



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

RENAN ROGÉRIO OLIVEIRA DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE FILMES ATIVOS DE POLI(BUTILENO  
ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT) EM CONDIÇÕES ANAEROBIAS.**

Recife  
2022

RENAN ROGÉRIO OLIVEIRA DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE FILMES ATIVOS DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT) EM CONDIÇÕES ANAEROBIAS.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais. Área de concentração: Materiais Não Metálicos.

Orientadora:

Profa. Dra. Glória Maria Vinhas

Coorientadora:

Profa. Dra. Dra. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha

Recife

2022

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

S729a Souza, Renan Rogério Oliveira de  
Avaliação da biodegradação de filmes ativos de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) em condições anaeróbicas / Renan Rogério Oliveira de Souza. – 2022.  
86 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Glória Maria Vinhas.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2022.

Inclui referências, apêndices e anexos.

1. Materiais não metálicos. 2. Polímeros biodegradáveis. 3. Digestão anaeróbia. 4. PBAT. 5. Óleo essencial de manjerição exótico I. Vinhas, Glória Maria (orientadora). II. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2023 - 86

RENAN ROGÉRIO OLIVEIRA DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE FILMES ATIVOS DE POLI(BUTILENO  
ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT) EM CONDIÇÕES ANAEROBIAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 09/12/2022

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Glória Maria Vinhas (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sara Horácio de Oliveira Maciel (Examinadora Externa)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

Aos meus pais e irmã, por sua capacidade em investir em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação foi que deram, em alguns momentos, a esperança para seguir.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, a Deus, por ter me dado forças durante toda a trajetória do mestrado. A meus pais, Edilene Maria Oliveira de Souza e Rogério Rodrigues de Souza, e minha irmã Renata S. Oliveira de Souza, que me deram suporte durante todos os anos da graduação.

A minha avó, Anita Augusta de Santana (in memoriam), que infelizmente não pode estar presente neste momento tão feliz da minha vida, mas que não poderia deixar de agradecer a ela, pois se hoje estou aqui, devo muitas coisas a ela e por seus ensinamentos e valores passados.

A minha namorada Júlia Miranda Fernandes, por toda paciência, compreensão, carinho e amor, e por me ajudar muitas vezes a achar soluções quando elas pareciam não aparecer. Você foi a pessoa que compartilhou comigo os momentos de tristezas e alegrias.

A minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Glória Maria Vinhas, e coorientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria de Los Angeles, não só pela paciência na orientação e incentivo a conclusão deste presente trabalho, mas também pela disposição e apoio durante todo processo. Obrigado, pelos conselhos, dedicação e por me dar recursos e ferramentas para evoluir um pouco mais todos os dias.

A Gisely Alves da Silva e a Maria da Conceição Gomes da Silva Andrade, “Ceça”, muito obrigado por me proporcionarem dias de aprendizagem muito ricos, pela paciência, incentivo, força e ajuda durante toda essa caminhada.

Também agradeço a meu amigo João Gabriel Machados de Avellar, que sempre me ajudou durante todo decorrer do presente estudo. Mostrando-se sempre disponível naquilo em que necessitasse, obrigado.

À Universidade Federal de Pernambuco e em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais que me forneceu os meios materiais para o meu desenvolvimento acadêmico e pessoal.

A todos amigos e família, porque foram eles que me incentivaram e inspiraram através de gestos e palavras a superar todas as dificuldades.

## RESUMO

A resistência intrínseca dos plásticos os torna extremamente úteis em várias aplicações de embalagens, porém, também são altamente resistentes à degradação e podem persistir por vários milênios no ambiente. O acúmulo de resíduos plásticos é um problema ambiental crescente e ainda não há uma solução exata para essa tratativa. Os plásticos biodegradáveis são alternativas promissoras aos plásticos convencionais, com isso, pesquisas acerca de materiais biodegradáveis com propriedades que permitam a sua aplicação em diversos ramos, como em embalagens em escala comercial, têm sido foco de vários pesquisadores. Entre essas embalagens, destacam-se as embalagens ativas com aditivos microbianos, como óleos essenciais, que atuam para inibir ou retardar o crescimento de micro-organismo em alimentos. Entretanto, a depender do polímero utilizado para confecção, podem contribuir para o acúmulo no meio ambiente. Dessa maneira, este trabalho tem como finalidade estudar a degradação anaeróbia, em lodo, de filmes poliméricos de PBAT e PBAT aditivado com óleo essencial de manjerição exótico (OEM, durante um período de 22 meses. Esses filmes foram analisados por termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e microscopia eletrônica de varredura. A quantificação da degradação foi realizada por meio da perda de massa ao longo do tempo. Como principais resultados, foi observado que a perda de massa, após 22 meses, para o PBAT e o PBAT/OEM diminuíram de 4% e 22%, respectivamente. Enquanto o Polietileno que foi usado como padrão não demonstrou variação relevante. A maior perda de massa pode ser sugerida pela migração do óleo essencial para meio ou pela fragmentação do filme no momento da retirada do sistema. No tocante dos micro-organismos presente no lodo, foi observado que no início do estudo possuía majoritariamente apenas Bactérias Produtoras de Ácidos. Apresentando, tendo com 5 meses, as *Pseudomonas aeruginosa* Planctônicas e as Bactérias Anaeróbias Heterotróficas atingiram a fase estacionária. No decorrer da avaliação foi confirmado a infiltração de oxigênio nos sistemas propostos, circunstância a qual tornou possível o crescimento exponencial das Bactérias Aeróbias Heterotróficas, tornando-as prevalecente nos biodigestores. Referente aos filmes poliméricos, antes e após 22 meses de exposição ao lodo, a análise termogravimétrica atestou que, durante o período de biodegradação, ocorreram sutis oscilações na temperatura máxima de degradação, dessa forma, considera-se que, durante esse período, o polímero não sofreu mudanças na degradação térmica, apresentando sua degradação em apenas um estágio. As análises de calorimetria exploratória diferencial apontaram aumento da temperatura de fusão ao longo do período de biodegradação. A temperatura de cristalização apresentou aumento ao longo do estudo, chegando a valores de 98,12 °C e 97,56 °C para os filmes de PBAT/OEM e

PBAT, respectivamente. O grau de cristalinidade apresentou pequenas oscilações ao longo dos 22 meses de biodegradação. Foi observado um comportamento decrescente da entalpia de fusão no decorrer de todo estudo, já a respeito da entalpia de cristalização foi verificado oscilações, variando entre 12 J/g a 15 J/g. Por meio da análise de microscopia de varredura, foi possível confirmar sinais de falha na estrutura, tanto no PBAT quanto no PBAT/OEM. A visualização de poros, após o período de estudo, expõe indícios de biodegradação dos filmes. Diante do exposto, infere-se que o óleo essencial não retardou o processo de biodegradação, desta forma torna-se viável a utilização de filmes de PBAT/OEM em embalagens ativas, em razão das características antimicrobiana e antioxidantes do óleo essencial incorporado.

**Palavras-chave:** polímeros biodegradáveis; digestão anaeróbia; PBAT; óleo essencial de manjerição exótico.

## ABSTRACT

The intrinsic strength of plastics makes them extremely useful in many packaging applications, but they are also highly resistant to degradation and can persist for several millennia in the environment. The accumulation of plastic waste is a growing environmental problem and there is still no exact solution for this treatment. Biodegradable plastics are promising alternatives to conventional plastics, therefore, research on biodegradable materials with properties that allow their application in various fields, such as packaging on a commercial scale, has been the focus of several researchers. Among these packages, active packages with microbial additives, such as essential oils, which act to inhibit or delay the growth of microorganisms in food stand out, however, depending on the polymer used for manufacturing, they can contribute to the accumulation in the environment. Thus, this work aims to study the anaerobic degradation, in sludge, of polymeric films of PBAT and PBAT added with exotic basil essential oil (OEM) during a period of 22 months. These films were analyzed by thermogravimetry, differential exploratory calorimetry and scanning electron microscopy and the quantification of the degradation was performed through the mass loss over time. As main results, it was observed that the mass loss, after 22 months, for PBAT and PBAT/OEM decreased by 4 % and 22%, respectively, while the Polyethylene that was used as standard showed no relevant variation. The greater mass loss can be suggested by the migration of the essential oil to the medium or by the fragmentation of the film at the time of removal from the system. Regarding the microorganisms present in the sludge, it was observed that, at the beginning of the study, it had mostly only acid-producing bacteria, presenting, at 5 months, planktonic *Pseudomonas aeruginosa* and, in the stationary phase, the presence of anaerobic Heterotrophic Bacteria. During the evaluation, the infiltration of oxygen in the proposed systems was confirmed, a circumstance which made possible the exponential growth of heterotrophic aerobic bacteria, making them prevalent in the biodigesters. Regarding the polymeric films, before and after 22 months of exposure to the sludge, the thermogravimetric analysis attested that, during the biodegradation period, there were subtle oscillations in the maximum temperature of degradation, thus, it is considered that, during this period, the polymer did not suffered changes in thermal degradation, presenting its degradation in only one stage. Differential scanning calorimetry analyzes showed an increase in the melting temperature along the biodegradation period. The crystallization temperature increased throughout the study, reaching values of 98.12 °C and 97.56 °C for the PBAT/OEM and PBAT films, respectively. The degree of crystallinity showed small fluctuations over the 22 months of biodegradation. A decreasing behavior of the

enthalpy of fusion was observed throughout the study, as for the enthalpy of crystallization, oscillations were observed, ranging from 12 J/g to 15 J/g. Through scanning microscopy analysis, it was possible to confirm signs of failure in the structure, both in PBAT and PBAT/OEM. The visualization of pores, after the study period, shows signs of biodegradation of the films. In view of the above, it is inferred that the essential oil did not delay the biodegradation process, thus making it viable to use PBAT/OEM films in active packaging, due to the antimicrobial and antioxidant characteristics of the essential oil incorporated.

**Keywords:** biodegradable polymers; anaerobic digestion; PBAT; exotic basil essential oil.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	Três categorias principais de poliésteres.....	22
<b>Figura 2 -</b>	Reação de obtenção do PBAT.....	24
<b>Figura 3 -</b>	Estruturas do PBAT e suas unidades formadoras: BT – butileno tereftalato; BA – butileno adipato; B – 1,4 butanodiol; T – ácido tereftálico; A – ácido adípico.....	25
<b>Figura 4 -</b>	Estrutura química do Metil Cavicol.....	28
<b>Figura 5 -</b>	Estrutura química do Linalol.....	28
<b>Figura 6 -</b>	Esquema da transformação sofrida pela matéria orgânica na digestão anaeróbia.....	32
<b>Figura 7 -</b>	Principais tipos de biodigestores rurais: (a) biodigestor chinês, (b) biodigestor indiano, (c) biodigestor taiwanês e (d) biodigestor camartec (africano).....	34
<b>Figura 8 -</b>	Sistema de digestão anaeróbia. (1) Kitassato com o meio de fermentação; (2) Rolha de vedação da saída superior; (3) Válvula de segurança; (4) Mangueira condutora do biogás formado no Kitassato a câmara de captação de gás; (5) câmara de captação do gás e (6) filmes poliméricos.....	37
<b>Figura 9 -</b>	Imagens macrográficas do filme de PBAT (a) e filme de PBAT/OEM (b) antes do ensaio de biodegradação.....	44
<b>Figura 10 -</b>	Número de Bactérias Produtoras de Ácido em função do tempo.....	45
<b>Figura 11 -</b>	Número de Bactérias Produtoras de Ácido em função do tempo.....	46
<b>Figura 12 -</b>	Número de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> planctônicas em função do tempo....	47
<b>Figura 13 -</b>	Número de Bactérias Heterotróficas em função do tempo.....	47
<b>Figura 14 -</b>	Comparação do número de Bactérias Aeróbias e Anaeróbias Heterotróficas no decorrer do tempo.....	48
<b>Figura 15 -</b>	Crescimento dos fungos em placas de Petri (a) no início do estudo, após (b) 5 meses, (c) 12 meses, (d)15 meses e (e) 22 meses.....	49
<b>Figura 16 -</b>	Variação percentual de massa dos filmes de PE, PBAT e PBAT/OEM.....	50
<b>Figura 17 -</b>	Imagem macrográfica filmes de PBAT (a) e PBAT/OEM (b) após 22 meses de biodigestão.....	51

