sacarose, utilizada como material de referência positiva. O parâmetro sólidos totais, em especial, foi obtido visando à análise de perda de massa ao longo do processo de biodegradação aeróbia (STANDARDS AUSTRALIA, 2005). Já os sólidos voláteis foram determinados para serem utilizados no cálculo das quantidades teóricas de gás carbônico possíveis de serem evoluídas de cada reator. As metodologias para a determinação de tais parâmetros em laboratório estão descritas na seção 4.5.

Todos as embalagens foram fragmentadas a pequenos pedaços de 2x2 cm de área superficial e espessura original do próprio material.

### 4.2.2 Obtenção e Preparação do Inóculo

O presente estudo utilizou como inóculo um material orgânico estabilizado e maturado, advindo de processo de compostagem de lodo de estação de tratamento

de efluentes de laticínio e poda de árvores. Grandes fragmentos de material inerte foram removidos do composto, o qual foi posteriormente peneirado em uma peneira com malha de 0,5 cm, o que se enquadra na abrangência de 0,5 cm a 1 cm exigida por Standards Australia (2005) (Fotografia 3).



**Fotografia 3 – Fragmentos retidos do composto original (à esquerda) e aspecto do composto utilizado como inóculo após o peneiramento (à direita).**

Assim como para as embalagens em teste, o composto também foi caracterizado de acordo com teor de umidade, sólidos totais, fixos e voláteis, além de análise de nitrogênio total a fim de determinar sua relação C/N. Por fim, determinou-se o pH do composto, desejando-se que estivesse entre 7,0 e 9,0 de modo a garantir um ambiente favorável ao desenvolvimento dos micro-organismos degradadores da matéria orgânica (STANDARDS AUSTRALIA, 2005).

#### 4.2.3 Realização do Experimento

Para cada polímero, foi utilizado um conjunto com três frascos de plástico (Figura 10). O ar advindo do compressor passa primeiramente pelo frasco A, contendo 150 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 6,0 molar. O gás carbônico presente no ar reage com o hidróxido, formando carbonato de sódio, que fica retido no interior

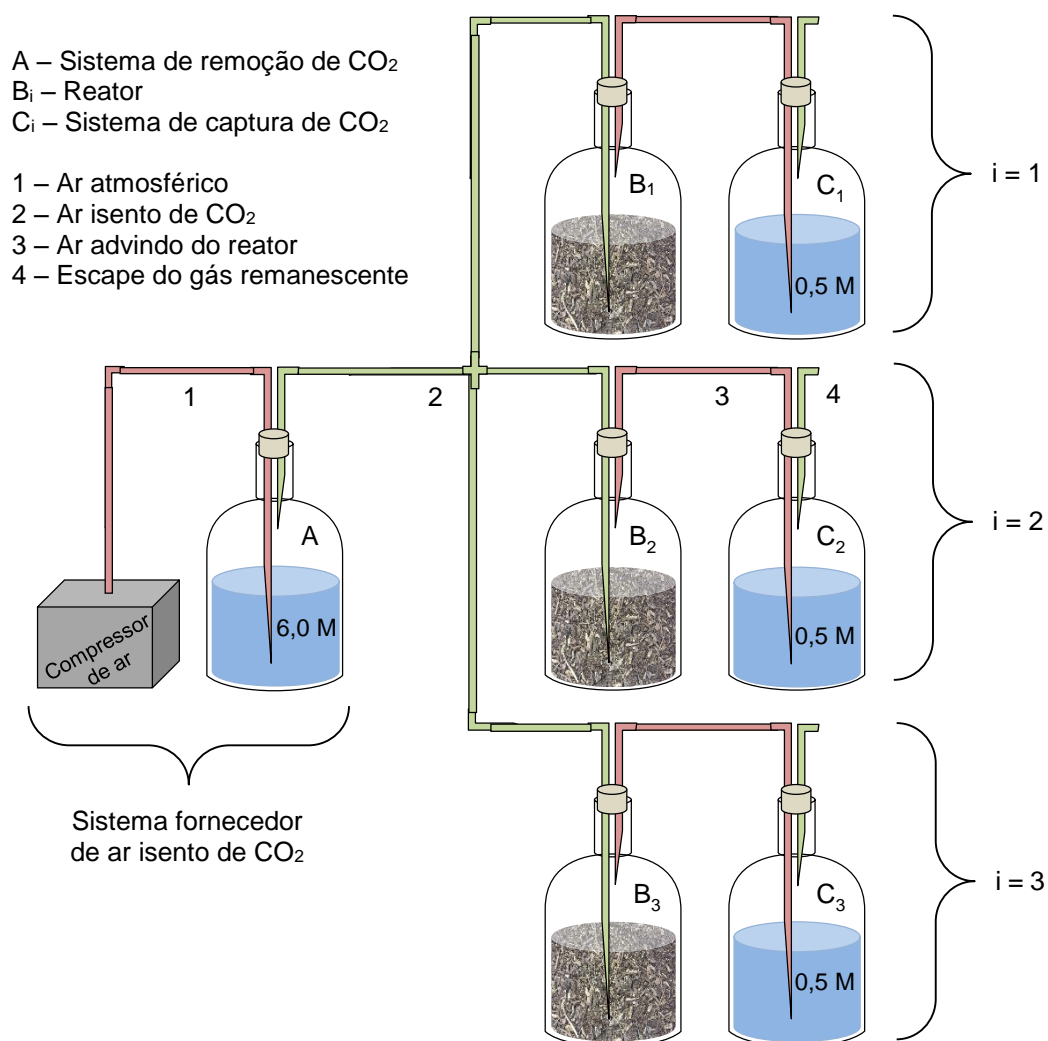


Figura 10 – Aparato experimental utilizado para o Teste de Sturm.

do frasco A. O ar, agora isento de CO<sub>2</sub>, adentra o frasco B, que desempenha o papel de reator, armazenando a mistura inóculo + polímero (mistura teste), na proporção de 6:1 em volume – 300 mL de inóculo e 50 mL de polímero. Por fim, no frasco C, contendo 100 mL de solução de NaOH 0,5 molar, coleta-se o gás carbônico advindo do frasco B, proveniente da biodegradação aeróbia. As quantidades em massa de composto e polímero em cada reator são apresentadas na Tabela 4.

Para garantir condições favoráveis aos micro-organismos aeróbios, o teor de umidade da mistura teste deve estar por volta de 50% (STANDARDS AUSTRALIA, 2005). No decorrer do teste, a manutenção do teor de umidade se deu por meio da solução presente no recipiente A, pela qual o ar passava antes de chegar ao reator.

Tabela 4 – Quantidades em massa de polímero e composto em cada reator.

POLÍMERO	TRATAMENTO/ REPETIÇÃO	MASSA FRASCO (g)	MASSA POLÍMERO (g)	MASSA COMPOSTO (g)	MASSA TOTAL (g)
Sacarose	T11	32,556	45,137	100,000	177,693
	T12	32,284	45,087	100,000	177,370
	T13	32,256	45,123	100,000	177,380
Amido	T21	32,444	7,018	100,000	139,462
	T22	32,547	7,022	100,000	139,568
	T23	32,435	7,031	100,000	139,467
PBAT/Amido	T31	32,426	15,062	100,000	147,487
	T32	32,287	14,997	100,000	147,284
	T33	32,315	15,040	100,000	147,355
Isopor	T41	32,308	0,708	100,000	133,016
	T42	32,327	0,700	100,000	133,027
	T43	32,232	0,701	100,000	132,934
PEBD	T51	32,338	0,508	100,000	132,846
	T52	32,254	0,501	100,000	132,755
	T53	32,429	0,516	100,000	132,945
Controle	T61	32,333	-	100,000	132,333
	T62	32,275	-	100,000	132,275
	T63	32,294	-	100,000	132,294

Cada teste foi realizado em triplicata – representadas na Figura 10 pelos valores de  $\bar{x}$ , de modo a garantir que os erros aleatórios pudessem ser desprezados quando das análises estatísticas. O sistema fornecedor de ar isento de CO<sub>2</sub> (compressor + recipiente A), porém, foi o mesmo para todas as repetições de um mesmo teste, sendo suficiente para alimentar os três reatores. No total, foram utilizados seis conjuntos semelhantes ao da Figura 10, sendo um para cada embalagem em análise (totalizando quatro), outro para o material de referência positiva (sacarose) e o último contendo apenas o composto utilizado como inóculo, constituindo assim, o testemunha. Todo o sistema, apresentado na Fotografia 4, foi mantido à temperatura ambiente, durante 47 dias.



**Fotografia 4 – Aparato experimental dos testes respirométricos.**

#### 4.2.4 Análise da Evolução de Dióxido de Carbono

Durante os primeiros 31 dias de teste, alíquotas das soluções contidas nos frascos C foram coletadas diariamente (intervalo de aproximadamente 24 horas). Mais duas coletas foram realizadas aos 39 e 47 dias de teste, ambas representando 8 dias de evolução de  $\text{CO}_2$  cada. Nas alíquotas eram posteriormente determinadas as quantidades de  $\text{CO}_2$  dissolvido correspondente ao que foi evoluído no período entre as coletas. Essa determinação foi feita pelo método de Análise por Injeção Sequencial (SIA), cujo funcionamento está detalhado na seção 4.4. A solução restante era descartada e o frasco passava por um processo de tríplice lavagem com água, de



modo a retirar qualquer remanescente da solução antiga. Por fim, 100 mL de solução nova de NaOH 0,5 molar eram adicionados nos frascos C, que eram reinstalados imediatamente ao sistema fechado.

#### 4.2.5 Cálculo da Eficiência de Biodegradação

A partir da massa de gás carbônico acumulada durante  $t$  dias do processo de biodegradação do polímero, foi possível calcular sua Eficiência de Biodegradação ( $EB_t$ ), a partir das equações (1) e (2) (STANDARDS AUSTRALIA, 2005).

$$EB_t = \frac{(mC_P - mC_C)}{mC_T} \times 100 \quad (1)$$

onde:

- $EB_t$  é a Eficiência de Biodegradação, em porcentagem;
- $mC_P$  é a massa acumulada de gás carbônico emitida pelo processo de biodegradação de determinado tratamento, em gramas;
- $mC_C$  é a massa acumulada média de gás carbônico emitida pelos frascos testemunha, em gramas; e
- $mC_T$  é a massa de gás carbônico teórica para determinado polímero, em gramas (obtida a partir da equação (2)).

$$mC_T = ST \times C_{org} \times \frac{44}{12} \quad (2)$$

onde:

- $ST$  é a quantidade de sólidos totais do polímero introduzida nos frascos no início do teste, em gramas;
- $C_{org}$  é a proporção de carbono orgânico total nos sólidos totais no polímero, em gramas por grama;
- 44 e 12 são a massa molecular do dióxido de carbono (gás carbônico) e a massa atômica do carbono, respectivamente.

#### 4.2.6 Perda de Massa

Finalizados os ensaios de biodegradação pelo Teste de Sturm, os frascos B (reatores) foram pesados para aferição da massa final de cada mistura teste. Coletou-se 10 gramas de cada material e secou-se em estufa, a 105° C, por 24 horas, de modo a obter seu teor de sólidos totais, seguindo metodologia da *American Public Health Association* (APHA, 2012). Dessa forma, pôde-se obter a massa seca final da mistura, comparando-a com a massa seca ao início dos testes e avaliando a perda de massa para cada ensaio. Com o objetivo de fechar um balanço de massa, essa perda foi comparada com a massa acumulada de CO<sub>2</sub> evoluída de cada reator, devendo ambos os parâmetros serem compatíveis entre si, uma vez que toda e qualquer perda de massa durante os testes é atribuída à volatilização da matéria orgânica na forma de gás carbônico.

#### 4.2.7 Análises Estruturais e Térmicas

Os ensaios térmicos e estruturais das amostras dos polímeros amido, PBAT/amido, isopor e PEBD, no início e no fim do teste, foram realizados por meio de Análises Termogravimétricas (TGA) e Espectroscopias de Infravermelho (FTIR), conduzidas no Laboratório de Espectroscopia – ESPEC, na central de Laboratórios Multiusuário da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

### 4.3 PROCESSO DE COMPOSTAGEM

Finalizado o teste de biodegradabilidade dos polímeros, a segunda etapa do estudo consistiu na avaliação da compostabilidade, ou seja, a compatibilidade com outros resíduos durante o tratamento via compostagem. Uma vez que os polímeros convencionais (isopor e polietileno) apresentaram baixa/nula biodegradabilidade na primeira etapa do estudo, estes não foram avaliados quanto a sua compostabilidade,

já que não atenderam aos requisitos do teste anterior, ou seja,  $EB_{180} \leq 90\%$ . Dessa forma, apenas os polímeros biodegradáveis (amido e PBAT/amido) foram inseridos no processo de compostagem.

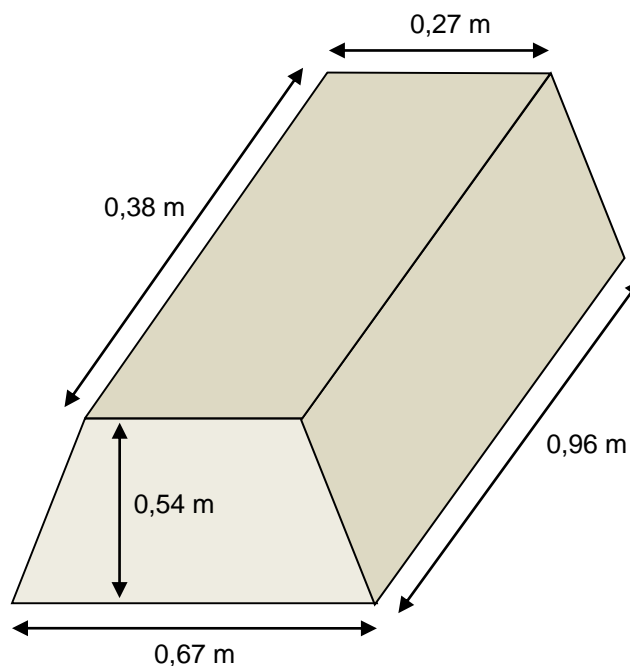
Desejou-se simular na segunda etapa do estudo o tratamento que seria realizado em usinas municipais de compostagem, onde os resíduos orgânicos domiciliares, devidamente acondicionados em sacolas biodegradáveis, seriam triturados e posteriormente misturados aos resíduos de podas de árvores (provável resíduo de estrutura a ser utilizado nessas usinas, uma vez que constitui outro resíduo gerado por todo e qualquer município, muitas vezes com dificuldades para ser adequadamente tratado). Para isso, foram utilizados resíduos de um restaurante de grande porte de Londrina, simulando os resíduos orgânicos domiciliares, e podas das árvores do município, fornecidos pela própria prefeitura.

As embalagens biodegradáveis foram adicionadas às leiras de modo a constituir quatro tratamentos:  $T_0$  = testemunha (nenhum polímero adicionado);  $T_1$  = bandejas de amido;  $T_2$  = filmes de PBAT/amido; e  $T_3$  = bandejas de amido + filmes de PBAT/amido. Cada tratamento contou com duas repetições, devido à disponibilidade de ambos os resíduos, totalizando oito leiras.

#### 4.3.1 Dimensionamento das Leiras

As leiras foram montadas de acordo com as dimensões propostas e ilustradas na Figura 11, possuindo um volume entre 180,0 e 184,3 litros, dependendo do tratamento. A unidade experimental formada pela mistura “resíduos orgânicos + poda” possuiu sempre o mesmo volume. Porém, o volume final da leira variou de acordo com o tratamento, devido à adição das embalagens em maior ou menor quantidade.

Na definição da Unidade Experimental (UE), buscou-se estabelecer uma relação C/N inicial ideal de 30:1. Para isso, utilizou-se os dados presentes na Tabela 5, resultantes de análises prévias feitas com a poda recém cortada e com resíduos orgânicos do Restaurante Universitário da UTFPR, visando estimar a composição de ambos os resíduos constituintes das UE's.



**Figura 11 – Dimensões propostas para a montagem das leiras.**

**Nota:**

(1) Desenho fora de escala.

**Tabela 5 – Caracterização dos resíduos que constituem a Unidade Experimental.**

RESÍDUO	Carbono <sup>1</sup> (%)	Nitrogênio (%)	Umidade (%)	Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )
Resíduos Orgânicos	52,13	4,59	63,36	411
Podas de Árvores	53,11	1,32	56,62	258

**Nota:**

(1) Teor de Sólidos Voláteis dividido pelo fator 1,8, como sugerido por Kiehl (1985).

A partir desses dados, e utilizando a fórmula de Kiehl (1985), percebeu-se que, de modo a prover tal relação C/N, a proporção em volume entre os resíduos orgânicos e a poda deveria ser de 1:8,56, ou seja, apenas 10,46% do volume total da UE compostos por resíduos orgânicos e os 89,54% restantes, por poda de árvores (Tabela 6). Essa proporção em que há aproximadamente 8 vezes mais poda em volume que resíduos orgânicos inviabilizaria a montagem, assim como o processo de compostagem em si, por dificultar uma boa homogeneização e contato entre os resíduos. Nesse sentido, estudou-se a possibilidade de se estabelecer relações C/N alternativas, como 25:1 e 20:1. Por fim, optou-se pela última, por apresentar uma proporção entre os resíduos mais adequada para sua homogeneização, como

mostrado na Tabela 6, em que a UE seria composta de 60,02 L de resíduos orgânicos (33,34%) e 119,98 L de poda (66,66%).

**Tabela 6 – Composição da Unidade Experimental para diferentes relações C/N.**

RELAÇÃO C/N	RESÍDUOS ORGÂNICOS		PODAS DE ÁRVORES	
	Volume (L)	Volume (%)	Volume (L)	Volume (%)
30:1	18,83	10,46%	161,17	89,54%
25:1	34,63	19,24%	145,37	80,76%
20:1	60,02	33,34%	119,98	66,66%

Para os tratamentos que envolveram a adição de polímeros biodegradáveis, buscou-se representar as quantidades de cada um que possivelmente seriam destinados às usinas municipais de compostagem. Ou seja, as proporções dos polímeros em relação aos resíduos orgânicos foram determinadas a partir de estimativas das proporções de sacolas plásticas de polietileno (acondicionador primário dos resíduos orgânicos) e do isopor descartado – considerando seu descarte junto aos resíduos orgânicos caso seja substituído pelo material a base de amido.