<b>Figura 18</b> -	Curvas de TGA para os filmes de PBAT, PBAT/OEM e PE após 5 meses de biodegradação.....	53
<b>Figura 19</b> -	Curvas de TGA para os filmes de PBAT, PBAT/OEM e PE após 12 meses de biodegradação.....	53
<b>Figura 20</b> -	Curvas de TGA para os filmes de PBAT, PBAT/OEM e PE após 15 meses de biodegradação.....	54
<b>Figura 21</b> -	Curvas de TGA para os filmes de PBAT, PBAT/OEM e PE após 22 meses de biodegradação.....	54
<b>Figura 22</b> -	Temperatura de cristalização ao longo da avaliação da biodegradação.....	58
<b>Figura 23</b> -	Entalpia de fusão ao longo da avaliação da biodegradação.....	58
<b>Figura 24</b> -	Entalpia de cristalização ao longo da avaliação da biodegradação.....	59
<b>Figura 25</b> -	MEV de filmes PE.....	60
<b>Figura 26</b> -	MEV de filmes PBAT/OEM.....	61
<b>Figura 27</b> -	MEV de filmes PBAT.....	61
<b>Figura 28</b> -	Curva DSC para os filmes de PBAT e PBAT/OEM no início do estudo....	79
<b>Figura 29</b> -	Curva DSC para os filmes de PBAT e PBAT/OEM após 5 meses de degradação.....	80
<b>Figura 30</b> -	Curva DSC para os filmes de PBAT e PBAT/OEM após 12 meses de degradação.....	81
<b>Figura 31</b> -	Curva DSC para os filmes de PBAT e PBAT/OEM após 15 meses de degradação.....	82
<b>Figura 32</b> -	Curva DSC para os filmes de PBAT e PBAT/OEM após 22 meses de degradação.....	85
<b>Figura 33</b> -	Análise cromatográfica de óleo de manjeriçao verde fornecido pelo fabricante.....	86

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Componentes do óleo de manjeriço exótico e suas porcentagens.....	27
	...	
<b>Tabela 2 -</b>	Composição do meio Caldo Nutriente.....	
	...	38
<b>Tabela 3 -</b>	Composição do meio Asparagina.....	
	...	38
<b>Tabela 4 -</b>	Composição do meio Acetamida.....	
	...	39
<b>Tabela 5 -</b>	Composição do meio Postgate Modificado.....	40
<b>Tabela 6 -</b>	Composição da solução redutora	40
<b>Tabela 7 -</b>	Composição do meio Caldo Vermelho Fenol.....	41
<b>Tabela 8 -</b>	Temperaturas no começo, no pico e no fim da degradação térmica para a análise termogravimétrica dos filmes de PBAT puro, PBAT/OEM e PE em diferentes tempos de biodegradação.....	55
<b>Tabela 9 -</b>	Temperatura de fusão ( $T_f$ ) e cristalização ( $T_c$ ), grau de cristalinidade ( $X_c$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) para filmes de PBAT puro ao longo do período de biodegradação obtidos através de DSC.....	56
<b>Tabela 10 -</b>	Tabela de NMP.....	84
<b>Tabela 11 -</b>	Tabela cálculo de NMP.....	85

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ASTM – *American Standard for Testing Methods*
- BRS – Bactérias Redutoras de Sulfato
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- ETE – Estação de Tratamento de Esgoto
- ISO – *International Standards Organization*
- NMP – Número Mais Provável
- PBAT - Poli(butileno adipato co-tereftalato)

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $T_f$  - Temperatura de fusão (°C)
- $T_C$  – Temperatura de cristalização (°C)
- $X_C$  – Grau de cristalinidade (%)
- $\Delta H_f$  – Entalpia de fusão (J/g)
- $\Delta H_c$  – Entalpia de cristalização (J/g)
- T Máx. Degradação - Temperatura de máxima degradação (°C)
- $T_{\text{OFFSET}}$  - Temperatura de fim da degradação térmica (°C)
- $T_{\text{ONSET}}$  - Temperatura de início da degradação térmica (°C)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
1.1	OBJETIVO GERAL.....	18
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>19</b>
2.1	POLIMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	19
<b>2.1.1</b>	<b>Biopolímeros.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Polímeros naturais modificados.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Poliésteres.....</b>	<b>22</b>
2.1.3.1	POLI (BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) (PBAT).....	23
2.2	EMBALAGENS ATIVAS.....	25
2.3	ÓLEOS ESSENCIAIS.....	26
<b>2.3.1</b>	<b>Óleo essencial de manjeriço.....</b>	<b>27</b>
2.4	PBAT ADITIVADO COM ÓLEOS ESSENCIAIS.....	28
2.5	BIODEGRADAÇÃO POLIMÉRICA.....	29
2.6	DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	31
2.7	BIODIGESTORES.....	32
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
3.1	PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	36
3.2	PREPARAÇÃO DOS BIODIGESTORES.....	36
3.3	REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO.....	37
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO MEIO.....	37
<b>3.4.1</b>	<b>Bactérias Aeróbias Heterotróficas.....</b>	<b>37</b>
<b>3.4.2</b>	<b><i>Pseudomonas aeruginosa</i> planctônicas.....</b>	<b>38</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Bactérias Redutoras do Sulfato (BRS).....</b>	<b>39</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Bactérias Anaeróbias Heterotróficas.....</b>	<b>40</b>
<b>3.4.5</b>	<b>Bactérias Produtoras de Ácidos.....</b>	<b>41</b>
<b>3.4.6</b>	<b>Fungos Filamentosos.....</b>	<b>41</b>
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES APÓS OS ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO...	41
<b>3.5.1</b>	<b>Perda de massa.....</b>	<b>42</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Análise Termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>42</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</b>	<b>42</b>
<b>3.5.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>43</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>44</b>
4.1	FILMES ANTES DA BIODEGRADAÇÃO.....	44

4.2	ANÁLISE DOS MICRO-ORGANISMOS PRESENTE NO MEIO.....	45
4.3	VARIAÇÃO DE MASSA DOS FILMES POLÍMERICOS DURANTE A BIODEGRADAÇÃO.....	49
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILEMES BIODEGRADADOS.....	52
4.4.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	52
4.4.2	Calorimetria Exploratória (DSC).....	56
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
5	CONCLUSÃO.....	63
5.1	PERSPECTIVAS.....	64
	REFERÊNCIAS.....	65
	APÊNDICE A - CURVA DSC PARA OS FILMES PBAT E PBA/OEM NO INÍCIO DO ESTUDO.....	79
	APÊNDICE B - CURVA DSC PARA OS FILMES PBAT E PBA/OEM APÓS 05 MESES DE BIODEGRADAÇÃO.....	80
	APÊNDICE C - CURVA DSC PARA OS FILMES PBAT E PBA/OEM APÓS 12 MESES DE BIODEGRADAÇÃO.....	81
	APÊNDICE D - CURVA DSC PARA OS FILMES PBAT E PBA/OEM APÓS 15 MESES DE BIODEGRADAÇÃO.....	82
	APÊNDICE E – CURVA DSC PARA OS FILMES PBAT E PBA/OEM APÓS 22 MESES DE BIODEGRADAÇÃO.....	83
	ANEXO A – TABELA NMP.....	84
	ANEXO B – CÁLCULO DE NMP.....	85
	ANEXO C – ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO ÓLEO DE MANJERICÃO VERDE.....	86

# 1 INTRODUÇÃO

A utilização de plásticos transformou a sociedade de muitas formas, haja vista sua inserção nas indústrias de embalagens, eletrônicos, têxteis, automotivas e em equipamentos de segurança; de forma que se encontra presente em inúmeros materiais utilizados no dia a dia (CONCEIÇÃO *et al.*, 2019). No entanto, tendo melhorado consideravelmente a vida da sociedade, eles agora ameaçam o meio ambiente e a saúde da população. As emissões de carbono associadas a persistência dos plásticos no meio ambiente desafiam o frágil equilíbrio de muitos ecossistemas. Uma solução é a utilização de plásticos biodegradáveis. Idealmente, esses plásticos são facilmente assimilados por micro-organismos e desaparecem do nosso ambiente (FILICIOTTO; ROTHENBERG, 2020).

De acordo com Das *et al.* (2021), em 2016, o mundo produziu 242 milhões de toneladas de resíduos plásticos - 12% de todos os resíduos sólidos urbanos. Os resíduos vêm de três regiões – 57 milhões de toneladas do Leste Asiático e Pacífico, 45 milhões de toneladas da Europa e Ásia Central e 35 milhões de toneladas da América do Norte. Em 2015, o volume global de resíduos atingiu quase 6,3 bilhões de toneladas métricas. Espera-se que esse número cresça para 12 bilhões de toneladas até 2050. Levando em consideração esse panorama, os acúmulos na natureza são cada vez maiores, que resultam em impactos nos diversos ecossistemas, destacando-se o desequilíbrio da vida marítima, o agravamento do efeito estufa e das condições climáticas (WIT *et al.*, 2019).

Uma das estratégias mais eficazes para a redução da poluição plástica, consiste no desenvolvimento de materiais biodegradáveis que possam substituir a utilização de plástico convencionais. Atualmente, as pesquisas sobre materiais biodegradáveis concentram-se principalmente em polímeros sintéticos e naturais (CHENG *et al.*, 2021).

Dentre os polímeros sintéticos, destaca-se o poli(butileno adipato co-tereftalato)- (PBAT), formado pela polimerização do ácido tereftálico, ácido adípico e 1,4-butanodiol, o qual possui ligações ésteres alifáticas, conferindo uma maior probabilidade para degradação (SOUZA, G., 2019).

Ressaltando a aplicação desses polímeros como embalagens, estas podem agir apenas como uma barreira física, denominadas de convencionais, ou podem interagir com o produto, sendo intituladas de ativas. As embalagens ativas possuem um aditivo que migra da formulação das embalagens e são aplicadas a fim de melhorar a qualidade, preservação e segurança dos produtos comercializados, através da manutenção da umidade, sequestro de oxigênio, controle de temperatura ou liberação controlada de produtos químicos com ação microbiana (MORAES

FILHO, 2020). Esse tipo de embalagem ativa pode ser fabricado com adição do princípio ativo na composição do polímero ou em uma camada na superfície interna da embalagem (HERAS-MOZOS *et al.*, 2019).

Pesquisas voltadas para a utilização de óleos essenciais neste tipo de embalagens, têm sido amplamente desenvolvidas, devido as propriedades antimicrobianas e antioxidantes que esses conservantes naturais possuem (SHARMA *et al.*, 2021; SILVA, W., 2021; MAURYA *et al.*, 2021). Os óleos essenciais podem ser extraídos de diversos tipos de plantas, exibem algum papel benéfico para a defesa delas no meio ambiente, como por exemplo, tolerando o estresse ambiental, são excelentes agentes antifúngicos e antimicrobianos e possuem importância potencial nas indústrias alimentícias e farmacêuticas (MAURYA, 2021).

A partir do manjericão, pode-se extrair óleos com diferentes teores dos componentes que os constituem, a exemplo do óleo de manjericão verde, óleo de manjericão exótico e óleo de manjericão anis, que são capazes de impedir a formação ou o crescimento de colônias de *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* e *Enterobacter aerogenes* (SOUZA, G., 2019).

O sistema de compostagem, conforme avaliado por Moraes Filho (2020), torna-se uma ferramenta promissora para biodegradação polimérica. Mas, este processo também pode ser induzido por micro-organismos presentes em sistemas submersos como água do mar e rios, como observado por Barreto *et al.* (2021). Para inovação dessa temática, sistemas como digestores anaeróbios podem ser utilizados para favorecer o processo de biodegradação de filmes poliméricos descartados.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a biodegradação do PBAT puro e PBAT aditivado de óleo essencial de manjericão exótico em condições anaeróbias.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, buscou-se:

- Montar os biodigestores para realizar ensaios de biodegradação;
- Caracterizar o Meio (lodo ETE) quanto a população microbiana;
- Caracterizar filmes antes e após os ensaios de biodegradação por análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura, perda de massa.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

A degradação do meio ambiente pela ação humana está pressionando a busca de soluções compatíveis com o crescimento social e econômico. Um dos principais problemas ambientais criados pela sociedade é o aumento do lixo doméstico, do qual parte significativa é composta por plástico e outros recipientes (filme, espuma, garrafas, etc.) (COSTA *et al.*, 2015a).

O impacto ambiental de materiais plásticos não biodegradáveis é uma preocupação global cada vez maior. Para substituir parcialmente esses materiais, pesquisas sobre polímeros ecologicamente corretos para embalagens de alimentos têm sido realizadas (BRANDELERO, R.; BRANDELERO, E.; ALMEIDA, 2016; CARDOSO *et al.*, 2017; ALBUQUERQUE *et al.*, 2020; SILVA, I., 2021).

### 2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Conforme Franchetti e Marconato (2006), os polímeros biodegradáveis são materiais degradáveis, em que a degradação resulta primordialmente da ação de micro-organismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, componentes celulares e outros produtos, segundo estabelecido pela *American Standard for Testing and Methods* (ASTM-D-833). Ainda por outra perspectiva, são materiais que se degradam em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos e/ou enzimas.

A utilização de polímeros biodegradáveis como alternativa para reduzir o volume de material polimérico baseia-se não apenas em polímeros produzidos biologicamente, mas também na mistura de naturais com sintéticos, que não são biodegradáveis, mas podem ser mais facilmente degradados (FERREIRA, F. *et al.*, 2010).

As principais aplicações para os polímeros biodegradáveis incluem materiais para embalagens (sacolas, embalagens para alimentos, papeis laminados), produtos para higiene (fraldas descartáveis), bens consumíveis (pote plásticos, brinquedos, aparelhos de barbear) e produtos agrícolas (filmes para o recobrimento da plantação, contêineres para germinação de sementes) (FECHINI, 2019).

Existem vários sistemas de classificação para os polímeros biodegradáveis com base em diferentes critérios. Por exemplo, de acordo com sua origem podem ser classificados como: biopolímeros (amido, quitosana, celulose, poli-hidroxibutirato, celulose bacteriana), polímeros naturais modificados (carboximetilcelulose) ou polímeros sintéticos (poli (ácido lático), poli

(vinil álcool), poli(ácido glicólico), poli(butileno adipato-co-tereftalato), poli(caprolactona) (BANDEHALI *et al.*, 2021; SANCHEZ-SALVADOR *et al.*, 2021).

### **2.1.1 Biopolímeros**

Os biopolímeros são produzidos por organismos vivos e são sintetizados por enzimas que ligam blocos de construção como açúcares, aminoácidos ou hidroxiácidos graxos para produzir moléculas de alto peso molécula (GEORGE *et al.*, 2020). Estes vem sendo escolhido em relação aos polímeros convencionais por serem ecologicamente corretos, terem biodisponibilidade e serem biodegradáveis (BANDEIRA *et al.*, 2021).

Os biopolímeros são derivados de fontes biológicas naturais, como plantas, animais e resíduos agrícolas. Eles podem ser sintetizados a partir de unidades monoméricas como açúcares, óleos e aminoácidos, de fontes vegetais como milho, arroz, trigo, batata, sorgo, inhame, mandioca, banana, milho, tapioca, algodão e cevada. As fontes animais incluem principalmente o gado e as fontes marinhas que incluem corais, esponjas, peixes, lagostas, camarões, enquanto as fontes microbianas incluem algas, fungos e leveduras (UDAYAKUMAR *et al.*, 2021).

Esses biopolímeros possuem diversas funções biológicas, como adesão, armazenamento de energia ou proteção, e sua síntese é regulada em resposta a estímulos ambientais. Suas propriedades físico-químicas são importantes para os comportamentos bacterianos, como translocação, fixação em superfícies bióticas ou abióticas, invasão, proteção e persistência (MORADALI; REHM, 2020).

A utilização desses biopolímeros (de origem vegetal ou animal) é um método promissor para tratamento de efluentes e remoção de corantes, devido à estrutura química e composição dos polímeros, como a presença de muitos grupos funcionais, que contribuem efetivamente para a remoção de corantes das águas residuais (ISHAK *et al.*, 2020).

### **2.1.2 Polímeros naturais modificados**

Os polímeros naturais modificados são produzidos por transformação química dos polímeros naturais. Estes podem ser modificado quimicamente por ácidos minerais, bases, sais de ácidos fracos, enzimas, acetilação, saponificação, sistemas concentrados de amônio e aminas alifáticas primárias (ISHAK *et al.*, 2020).

A primeira utilização destes tipos de polímeros ocorreu em 1839, quando Charles Goodyear desenvolveu o processo de vulcanização, no qual ao adicionar o enxofre à borracha

natural, foi capaz de fazer que esse material fosse mais resistente as variações de temperatura e mais durável. Este fato só é possível devida as ligações cruzadas de enxofre na borracha vulcanizada que dificultam o rompimento do material quando esticado. Em seguida a essa utilização, surgiram os polímeros derivados de celulose: *Parkesina*, celuloide e celofane (ARRUDA, 2020).

Dentre aos polímeros modificados derivado da celulose pode-se citar a hidroxietilcelulose (HEC), etilcelulose (CE) e carboximetilcelulose (CMC) (COUGO, 2021).

A hidroxietilcelulose é amplamente utilizado no campo biomédico, indústria de tintas, como correção do solo na agricultura, desidratação de carvão, cosméticos, almofadas absorventes e tratamento de águas residuais (NOREEN *et al.*, 2020). Apresenta excelentes propriedades de desempenho como ação espessante e espessante, devido à associação das cadeias laterais hidrofóbicas em uma rede transitória intermolecular (FELICISSIMO *et al.*, 2020).

A etilcelulose é um pó, variando sua coloração do branco a castanho claro, preparado a partir de polpa de madeira ou algodão, usado em indústrias farmacêuticas (WASILEWSKA; WINNICKA, 2019). Possui em sua composição características que proporcionam melhorias nas formulações, como graus de solubilidade em uma variedade de solventes orgânicos e disponibilidade em uma ampla faixa de viscosidade (SILVA, D., 2022). O principal objetivo da utilização deste polímero é o desenvolvimento de formas farmacêuticas com liberação modificada, pois garante a dissolução do medicamento em todo o trato gastrointestinal, proporcionando concentração constante do medicamento e eliminando a necessidade de tomar várias doses ao dia, melhorando a eficácia farmacoterapêutica (WASILEWSKA; WINNICKA, 2019).

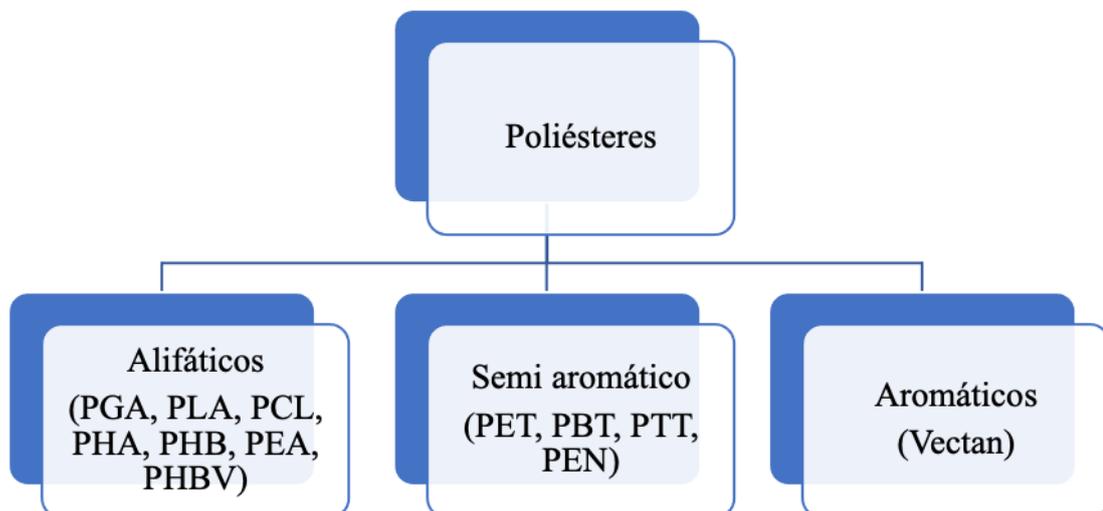
A CMC é obtida pela reação da celulose com hidróxido de sódio origina a álcali-celulose, que é capaz de gelificar quando em contato com água, formando hidrogéis neutros e aniônicos (MONTEIRO, M. *et al.*, 2020). Os hidrogéis à base de CMC têm as vantagens de forte retenção de água, boa biodegradabilidade, boa biocompatibilidade, são altamente modificáveis, baixo custo e boas propriedades mecânicas. Como consequência dessas vantagens, os hidrogéis à base de CMC são amplamente adotados na engenharia de tecidos, purificação do sangue, agricultura e purificação de água (BAO *et al.*, 2022).

### 2.1.3 Poliésteres

Por definição, os poliésteres são definidos como polímeros contendo pelo menos um grupo funcional éster ligado à sua cadeia principal (SAMROT *et al.*, 2020). O termo 'poliéster' é aplicável a produtos derivados de ácidos dicarboxílicos e dióis. No entanto, o termo não se restringe a derivados de ácidos dicarboxílicos, mas também a outros tipos de ácidos, como ácidos sulfônicos ou fosfóricos (SATTI; SHAH, 2020).

Entre os polímeros, os poliésteres têm atraído mais atenção do que outros tipos devido a sua versatilidade. Este grupo pode ser categorizado em três classes importantes, conforme mostrado na Fig. 1 (ALIZADEH-OSGOUEI; LI; WEN, 2019).

**Figura 1** - Três categorias principais de poliésteres.



Fonte: Adaptado de Alizadeh-Osgouei, Li e Wen (2019).

Dentre as principais aplicações dos poliésteres podem-se destacar as utilizações nas indústrias de alta tecnologia, como em materiais de proteção contra interferência magnética, dispositivos de produção e conversão de energia, materiais têxteis e dispositivos biomédicos (KAUSAR, 2019).

Para compensar todos os efeitos deletérios dos poliésteres no meio ambiente, realiza-se reciclagem. O poliéster é considerado um dos polímeros mais recicláveis universalmente. Parte dos itens em que o poliéster reutilizado é utilizado: fios, filmes, espumas, lonas, embalagens de alimentos e garrafas de água (CAVALCANTI, 2022).