Com o auxílio de um balde graduado, estimou-se o volume de um saco plástico, com capacidade de 100 litros, apenas acomodado no fundo do balde, obtendo-se o valor de 1,5 litro. Este volume de plástico representa 1,5% dos 100 litros de resíduos orgânicos que são acondicionados em seu interior. Neste cenário, portanto, o volume de plástico destinado a usinas municipais de compostagem equivale a 1,5% do volume de resíduos orgânicos.

Para determinar a quantidade das bandejas de amido nas leiras, utilizou-se o estudo de Salsa (2013), que determinou a porcentagem de isopor nos resíduos domiciliares de um condomínio horizontal localizado em Londrina, Paraná. Segundo a composição gravimétrica realizada para tal condomínio, 0,13% e 79,82% da massa total de resíduos gerados são representados por, respectivamente, isopor e resíduos orgânicos (SALSA, 2013). Dessa forma, estipulou-se a proporção volumétrica entre ambos os resíduos, considerando seus respectivos pesos específicos –  $PE_{\text{isopor}} = 12 \text{ kg/m}^3$  (CONSTRULEV, 2014) e  $PE_{\text{RO}} = 411 \text{ kg/m}^3$  (dado obtido da caracterização inicial) – resultando em 5,6%. Ou seja, 5,6% do volume de resíduos orgânicos equivale ao volume de bandejas de amido descartadas, caso substituam integralmente o isopor gerado pelos domicílios.

Dentro deste contexto, as quantidades de cada resíduo utilizadas em cada tratamento estão demonstradas na Tabela 7. É importante notar que, apesar de haver variação entre os volumes iniciais das leiras de diferentes tratamentos, essa variação é mínima, sendo o máximo acréscimo no valor de 2,39% entre as leiras dos tratamentos T<sub>0</sub> e T<sub>3</sub>. Dessa forma, pode-se desprezar a diferença nos volumes, uma vez que não resultou em diferenças significativas nas condições às que as leiras foram submetidas.

**Tabela 7 – Composição volumétrica das leiras de cada tratamento.**

RESÍDUO	T <sub>0</sub>		T <sub>1</sub>		T <sub>2</sub>		T <sub>3</sub>	
	V (L)	V (%)	V (L)	V (%)	V (L)	V (%)	V (L)	V (%)
Resíduos Orgânicos	60,0	33,3	60,0	32,7	60,0	33,2	60,0	32,6
Podas de Árvores	120,0	66,7	120,0	65,4	120,0	66,3	120,0	65,1
Bandejas de Amido	-	-	3,4	1,8	-	-	3,4	1,8
Filmes de PBAT/amido	-	-	-	-	0,9	0,5	0,9	0,5
<b>TOTAL</b>	<b>180,0</b>	<b>100,0</b>	<b>183,4</b>	<b>100,0</b>	<b>180,9</b>	<b>100,0</b>	<b>184,3</b>	<b>100,0</b>

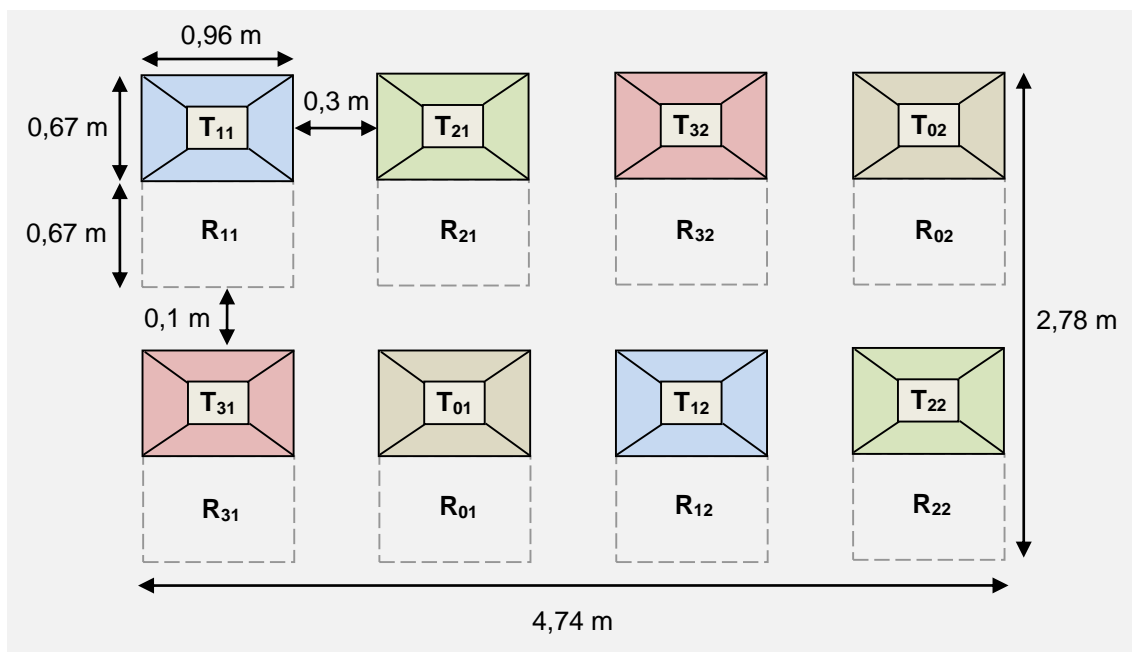
**Nota:**

(1) V = volume; T<sub>0</sub>, T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> e T<sub>3</sub> = tratamentos empregados.

#### 4.3.2 Preparação do Material e Montagem das Leiras

O experimento foi realizado na Casa de Vegetação da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. A montagem das leiras seguiu o esquema pré-estabelecido pela planta ilustrada na Figura 12. Nota-se que as repetições de cada tratamento foram dispostas de forma alternada, a fim de reduzir os erros experimentais pela ação de fatores externos.

Tanto as bandejas de amido quanto os filmes de PBAT/amido foram picados em pequenos pedaços de aproximadamente 5x5 cm a fim de seguir a recomendação de Bidone e Povinelli (1999) sobre a granulometria dos resíduos no início do processo de compostagem, a qual deve contemplar materiais com dimensões de 1 a 5 cm. Os resíduos orgânicos já estavam disponíveis em granulometrias adequadas, uma vez que compreendem restos de alimentos descartados, assim como a poda das árvores, que foi triturada logo após a poda, no momento da coleta.



**Figura 12 – Planta baixa do espaço da Casa de Vegetação na qual foi conduzida a compostagem.**

**Nota:**

- (1)  $T_{ij}$  representa a repetição  $j$  do tratamento  $T_i$ , e  $R_{ij}$  representa o espaço destinado ao revolvimento da leira  $T_{ij}$  ( $T_0$  = bege;  $T_1$  = azul;  $T_2$  = verde;  $T_3$  = vermelho).

Uma vez adequada a granulometria, a montagem das leiras se deu por meio da superposição de camadas alternadas de cada resíduo. A primeira e a última camada de cada leira foram sempre constituídas de poda, uma vez que se trata do resíduo de estrutura e desempenharia o papel de encobrir os resíduos orgânicos, de modo a evitar mal cheiro e a proliferação de vetores durante a primeira semana de compostagem. Nos tratamentos que continham embalagens biodegradáveis, estas foram primeiramente misturadas aos resíduos orgânicos, fazendo então parte das camadas internas da leira durante a montagem. A razão disso é para que se evite a incidência direta de raios solares nos polímeros, em especial nos filmes de PBAT/amido, uma vez que a ação de raios ultravioleta pode causar significativa redução da biodegradabilidade dos filmes (KIJCHAVENGKUL et al., 2008).

### 4.3.3 Monitoramento do Processo de Compostagem

Como já estabelecido nos objetivos do estudo, o composto foi monitorado quanto à temperatura, pH, condutividade elétrica, umidade, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis e nitrogênio total, durante as seis semanas em que o experimento foi conduzido. Aeração e umidade aparente também foram parâmetros controlados durante o processo de compostagem, além do monitoramento de reduções de massa e volume. A frequência de cada análise/avaliação está demonstrada no Quadro 4.

ANÁLISE	FREQUÊNCIA
Temperatura	1 minuto
Aeração	3/4 dias
Umidade aparente	3/4 dias
pH	Quinzenal
Condutividade Elétrica	Quinzenal
Umidade	Quinzenal
Sólidos Totais	Quinzenal
Sólidos Fixos	Quinzenal
Sólidos Voláteis	Quinzenal
Nitrogênio Total	Quinzenal
Redução de massa	Final
Redução de volume	Quinzenal

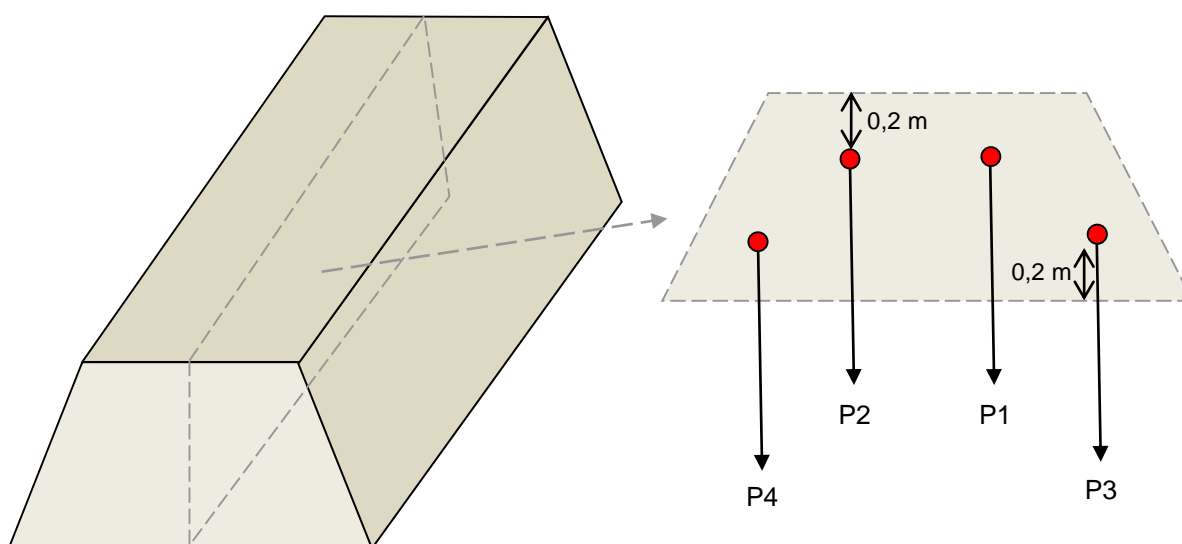
**Quadro 4 – Frequência de monitoramento de cada análise realizada para o composto.**

A temperatura foi monitorada por meio de um sistema de automação de dados. Quatro sensores de temperatura semelhantes ao ilustrado na Figura 13 foram inseridos em cada leira. Os sensores são da marca DS18B20, modelo 560, fabricado pela *Maxim Integrated Products* (San José, CA, EUA), envelopado em aço inox e com amplitude de temperatura de -55 °C a 125 °C. O posicionamento dos sensores no interior de cada leira se deu em diferentes pontos, de modo a abranger temperaturas distintas, conforme proposto no esquema da Figura 14. Todos os sensores estiveram ligados a uma placa de arduino equipada de sistema registrador de dados (*Datalogger*) junto de um sistema de tempo real que fornece a hora, minuto e segundo da aquisição de dados. O armazenamento de dados de temperatura pelo sistema ocorreu a cada 1 minuto.





**Figura 13 – Exemplo de sensor de temperatura.**  
**Fonte: OneTemp (2014).**



**Figura 14 – Posicionamento dos sensores de temperatura no interior das leiras.**

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

A redução de volume foi monitorada pelo método de cubicagem, em que todo o composto de determinada leira era inserido em um recipiente indeformável cuja área da base é conhecida. Com o auxílio de uma fita métrica, a altura atingida pelo

composto no interior do recipiente era aferida, posteriormente multiplicando-a pela área da base e obtendo-se, por fim, o volume da leira.

A pesagem dos compostos foi feita apenas ao final das seis semanas de compostagem. Com o auxílio de uma balança, o recipiente utilizado para a cubicagem foi pesado vazio, e contendo o composto de cada leira. A diferença de ambas as pesagens é a massa do composto. A partir dos resultados de teor de umidade obtidos em laboratório durante a caracterização final dos compostos, a massa de água foi descontada, obtendo-se a massa seca de cada composto. Por fim, a diferença entre esta e a massa seca ao início da compostagem representou a redução de massa do composto.

Os parâmetros pH, condutividade elétrica, umidade, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis e nitrogênio total foram obtidos por meio de análises realizadas no Laboratório de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. As metodologias utilizadas estão descritas na seção 4.5.

Durante os revolvimentos, fotos foram tiradas dos fragmentos de embalagens biodegradáveis, sempre que possível de serem identificados. A mudança no aspecto visual das embalagens foi então avaliada por meio da comparação de registros fotográficos das amostras em diferentes estágios da compostagem.

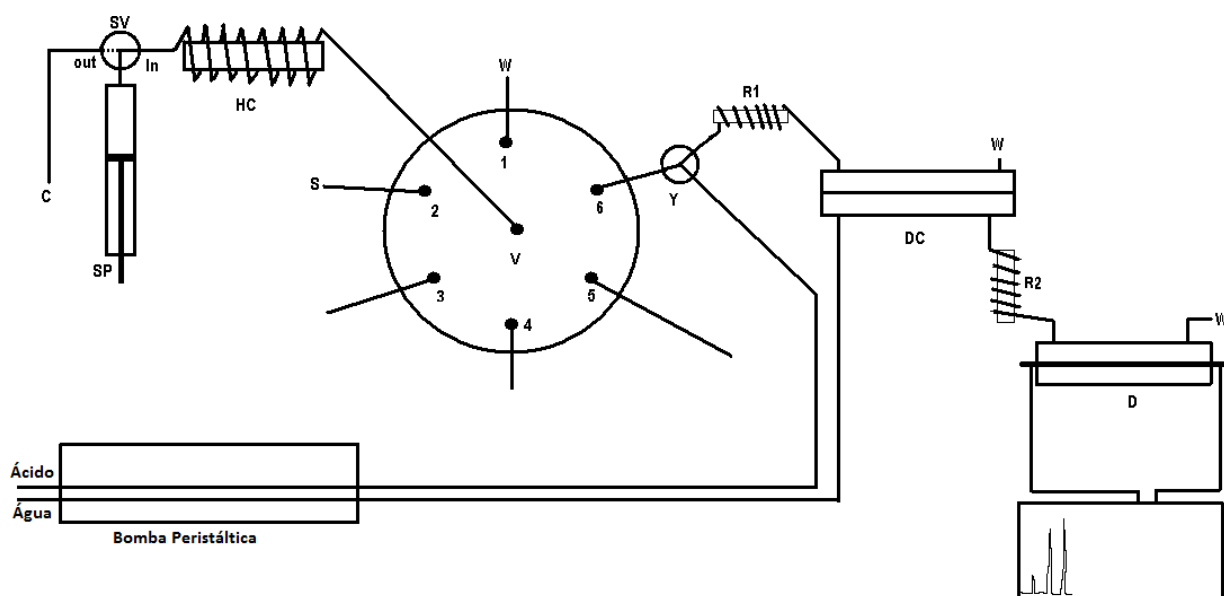
#### 4.4 DETERMINAÇÃO DE CO<sub>2</sub> EMPREGANDO SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO SEQUENCIAL

A quantificação de CO<sub>2</sub> evoluído foi realizada utilizando um sistema de Análise por Injeção Sequencial – do inglês *Sequential Injection Analysis* (SIA) – nas amostras dos reatores na primeira fase do estudo. O CO<sub>2</sub> se encontrava na forma de carbonato de sódio nas soluções de captura.

As metodologias de determinação do CO<sub>2</sub> empregando análise por injeção em fluxo – do inglês *Flow Injection Analysis* (FIA) – utilizam o princípio da liberação do CO<sub>2</sub> por meio da acidificação da amostra seguido da eliminação de interferentes previamente à detecção. Através de câmaras de difusão gasosa com membranas permeáveis a gás, o analito é permeado e coletado em água ultra purificada, que na

sequência é bombeada para cela de condutividade, obtendo o sinal analítico transiente de condutividade (JARDIM et al., 1990; KAWASAKI et al., 1999).

O sistema SIA (Figura 15) emprega os mesmos princípios analíticos para determinação do  $\text{CO}_2$  dos sistemas FIA, com a vantagem de todo o controle da análise ser automatizado e os parâmetros analíticos já terem sido otimizados (BERTOZZI, 2013). A descrição da metodologia, assim como as respectivas etapas necessárias para a operação do sistema, é apresentada no Anexo A, idênticas ao texto original de Bertozzi (2013).



**Figura 15 – Esquematização do sistema de Análise por Injeção Sequencial (SIA).**

**Fonte: Bertozzi (2013).**

**Notas:**

(1) C: fluxo transportador (água destilada); V: válvula de seleção; SP: bomba de pistão; Y: confluência; HC: bobina coletora (2 m comprimento, 0,8 mm de diâmetro interno, com volume de 1000  $\mu\text{L}$ ); S: amostra; W: descarte; Ácido: ácido sulfúrico 1,00 mol  $\text{L}^{-1}$ ; D: detector condutométrico; SV: válvula solenóide; R1 e R2: bobinas de reação.

#### 4.5 ANÁLISES LABORATORIAIS

A coleta de amostras seguiu recomendações da norma NBR 10.007 (ABNT, 2004), sendo sempre coletadas no mesmo dia do início das análises. A ocorrência das análises laboratoriais ao longo do estudo é demonstrada no Quadro 5.

ANÁLISES	TESTE DE STURM		PROCESSO DE COMPOSTAGEM
	Inóculo	Polímeros	Resíduos/Composto
pH	x		x
Condutividade Elétrica	x		x
Umidade	x	x	x
Sólidos Totais	x	x	x
Sólidos Fixos	x	x	x
Sólidos Voláteis	x	x	x
Nitrogênio Total	x	x	x

**Quadro 5 – Realização das análises laboratoriais durante o estudo.**

#### 4.5.1 pH e Condutividade Elétrica

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

#### 4.5.2 Série de Sólidos e Umidade

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

Cadinhos devidamente higienizados eram calcinados em mufla, pré-aquecida a 580 °C, por meia hora. Após a mufla ter sido desligada, aguardava-se até que esta atingisse temperatura aproximada de 250 °C, e então os cadinhos eram retirados, com

o auxílio de pinça e luva de raspa de couro<sup>4</sup>, e logo em seguida colocados no dessecador. A sílica presente no dessecador era sempre monitorada para que quando esboçasse sinais de saturação (coloração rosa ou roxa) fosse levada à estufa para secar até que retorne à coloração original azul.

Quando os cadinhos esfriavam, eram pesados vazios em balança analítica e a massa anotada era a  $M_0$ . Ainda com o cadinho sobre a balança, esta era tarada e cerca de 5 gramas do material *in natura* – da forma como ele está no campo – eram colocados no interior do cadinho, e a massa anotada era a  $M_1$ . Os cadinhos eram deixados em estufa pré-aquecida a 105 °C por 24 horas, retirados e deixados no dessecador novamente. Tendo atingido a temperatura ambiente, mais uma pesagem era feita, sendo a massa denominada de  $M_2$ . Os cálculos dos sólidos totais (ST) e da Umidade (U) eram feitos utilizando as equações (3) e (4), respectivamente.

$$ST(\%) = \frac{(M_2 - M_0)}{M_1} \times 100 \quad (3)$$

onde:

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

$$U(\%) = 100 - ST(\%) \quad (4)$$

onde:

- U é o teor de umidade, em porcentagem.

Os cadinhos com os materiais já secos em estufa eram imediatamente levados à mufla, que era mantida aquecida a 580 °C, por 2 horas, sendo a porta da mufla deixada aberta durante a última meia hora. Aguardava-se até que a mufla se resfriasse a 250 °C, e então os cadinhos eram levados ao dessecador. Após atingir a temperatura ambiente, os cadinhos eram pesados pela última vez, anotando-se a

---

<sup>4</sup> Pinça e luvas foram sempre utilizadas para manusear os cadinhos para evitar que estes absorvessem a umidade presente nas mãos do manipulador. Quando encontravam-se quentes, a luva utilizada era de raspa de couro, e quando frios, de borracha.

massa  $M_3$ . Os cálculos dos sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) eram feitos utilizando as equações (5) e (6), respectivamente.

$$SF(\%) = \frac{(M_3 - M_0)}{M_2} \times 100 \quad (5)$$

onde:

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

$$SV(\%) = 100 - SF(\%) \quad (6)$$

onde:

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

#### 4.5.3 Nitrogênio Total

As análises para a determinação de nitrogênio total seguiram a metodologia proposta por Malavolta et al. (1997), na qual utiliza-se a digestão sulfúrica com o auxílio de um bloco digestor. A amostra era macerada, tomando-se 0,2 g, ao que eram acrescentados, necessariamente nesta ordem, 1 mL de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), 2mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e 0,7g de mistura digestora<sup>5</sup>. Uma vez preparados, os tubos eram dispostos no bloco digestor, o qual era ligado inicialmente a 50 °C. A temperatura era gradativamente aumentada, elevando-se em 50 °C a cada meia hora, até que atingisse 350 °C, a partir da qual permanecia constante por uma hora. Após esse período, o equipamento era desligado e os tubos deixados em repouso para esfriar, aguardando-se no mínimo 20 minutos.

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

Por fim, a solução coletada (produto da destilação + ácido bórico) era titulada com ácido sulfúrico  $0,0025 \text{ mol.L}^{-1}$ , sendo anotado o volume de ácido gasto, para

---

<sup>5</sup> Composição da mistura digestora: 100g de  $NaSO_4$  + 10g de  $CuSO_4$  + 1g de Selênio.

posterior utilização no cálculo do teor de nitrogênio, o qual era feito por meio da equação (7).

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

onde:

- N é o teor de nitrogênio total, em porcentagem;
- $V_{\text{amostra}}$  é o volume de  $H_2SO_4$  gasto na titulação da amostra, em mL;
- $V_{\text{branco}}$  é o volume de  $H_2SO_4$  gasto na titulação do branco, em mL; e
- M é a massa da amostra seca a 50 °C por 48 horas, em gramas.

#### 4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Ao final de todos os experimentos, análises estatísticas foram realizadas de modo a comparar os resultados obtidos e verificar quais tratamentos geraram resultados significativamente diferentes, e entre quais as diferenças não foram significativas, não justificando a preferência entre um ou outro. O software utilizado para a realização da análise de variância (ANOVA) e Teste de Scott-Knott (5% de significância) foi o SISVAR.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 TESTES DE BIODEGRADABILIDADE (TESTES DE STURM)

#### 5.1.1 Caracterização inicial das amostras e do inóculo

Os resultados para todos os parâmetros analisados durante a caracterização inicial dos materiais poliméricos estudados, assim como do composto utilizado como inóculo, estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8 – Caracterização inicial dos polímeros e do inóculo.**

	Umidade (%)	Sólidos Totais (%)	Sólidos Fixos (%)	Sólidos Voláteis (%)	Carbono Orgânico Total (%) <sup>1</sup>	Nitrogênio Total (%)
<b>Sacarose</b>	0,27 <sup>c</sup>	99,73 <sup>a</sup>	0,09 <sup>c</sup>	99,91 <sup>a</sup>	40,40 <sup>a</sup>	0,00 <sup>b</sup>
<b>Amido</b>	12,16 <sup>b</sup>	87,84 <sup>b</sup>	0,10 <sup>c</sup>	99,90 <sup>a</sup>	40,39 <sup>a</sup>	0,00 <sup>b</sup>
<b>PBAT/Amido</b>	12,41 <sup>b</sup>	87,59 <sup>b</sup>	0,06 <sup>c</sup>	99,94 <sup>a</sup>	40,41 <sup>a</sup>	0,00 <sup>b</sup>
<b>Isopor</b>	0,00 <sup>c</sup>	100,00 <sup>a</sup>	0,12 <sup>c</sup>	99,88 <sup>a</sup>	40,38 <sup>a</sup>	0,00 <sup>b</sup>
<b>PEBD</b>	0,72 <sup>c</sup>	99,28 <sup>a</sup>	3,49 <sup>b</sup>	96,51 <sup>b</sup>	38,95 <sup>b</sup>	0,00 <sup>b</sup>
<b>Composto</b>	62,92 <sup>a</sup>	37,08 <sup>c</sup>	19,51 <sup>a</sup>	80,49 <sup>c</sup>	32,14 <sup>c</sup>	2,86 <sup>a</sup>

**Notas:**

- (1) Valor estimado a partir da equação [COT = (0,425\*SV) - 2,064], onde SV é o teor de sólidos voláteis na amostra (CARMO; SILVA, 2012).
- (2) Letras diferentes na mesma coluna representam valores significativamente diferentes (p<0,05).

Nota-se que a sacarose, o isopor e o PEBD apresentaram teores de umidade muito próximos ou iguais a zero, enquanto os polímeros biodegradáveis tiveram valores de umidade estatisticamente iguais (p>0,05), pouco acima dos 12%, o que se deve à quantidade de água usada em seu processo de fabricação. Os sólidos voláteis representam praticamente toda a matéria seca dos polímeros, ou seja, teores de sólidos voláteis próximos a 100%, sendo o menor deles relativo ao PEBD (96,51%). Isso se refletiu nos teores de Carbono Orgânico Total (COT), em torno de 40% para todos os polímeros, apenas PEBD tendo destoado significativamente dos demais



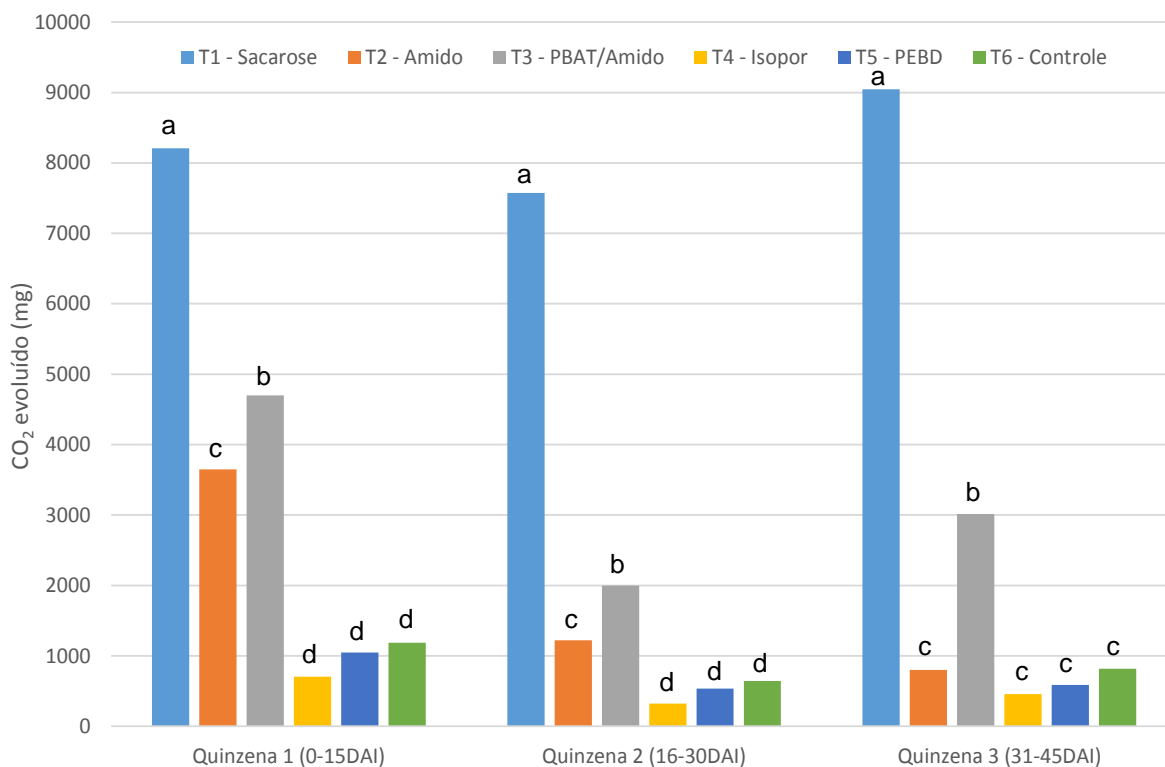
( $p < 0,05$ ). Por fim, nos materiais poliméricos não foi detectada a presença de nitrogênio total.

O composto apresenta aproximadamente 63% de umidade, e dos 37% restantes, cerca de 80% é constituído por sólidos voláteis, resultando em um teor de COT de 32,14%. A análise de nitrogênio total demonstrou que 2,86% da composição do composto é constituída por esse elemento e sua relação C/N é, portanto, de 11,24:1, valor característico para um composto maturado obtido ao final do processo de compostagem. Para o pH, foi constatado um valor de 6,73, bem próximo do intervalo entre 7,0 e 9,0 que Standards Australia (2005) recomenda para que o inóculo crie um ambiente favorável ao desenvolvimento dos micro-organismos.

### 5.1.2 Evolução de Dióxido de Carbono

A evolução de gás carbônico em cada um dos tratamentos pode ser observada na Figura 16. Para essa discussão, apenas os dados dos dois últimos dias foram desconsiderados, com o intuito de dividir o período de 45 dias em três fases de mesma duração – no caso, uma quinzena. Os valores diários de evolução de  $\text{CO}_2$  foram então somados em cada fase – primeira, segunda e terceira quinzenas – e para cada tratamento, chegando-se aos dados de evolução acumulada por fase, apresentados na Figura 16.

Uma tendência de diminuição da evolução de  $\text{CO}_2$  da primeira para a segunda quinzena dos testes foi verificada para todos os tratamentos, inclusive para o controle, onde havia apenas composto nos reatores. Quando se observa a terceira quinzena, contudo, percebe-se que, com exceção do tratamento T2, todos os tratamentos restantes passaram a evoluir mais  $\text{CO}_2$  que na quinzena anterior, quebrando a tendência de uma menor evolução com o passar do tempo, verificada no início. Vários autores também constataram essa tendência contínua de diminuição das taxas de degradação, associadas à diminuição das quantidades de  $\text{CO}_2$  evoluídas, no decorrer de testes respirométricos realizados com diversos polímeros (ROSA et al., 2002; VINHAS et al., 2007; COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008; KIJCHAVENGKUL et al., 2008; FUNABASHI; NINOMIYA; KUNIOKA, 2009; PAULA; MANO, 2012; MUNIYASAMY et al., 2013).



**Figura 16 – Evolução de CO<sub>2</sub> acumulada por quinzena.**

**Nota:**

(1) DAI = Dias Após a Incubação;

(2) Letras diferentes na mesma quinzena representam valores significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

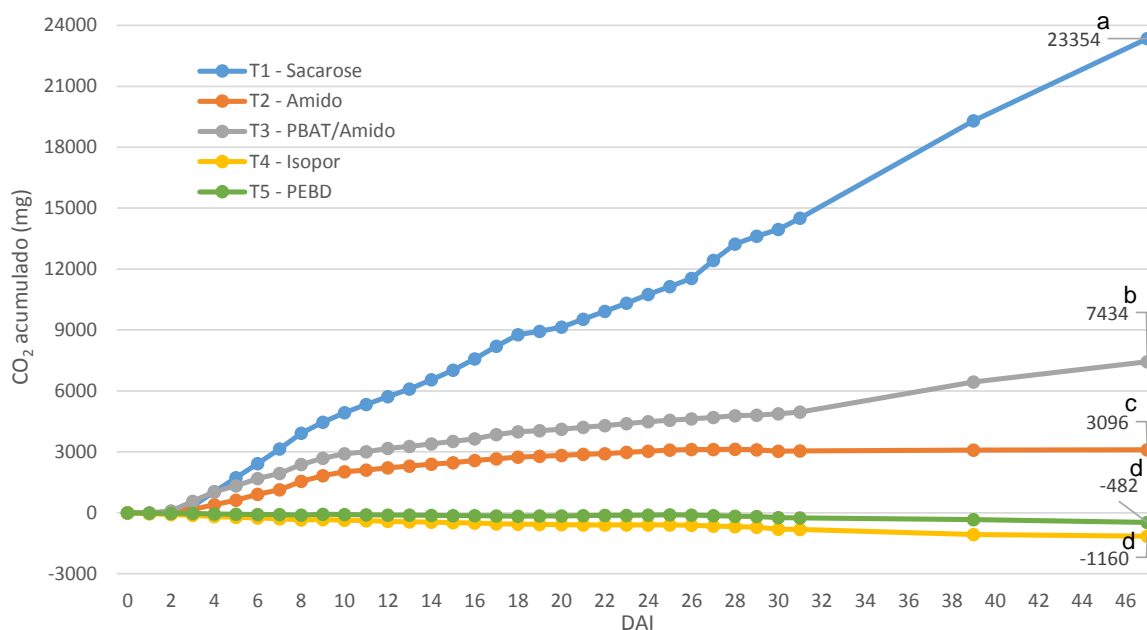
A razão mais provável para os valores baixos de evolução de gás carbônico na Quinzena 2 – a qual deveria apresentar valores intermediários entre as Quinzenas 1 e 3 – é o entupimento de algumas vias associadas aos frascos A, responsáveis pela lavagem do ar e posterior fornecimento de aeração aos reatores. Uma vez entupidos, a aeração nos reatores foi prejudicada, diminuindo a disponibilidade de oxigênio para a realização da degradação aeróbia do material pelos micro-organismos e conseqüente menor evolução de CO<sub>2</sub>. Logo no início da Quinzena 3 a solução dos frascos A foi substituída e as vias desentupidas, o que explica ainda o aumento da evolução de gás carbônico à medida que a atividade microbiana voltou a ser beneficiada pela aeração em quantidade suficiente para as reações de degradação.

Outra importante observação que ainda se pode fazer do gráfico da Figura 16 é que os tratamentos T4 e T5, onde foram inseridos polímeros convencionais (não-biodegradáveis) evoluíram quantidades de CO<sub>2</sub> inferiores às evoluídas pelo controle. Ou seja, além de os polímeros não terem sido responsáveis por nenhuma parcela da evolução de gás carbônico, eles inibiram parte das reações de degradação que

ocorrem no próprio composto, o qual evoluiu menos CO<sub>2</sub> que o composto presente no controle, sem polímero algum. Contudo, análises de variância mostram que não há diferença significativa ( $p > 0,05$ ) para as quantidades acumuladas de gás carbônico entre os tratamentos T4, T5 e T6, para nenhuma das quinzenas.

Ao realizar testes respirométricos utilizando PEBD em contato com solo, César (2007) constatou que os reatores evoluíram quantidades ínfimas de gás carbônico, próximas a zero, após 120 dias de incubação. Por meio de análises microbiológicas de amostras de solo retiradas dos reatores ao fim dos testes, a mesma autora encontrou que a massa de carbono relativo à biomassa microbiana diminuiu em relação ao solo em estado inicial, anterior à inserção do PEBD. Isso demonstra que esse material pode provocar efeitos adversos e indesejáveis à microbiota do meio em que é inserido (CÉSAR, 2007).

Os dados apresentados na Figura 17 mostram a evolução de CO<sub>2</sub> acumulado dia a dia, até o fim dos 47 dias de teste. Os valores representam o saldo de gás carbônico evoluído em cada tratamento quando descontada a evolução pelo controle. Percebe-se novamente a questão da toxicidade de ambos os polímeros convencionais, influenciando a evolução de CO<sub>2</sub> do composto e, conseqüentemente, gerando saldos cada vez mais negativos em relação ao controle. Em contrapartida,



**Figura 17 – Saldo da evolução acumulada de CO<sub>2</sub> no decorrer dos testes respirométricos.**

**Notas:**

- (1) DAI = Dias Após a Incubação.
- (2) Letras diferentes representam valores significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

tanto o material de referência positiva (sacarose), quanto os polímeros biodegradáveis obtiveram saldos cada vez mais positivos ao longo do teste, comportamento esperado devido à presença de matéria orgânica prontamente degradável nesses três materiais.

É importante ressaltar que a sacarose atingiu valores de gás carbônico maiores ( $p < 0,05$ ), não apenas por ser o material de referência positiva escolhido, mas principalmente pela quantidade superior em massa adicionada aos reatores no início do teste em relação aos demais polímeros. Ao dividir os valores totais de  $\text{CO}_2$  evoluído nos 47 dias pela massa de cada polímero inserida nos reatores ao início dos testes, a diferença entre a sacarose e os polímeros biodegradáveis deixa de ser significativa ( $p > 0,05$ ), como mostrado na Tabela 9.