A reciclagem dos materiais poliésteres são de dois tipos: reciclagem primária e reciclagem secundária. A reciclagem primária é um dos métodos mais conhecidos devido à sua

simplicidade e viabilidade. A reciclagem secundária consiste em de dois tipos, como o método de reciclagem mecânica e química. Na reciclagem mecânica, os resíduos de poliéster são convertidos em fibras recicladas através de uma série de etapas de conversão, como corte, trituração, purificação, formação de pellets, fiação e produção de fibras (SANTOS, 2020).

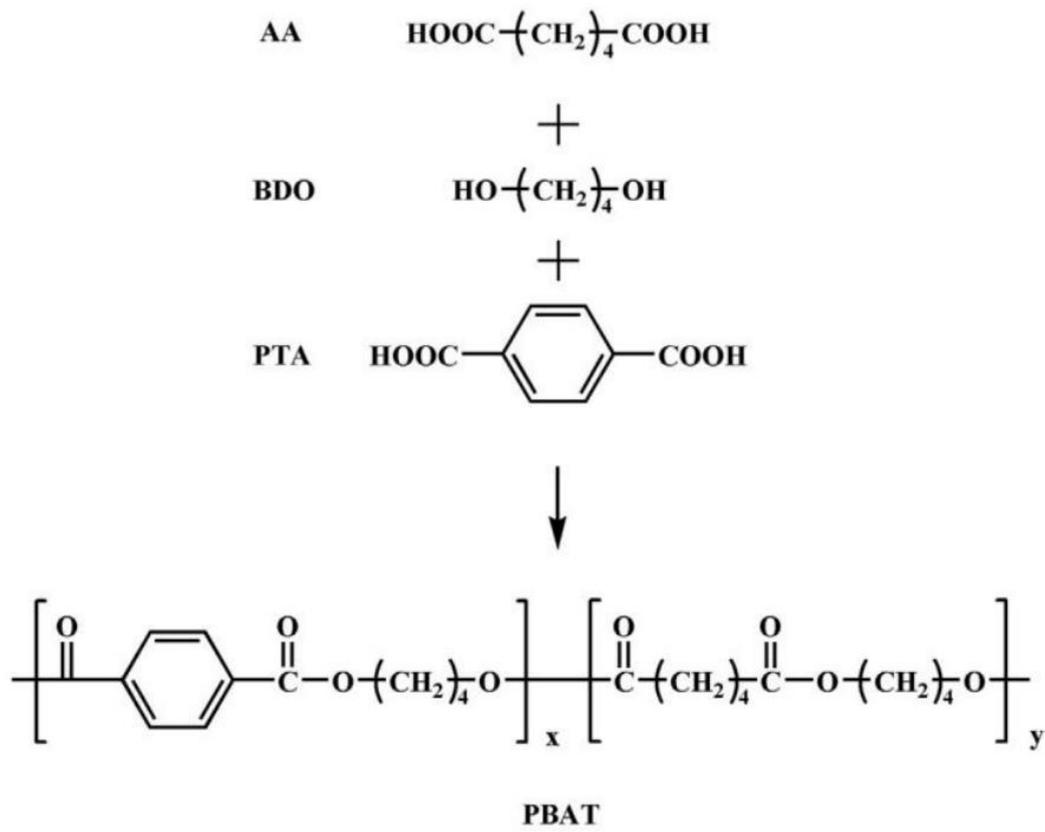
Segundo Adithya *et al.* (2020), o policaprolactona (PCL), o poli(ácido láctico) (PLA), poli(glicólico) e o poli(ácido láctico-co-glicólico) (PLGA) são polímeros sintéticos regularmente utilizados na engenharia de tecido ósseo devido a sua biocompatibilidade, elasticidade e resistência a tração. Dentre os principais polímeros estudados para o desenvolvimento de filmes ecologicamente corretos aplicados em embalagens, pode-se citar o poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), que devido à sua biodegradabilidade e processabilidade torna-se viável para essa aplicação (FERREIRA, R.; SOUZA; ROSA, 2021).

#### 2.1.3.1 POLI (BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) (PBAT)

O poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é um poliéster aromático-alifático biodegradável, produzido pela BASF e comercializado como Ecoflex® (CARDOSO *et al.*, 2017). As características de processamento e as propriedades mecânicas do PBAT são comparáveis com as do polietileno de baixa densidade (PEBD), sendo possível aplicar os mesmos equipamentos de produção para filmes de polietileno (COSTA *et al.*, 2015).

Entre os copoliésteres alifático-aromáticos, o PBAT mostra-se como o mais promissor, com perspectivas de desenvolvimento para uma gama de aplicação. O processo de obtenção de polímero se dar por policondensação entre buta nediol (BDO), ácido adípico (AA) e ácido tereftálico (PTA) (Figura 2) (JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020).

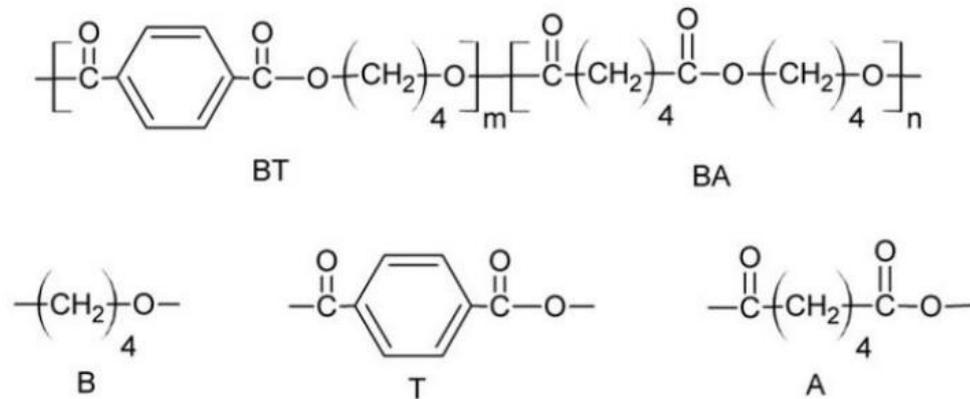
**Figura 2** - Reação de obtenção do PBAT.



Fonte: Jian; Xiangbin; Xianbo (2020).

O PBAT apresenta não apenas boa biodegradabilidade devido à unidade alifática na cadeia da molécula (Figura 3), mas também excelente propriedade mecânica graças à unidade aromática na cadeia da molécula. Em comparação com a maioria dos poliésteres biodegradáveis, como poli(ácido lático) (PLA) e poli(butileno-co-succinato) (PBS), são mais flexíveis e suas propriedades mecânicas são semelhantes às do polietileno de baixa densidade (LDPE), favorecendo a substituição desse tipo de polímero (JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020).

**Figura 3** - Estruturas do PBAT e suas unidades formadoras: BT – butileno tereftalato; BA – butileno adipato; B – 1,4 butanodiol; T – ácido tereftálico; A – ácido adípico



Fonte: Kijchavengkul *et al.* (2010).

Segundo a BASF (2022), O PBAT possui em sua composição componentes compostáveis que atendem aos requisitos do regulamento europeu de contato com alimentos (Regulamento da Comissão nº 10/2011 de 14 de janeiro de 2011), bem como os requisitos da Notificação de Substâncias de Contato com Alimentos dos EUA Nº 907 da FDA. É válido destacar que PBAT tem sua comprovação de compostabilidade e biodegradabilidade por atender à norma EN13432, com isso, possui o selo de material biodegradável e compostável fornecidos pela *European Bioplastics* e atendimento a norma ASTM D6400 (CORREIA, 2021ç).

Este polímero possui elasticidade e é isento de metais pesados, dessa forma torna-se candidato certo para aplicações de embalagem. A fim de incrementar as propriedades de embalagens, a adição de agentes antimicrobianos ao PBAT vem sendo usada em pesquisas no desenvolvimento de embalagens ativas (AMORIM, 2019; SILVA, T., 2019; MORAES FILHO, 2020; MUCKE *et al.*, 2020; FERREIRA, R.; SOUZA; ROSA, 2021; SILVA, I., 2021).

## 2.2 EMBALAGENS ATIVAS

De acordo com o regulamento nº 450/2009, Comissão Europeia (2009), as embalagens ativas são os materiais e artigos destinados a prolongar o prazo de validade, a manter ou melhorar a condição de alimentos embalados. Eles são projetados para incorporar deliberadamente componentes que liberariam substâncias no alimento embalado ou no ambiente ao redor do alimento.

A embalagem ativa é uma abordagem inovadora para manter ou prolongar a vida útil dos produtos alimentícios, garantindo sua qualidade, segurança e integridade. Os sistemas de embalagem ativa podem ser divididos em sistemas de eliminação (absorvedores) e sistema de liberação ativa (emissores). Enquanto, o primeiro remove compostos indesejáveis do alimento ao seu ambiente, por exemplo, umidade, dióxido de carbono, oxigênio, etileno ou odor, o segundo adiciona compostos aos alimentos embalados ou no espaço livre, como compostos antimicrobianos (YILDIRIM *et al.*, 2017).

Os materiais de embalagem à base de biopolímeros naturais estão se tornando cada vez mais populares devido às suas propriedades ecologicamente corretas, biodegradáveis ou compostáveis, não tóxicas e biocompatíveis. Os biopolímeros comumente usados para a obtenção de materiais de embalagem são polissacarídeos, proteínas e lipídios. Esses polímeros naturais apresentam uma boa capacidade de formação de filme/revestimento com estrutura coesa e são capazes de criar uma fina camada protetora na superfície do alimento (KRAYNIEWSKA; GALUS; GNIEWOSZ, 2020).

### 2.3 ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais são misturas de compostos aromáticos, orgânicos voláteis e naturais, produzidos por muitas espécies vegetais, como metabólito secundário para desempenhar um papel de defesa na planta (SILVA *et al.*, 2021). Estes podem ser obtidos por vários métodos, como destilação a vapor, prensagem a frio ou extração (KIVRAK, 2018).

Muitos óleos essenciais são considerados como aditivos alimentares pela *Food and Drug Administration* (FDA). Desta forma, têm o potencial para serem utilizados como conservantes, a fim de prolongar a vida útil dos alimentos, reduzindo ou eliminando microorganismos patogênicos e aumentando a qualidade geral dos produtos alimentícios (RIBEIRO-SANTOS *et al.*, 2017). No entanto, o uso dos óleos essenciais na conservação de alimentos é limitado em certo ponto, devido à sua insolubilidade em água e sabor especial que pode alterar a propriedade sensorial original dos alimentos (WEN *et al.*, 2016).

O uso desses óleos em produtos alimentícios vem tornando-se cada vez mais de interesse popular, visto que os consumidores estão mais conscientes sobre os potenciais risco à saúde associados aos conservantes sintéticos. Em vista disso, há um interesse crescente no uso de antioxidantes naturais e antimicrobianos para preservação de alimentos, para inibir o

crescimento de patógenos de origem alimentar e prolongar a vida útil dos produtos alimentícios (RIBEIRO-SANTOS *et al.*, 2017).

Com o objetivo de prolongar a vida útil e agregar valor ao produto, os óleos essenciais podem fornecer aos filmes e revestimentos, propriedades antioxidantes e/ou antimicrobianas, dependendo tanto de sua composição quanto das interações com a matriz polimérica. A atividade antioxidante depende não apenas da atividade antioxidante específica dos compostos do óleo, mas também da permeabilidade ao oxigênio do filme (ATARÉS, HIRALT, 2016).

### 2.3.1 Óleo essencial de manjeriço

Dentre os óleos essenciais com aplicações alimentícias, já descritos na literatura, está o óleo de manjeriço (*Ocimum basilicum* L.), uma erva pertencente à família *Lamiaceae*, considerada a variedade aromática mais cultivada no mundo (SILVA, W. *et al.*, 2021).

Existem diversas variedades de espécies do *O. basilicum*, que diferem principalmente na sua morfologia e estrutura. Isso, conseqüentemente, influencia no teor do óleo essencial, bem como sua composição química (SILVA, W. *et al.*, 2021).

Os principais componentes desses óleos essenciais incluem terpenos, fenilpropanóides seguidos por álcoois e aldeídos (MILENKOVIĆA *et al.*, 2019).

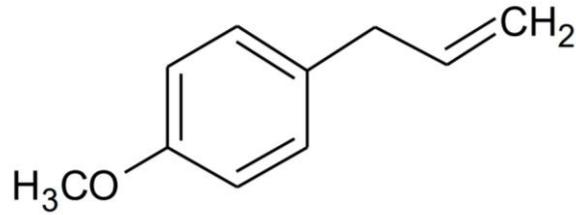
A composição de uma variedade do *Ocimum basilicum* L, óleo de Manjeriço exótico, e suas porcentagens são evidenciados por meio da Tabela 1, de acordo com análise de cromatografia gasosa de alta resolução disponível no site da Laszlo (ANEXO A). Possuindo majoritariamente o Metil cavicol (Figura 4) e o Linalol (Figura 5).

**Tabela 1** - Componentes do óleo de manjeriço exótico e suas proporções.

Componentes	Proporção no óleo de Manjeriço
	Exótico
Linalol	21,4%
Metil cavicol	74,6%
1,8 Cineol	0,2%
Bergamoteno	0,6%
Cariofileol	0,5%
Germacreno d	0,2%

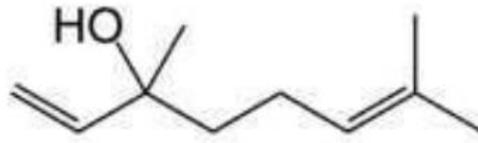
Fonte: Laszlo (2009).

**Figura 4** - Estrutura química do Metil Cavicol.



Fonte: Barbosa (2018).

**Figura 5** - Estrutura química do Linalol



Fonte: Pinto (2015).

#### 2.4 PBAT ADITIVADO COM ÓLEOS ESSENCIAIS

Devido às suas excelentes propriedades de formação de filme, o PBAT pode ser considerado uma alternativa para uso na produção de embalagens ativas. Com a adição de um agente ativo antimicrobiano, torna-se uma classe de embalagens ativas: embalagens antimicrobianas, cuja atividade pode inibir o crescimento de micro-organismos (ANDRADE *et al.*, 2020a). Na literatura existem alguns trabalhos com essa temática, mostrando que o PBAT vem sendo indicado como promissor para formulação de filmes ou embalagens ativas com adição de óleo essencial (ZEHETMEYER, 2016; ANDRADE, 2021; VITORINO *et al.*, 2021; LIMA *et al.*, 2021; BORGES, 2022; MORAES FILHO, 2022).

Conforme estudado por Vitorino *et al.* (2021), o PBAT aditivado com óleo essencial de *Pterodon emarginatus* (sucupira) mostrou-se promissor para fabricação de embalagens ativas. Em seu estudo obteve uma capacidade antioxidante de 59,79% e os filmes produzidos não apresentaram bolhas e possuíam uma boa uniformidade.

Andrade *et al.* (2020a), ao estudar os filmes de PBAT aditivado com óleo essencial (OE) de laranja, verificou que houve a migração do óleo para inóculo, dessa forma, devido as propriedades antimicrobianas do óleo essencial de laranja reduziu o crescimento de *E. coli*. Isto posto, quando comparado os filmes de PBAT e PBAT/OE, foi observado a redução da microbiota nos filmes aditivados. Em relação a estabilidade térmica polímero, esta não foi

comprometida pela adição do óleo, dessa maneira seria possível a utilização dos filmes aditivados para a fabricação de embalagem ativas.

Souza, G. (2019), em seu estudo de filmes de PBAT aditivados com óleo essencial de manjerição, também obteve uma migração do óleo para o inóculo, ocasionando de maneira análoga a diminuição da microbiota. Ainda nesse estudo foi verificado que os resultados térmicos obtidos por meio de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e TGA (Termogravimetria) possibilitam a utilização do óleo essencial de manjerição em filmes biodegradáveis de PBAT para a possível aplicação como embalagem ativa, uma vez que à adição do óleo não comprometer a estabilidade térmica do PBAT.

Amorim (2019), ao observar o PBAT com embalagem ativa pelo óleo essencial de cravo da Índia, conclui que este filme demonstra ser um eficiente sistema de embalagem ativa. Isso ocorre devido a 72,96% de eugenol que óleo essencial possui em sua composição, o que caracteriza que este é um antimicrobiano com alto percentual de inibição das bactérias. Ainda comprovaram que adição do óleo essencial melhorou a aparência do filme, fator importante para se assemelhar com a aparência das embalagens tradicionais e, assim, promover a valorização de compra do produto.

Na avaliação de filmes ativos de PBAT aditivados com óleo essencial de canela e investigação da biodegradação em solo, realizada por Moraes Filho (2022), foi investigado filmes com diferentes percentuais de óleo incorporado, todos os filmes em seu estudo mostraram-se termicamente estáveis. Por meio dos resultados obtidos por infravermelho com transformada de Fourier, foi decidido que a melhor condição para o ensaio de biodegradação seria o PBAT/2% óleo essencial de canela. Após o ensaio se constatou a não ocorrência de mudança no comportamento de biodegradação do plástico com adição do óleo essencial de canela com o teor de 2%.

## 2.5 BIODEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

A degradação biótica (biodegradação) da maioria dos plásticos na natureza é um processo muito lento que envolve fatores ambientais, seguido pela ação de micro-organismos. O mecanismo primário para a biodegradação de polímeros de alto peso molecular é a oxidação ou hidrólise por enzimas de micro-organismos, gerando grupos funcionais que melhoram a hidrofilicidade do material polimérico. Conseqüentemente, as principais cadeias poliméricas são degradadas resultando em um polímero de baixo peso molecular e propriedades mecânicas frágeis, tornando-o mais acessível ao ataque microbiano (JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020).

A biodegradação também pode ser descrita como um processo irreversível, que leva a uma alteração significativa na estrutura do material, sendo caracterizada tipicamente pela alteração nas suas propriedades (integridade, peso molecular, estrutura e força mecânica) e/ou pela sua fragmentação (ZHANG *et al.*, 2021).

A biodegradação de polímeros ocorre, basicamente, por dois mecanismos distintos dependendo da natureza do polímero e do meio: hidrólise biológica e oxidação biológica (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006).

Já Catto (2014) conceitua o processo de biodegradação possuindo três principais etapas:

1. Biodeterioração: Ocorrência de alterações nas propriedades mecânicas, físicas e químicas do material;
2. Biofragmentação: Micro-organismos empregam diferentes modos para atacar os polímeros. Eles secretam enzimas específicas ou geram radicais livres;
3. Assimilação: Integração de átomos de fragmentos de materiais poliméricos dentro das células microbiana. Esta etapa permite aos micro-organismos crescerem e se reproduzirem enquanto consomem os nutrientes do substrato.

Determinados fatores influenciam na biodegradação do polímero como, por exemplo, a composição química, o peso molecular, o caráter hidrofóbico, o tamanho das moléculas, a ligação química, os métodos de síntese, o efeito dos substituintes, o efeito da deformação e as condições ambientais (FECHINI, 2019).

Uma importante característica no estudo da degradação dos polímeros é o grau de cristalinidade (razão estequiométrica entre a fase cristalina e a fase amorfa do polímero, expressa em porcentagem) que afeta suas diversas propriedades finais, como transparência a luz, propriedade de barreira a gases e propriedades mecânicas de tração e de impacto (MORAES FILHO, 2020).

A biodegradação pode acontecer tanto na presença quanto na ausência de oxigênio, biodegradação aeróbica e anaeróbica, respectivamente. Inúmeros métodos de avaliar a biodegradação têm sido descritos na literatura. Essencialmente tais métodos se baseiam em monitorar o crescimento de micro-organismos, o consumo do substrato (polímero), a liberação de CO<sub>2</sub> e mudanças nas propriedades do polímero (BRITO *et al.*, 2011). Os micro-organismos produzem uma gama de enzima capazes de reagir com os polímeros, visto que os atacam para

obter nutrientes essenciais para seu metabolismo, utilizando os polímeros como fonte de carbono (ZHANG *et al.*, 2021).

A compostagem é um dos métodos bastante estudado na literatura. No processo de degradação em solo, coloca-se uma amostra de solo de compostagem ou solo artificial, e enterra-se o polímero na amostra. Observa-se o polímero após intervalos de tempo para determinar a perda de massa e variações nas propriedades (MORAES FILHO, 2020).

Estudando a biodegradação por essa metodologia, alguns autores obtiveram resultados promissores (MORAES FILHO, 2020; ARAUJO, 2021; WU, 2021). Segundo Palsikowski *et al.* (2018) reportam uma mineralização de 21% do PBAT após 180 dias de submetidos ao processo de compostagem.

O processo de biodegradação pode também ser avaliado pela ação de micro-organismos existentes em sistemas submersos como água do mar e rio. Barreto *et al.* (2021), em estudo da biodegradação de PBAT por micro-organismo marinhos, obtiveram 2,25% de perda de massa após 180 dias. Com isso, constataram-se que a biodegradação pode ser favorecida, dependendo da microbiota do fluido, exposição a agentes abióticos e a estrutura do polímero.

Assim, avaliar a biodegradação de polímeros biodegradáveis formulados com óleo essencial, que tem efeito bactericida, com a finalidade de comprovar que a biodegradabilidade não foi afetada com a adição de óleo essencial, torna um estudo importante no desenvolvimento de embalagens ativas antimicrobianas, proposta que está sendo realizada nesse trabalho de pesquisa.

Dentre os processos de biodegradação, pode-se citar a biodegradação anaeróbica, com a inserção dos plásticos em biodigestores anaeróbicos, valorizando, assim, o processo de produção de biogás. O qual possibilita a redução de custos com energia e fertilizantes, e a descentralização na geração de energia (PADUA; CRUZ, 2019).

## 2.6 DIGESTÃO ANAERÓBIA

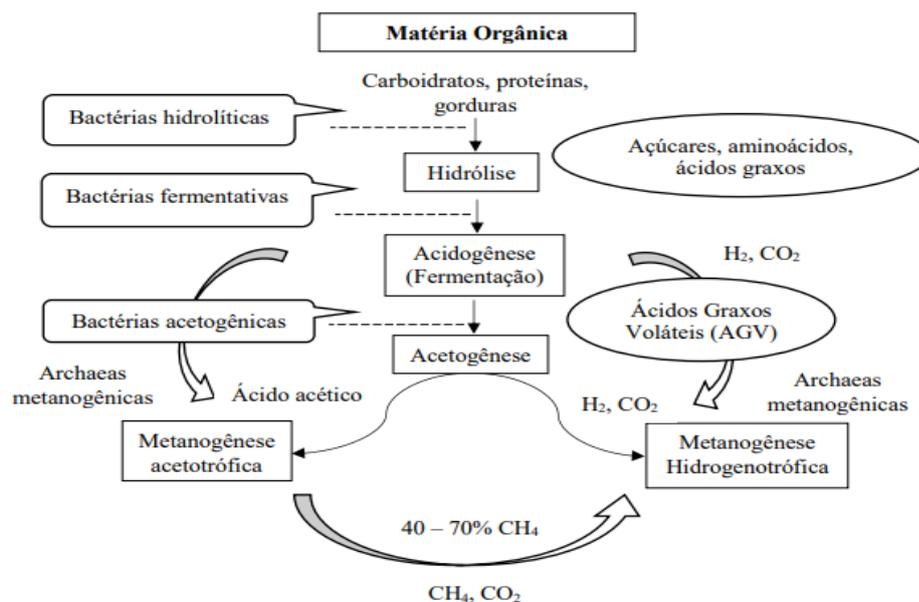
A digestão anaeróbia é um método para decompor a matéria orgânica com a ajuda da variedade de micro-organismos anaeróbios sob condições anaeróbias ou livre de oxigênio. O produto final da digestão anaeróbia inclui o biogás (60-70% de CH<sub>4</sub>, 30-40% de CO<sub>2</sub> e o restante sendo as impurezas) e um resíduo orgânico. Esta tecnologia tem sido implementada com sucesso no tratamento de resíduos agrícolas, resíduos de alimentos e de esgotos de águas residuais devido à sua capacidade de reduzir a DQO (Demanda Química de Oxigênio) e a DBO

(Demanda Biológica de Oxigênio) a partir de fluxos de resíduos e de produção de energia renovável (JAIN *et al.*, 2015).