**Tabela 9 – Massa total de  $\text{CO}_2$  acumulada ao fim dos testes por grama de polímero.**

POLÍMERO	TRATAMENTO/ REPETIÇÃO	MASSA $\text{CO}_2$ ACUMULADA (mg)	MASSA POLÍMERO (g)	MASSA $\text{CO}_2$ ACUM./MASSA POLÍMERO ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
Sacarose	T11	20775,910	45,137	460,287
	T12	25040,034	45,087	555,378
	T13	24245,237	45,123	537,311
Amido	T21	2253,854	7,018	321,158
	T22	3811,947	7,022	542,873
	T23	3221,598	7,031	458,180
PBAT/Amido	T31	6863,830	15,062	455,720
	T32	7001,141	14,997	466,830
	T33	8435,776	15,040	560,897
Isopor	T41	-1186,897	0,708	-1676,882
	T42	-1053,332	0,700	-1504,115
	T43	-1239,850	0,701	-1767,930
PEBD	T51	-448,634	0,508	-883,834
	T52	-657,675	0,501	-1312,201
	T53	-340,460	0,516	-659,551

**Nota:**

(1) Letras diferentes na mesma coluna representam valores significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

Valores diversos são encontrados na literatura para massa total de  $\text{CO}_2$  acumulada em testes respirométricos para diferentes materiais, como mostrado na Tabela 10. Percebe-se que polímeros que possuem amido em sua composição apresentam bom desempenho em ensaios de biodegradação, evoluindo quantidades altas de gás carbônico (KIJCHAVENGKUL et al., 2006; VINHAS et al., 2007).

Entretanto, a comparação entre diferentes estudos é incerta, uma vez que as condições experimentais variam bastante, entre elas a proporção inóculo/polímero, a temperatura de incubação, a vazão de ar, a duração dos testes, os métodos de análise do CO<sub>2</sub> capturado, entre outras.

**Tabela 10 – Resultados encontrados na literatura para massa total de CO<sub>2</sub> acumulada por grama de polímero.**

AUTORES	POLÍMERO	MASSA CO <sub>2</sub> ACUM./MASSA POLÍMERO (mg.g <sup>-1</sup> )
ROSA et al. (2002)	PHB	580
	PCL	80
KIJCHAVENGKUL et al. (2006)	Amido de milho	1081
	PLA	973
	PET	54
VINHAS et al. (2007)	PHB/amido	1480
	PHB-HV/amido	857

### 5.1.3 Eficiência de Biodegradação

O cálculo da Eficiência de Biodegradação (EB) foi utilizado de modo a normalizar todos os tratamentos em relação às suas respectivas quantidades teóricas de CO<sub>2</sub>. Ou seja, a compreensão da EB de um determinado polímero permite identificar qual a parcela de matéria orgânica (COT) desse material foi efetivamente degradada aerobicamente e convertida em gás carbônico durante o período em que o teste foi conduzido. O cálculo da massa teórica máxima de CO<sub>2</sub> que poderia ser evoluída de cada reator é demonstrado na Tabela 11, tendo sido utilizada a Equação 2. A importância da utilização desse parâmetro no cálculo da EB de modo a ponderar as diferentes evoluções de CO<sub>2</sub> dos polímeros se comprova pelo fato de que os valores de CO<sub>2</sub> teórico variaram muito de material para material, sendo que suas médias se apresentaram todas diferentes entre si pelo Teste de Scott-Knott ( $p < 0,05$ ).

Tabela 11 – Cálculo do CO<sub>2</sub> teórico (mC<sub>T</sub>).

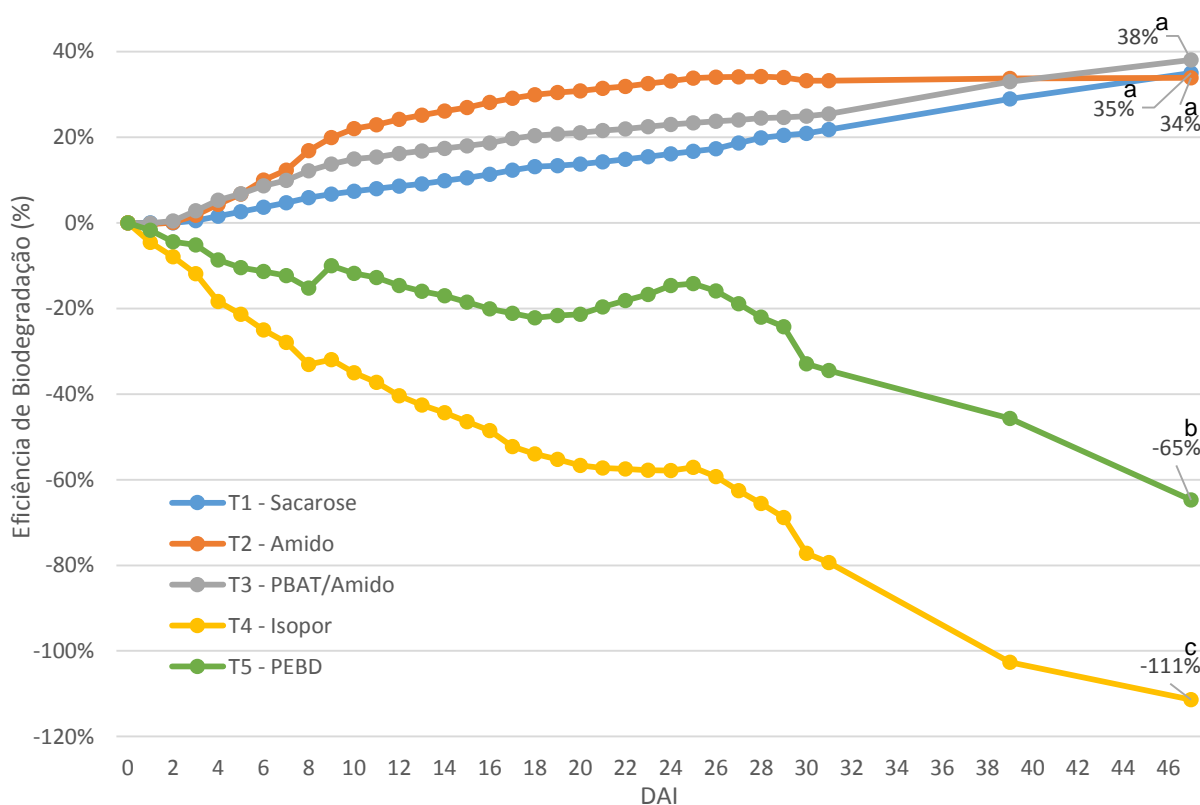
POLÍMERO	TRATAMENTO/ REPETIÇÃO	MASSA POLÍMERO (g)	SÓLIDOS TOTAIS (%)	MASSA SECA (g)	COT (%)	CO <sub>2</sub> TEÓRICO (g)	
Sacarose	T11	45,137		45,015		66,675	
	T12	45,087	99,73%	44,965	40,40%	66,600	66,647 <sup>a</sup>
	T13	45,123		45,001		66,655	
Amido	T21	7,018		6,164		9,131	
	T22	7,022	87,84%	6,168	40,39%	9,136	9,140 <sup>c</sup>
	T23	7,031		6,176		9,148	
PBAT/Amido	T31	15,062		13,193		19,541	
	T32	14,997	87,59%	13,136	40,41%	19,457	19,503 <sup>b</sup>
	T33	15,040		13,174		19,512	
Isopor	T41	0,708		0,708		1,048	
	T42	0,700	100,00%	0,700	40,55%	1,037	1,043 <sup>d</sup>
	T43	0,701		0,701		1,039	
PEBD	T51	0,508		0,504		0,746	
	T52	0,501	99,28%	0,498	38,95%	0,737	0,750 <sup>e</sup>
	T53	0,516		0,513		0,759	

**Nota:**

(1) Letras diferentes na mesma coluna representam valores significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

A partir das massas de CO<sub>2</sub> teórico e utilizando a Equação 1, os valores de EB foram calculados para todos os polímeros e são apresentados no gráfico da Figura 18. É possível notar que, apesar de valores negativos de EB não existirem na prática, por se tratar de uma razão que deve variar entre 0 e 1 (0 e 100%), os valores de EB para os polímeros convencionais foram menores que zero devido ao saldo negativo de evolução de gás carbônico obtido por esses materiais, comprovando mais uma vez seu efeito adverso sobre a microbiota presente no composto (CÉSAR, 2007). Alguns momentos em que a EB para esses polímeros foi crescente – como em 9DAI e no período entre 19 e 25DAI – podem ser explicados pelo entupimento das vias do reator controle, que acabou por evoluir menos CO<sub>2</sub> do que os reatores de T4 e T5.

Por outro lado, os polímeros biodegradáveis obtiveram Eficiências de Biodegradação positivas e sempre crescentes, com exceção do tratamento T2, que a partir de 27DAI se manteve constante. Ao fim dos 47 dias de teste, as respectivas EB atingidas para T1, T2 e T3 foram de 35, 34 e 38%, o que mostra bom desempenho dos polímeros biodegradáveis, testados em T2 e T3, quando comparados ao material de referência, testado em T1, não tendo sido detectada diferença significativa entre os três tratamentos ( $p > 0,05$ ).



**Figura 18 – Eficiência de Biodegradação dos polímeros em teste.**

**Notas:**

- (1) DAI = Dias Após a Incubação.
- (2) Letras diferentes representam valores significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

Em geral, valores mais altos de EB foram encontrados para testes similares realizados com diversos polímeros biodegradáveis. Kijchavengkul et al. (2008) constataram EB = 60% para filmes de PBAT após 45 dias de teste respirométrico. Funabashi, Ninomiya e Kunioka (2009) testaram biopolímeros como PCL e PLA em forma de pó e encontraram EB próximas a 80% para 45 dias e 100% para 70 dias de teste, respectivamente. Os mesmos autores testaram ainda placas de PLA em formato 1x1cm, que também degradaram completamente (EB = 100%) após quase 140 dias de teste (FUNABASHI; NINOMIYA; KUNIOKA, 2009). Muniyasamy et al. (2013) encontraram EB = 90% para PBAT em pó após 190 dias, e EB ainda maiores, próximas a 100% para mesclas de PBAT com *Distillers Dried Grains with Solubles* (DDGS), um material biodegradável coproduto da indústria de etanol.

Acredita-se que o principal motivo para as embalagens testadas no presente estudo não terem atingido EB tão altas quanto às encontradas na literatura está na atividade microbiana do composto utilizado como inóculo. Standards Australia (2005)

recomenda que duas conferências sejam realizadas para validar o inóculo: (1) o teste conduzido com o material de referência deve atingir EB  $\geq 70\%$  ao final do período de teste; e (2) o tratamento controle, possuindo apenas o inóculo, deve produzir entre 50 e 150 mg de CO<sub>2</sub> por grama de sólidos voláteis durante os primeiros 10 dias de teste. Ambas as conferências falharam para este estudo: a sacarose atingiu metade da EB recomendada (35%), e o composto evoluiu em média 31,04 mg de CO<sub>2</sub> por grama de sólidos voláteis aos 10DAI. Portanto, a microbiota presente no composto utilizado se encontrava em uma fase pouco ativa, configurando um inóculo menos eficiente que o recomendado pela norma (STANDARDS AUSTRALIA, 2005).

Outra razão para os baixos valores de EB encontrados está relacionada ao tempo de incubação. Nota-se que alguns testes encontrados na literatura foram conduzidos por quase 200 dias, seguindo recomendações de Standards Australia (2005), a qual afirma que os testes podem ser estendidos pelo período necessário até que a EB atinja uma fase platô. Apesar da baixa atividade microbiana do inóculo, percebe-se pela Figura 18 que ao final dos 47 dias de teste, tanto a sacarose quanto o PBAT/Amido ainda se encontravam em fase ascendente, indicando a possibilidade de atingirem valores maiores de EB caso o teste tivesse continuado. Acredita-se que a aparente fase platô para T2 é devida apenas ao problema de entupimento ocorrido nos reatores desse tratamento, sem o qual também possivelmente apresentaria características ascendentes ao fim dos testes.

#### 5.1.4 Perda de Massa

A análise de perda de massa realizada ao fim dos testes respirométricos visa à comparação com a evolução total de carbono durante todo o período de incubação. Uma vez que o sistema é fechado, o balanço de massa sugere que toda a perda de massa tenha sido causada pela conversão de matéria orgânica em gás carbônico por meio da degradação aeróbica. Essa comparação é demonstrada na Tabela 12.

É possível notar que, para todos os tratamentos, houve diferença considerável entre os valores de redução de massa e evolução de carbono. Todos os tratamentos evoluíram uma massa do elemento carbono menor que a massa efetivamente perdida ao longo dos testes. Considerando que o sistema utilizado era adiabático, pode-se



intuir que mais formas de massa, que não o carbono, as quais não foram monitoradas, foram perdidas durante os testes, o que explica os valores maiores de redução de massa em relação à evolução de carbono. Exemplos dessas possíveis formas de massa evoluídas são a água, a partir da própria reação aeróbia, além de compostos evoluídos de possíveis reações de anaerobiose, em menor proporção, como metano e óxidos de nitrogênio e enxofre.

**Tabela 12 – Comparação entre perda de massa e evolução de CO<sub>2</sub>.**

POLÍMERO	TRATAMENTO/ REPETIÇÃO	MASSA SECA INICIAL (g)	MASSA SECA FINAL (g)	REDUÇÃO DE MASSA (g)	EVOLUÇÃO DE CARBONO <sup>1</sup> (g)
Sacarose	T11	82,0945	39,9603	42,1342	6,4042
	T12	82,0443	47,9644	34,0799	7,5671
	T13	82,0810	40,8980	41,1830	7,3504
Amido	T21	43,2441	14,7511	28,4930	1,3527
	T22	43,2475	22,6779	20,5696	1,7777
	T23	43,2559	19,5839	23,6720	1,6166
PBAT/Amido	T31	50,2723	34,2954	15,9769	2,6100
	T32	50,2160	33,1039	17,1121	2,6474
	T33	50,2533	44,5348	5,7185	3,0387
Isopor	T41	37,7875	31,2556	6,5319	0,4143
	T42	37,7800	28,4354	9,3446	0,4508
	T43	37,7810	32,2662	5,5148	0,3999
PEBD	T51	37,5837	23,7709	13,8127	0,6157
	T52	37,5773	31,0265	6,5508	0,5587
	T53	37,5922	30,2910	7,3012	0,6452

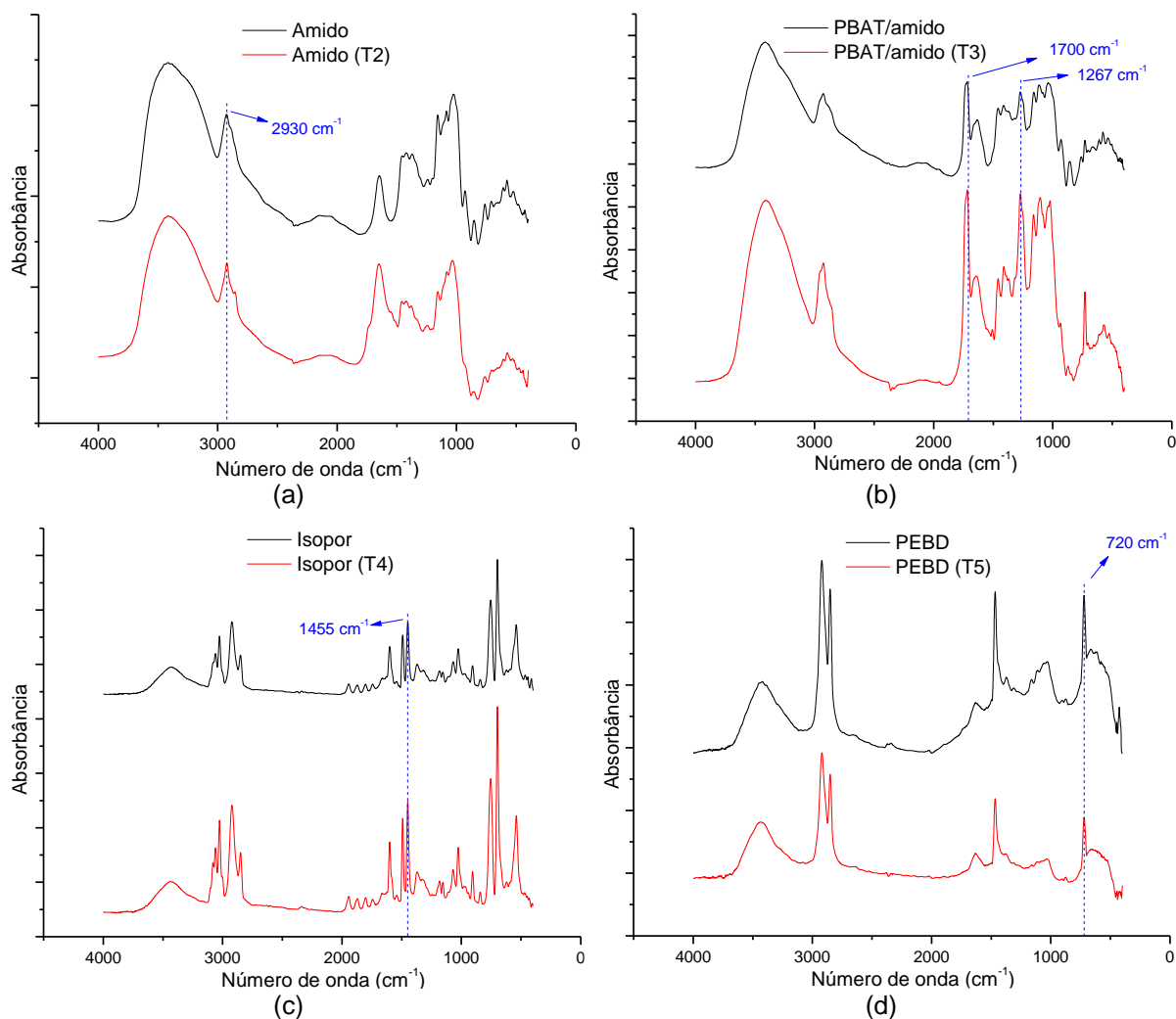
**Nota:**

(1) Evolução do elemento carbono (C) em forma de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) durante a biodegradação.