Todos os micro-organismos envolvidos na digestão anaeróbia são especializados e cada grupo atua em reações que são específicas. Nos biodigestores, a formação de metano (componente principal do biogás) é altamente desejável, porém os micro-organismos metanogênicos são mais sensíveis do que os hidrolíticos ou acidogênicos às condições desfavoráveis do meio. As condições ao bom funcionamento do processo, portanto, devem favorecer especialmente o desenvolvimento desses micro-organismos que são anaeróbios estritos e exigem pH entre 6,5 e 7,5. Estes são de crescimento lento e apresentam grande sensibilidade às condições externas (BUENO, 2010).

A Figura 6 retrata as principais reações na digestão anaeróbia para produção de metano e gás carbônico.

**Figura 6** - Esquema da transformação sofrida pela matéria orgânica na digestão anaeróbia.



Fonte: Adaptado de Barros (2013).

## 2.7 BIODIGESTORES

Biodigestores são equipamentos que possibilitam o reaproveitamento de resíduos biológicos para gerar gás e adubo, também chamados de biogás e biofertilizantes. O biodigestor geralmente é alimentado com restos de alimentos e dejetos de animais, acrescidos de água (NUNES; RECH; PICCOLI, 2014).

Cirino e Farias (2013) definem o biodigestor como uma câmara hermeticamente fechada onde a matéria orgânica é diluída em água e sofre um processo de fermentação

anaeróbica, resultando na produção do gás metano e de um efluente líquido (biofertilizante) que pode ser utilizado na adubação de culturas produtoras de grãos, fruticultura, pastagem, reflorestamento e recuperação de áreas degradadas.

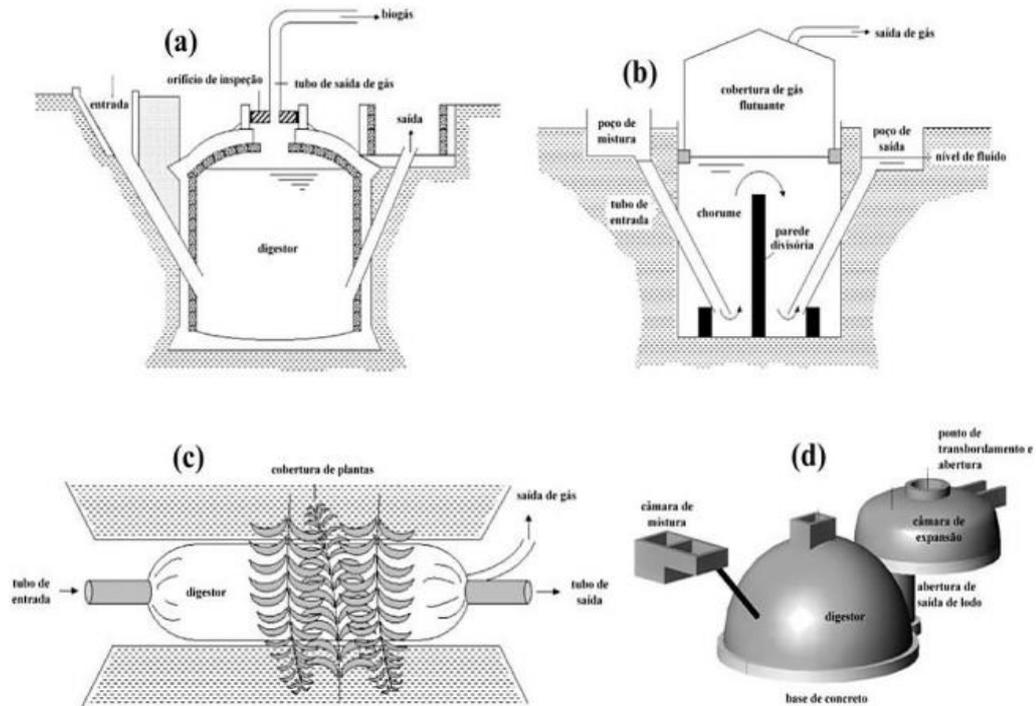
Devido ao baixo custo e a simplicidade de operação os biodigestores têm-se mostrado eficiente para o destino dos resíduos gerados pela população de zona rurais. Conforme Oliver *et al* (2008), alguns dos benefícios alcançados durante a utilização do biodigestor são:

- Geração de biogás: uma fonte de energia limpa e renovável que pode ser utilizada para substituir o gás de cozinha e diversas fontes de energia elétrica;
- Produção de biofertilizante: utilizado como adubo na produção de forragem para os animais e de alimentos para as pessoas, aumentando o rendimento do agricultor;
- Melhoria nas condições de higiene para os animais e as pessoas: a limpeza diária das instalações para recolher o esterco, reduz a contaminação do ambiente por micro-organismos e parasitos nocivos, a proliferação de moscas e a mortalidade dos animais;
- Tecnologia sustentável: permite o aproveitamento máximo dos recursos locais e integra as atividades rurais;
- Reduz a emissão de gases causadores do efeito estufa (GEE);
- Diminui a necessidade de cortar árvores e, conseqüentemente, preserva a flora e fauna nativa;
- Reduz os odores desagradáveis que seriam liberados com a decomposição da biomassa de forma inadequada;
- O biogás gera economia de GLP, óleo diesel e lenha, além de reduzir a necessidade de energia elétrica.

De acordo com o tipo de abastecimento, os biodigestores são classificados em contínuos (modelos indianos e chinês) ou batelada. Nos biodigestores contínuos a sua alimentação, isto é o fornecimento principalmente de dejetos, é realizada periodicamente em pequenos intervalos de tempos. Na modelo batelada, seu abastecimento é realizado de uma vez só e mantido fechado por um período conveniente, para que ocorra a fermentação da matéria orgânica (SILVA; SILVA; ALVAREZ, 2018).

Conforme Teodorita *et al.* (2008), os biodigestores de uso doméstico (Figura 7) são simples, baratos e de fácil operação e manutenção, e podem ser construídos com materiais produzidos localmente.

**Figura 7** - Principais tipos de biodigestores rurais: (a) biodigestor chinês, (b) biodigestor indiano, (c) biodigestor taiwanês e (d) biodigestor camartec (africano).



Fonte: Cañote (2018).

O biofertilizante é o efluente gerado pela biodigestão que resulta da fermentação anaeróbia da biomassa de um biodigestor, é considerado um produto final de toda reação, e não somente um subproduto de grande importância para a agricultura (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Conforme Nomura *et al.* (2019), os biofertilizantes servem para nutrir, recuperar e reativar a vida do solo, fortalecer a fertilidade das plantas e a saúde dos animais, ao mesmo tempo servindo para estimular a proteção dos cultivos contra o ataque de insetos e enfermidades. Por outro lado, servem para substituir ou eliminar totalmente a utilização dos fertilizantes químicos altamente solúveis da indústria, os quais são muito caros e causa dependência ao campesinos, tornando-os cada vez mais pobres.

São poucos trabalhos na literatura que estudam o processo de biodegradação dos plásticos em biodigestores anaeróbios. Bacca *et al.* (2021) estudaram a biodegradação PHB em biodigestores anaeróbios obtendo resultados promissores, o inóculo teve uma grande efetividade na remoção de sólidos totais e consequente degradação do PHB.

Cremones (2019), ao observar a biodegradação em biodigestor tubular operado em regime de alimentação semi-contínuo em fase mesofílica concluiu que o polímero à base de fécula de mandioca, com aproximadamente 95% de fécula, apresentou um elevado potencial de biodegradação por biodigestão, produzindo biogás com elevado poder energético, rico em metano e hidrogênio.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Em sua maioria a pesquisa foi realizada no Laboratório de Microbiologia Industrial localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Os ensaios foram realizados em triplicata, de modo que os resultados a serem expostos são compostos pela média dos valores e pelos seus respectivos desvios-padrão amostrais.

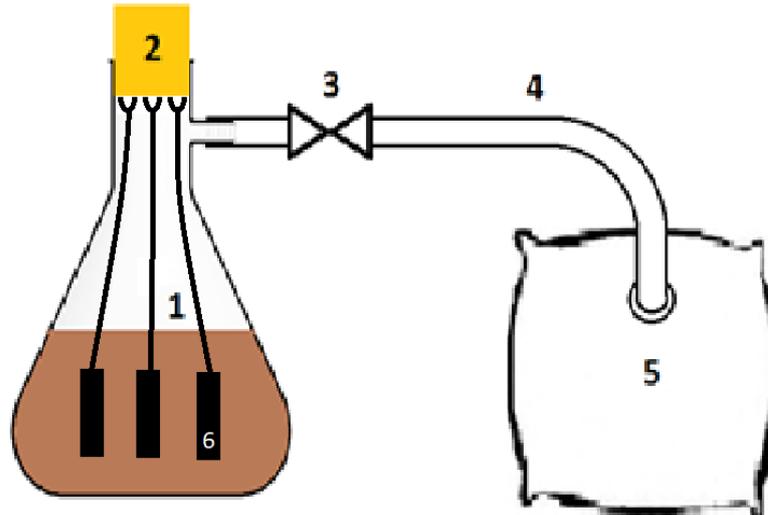
#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES

O processamento ocorreu no Laboratório de Processamento de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB. O PBAT puro e PBAT aditivado com óleo de manjerição exótico foram processados em um misturador (marca Rheomix – modelo Rheomix 3000), vinculado a um reômetro de torque System 90 da HaakeBuchler, a 180 °C, com rotores contra rotacionais do tipo roller, a 60 rpm, durante 10 min e com fator de preenchimento de 70%. A elaboração dos filmes poliméricos deu-se pela preparação em uma extrusora monorosca Lab-16 Chill roll AX PLÁSTICOS. A espessura dos filmes de polietileno foi de aproximadamente 5 mm e a dos filmes de PBAT e PBAT/OEM foi de 15 mm.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DOS BIODIGESTORES

Para realização deste estudo, utilizaram-se kitassatos de vidro com capacidade total de 1000 ml como biodigestores de bancada, nos quais foram acrescentados  $800,0 \pm 0,5$  gramas de lodo e conectados a câmaras para armazenamento do gás a ser produzido (Figura 8). As câmaras para o armazenamento do gás foram compostas por bolsas plásticas do fabricante Alfakit. Acoplou-se a cada um biodigestor uma câmara independente.

**Figura 8** - Sistema de digestão anaeróbia. (1) Kitassato com o meio de fermentação; (2) Rolha de vedação da saída superior; (3) Válvula de segurança; (4) Mangueira condutora do biogás formado no Kitassato a câmara de captação de gás; (5) câmara de captação do gás e (6) filmes poliméricos.



Fonte: Adaptado de Silva (2017).

### 3.3 REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

Os filmes foram preparados com dimensões 5x2 cm<sup>2</sup>, pesados em balança analítica da marca CELTAC (modelo FA-2104N), com sensibilidade de 0,0001 mg. O ensaio possuiu a duração de 22 meses e em cada sistema foram dispostos três filmes (PBAT, PBAT/OEM e PE). Após o tempo de incubação, realizou-se a caracterização do meio, determinando a população de alguns grupos de bactérias presente no substrato, com posterior caracterização dos filmes submetidos aos ensaios de biodegradação anaeróbia.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DO MEIO

Para realização da caracterização do meio utilizado, realizou-se a quantificação e avaliação visual dos grupos de micro-organismos presentes na biodegradação. Os micro-organismos estudados foram as Aeróbias e Anaeróbias Heterotróficas, *Pseudomonas Aeruginosa* Planctônicas, Bactérias Redutoras de Sulfato, Bactérias Produtoras de Ácidos e os Fungos Filamentosos.

#### 3.4.1 Bactérias Aeróbias Heterotróficas

Para determinação das bactérias heterotróficas, empregou-se como meio de cultura o Caldo Nutriente (Tabela 2), onde foram distribuídos 9 ml do meio para cada tudo de ensaio.

**Tabela 2** - Composição do meio Caldo Nutriente.

<b>Componentes</b>	<b>Quantidade por litro</b>
Peptona de carne	5,0 g
Extrato de carne	3,0 g
Sacarose	20,0 g
Água destilada q.s.p.	1000 ml

Fonte: Adaptado de Merck (2019).

Realizada a abertura dos biodigestores e diluições sucessivas, efetuou-se a inoculação, em soluções diluídas na ordem de -10 a -20, e incubação de  $30^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$  por 48 horas, em estufa da marca LEEC.

### 3.4.2 *Pseudomonas aeruginosa* planctônicas

O meio de cultura empregado para as bactérias *Pseudomonas aeruginosa* planctônicas foi a Asparagina (Tabela 3), que foi distribuído 9 ml em cada tudo de ensaio e para meio confirmativo foi utilizado a Acetamida (Tabela 4). Realizou-se a esterilização dos meios, com pH 7, em autoclave, marca Phoenix Luterco, a 1,0 atm e  $121^{\circ} \text{C}$ , por 15 minutos.

**Tabela 3** - Composição do meio Asparagina.

<b>Componentes</b>	<b>Quantidade por litro</b>
Asparagina	4,0 g
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	20,0 g
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	2,0 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,0 g
Glicerol	16 ml
Água destilada q.s.p.	1000 ml

Fonte: Adaptado de Merck (2019).

**Tabela 4** - Composição do meio Acetamida.

<b>Componentes</b>	<b>Quantidade por litro</b>
Acetamida	10,0 g
NaCl	5,0 g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,39 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,73 g
Vermelho fenol	0,012 g
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,50 g
Água destilada q.s.p.	1000 ml

Fonte: Adaptado de Merck (2019).

Para a inoculação foi utilizada diluições na ordem de -5 a -15 e a incubação foi realizada em tubos de ensaios a  $35^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$  durante 96 horas, na estufa da marca FANEM LTDA (Modelo 002 CB). A turvação do meio evidenciou o crescimento de micro-organismos. Os meios os quais foram classificados como positivos foram inoculados em acetamida na mesma temperatura e tempo da asparagina. A comprovação do resultado positivo ocorreu nos meios que adquiriram a coloração púrpura e a quantificação foi realizada por meio da técnica de NMP (ANEXO A e B).

### 3.4.3 Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS)

Para a inoculação das bactérias redutoras de sulfato, foi necessário usar fracos do tipo penicilina com 9 ml do meio Postgate Modificado (Tabela 5). Realizou-se o ajuste do pH do meio para 7,6 e se realizou a esterilização em autoclave, marca Phoenix Luterco, a 1 atm e  $121^{\circ} \text{C}$ , por 20 minutos.

A cada tudo de ensaio acrescentou-se 0,1 mL da solução redutora (Tabela 6) de tioglicolato de sódio, anteriormente esterilizada a 1 atm e  $121^{\circ} \text{C}$ , por 20 minutos, e foi realizada a inoculação em diluições na ordem de 0 a -5 em frascos de penicilina. Posteriormente, foi realizada a incubação  $30 \pm 1^{\circ} \text{C}$  durante 28 dias. Após o tempo de incubação, os meios considerados positivos tornaram-se escuros e a quantificação desses micro-organismos foi realizada pela técnica do NMP.

**Tabela 5** - Composição do meio Postgate Modificado.

<b>Componentes</b>	<b>Quantidade por litro</b>
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,5 g
NH <sub>4</sub> Cl	1,0 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0 g
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,67 g
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1,68 g
Lactato de sódio	7,0 ml
Extrato de levedo	1,0 g
Ácido ascórbico	0,1 g
Ágar-ágar	1,9 g
Resazurina 0,025%	4,0 ml
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,5 g
Água destilada q.s.p.	1000 ml

Fonte: Adaptado de Merck (2019).

**Tabela 6** - Composição da solução redutora.

<b>Componentes</b>	<b>Quantidade por litro</b>
Tioglicolato de sódio	0,124 g
Ácido ascórbico	0,1 g
Resazurina 0,025%	4 ml
Água destilada q.s.p.	1000 ml

Fonte: Adaptado de Merck (2019).

### 3.4.4 Bactérias Anaeróbias Heterotróficas

Bem como a análise das bactérias redutoras de sulfato, utilizaram-se frascos do tipo penicilina, neste caso com 9 ml do meio fluido ao Tioglicolato (30 g/l), purgados com nitrogênio. Imediatamente, os frascos foram vedados com tampas de borracha e lacres metálicos.

Os meios foram acrescidos de 1 ml da solução redutora, com auxílio de uma seringa descartável, em diluições na ordem de 0 a -5, e incubados a 30° ± 1 °C durante 28 dias, em

estufa da marca LEEC. Após o período de incubação, foi evidenciado o crescimento das bactérias pela turvação do meio e a quantificação foi realizada através da técnica do NMP.

### 3.4.5 Bactérias Produtoras de Ácidos

O meio de cultura presuntivo utilizada para as bactérias produtoras de ácidos foi o Caldo Vermelho Fenol (Tabela 7), sendo distribuído 9 ml em cada tudo de ensaio. Os meios foram esterilizados em auto clave, marca Phoenix Luterco, a 1 atm e 121 °C, por 15 minutos.

**Tabela 7** - Composição do meio Caldo Vermelho Fenol.

<b>Componentes</b>	<b>Quantidade por litro</b>
Sacarose	10,0 g
Triptona	10,0 g
Extrato de carne bovina	1,0 g
Cloreto de sódio	5,0 g
Vermelho de fenol	0,018 g
Água destilada q.s.p.	1000 ml

Fonte: Adaptado de Merck (2019).

### 3.4.6 Fungos Filamentosos

O meio de cultura utilizada para os fungos filamentosos foi o Sabouraud (marca Kasvi) (65g em 1 litro água destilada), sendo estéril em autoclave, marca Phoenix Luterco, a 1 atm e 121 °C, por 15 minutos. Os meios encontraram-se com uma faixa de pH de 4 a 5, os micro-organismos foram inoculados através da técnica de *pour plate*, em diluições na ordem de 0 a -5, e incubou-se as placas de Petri a 30° ± 1 °C por 7 dias, em estufa da marca LEEC.

## 3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES APÓS OS ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

Realizada a abertura do sistema, os filmes foram limpos com água destilada em abundância e armazenados em dessecador por pelo menos 48h antes da realização de alguma análise a 25 °C. As suas caracterizações foram realizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A massa do filme foi medida antes e após os ensaios de biodegradação.

### 3.5.1 Perda de massa

A determinação da variação de massa foi realizada em uma balança analítica da marca CELTAC (modelo FA-2104N), com sensibilidade de 0,0001 mg. Os resultados, em porcentagem de perda de massa, foram obtidos através da relação entre os valores iniciais e valores finais obtidos após o tempo de inoculação, por meio da Equação 1.

$$\text{Variação} = \left( \frac{\text{Valor}_{\text{inicial}} - \text{Valor}_{\text{final}}}{\text{Valor}_{\text{inicial}}} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

A cada abertura dos biodigestores, os filmes foram limpos com água destilada em abundância, colocados em placas de Petri e levados para estufa (marca LEEC) a 30 °C por 6h, seguido de 20 minutos em dessecador (marca FANEM - modelo 315SE).

### 3.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica quantitativa que monitora a massa de uma amostra à medida que um forno eleva a temperatura sob um fluxo de gás estável ou variável (SAADATKHAH *et al.*, 2019).

A análise termogravimétrica procedeu em equipamento METTLER TOLEDO TGA 2 Star System. O ensaio foi realizado sob uma atmosfera de N<sub>2</sub> com vazão de 50 mL/min. A rampa de aquecimento foi de 30 a 700 °C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Empregou-se cerca de 10 mg de filme em cadinhos de alumina de 70 µL. Para o tratamento dos dados experimentais foi utilizado o software que comanda o programa (STARe, METTLER TOLEDO) para retirada dos dados e os gráficos foram plotados no Origin 8.5 Pro.

### 3.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial ocorreu em equipamento da marca METTLER TOLEDO DSC 1 STAR SYSTEM. O ensaio foi realizado sob uma vazão de N<sub>2</sub> de 50 mL/min. Foi utilizado cerca de 10 mg de filme em cadinho de alumínio.

Inicialmente a rampa de aquecimento transcorreu a 30 °C/min de 0 a 200 °C. Seguido por o resfriamento a 10 °C/min de 200 a 0 °C. A segunda rampa de aquecimento sucedeu-se a 10 °C/min de 0 a 200 °C. Para o tratamento dos dados experimentais foi utilizado o *software* que comanda o programa (STARe, METTLER TOLEDO) para retirada dos dados e os gráficos foram plotados no Origin 8.5 Pro.

Calculou-se a cristalinidade relativa por meio da Equação 2.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{(f \times \Delta H_f^0)} \quad (2)$$

Onde  $f$  é a fração mássica do filme,  $\Delta H_f$  é entalpia de fusão obtida no ensaio, e  $\Delta H_f^0$  é a entalpia do filme obtida na literatura.

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

Análises morfológicas dos filmes poliméricos foram exploradas por microscopia eletrônica de varredura ocorreu em equipamento da marca MIRA 3, Tescan Mira, Fonte FEG de alto brilho em modo de alto vácuo a uma tensão de aceleração de 5 kV. Em ambos casos, as amostras consistiam em filmes fraturados em nitrogênio líquido e metalizados com uma fina camada de ouro.