### 5.1.5 Análises Estruturais e Térmicas

#### 5.1.5.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho obtidos para as amostras de polímeros antes e após serem submetidos aos testes respirométricos estão ilustrados na Figura 19.

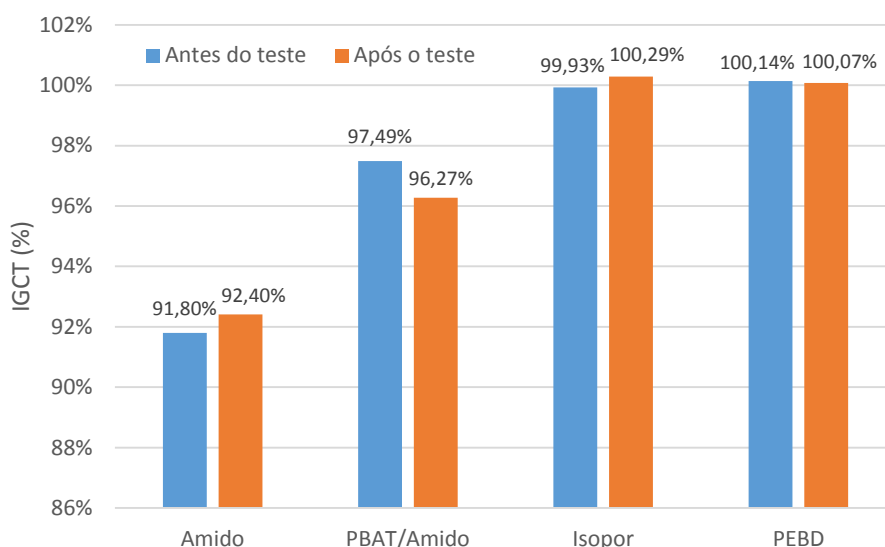


**Figura 19 – Espectros FTIR do amido (a), do PBAT/amido (b), do isopor (c) e do PEBD (d) antes (preto) e após (vermelho) a biodegradação.**

Alguns picos podem ser identificados nos espectros: grupos metileno em 2930 cm<sup>-1</sup> para o amido; grupos éster em 1267 e 1700 cm<sup>-1</sup> para o PBAT/amido; deformação assimétrica CH<sub>3</sub> em 1455 cm<sup>-1</sup> para o isopor; e grupos metileno novamente em 720 cm<sup>-1</sup> para o PEBD. Não foi possível verificar a alteração de nenhum pico após a biodegradação dos polímeros, mesmo dos considerados biodegradáveis. Isso não significa, porém, que não houve degradação desses materiais; apenas que o processo a que foram submetidos não promoveu quebras na estrutura das moléculas que pudessem ser detectadas pelas análises de infravermelho.

Outra análise comumente realizada para identificar a degradação de polímeros biodegradáveis é o cálculo do Índice de Grupos Carboxílicos Terminais (IGCT). Esse índice relaciona o pico de absorção a 3290 cm<sup>-1</sup>, correspondente aos grupos carboxílicos terminais, com o pico de absorção a 2970 cm<sup>-1</sup>, correspondente à

vibração de deformação axial C-H (pico de referência). Ou seja,  $IGCT = (\text{absorção a } 3290 \text{ cm}^{-1}) / (\text{absorção a } 2970 \text{ cm}^{-1})$  (VINHAS et al., 2007; COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008). Supõe-se que, com a degradação dos polímeros pelos micro-organismos, há a formação de grupos carboxílicos terminais e, portanto, o IGCT aumenta após o ensaio de biodegradação (VINHAS et al., 2007). Os valores do IGCT para os polímeros testados no presente estudo são apresentados no gráfico da Figura 20.



**Figura 20 – Índice de Grupos Carboxílicos Terminais.**

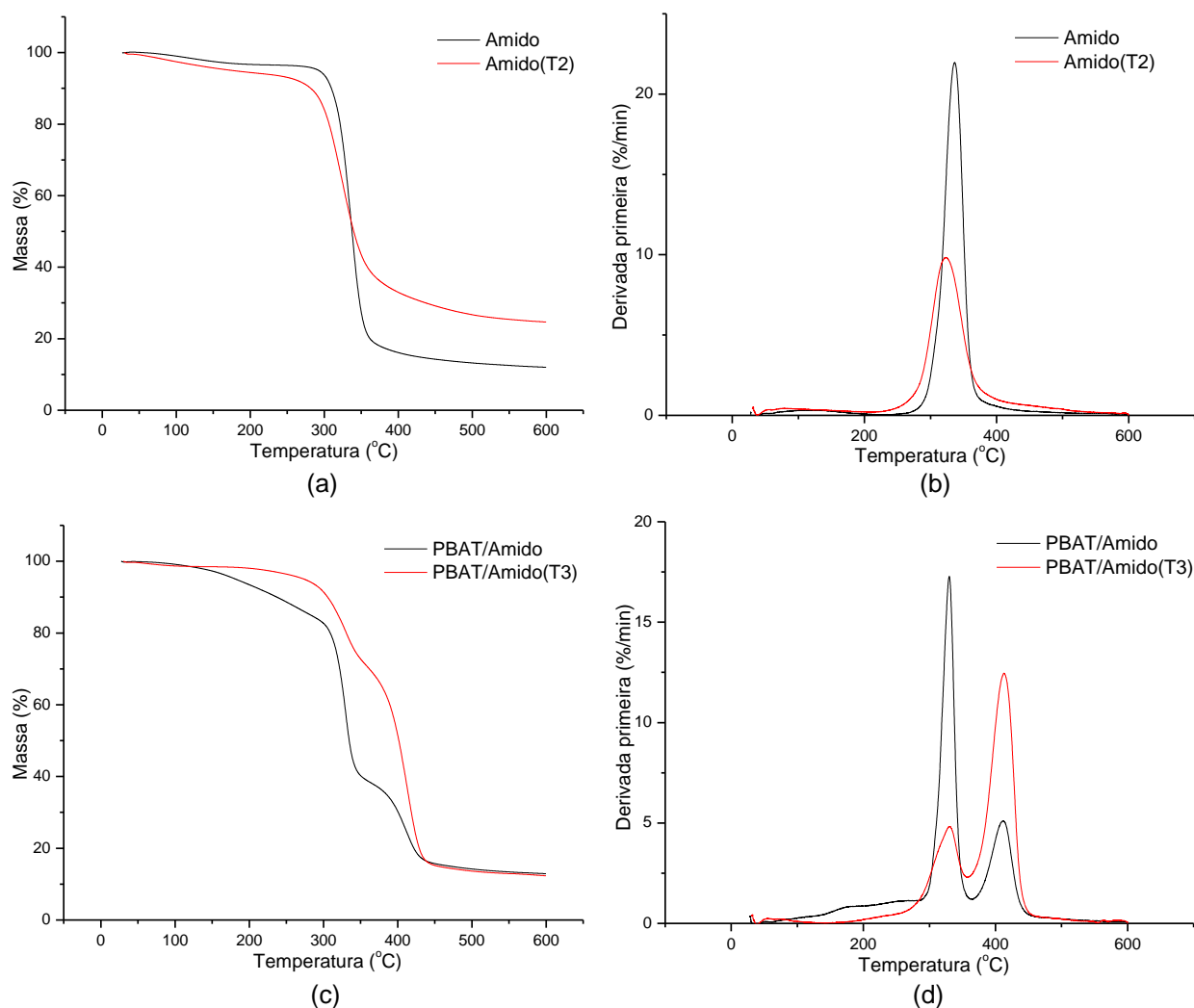
Nota-se (Figura 20) que, após os testes respirométricos, o IGCT aumentou para o amido, mas diminuiu para o PBAT/amido. Esse parâmetro foi eficaz, portanto, para comprovar apenas a biodegradação das bandejas, não sendo conclusivos os resultados para o filme. Também não se pode concluir nada dos valores do IGCT para o isopor e para o PEBD, uma vez que não são materiais biodegradáveis. O aumento aparente do índice para o isopor, por exemplo, não é consistente com os resultados de evolução de  $\text{CO}_2$  anteriormente apresentados.

Uma possível explicação para não ter sido possível comprovar a degradação dos polímeros biodegradáveis por meio dos espectros de FTIR é devido à composição do amido, sendo a maior parcela de ambas as embalagens biodegradáveis constituída por esse material. As moléculas de um polímero sintético, por exemplo, são atacadas por micro-organismos primeiramente em partes específicas mais vulneráveis de sua estrutura, para depois terem suas partes mais complexas degradadas. Já moléculas

de glicose, como as do amido, são degradadas por completo nas camadas mais superficiais do material. As amostras após a biodegradação constituem, portanto, as camadas internas que permaneceram intactas, sem alteração em sua estrutura, e por essa razão, não é possível detectar variação nos picos do espectro de FTIR.

### 5.1.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas obtidas a partir das análises de TGA realizadas para os polímeros biodegradáveis em estudo estão ilustradas na Figura 21.



**Figura 21 – Curvas de TGA (a,c) e de DTGA (b,d) para os polímeros biodegradáveis amido e PBAT/amido antes (preto) e após (vermelho) os testes respirométricos.**

Avaliando as curvas de TGA e DTGA para o amido, percebe-se que, após a degradação, sua temperatura ( $T_{m\acute{a}x}$ ) – ou seja, temperatura onde a taxa da perda de massa é máxima – permanece praticamente a mesma. Isso significa que a estabilidade térmica do biopolímero não sofreu alteração após os ensaios, o que confirma a provável degradação em camadas, em que as moléculas são consumidas por completo, não havendo quebras em suas estruturas. A diminuição da amplitude do pico após a biodegradação se deve possivelmente a impurezas existentes na amostra. De fato, os fragmentos de bandejas de amido se encontravam muito sujos do composto usado como inóculo nos testes, dificultando sua limpeza. Na presença dessas impurezas, o teor de cinzas aumenta, e a perda de massa do amido representa uma parcela menor da perda total da amostra, o que explica o pico mais baixo após a biodegradação – Figura 21(b).

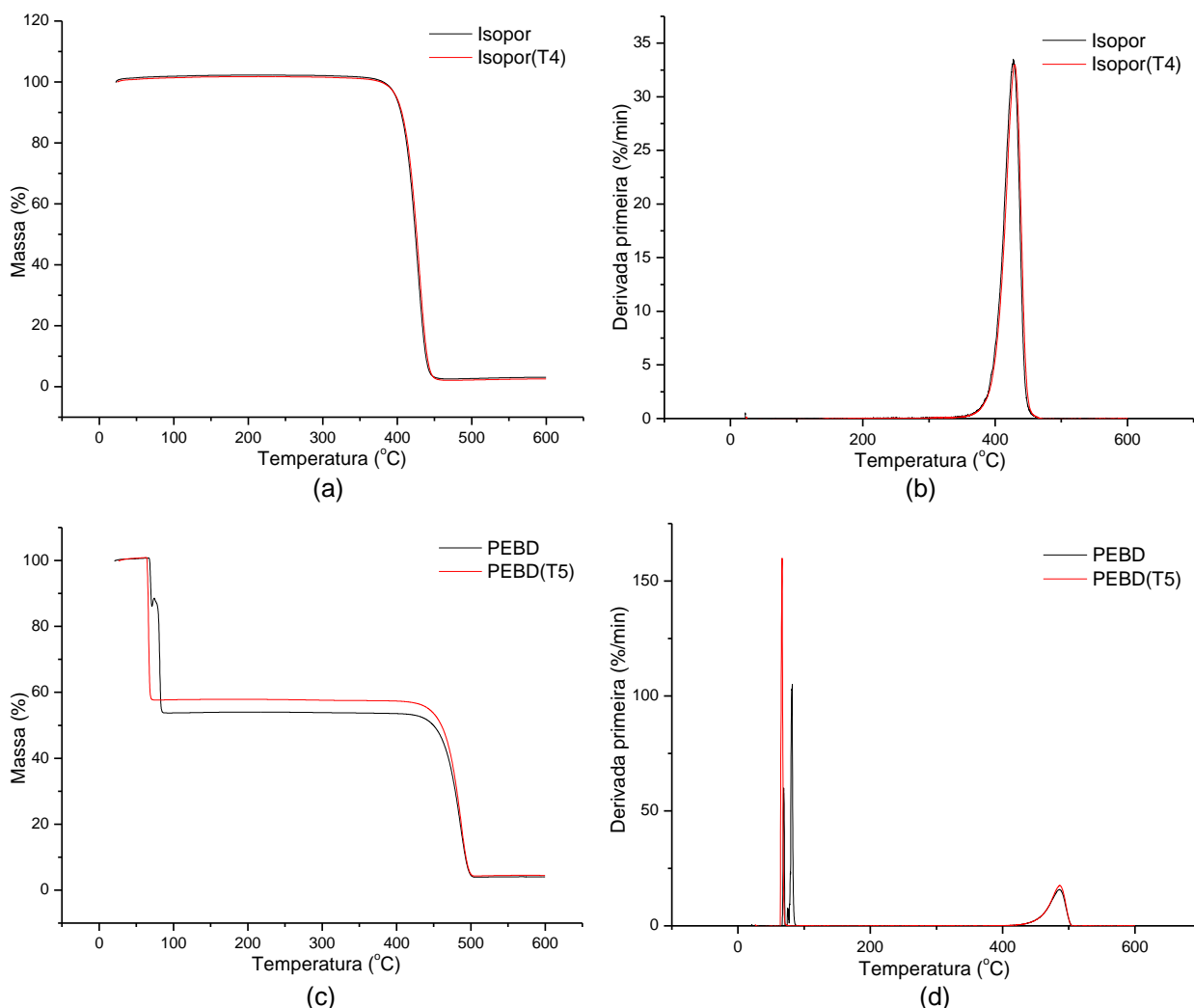
Nota-se ainda que a curva de DTGA para o PBAT/amido possui dois picos distintos, o que caracteriza uma blenda entre dois materiais diferentes. Nota-se a presença do pico referente ao amido, por volta de 330 °C ( $T_{m\acute{a}x} = 330$  °C), mesmo pico observado para o amido puro na Figura 21(b). Já o PBAT é relacionado ao pico  $T_{m\acute{a}x} = 412$  °C, valor próximo ao encontrado por Muniyasamy et al. (2013) ao testarem o PBAT puro.

Paula e Mano (2012) também encontraram picos distintos para os polímeros PDLLA e PVP quando coexistentes em uma blenda. Após a biodegradação, os mesmos autores verificaram que o pico correspondente ao PVP desaparecera, indicando sua completa degradação, enquanto o pico PDLLA atingira menor  $T_{onset}$ , indicando um decréscimo de sua estabilidade térmica. Além disso, Paula e Mano (2012) testaram amostras de PDLLA puro, e as curvas de DTGA mostraram  $T_{onset}$  menor que antes da biodegradação, porém, maior que o obtido para o PDLLA degradado na blenda com PVP. A blenda com PVP, portanto, favorece a biodegradação do PDLLA, uma vez que o decréscimo detectado em sua estabilidade térmica é maior do que para o PDLLA puro (PAULA; MANO, 2012).

Observa-se no DTGA para o PBAT/amido – Figura 21(d) – que o pico referente ao amido continua existindo após a biodegradação, porém a perda de massa foi bem menos expressiva. Já o pico referente ao PBAT se comporta de maneira inversa: após a biodegradação, há uma maior perda de massa, representada pela maior amplitude do pico. Essa inversão nas amplitudes de ambos os picos pode ser explicada considerando que os micro-organismos degradaram preferencialmente o

amido presente na blenda. Dessa forma, a razão amido/PBAT é muito menor após a biodegradação e o PBAT constitui a maior parte da amostra da blenda degradada. Assim, durante as análises de TGA, a pouca massa restante de amido é termodegradada a 330 °C, gerando um pico menor que antes da biodegradação, e o PBAT, por sua vez, é termodegradado a 412 °C, gerando um pico maior, pois agora representa uma maior parcela da amostra, em massa. Esse pico menor a 330 °C para o amido corrobora com a teoria de que sua degradação ocorre em camadas, uma vez que, após os testes, ainda resta amido intacto (mesma  $T_{\text{máx}}$  que antes da degradação).

Os resultados para as análises termogravimétricas dos polímeros convencionais em estudo são apresentados na Figura 22.



**Figura 22 – Curvas de TGA (a,c) e de DTGA (b,d) para os polímeros convencionais isopor e PEBD antes (preto) e após (vermelho) os testes respirométricos.**

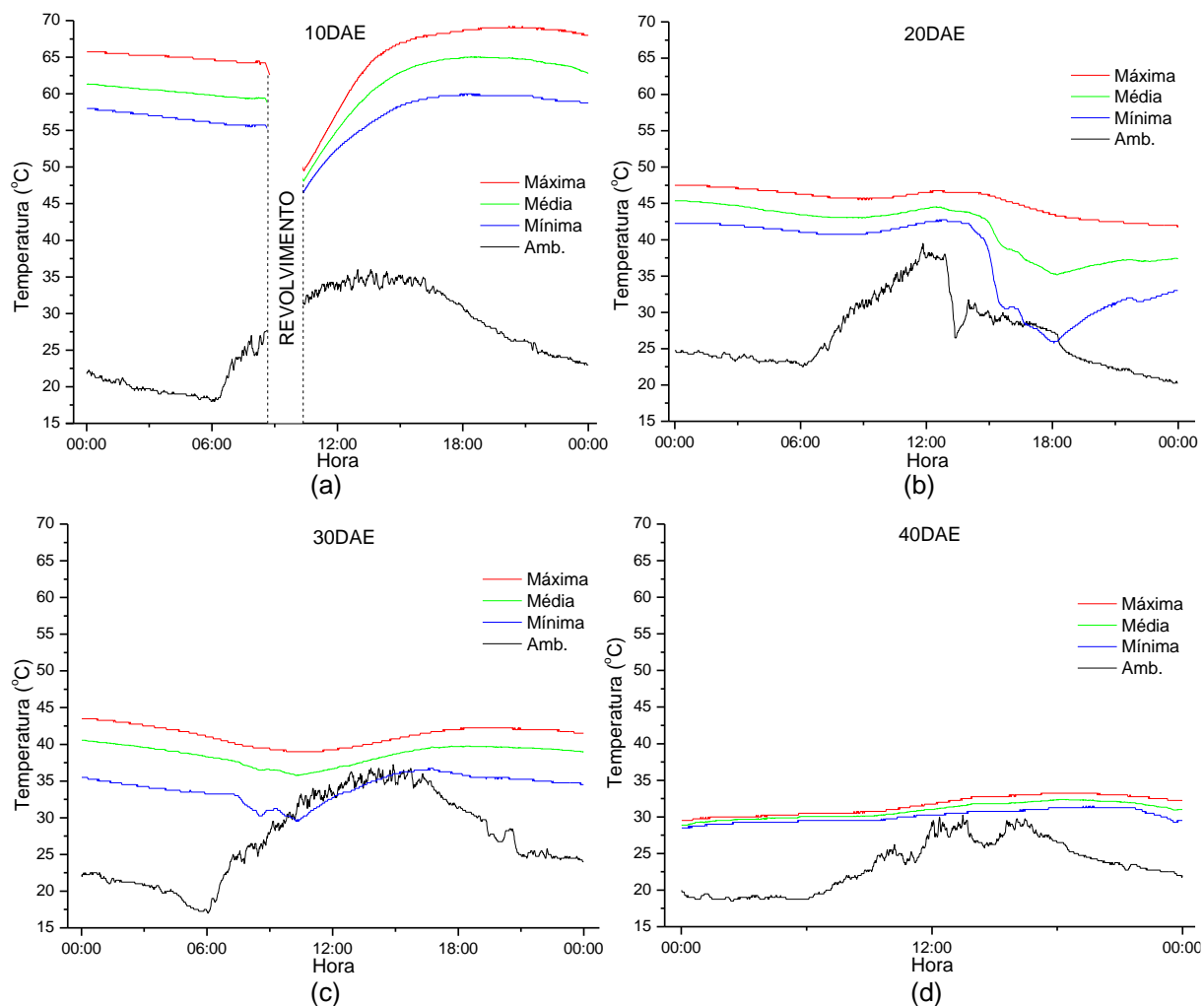
Percebe-se que, assim como o esperado, não há mudança na estabilidade térmica do isopor, visto que tanto suas curvas de TGA quanto as de DTGA são muito próximas para as amostras antes e após os testes. Já as curvas para o PEBD ficam próximas, mas não se sobrepõem como as do isopor. Além disso, há dois picos distintos, assim como houve para a blenda PBAT/amido. Entretanto, o PEBD não constitui uma blenda e a existência de dois picos não é relatada em outros estudos com o mesmo material. Curvas convencionais de TGA para o PEBD encontradas na literatura demonstram apenas um pico  $T_{máx}$  por volta de 460 °C, o qual também foi detectado nas curvas da Figura 22(d) (WALDMAN, 1996; PUTI, 2013). Pode-se considerar, portanto, que este pico corresponde ao PEBD puro e que os outros picos correspondem a alguma contaminação das amostras que pode ter ocorrido durante sua manipulação.

## 5.2 PROCESSO DE COMPOSTAGEM

### 5.2.1 Temperatura

Parâmetro com a maior frequência de medição, a temperatura pode ser analisada de acordo com sua variação diária e de acordo com sua variação durante todo o período de compostagem.

O comportamento de todas as leiras durante o dia foi sempre muito semelhante, e, portanto, apenas uma delas foi exemplificado na Figura 23. Pode-se notar que, em geral, as temperaturas no interior da leira acompanham a temperatura ambiente. Entretanto, há um atraso da variação nas primeiras em relação à variação na última, ou seja, os picos mínimos e máximos da temperatura na leira ocorrem algumas horas depois dos picos correspondentes à temperatura ambiente.



**Figura 23 – Variação diária de temperatura na leira T32 aos 10 (a), 20 (b), 30 (c) e 40 (d) Dias Após o Enleiramento (DAE).**

É possível notar, por exemplo, que em todos os dias ilustrados na Figura 23 a temperatura ambiente começa a se elevar a partir das 6h, enquanto a temperatura na leira só começa a subir por volta das 9h. Esse intervalo de 3 horas representa o tempo que o calor absorvido pelo ambiente (ar + piso) leva para ser irradiado para o interior das leiras, local onde os sensores estavam inseridos. O mesmo acontece para os picos máximos, que ocorrem antes para a temperatura ambiente, entre as 14 e as 15h, enquanto as leiras atingem seu momento mais quente entre as 18 e as 20h (exceto em 20DAE, por ter sido um dia com anormalidades também para a temperatura ambiente, possivelmente devido a ocorrência de chuva por volta das 13h).

Apesar do padrão de variação diária de temperatura se manter praticamente o mesmo por todo o processo de compostagem, nota-se que com o passar do tempo,



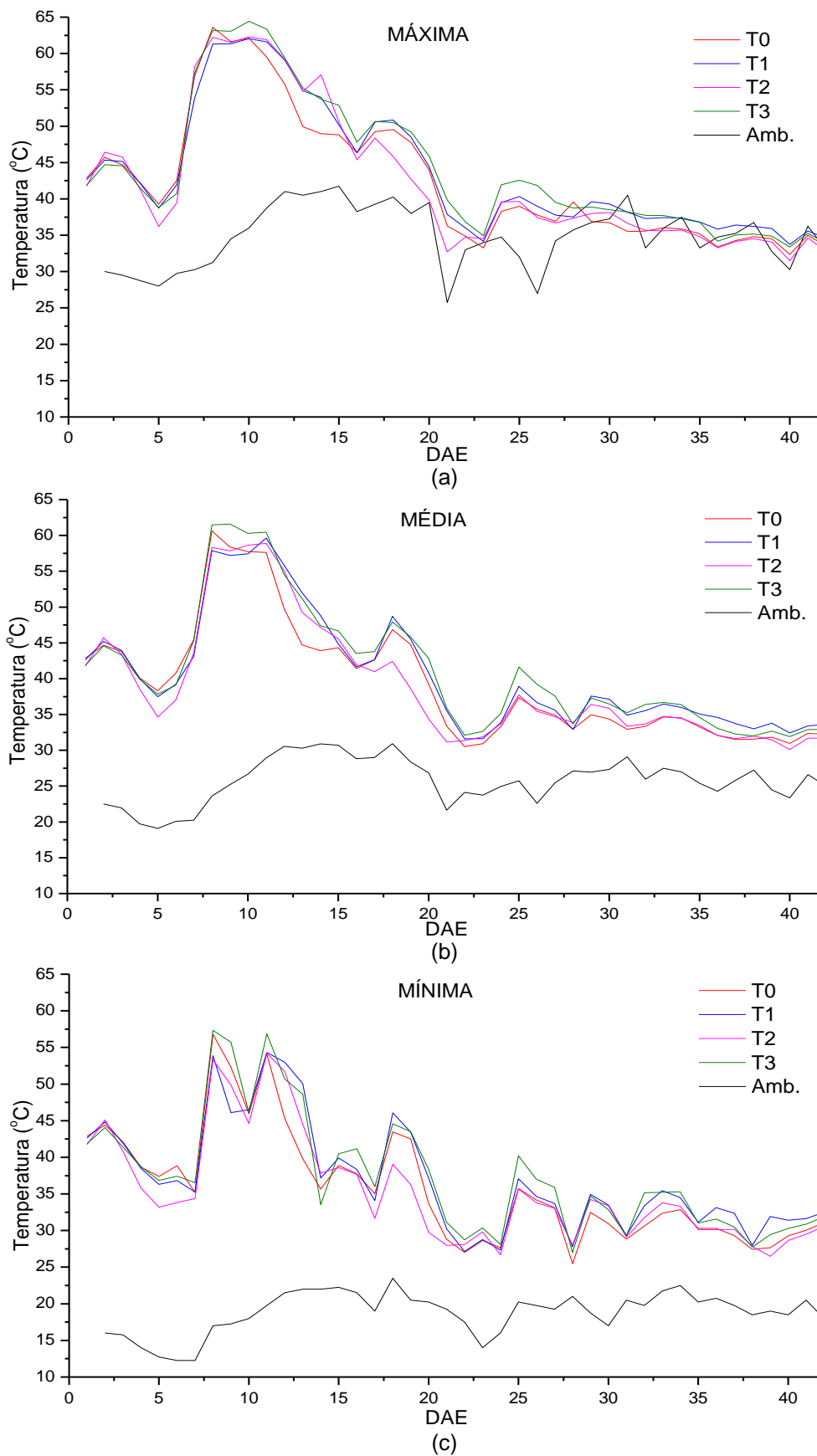
a amplitude de variação diminuiu, além de haver um estreitamento da diferença entre as temperaturas mínimas e máximas da leira. Isso significa que a temperatura da leira já não é tão influenciada pela temperatura ambiente como no início do processo.

Em 10DAE realizou-se um revolvimento no período da manhã, como indicado pelo gráfico da Figura 23(a). Esse gráfico demonstra a importância da aeração proporcionada pelos revolvimentos, uma vez que logo após sua realização a temperatura da leira se elevou subitamente, indicando altas taxas de degradação promovidas pela grande disponibilidade de oxigênio.

De modo a compreender melhor a dinâmica da temperatura durante os 42 dias em que a compostagem foi mantida, pode-se observar a Figura 24. É possível visualizar os valores máximos e mínimos das temperaturas nas leiras (para cada um dos tratamentos) e no ambiente, independente do horário em que foram atingidos, além da média diária.

Nota-se pelas Figuras 24(a-c) que a temperatura nas leiras já se encontrava na faixa considerada termofílica por Barreira (2005) (acima de 40 °C) logo em 1DAE. Entretanto, foi a partir do primeiro revolvimento, ocorrido em 7DAE, que houve um súbito aquecimento das leiras: o tratamento T2, por exemplo, passou de 39,5 °C em 6DAE para 58,2 °C em 7DAE (temperaturas máximas). A maior temperatura, 64,4 °C, foi atingida pelo tratamento T3 em 10 DAE. A fase termofílica durou aproximadamente 20 dias, a partir de quando a temperatura se manteve abaixo dos 40 °C. Devido ao curto período de tempo em que o processo foi mantido, não foi possível identificar a última fase – fase de maturação – marcada por temperaturas abaixo dos 20 °C (BARREIRA, 2005).

É importante perceber que na maior parte do tempo não houve grande diferença entre as temperaturas atingidas pelos quatro tratamentos. Nesse sentido, pode-se afirmar que a inserção das embalagens biodegradáveis não prejudicou a degradação da matéria orgânica, sendo liberadas quantidades similares de calor das reações exotérmicas ocorridas em T0, T1, T2 e T3.



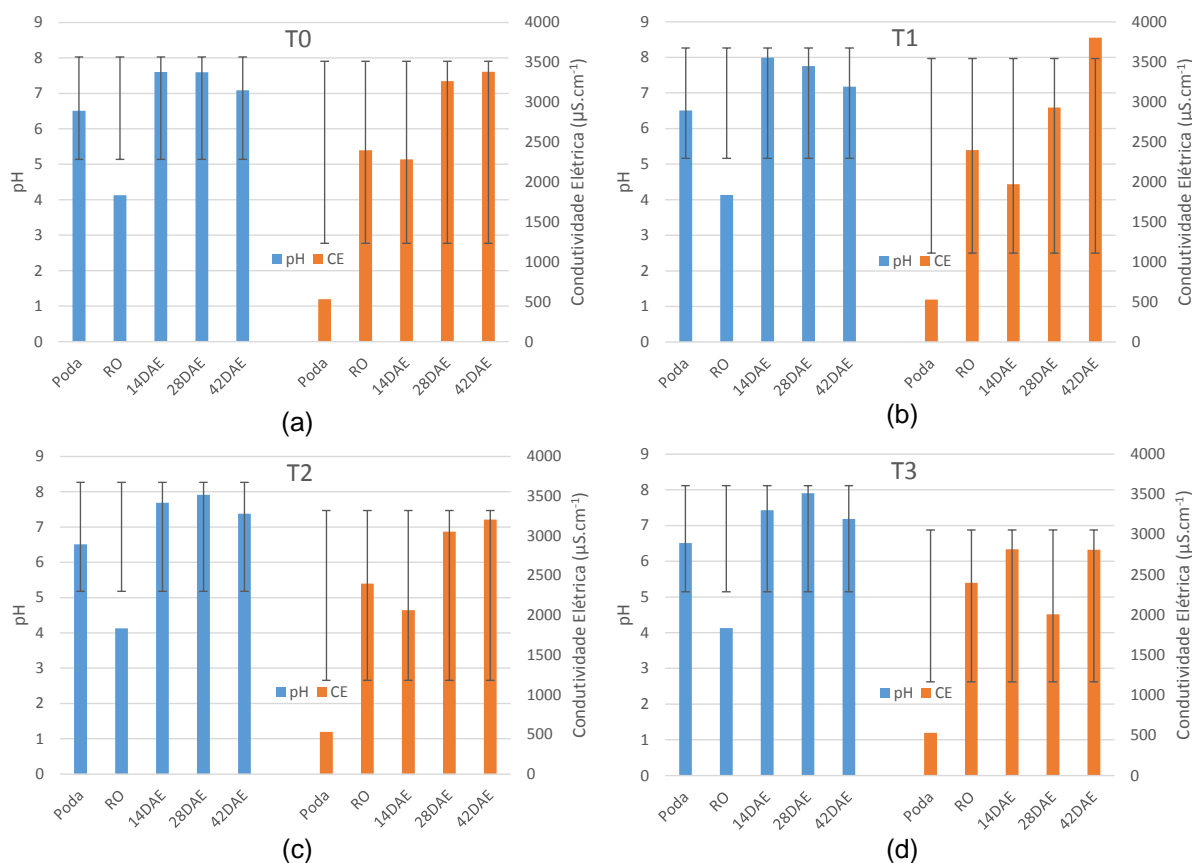
**Figura 24 – Variação das temperaturas máximas (a), médias (b) e mínimas (c) diárias durante todo o período de compostagem.**

**Nota:**

(1) DAE: Dias Após o Enleiramento.

## 5.2.2 pH e Condutividade Elétrica

As variações de pH e condutividade elétrica durante o período de compostagem são apresentadas na Figura 25.



**Figura 25 – Variação de pH e condutividade elétrica (CE) verificada para a podda, para os resíduos orgânicos (RO) e para o composto em 14, 28 e 42 Dias Após o Enleiramento (DAE), nos tratamentos T0 (a), T1 (b), T2 (c) e T3 (d).**

Os valores iniciais de pH e condutividade elétrica para a podda foram, respectivamente, 6,51 e  $531,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , enquanto os resíduos orgânicos caracterizavam um material mais ácido ( $\text{pH} = 4,13$ ) e com condutividade bem mais alta que a podda ( $2397,7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Durante o processo, o pH do composto se manteve entre 7 e 8, com valores finais em 42DAE próximos à neutralidade ( $\text{pH} = 7$ ) para todos os tratamentos. Reis (2005), ao compostar resíduos vegetais, lodo de esgoto e podas de árvores, também

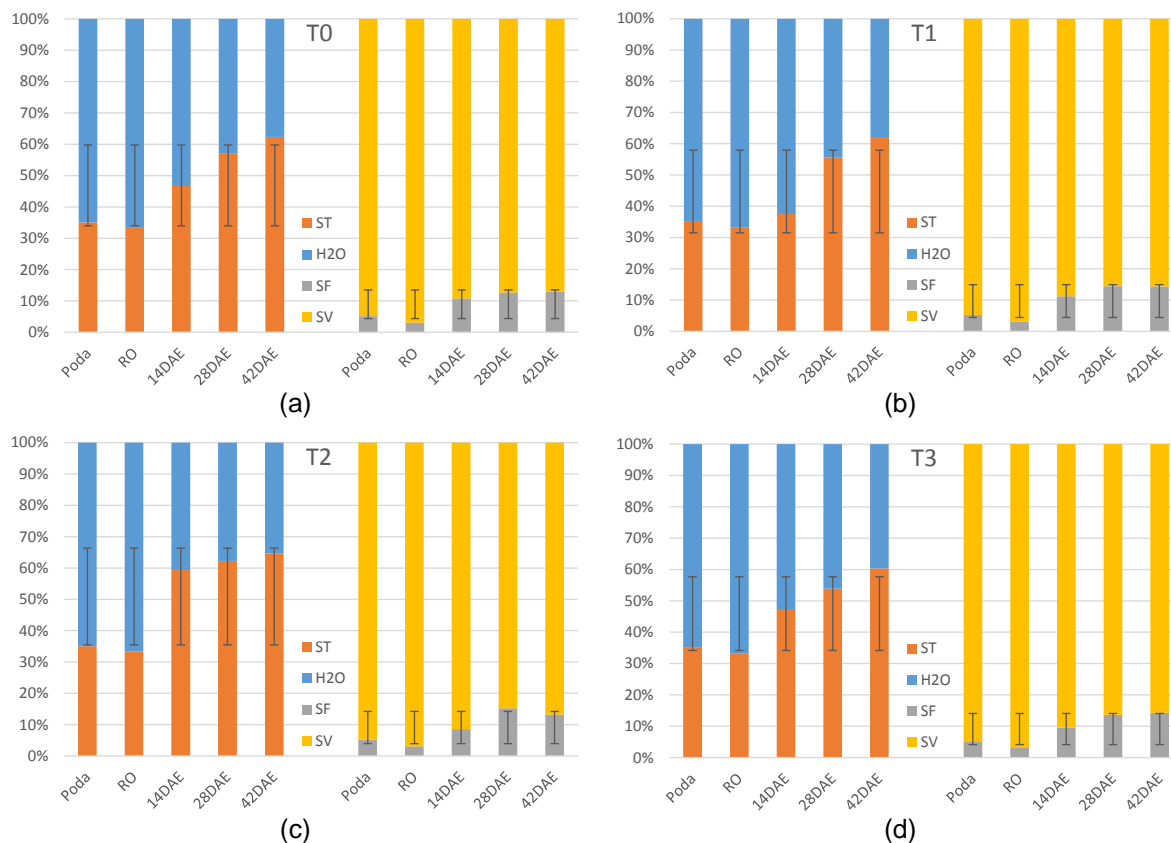
observou pH final do composto próximo a 7, representando a neutralização dos resíduos que possuíam todos caráter ácido quando *in natura*, anteriormente ao processo de compostagem.