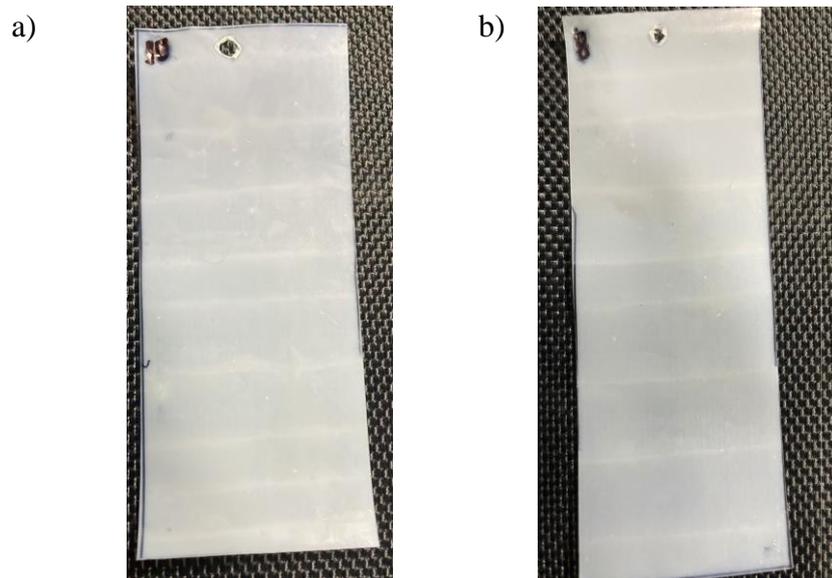
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em pesquisas anteriores realizada pelo grupo sobre o OEM, os pesquisadores mostraram que esse óleo se apresentou como agente químico com atividade antimicrobiana para as bactérias Gram negativas (*E. aerogenes* e *E. coli*) e Gram positiva (*S. aureus*), e sua adição na formulação de filmes de PBAT foram promissoras para a elaboração de filmes ativos antimicrobiano. Diante dos expostos, os resultados apresentados, ~~a seguir~~, referem-se à investigação da capacidade de biodegradação desses filmes em biodigestores anaeróbicos, considerando como importante avaliar além das características físico-químicas, perda de massa dos filmes e a quantificação dos micro-organismos envolvidos no processo.

### 4.1. FILMES ANTES DA BIODEGRADAÇÃO

A Figura 09 mostra os filmes antes dos ensaios de biodegradação. Tanto o filme de PBAT puro Figura 9 (a), quanto o filme de PBAT/OEM Figura 9 (b) apresentaram aspecto maleável, com baixa rigidez. Ainda que o PBAT aditivado com óleo essencial de manjerição exótico apresente um aspecto visual mais flexível e maleável.

**Figura 9** - Imagens macrográficas do filme de PBAT (a) e filme de PBAT/OEM (b) antes do ensaio de biodegradação.



Fonte: Autor (2022).

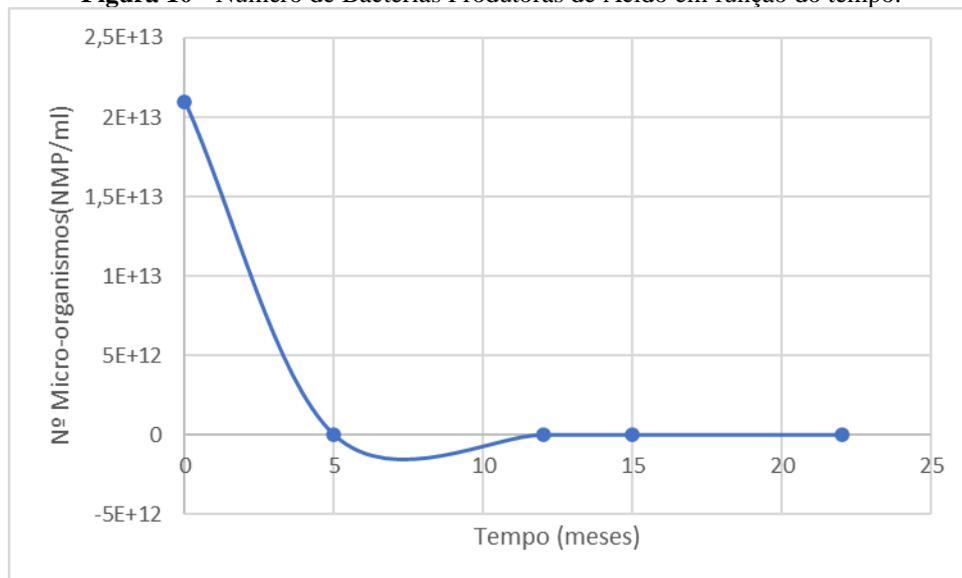
Por meio da Figura 9 verifica-se que o óleo essencial incorporado ao PBAT não influenciou na coloração do filme produzido. Diferentemente do que foi visualizado por Amorim (2019), onde o filme de PBAT aditivado com óleo essencial de orégano apresentou uma coloração mais amarelada em comparação ao PBAT. Contudo, segundo Lima (2021) as mudanças de coloração estão relacionadas com o tipo de óleo essencial incorporado.

#### 4.2. ANÁLISE DOS MICRO-ORGANISMOS PRESENTE NO MEIO

A avaliação dos micro-organismos presente no meio (planctônicos) é indispensável para avaliar a relação entre atividade microbiana e a degradação biótica dos materiais imersos no meio. Após a determinação do número mais provável (NMP) por mililitro de cada sistema, pode-se definir a curva de crescimento dos micro-organismos de interesse em função do tempo.

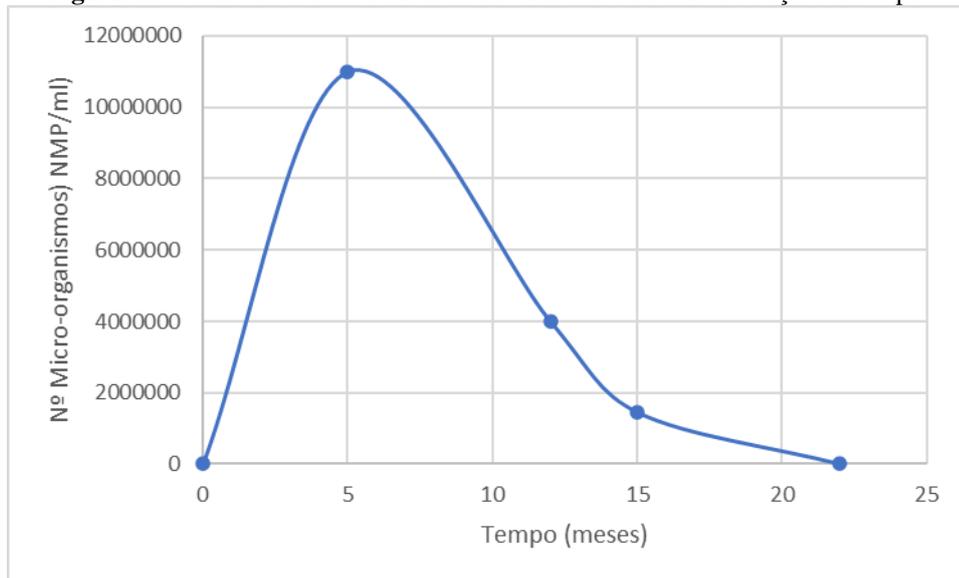
As Figuras 10 e 11 mostram, respectivamente, os resultados das Bactérias Anaeróbias Heterotróficas e Bactérias Produtoras de Ácidos em função do tempo.

**Figura 10** - Número de Bactérias Produtoras de Ácido em função do tempo.



Fonte: Autor (2022).

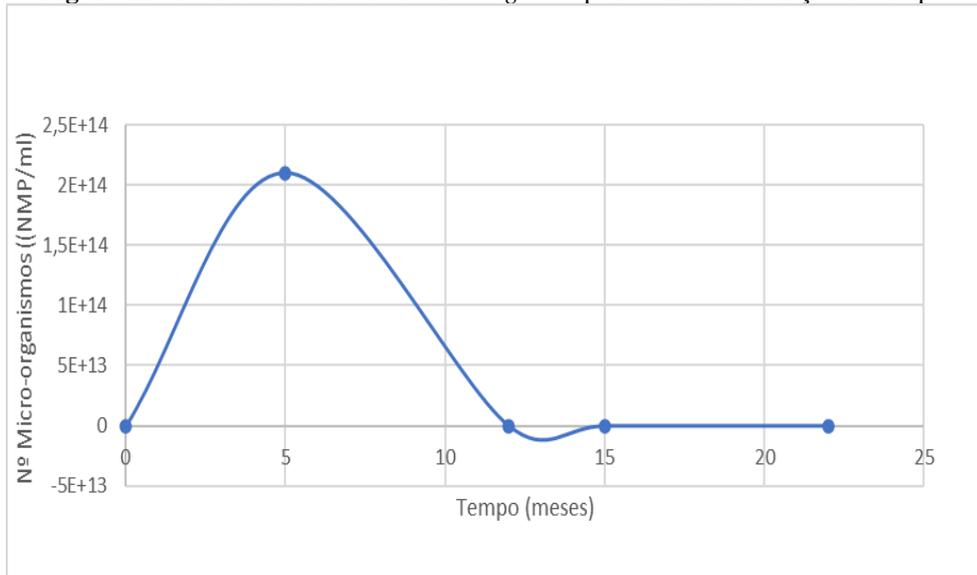
**Figura 11** - Número de Bactérias Anaeróbias Heterotróficas em função do tempo.



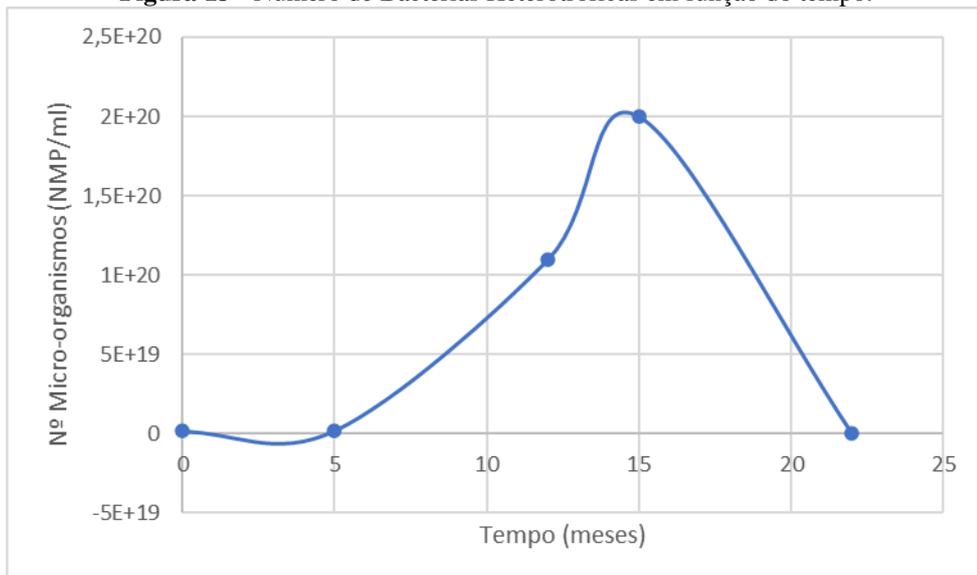
Fonte: Autor (2022).

A princípio verificou-se a presença significativa unicamente do grupo de Bactérias Produtoras de Ácido (Figura 10), possuindo uma concentração inicial na ordem de  $10^{13}$  NMP/m. E logo após o quinto mês, não foi verificada a presença deste grupo de bactérias. Desse modo, enquanto esse grupo de bactérias produzia ácidos orgânicos, foi observado o crescimento exponencial das Bactérias Anaeróbias Heterotróficas (Figura 11), chegando uma concentração na ordem de  $10^7$  NMP/ml. Segundo Kunz *et al.* (2019), no processo de biodigestão, os ácidos orgânicos presente no meio são utilizados como substratos por diferentes bactérias anaeróbias. As quais logo em seguida, entraram na fase declínio e passaram a estar presentes em pequenas quantidades no meio.

Com relação as bactérias *Pseudomonas aeruginosa* planctônicas e Bactérias Aeróbias Heterotróficas, os resultados são demonstrados nas Figuras 12 e 13.

**Figura 12** - Número de *Pseudomonas aeruginosa* planctônicas em função do tempo.

Fonte: Autor (2022).

**Figura 13** - Número de Bactérias Heterotróficas em função do tempo.

Fonte: Autor (2022).