Já a condutividade elétrica sofreu um aumento significativo também para todos os tratamentos, devido à concentração de sais ocasionada pela redução de volume e massa, atingindo valores finais em 42 DAE entre 2809  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (em T3) e 3802,5  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (em T1). A mineralização da matéria orgânica também contribui para o aumento na concentração de sais solúveis (CAMPBELL; FOLK; TRIPEPI, 1997). Lima et al. (2009) observaram a variação da condutividade elétrica durante a compostagem de diversos resíduos provenientes da produção de biodiesel, e em todos os oito tratamentos empregados houve aumento desse parâmetro ao longo do processo. Para o composto proveniente de “bagaço de cana + cinza de bagaço de cana + esterco de galinha poedeira + micaxisto + serpentina em pó”, por exemplo, houve acréscimo de 240% na condutividade elétrica, que era de 2500  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  no início e passou a 8500  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  no fim da compostagem.

### 5.2.3 Série de Sólidos

A partir das análises quinzenais da série de sólidos pôde-se acompanhar a evolução dos teores de umidade, sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis do composto, como é mostrado na Figura 26.

Pode-se perceber (Figura 26) que a poda e os resíduos orgânicos possuíam características muito parecidas. O teor de umidade, por exemplo, era de 65,0% para o primeiro e de 66,7% para o segundo. Em relação ao valor obtido para a poda, pode-se notar que foi superior ao obtido anteriormente para o mesmo material recém-cortado, conforme apresentado na Tabela 5. Esse acréscimo de umidade pode ser explicado pela exposição da poda às intempéries durante uma semana anterior à montagem das leiras, agregando água proveniente de chuvas. Os sólidos voláteis correspondiam a 94,8% e 96,9% das massas secas da poda e dos resíduos orgânicos, respectivamente. Esses altos teores demonstram a grande quantidade de matéria orgânica que constitui ambos os resíduos.



**Figura 26 – Teores de sólidos totais (ST), umidade (H<sub>2</sub>O), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) da poda, dos resíduos orgânicos (RO) e do composto em 14, 28 e 42 Dias Após o Enleiramento (DAE) nos tratamentos T0 (a), T1 (b), T2 (c) e T3 (d).**

Avaliando a variação na composição do composto ao longo do processo, verifica-se que para todos os tratamentos, o teor de sólidos totais tendeu a aumentar, e conseqüentemente, a umidade diminuiu. Entretanto, verifica-se que o último sempre foi mantido dentro ou muito próximo ao intervalo de 40 a 70% proposto por diversos autores como ideal para a degradação da matéria orgânica (KIEHL, 2004; BARREIRA, 2005; MASSUKADO, 2008). O menor teor de umidade, de 35,4%, foi encontrado para o tratamento T2 em 42DAE, e o maior, de 62,5%, para o tratamento T1, em 14DAE.

Pode-se ainda explorar a variação do teor de sólidos voláteis do composto, verificando que esse parâmetro diminuiu conforme a compostagem avançou. Os valores finais em 42DAE, para todos os tratamentos, foram menores que os valores obtidos para os resíduos que constituíram o composto inicial em 0DAE (94,8% para a poda e 96,9% para os resíduos orgânicos), demonstrando a volatilização da matéria orgânica em forma de gás carbônico após ser degradada aerobicamente.

Reis (2005) conduziu dois experimentos de compostagem com restos de vegetais, lodo de esgoto e podas: um com 900 kg e outro com 1500 kg de resíduos

por leira. Foi constatado que o composto submetido ao tratamento nas leiras menores não sofreu quase alteração no teor de sólidos voláteis ao longo do processo, enquanto o composto das leiras maiores apresentou um decréscimo substancial do mesmo parâmetro, em torno de 18%. A autora concluiu que, de modo geral, o tamanho da leira está associado à duração da fase termofílica, de modo que leiras maiores possuem essa fase mais prolongada, proporcionando maior degradação da matéria orgânica e, conseqüentemente, maior queda no teor de sólidos voláteis.

#### 5.2.4 Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e Relação C/N

Os resultados dos teores de carbono orgânico total (COT) e de nitrogênio total, além das relações C/N resultantes, estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13 – Teores de Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio (N) e relação C/N para a poda, para os resíduos orgânicos (RO) e para o composto em 14, 28 e 42 Dias Após o Enleiramento (DAE).**

		PODA	RO	T0	T1	T2	T3
<b>0DAE</b>	COT (%) <sup>1</sup>	38,14	38,93	-	-	-	-
	N (%)	1,66	3,56	-	-	-	-
	<b>C/N</b>	<b>22,94</b>	<b>10,95</b>	<b>13,78±1,37<sup>2</sup></b>	<b>13,95±1,94<sup>2</sup></b>	<b>13,89±1,89<sup>2</sup></b>	<b>13,80±1,84<sup>2</sup></b>
<b>14DAE</b>	COT (%) <sup>1</sup>	-	-	35,85±0,22	35,67±0,78	36,78±1,44	36,38±1,09
	N (%)	-	-	2,86±0,33	3,46±0,05	3,41±0,24	3,40±0,05
	<b>C/N</b>	-	-	<b>12,52±1,37</b>	<b>10,46±1,94</b>	<b>10,84±1,89</b>	<b>10,69±1,84</b>
<b>28DAE</b>	COT (%) <sup>1</sup>	-	-	35,43±0,22	34,31±0,78	33,97±1,44	34,64±1,09
	N (%)	-	-	2,82±0,33	3,41±0,05	3,25±0,24	3,44±0,05
	<b>C/N</b>	-	-	<b>12,55±1,37</b>	<b>10,08±1,94</b>	<b>10,51±1,89</b>	<b>10,08±1,84</b>
<b>42DAE</b>	COT (%) <sup>1</sup>	-	-	35,76±0,22	34,34±0,78	34,83±1,44	34,37±1,09
	N (%)	-	-	3,41±0,33	3,51±0,05	3,73±0,24	3,50±0,05
	<b>C/N</b>	-	-	<b>10,47±1,37</b>	<b>9,78±1,94</b>	<b>9,52±1,89</b>	<b>9,83±1,84</b>

**Notas:**

(1) Valor estimado a partir da equação [COT = (0,425\*SV) - 2,064], onde SV é o teor de sólidos voláteis na amostra (CARMO; SILVA, 2012);

(2) Valores de relação C/N apenas da unidade experimental (poda + RO), sem considerar a inserção das embalagens, a qual, por ser em quantidade ínfima, julgou-se não interferir nesse parâmetro.

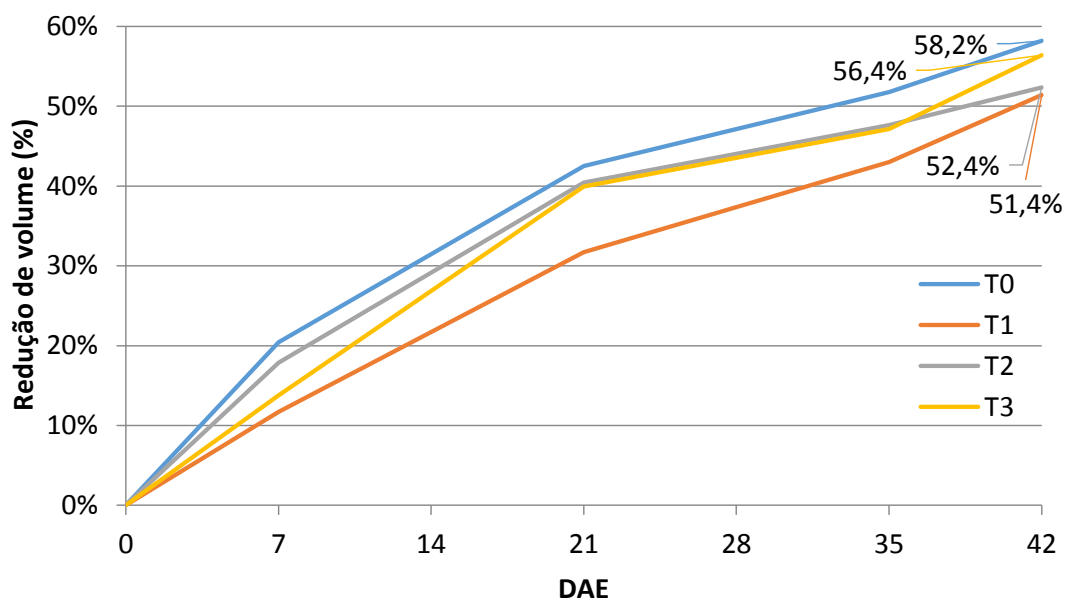
É possível observar que apesar de os teores de COT para a poda e para os resíduos orgânicos serem bem próximos, o teor de nitrogênio total do segundo é mais de duas vezes maior que o do primeiro. Conseqüentemente, a relação C/N da poda é mais que o dobro do valor para os resíduos orgânicos.

Na montagem das unidades experimentais, anotou-se a massa de resíduos utilizada em cada tratamento. A partir dos dados já apresentados anteriormente de sólidos fixos, calculou-se a massa seca utilizada de cada componente (poda e RO), e então a quantidade em massa de carbono e de nitrogênio, a partir dos teores de COT e nitrogênio total. Por fim, somou-se as massas de carbono relativos aos dois resíduos e dividiu-se pela soma das massas de nitrogênio, obtendo-se as relações C/N iniciais para cada tratamento. Percebe-se que todas foram muito próximas, com a maior diferença de 0,17 entre T0 e T1, o que prova a precisão nas quantidades de cada resíduo utilizadas durante a montagem das unidades experimentais.

Verifica-se também que a relação C/N tendeu a diminuir ao longo do processo de compostagem para todos os tratamentos, com a maior redução obtida por T2, chegando a uma C/N = 9,52 em 42DAE (31,5% menos que a C/N inicial). A diminuição da relação C/N prova que houve degradação de matéria orgânica apesar de não ter sido possível proporcionar um valor inicial para o mesmo parâmetro dentro da faixa considerada ideal por Kiehl (2004), entre 26/1 e 35/1. Resíduos semelhantes aos utilizados neste estudo foram compostados por Reis (2005) que também observou uma queda na relação C/N ao longo do processo: de 25:1 para 13:1, representando 48% de redução. As leiras montadas por Reis (2005), no entanto, eram maiores que as montadas no presente estudo, o que possivelmente explica a maior redução da relação C/N, uma vez que leiras maiores proporcionam um processo de degradação da matéria orgânica mais prolongado.

#### 5.2.5 Redução de Volume e Massa

Os dados de redução de volume ao longo do processo de compostagem são apresentados no gráfico da Figura 27.



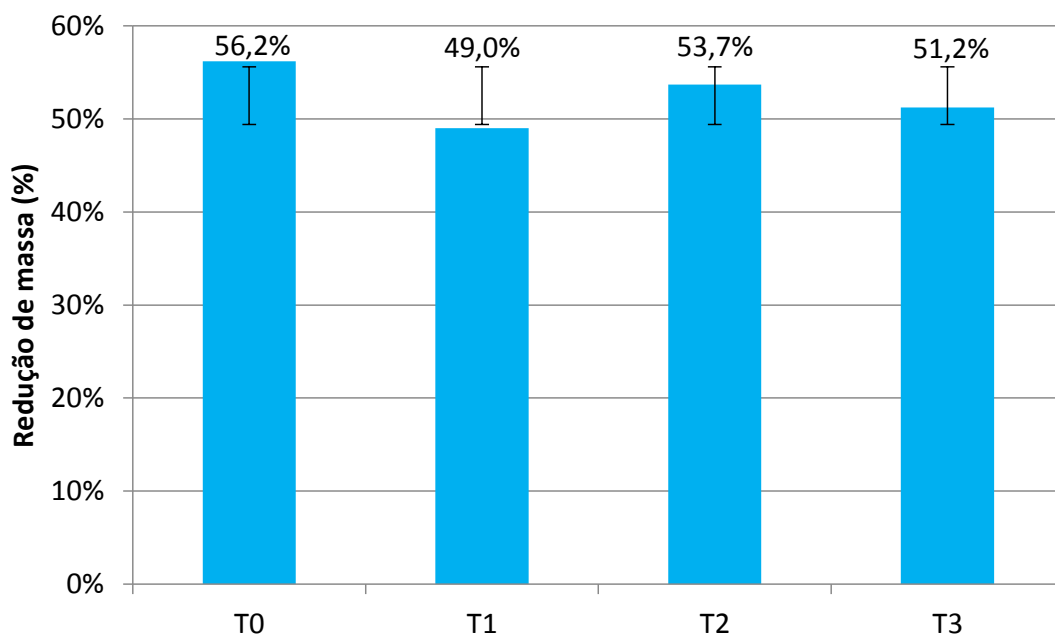
**Figura 27 – Redução de volume dos compostos submetidos aos tratamentos T0, T1, T2 e T3.**

Os comportamentos da redução de volume ao longo da compostagem foram similares para todos os tratamentos, e os valores finais, em 42DAE, foram próximos, entre 51,4% (T1) e 58,2% (T0). Pode-se considerar que todos os tratamentos possuíram reduções de volume muito representativas, acima de 50%, e que a adição dos polímeros biodegradáveis não prejudicou o processo, uma vez que os valores dos tratamentos T1 a T3 foram próximos ao do tratamento onde não houve adição de qualquer material polimérico (T0). Como dentro dos 42 dias de compostagem não se verificou uma estabilização na redução de volume, é possível prever que, caso o processo perdurasse por mais tempo, haveria reduções ainda maiores.

Gorgati (2001) avaliou a compostagem da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos de São Lourenço da Serra e constatou reduções significativas de volume, em torno de 60%. Amorim, Júnior e Resende (2005) encontraram reduções ainda mais expressivas, chegando a 68%, para compostagem de dejetos caprinos. Em ambos os estudos, o tratamento dos resíduos via compostagem perdurou por um tempo superior que o do presente trabalho. Dessa forma, levando em consideração que em 42DAE as curvas de redução de volume ainda não tinham atingido seu platô, valores possivelmente semelhantes ou ainda maiores que os encontrados na literatura seriam alcançadas para esse parâmetro, caso o estudo fosse mantido por mais tempo.

Os valores de redução de massa obtida por meio da compostagem podem ser observados na Figura 28.





**Figura 28 – Redução de massa dos compostos submetidos aos tratamentos T0, T1, T2 e T3.**

Assim como para o volume, as reduções de massa foram significativas. Todos os tratamentos obtiveram valores acima de 50%, exceto T1, que atingiu 49% ao fim dos 42 dias de compostagem. O melhor resultado de redução de massa também aconteceu para T0, que reduziu 56,2% de sua massa seca inicial. Novamente, não se pode afirmar que os polímeros biodegradáveis prejudicaram o processo de compostagem, uma vez que todos os tratamentos obtiveram resultados expressivos de redução de massa.

Em estudo de compostagem de resíduos orgânicos municipais, Gorgati (2001) obteve reduções de massa que variaram de 32 a 61,6%. Amorim, Júnior e Resende (2005) também encontraram valores dentro desse intervalo para compostagem de dejetos caprinos, com reduções de massa variando de 48,8 a 54,6%. Verifica-se, portanto, que as reduções de massa alcançadas pelo presente trabalho estão em conformidade com o que se encontra na literatura.

É importante ressaltar que as reduções de volume e massa são grandes vantagens adquiridas com a implementação de um tratamento via compostagem. Em se tratando de destinação final de resíduos sólidos urbanos, como podas de árvores e resíduos orgânicos domiciliares, o presente estudo comprova que a compostagem se mostra uma alternativa interessante para os municípios, uma vez que todo o volume e massa desses resíduos deixa de ser disposto em aterros sanitários. Dessa

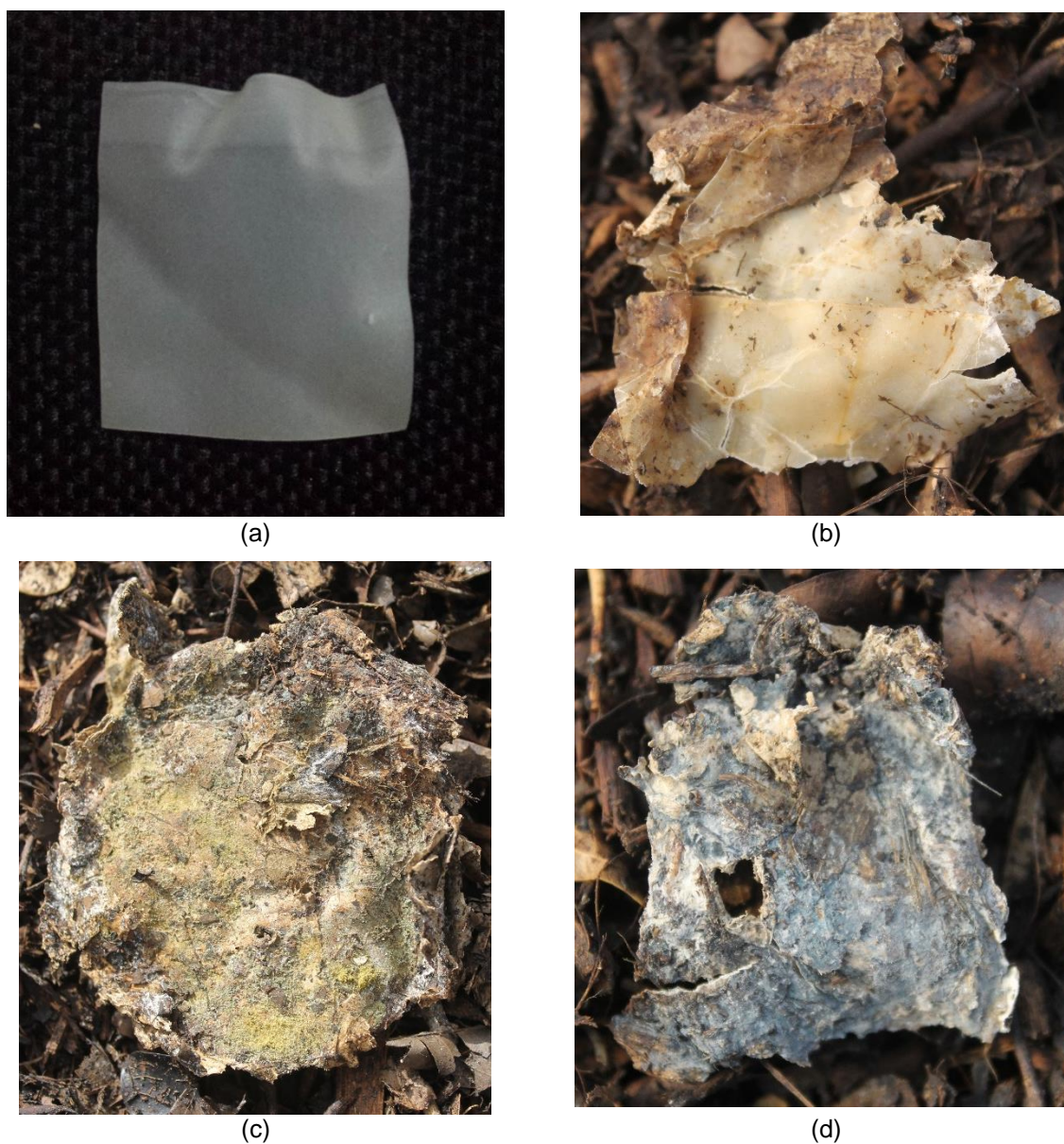
forma, aumenta-se a vida útil do aterro por receber menos volume de resíduo, além de diminuir a geração de lixiviado e gás metano por receber menos massa de resíduos biodegradáveis.

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

#### 5.2.6 Descaracterização dos Resíduos e dos Biopolímeros

Ao fim dos 42 dias de compostagem, foi constatada boa descaracterização dos resíduos que compuseram as leiras. Em especial, os resíduos orgânicos tiveram a melhor descaracterização, não sendo mais perceptível grande parte dos fragmentos que eram facilmente identificáveis ao início do processo. Alguns fragmentos que ainda puderam ser identificados foram cascas de laranja – já em alto grau de deterioração – e ossos, geralmente cobertos por colônias de micro-organismos, o que indica que ainda estão sendo degradados. Avaliando a degradação da poda, pode-se notar que houve diferença entre as características inicial e final do material, tendo reduzido sua granulometria. Entretanto, sua descaracterização não atingiu o mesmo grau que dos resíduos orgânicos, o que pode ser explicado pela presença de celulose e lignina em sua composição, as quais constituem fontes de carbono de lenta biodegradação, enquanto resíduos orgânicos são majoritariamente constituídos de fontes de carbono prontamente biodegradáveis, como proteínas e açúcares (EPSTEIN, 1997).

A avaliação da descaracterização das embalagens biodegradáveis foi mais árdua devido à quantidade muito menor em que foram inseridos nas leiras em comparação com os resíduos da unidade experimental. Além disso, o fato de serem materiais prontamente degradáveis pelos micro-organismos dificultou sua identificação. As bandejas de amido, por exemplo, desintegraram de maneira tão rápida que logo no primeiro revolvimento já não foi possível sua identificação. Durante alguns revolvimentos, porém, identificaram-se fragmentos dos filmes de PBAT/amido em diversos estágios de decomposição, como mostrado na Fotografia 5.



**Fotografia 5 – Amostra do filme de PBAT/amido antes de ser inserida nas leiras (a) e sua descaracterização ao longo do processo de compostagem, em ordem crescente de grau de degradação (b-d).**

Estágios mais avançados não significam, porém, que o fragmento foi identificado apenas na fase final do tratamento. Os revolvimentos eram promovidos de modo a homogeneizar as leiras da melhor maneira possível e, dessa forma, alguns fragmentos ficavam expostos e conseqüentemente menos sujeitos ao ataque dos micro-organismos, uma vez que o interior das leiras fornecia um ambiente mais propício para a degradação. Por esse motivo, alguns fragmentos menos desintegrados ainda foram encontrados durante a fase final do tratamento.

## 6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos dos testes respirométricos, conclui-se que:

- Ambos os polímeros biodegradáveis – amido e PBAT/amido – apresentaram bom desempenho quanto à evolução de CO<sub>2</sub>, equiparando-se, estatisticamente, à EB da sacarose;
- As EB<sub>47</sub> foram de 34 e 38% para o amido e PBAT/amido, respectivamente (porém estatisticamente iguais), sendo que as curvas de EB para ambos os polímeros não atingiram a fase platô ao fim dos 47 dias, demonstrando que valores mais altos podem ser esperados para testes mais prolongados;
- Ambos os polímeros convencionais – isopor e PEBD – promoveram condições adversas à microbiota do inóculo, o que se refletiu nas EB<sub>47</sub> negativas de -111% e -65%, respectivamente;
- A partir dos resultados de FTIR e TGA, pôde-se concluir que o mecanismo de degradação para o amido ocorre “em camadas” e que a microbiota degradou preferencialmente o amido ao PBAT;
- As perdas de massa dos conteúdos dos reatores não foram compatíveis com as quantidades evoluídas de carbono, demonstrando que outras substâncias não monitoradas também foram perdidas durante o processo.

Analisando os dados obtidos do processo de compostagem, é possível concluir que:

- Não houve diferença entre os perfis de temperatura para os tratamentos ao longo do processo, ocorrendo fase termofílica em todos durante os primeiros 20 dias;
- O pH ácido dos resíduos que compuseram a UE – resíduos orgânicos e poda – foi neutralizado pela obtenção de um composto maturado e estabilizado, e houve acréscimo de condutividade elétrica para todos os tratamentos, refletindo a volatilização da matéria orgânica e consequente concentração de sais;

- Os quatro tratamentos apresentaram redução do teor de sólidos voláteis e da relação C/N, sendo que as embalagens não interferiram nessas reduções;
- As embalagens biodegradáveis não prejudicaram as reduções de massa e volume, ocorrendo reduções acima de 50% dos valores iniciais para a maioria dos tratamentos;
- Houve boa descaracterização dos resíduos orgânicos e da poda em níveis semelhantes para todos os tratamentos;
- A partir dos registros fotográficos, pode-se dizer que os fragmentos das bandejas de amido desintegraram em velocidade muito superior aos filmes de PBAT/amido, que também se descaracterizaram, independente do tratamento.

Por fim, conclui-se que as embalagens biodegradáveis testadas apresentaram boa biodegradabilidade e compostabilidade com resíduos orgânicos e podas de árvores. Isso comprova a viabilidade da utilização de sacolas de PBAT/amido como acondicionador primário de resíduos orgânicos domiciliares destinados a usinas municipais de compostagem, além da possibilidade do descarte de bandejas de amido junto a esses resíduos.

## REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- \_\_\_\_\_. **NBR 10007**: resíduos sólidos: amostragem. São Paulo, 2004.
- \_\_\_\_\_. **NBR 15448-1**: embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis: parte 1: terminologia. Rio de Janeiro, 2006.
- \_\_\_\_\_. **NBR 15448-2**: embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis: parte 2: biodegradação e compostagem: requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2008.
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil - 2012**. São Paulo-SP. [2013]. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2012.pdf>>. Acesso em: 26 maio 2014.
- ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil - 2013**. São Paulo-SP. [2014]. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2013.pdf>>. Acesso em: 25 nov. 2014.
- AMORIM, Ana C.; JÚNIOR, Jorge de Lucas; RESENDE, Kleber T. de. Compostagem e Vermicompostagem de Dejetos de Caprinos: Efeito das Estações do Ano. **Engenharia Agrícola**, v. 25, n. 1, pp. 57-66, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eagri/v25n1/24871.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2014.
- ANDREOLI, C. V.; FERREIRA, A. C.; CHERUBINI, C.; TELES, C. R.; CARNEIRO, C.; FERNADES, F. Higienização do Lodo de Esgoto. In: **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Cleverson Vitório Andreoli (coordenador). Rio de Janeiro : RiMa, ABES, 2001.
- APHA. AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington: American Public Health Association, 2012.
- ASTM. **ASTM Standard D6400**: standard specification for compostable plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

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

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

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

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

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

BERTOZZI, Janksyn. **Desenvolvimento de sistema de análise por injeção sequencial para aplicações analíticas**. 2013. 184 f. Tese (doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Programa de Pós Graduação em Química. Maringá, 2013.

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

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de filmes de amido/poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) adicionados de Tween 80 e óleo de soja. **Polímeros**, v. 23, pp. 270-275, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282013005000011>>. Acesso em: 4 jun. 2014.

BRASIL. Decreto nº 7404, de 23 de dezembro de 2010. Regulamenta a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê



Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 23 dez. 2010a. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/Decreto/D7404.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/Decreto/D7404.htm)>. Acesso em: 3 jun. 2014.

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

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

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

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

CÉSAR, Maria Elda Ferreira. **Biodegradação da blenda poli ( $\epsilon$ -caprolactona) e amido de milho adapatado, em diferentes granulometrias, incubada em dois solos**. 2007. 53 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

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

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

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

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

COLMÉIA DISTRIBUIDORA. **Bandeja de Isopor.** 2014. 1 fotografia, color. Disponível em: <<http://www.colmeiadistribuidora.com.br/index.php?meio=detalhe&p=322&c=3>>. Acesso em: 9 jun. 2014.

CONSTRULEV. **Nossos produtos.** 2014. Disponível em: <<http://www.construlev.com.br/html/produtos.html>>. Acesso em: 4 nov. 2014.

CUBO AZUL. **Sacola de polietileno.** 2014. 1 fotografia, color. Disponível em: <<http://www.cuboazul.com.br/SACOLA-PLASTICA-40x50-BRANCA-100UN/prod-1691177/>>. Acesso em: 9 jun. 2014.

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

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

EPSTEIN, E. **The Science of Composting.** CRC Press, 1997.

EUROPEAN STANDARDS (EN). **EN 13432:** requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. 2000.

\_\_\_\_\_. **EN 14045:** packaging: evaluation of the disintegration of packaging materials in practical oriented tests under defined composting conditions. 2003.

FECHINE, G. J. M.; ROSA, D. S.; REZENDE, M. E.; DEMARQUETTE, N. R. Effect of UV Radiation and Pro-Oxidant on PP Biodegradability. **Polymer Engineering and**

**Science**, v. 49, n. 1, pp. 123-128, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pen.21230>>. Acesso em: 26 dez. 2013.

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

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

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

FUNABASHI, Masahiro; NINOMIYA, Fumi; KUNIOKA, Masao. Biodegradability Evaluation of Polymers by ISO 14855-2. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, pp. 3635-3654, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ijms10083635>>. Acesso em: 20 fev. 2014.

GARCIA, Patrícia S.; GROSSMANN, Maria Victória E.; SHIRAI, Marianne A.; LAZARETTI, Marcela Marta; YAMASHITA, Fabio; MULLER, Carmen Maria O.; MALI, Suzana. Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. **Industrial Crops and Products**, v. 52, pp. 305-312, 2014. Disponível: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.001>>. Acesso em: 4 jun. 2014.

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

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

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

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

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

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

JARDIM, W. F.; PASQUINI, C.; GUIMARÃES, J. R.; FARIA, C. C. Short-term toxicity test using escherichia coli: monitoring co2 production by flow injection analysis. **Water Research**, v. 24, n. 3, pp. 351-354, 1990. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90012-U](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(90)90012-U)>. Acesso em: 23 maio 2014.

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

KAWAZAKI, Lilka I.; MIYAZAWA, Mario; PAVAN, Marcos Antonio; FRANCHINI, Julio Cesar. Determinação condutométrica de carbonato residual do calcário aplicado no solo por análise em fluxo. **Química Nova**, v. 23., n. 4, pp. 560-562, 2000.

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

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

KIJCHAVENGKUL, Thitisilp; AURAS, Rafael; RUBINO, Maria; NGOUAJIO, Mathieu; FERNANDEZ, R. Thomaz. Development of na automatic laboratory-scale respirometric system to measure polymer biodegradability. **Polymer Testing**, v. 25, pp.1006-1016, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.06.008>>. Acesso em: 30 abr. 2014.

\_\_\_\_\_. Assessment of aliphatic–aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part II: Laboratory simulated conditions. **Chemosphere**, v. 71, pp. 1607–1616, 2008.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.037>>. Acesso em: 30 abr. 2014.

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

LUDZACK, F. J.; SCHAFFER, R. B.; BLOOMHUFF, R. N.; ETTINGER, M. B. Biochemical Oxidation of Some Commercially Important Organic Cyanides. ***Sewage and Industrial Wastes***, v. 31, n. 1, pp. 33-44, 1959. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/25033792>>. Acesso em: 2 maio 2014.

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

MARENGO, V. A.; VERCEHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. ***Química Nova***, v. 36, pp. 680-685, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000500012>>. Acesso em: 4 jun. 2014.

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

MATSUDA, Daniel K. M.; VERCEHEZE, Ana E. S.; CARVALHO, Gizilene M.; YAMASHITA, Fabio; MALI, Suzana. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. ***Industrial Crops and Products***, v. 44, pp. 705-711, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.032>>. Acesso em: 4 jun. 2014.

MELLO, Lea Rita P. F.; MALI, Suzana. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. ***Industrial Crops and Products***, v. 55, pp. 187-193, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.02.015>>. Acesso em: 4 jun. 2014.

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

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

NOBREGA, M. M.; OLIVATO, J. B.; MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F. Addition of Saturated Fatty Acids to Biodegradable Films: Effect on the Crystallinity and Viscoelastic Characteristics. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, pp. 166-171, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10924-012-0477-7>>. Acesso em: 4 jun. 2014.

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

ONETEMP. **Exemplo de sensor de temperatura**. 2014.1 fotografia, color. Disponível em: <<http://www.onetemp.com.au/p/1183/tmcx-hd-temperature-sensors-for-hobo-data-loggers-u12-and-zw-series>>. Acesso em: 9 jun. 2014.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; BILCK, A. P.; YAMASHITA, F.; OLIVEIRA, L. M. Starch/Polyester Films: Simultaneous optimisation of the properties for the production of biodegradable plastic bags. **Polímeros**, v. 23, pp. 32-36, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282013005000017>>. Acesso em: 4 jun. 2014.

OLIVATO, J. B.; MÜLLER, C. M. O.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, Maria Vitória E. Physical and structural characterisation of starch/polyester blends with tartaric acid. **Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, v. 39, pp. 35-39, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2014.02.020>>. Acesso em: 4 jun. 2014.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (OECD). **OECD 208**: terrestrial plants, growth tests: organization for economic co-operation and development. Paris, 1984.

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

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

PUTI, Fernanda C.; BECARO, Aline A.; CORREA, Daniel S.; FERREIRA, Marcos D. Caracterização das Propriedades de Filme Comercial de PEBD com Adição de Nanopartículas de Prata. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12, 2013, Florianópolis. Disponível em: <[http://www.eventweb.com.br/cbpol/specific-files/manuscripts/index.php?file=cbpol/17084\\_1370643463.pdf](http://www.eventweb.com.br/cbpol/specific-files/manuscripts/index.php?file=cbpol/17084_1370643463.pdf)>. Acesso em: 20 nov. 2014.

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

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

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

ROSA, Derval S.; CHUI, Queenie S. H.; FILHO, Rubens P.; AGNELLI, José Augusto M. Avaliação da Biodegradação de Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato), Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato-covalerato) e Poli- $\epsilon$ -(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, pp. 311-317, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v12n4/a15v12n4.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2014.

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

SALSA, Noelle S. **Caracterização física dos resíduos sólidos domiciliares em diferentes formas de habitação**. 2013. 95 f. Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2. – Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. Londrina, 2013.

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

SILVA, André da; NIEVOLA, Letícia M.; TISCHER, Cesar Augusto; MALI, Suzana; FARIA-TISCHER, Paula C. S. Cassava starch-based foams reinforced with bacterial cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, pp. 3043-3049, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.39526>>. Acesso em: 4 jun. 2014.

SPITZCOVSKY, Débora; NUNES, Mônica. **O plástico oxibiodegradável é uma boa opção?** Planeta Sustentável. Editora Abril. 2010. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/desenvolvimento/plastico-oxibiodegradavel-uso-sacola-plastica-descartavel-546601.shtml>>. Acesso em: 28 maio 2014.

STANDARDS AUSTRALIA. **AS ISO 14855**: plastic materials: determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration under controlled composting conditions: method by analysis of evolved carbon dioxide. Sydney, 2005.

STURM, R. N. Biodegradability of Nonionic Surfactants: Screening Test for Predicting Rate and Ultimate Biodegradation. **Journal of The American Oil Chemists' Society**, v. 50, pp. 159-167. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02640470>>. Acesso em: 28 abr. 2014.

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

THOMPSON, J. E.; DUTHIE, J. R. The Biodegradability and Treatability of NTA. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 40, n. 2, pp.306-31, 1968. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/25036017>>. Acesso em: 1 maio 2014.

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



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

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

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

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

WALDMAN, Walter Ruggeri. **Degradação Térmica e Mecânica de Polipropileno Isotático (PPi), Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e Blenda 1:1 em Massa de PPi e PEBD**. 1996. 66 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

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

## ANEXOS

### ANEXO A – Metodologia de determinação de carbonato por meio do sistema de Análise por Injeção Sequencial (SIA).

Fonte: Bertozzi (2013).

As etapas da determinação são demonstradas na tabela abaixo. O ciclo é iniciado com a limpeza da linha de amostragem, aspirando 300  $\mu\text{L}$  da amostra através da válvula 2, sendo este volume descartado para o lixo através da válvula 1 (etapas 1 e 2). Em seguida, 50  $\mu\text{L}$  de água destilada são aspirados pela bobina coletora, e 150  $\mu\text{L}$  de amostra aspirados pela válvula 2, de modo que a água constitui uma calda que garante que todos os 150  $\mu\text{L}$  de amostra serão injetados posteriormente (etapas 3 e 4). Injeta-se então a amostra para a confluência através da válvula 6, a qual seguirá o fluxo para a detecção de carbonato (etapa 5).

As etapas 6 e 7 constituem apenas uma limpeza final na linha de amostragem, onde esta é direcionada ao lixo, para que 500  $\mu\text{L}$  de água aspirados pela bobina coletora sejam injetados pela válvula 2 e então despejados no lixo.

**Tabela - Etapas para operação do sistema de determinação de carbonato em amostras de calcário.**

Etapa	Válvula	Posição SV	Direção	$VZ_{\text{pistão}}^1$ ( $\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ )	V ( $\mu\text{L}$ )
1	2	In	A	50	300
2	1	In	I	100	300
3	2	Out	A	100	50
4	2	In	A	50	150
5	3	In	I	100	200
6	1	Out	A	100	500
7	2	In	I	100	500

**Notas:**

(1)  $VZ_{\text{pistão}}$  = vazão da bomba a pistão;

(2) As vazões da solução de água destilada, utilizada como aceptor na câmara de difusão, e da solução de ácido sulfúrico  $1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , utilizada como doador na câmara de difusão, eram ambas de aproximadamente  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .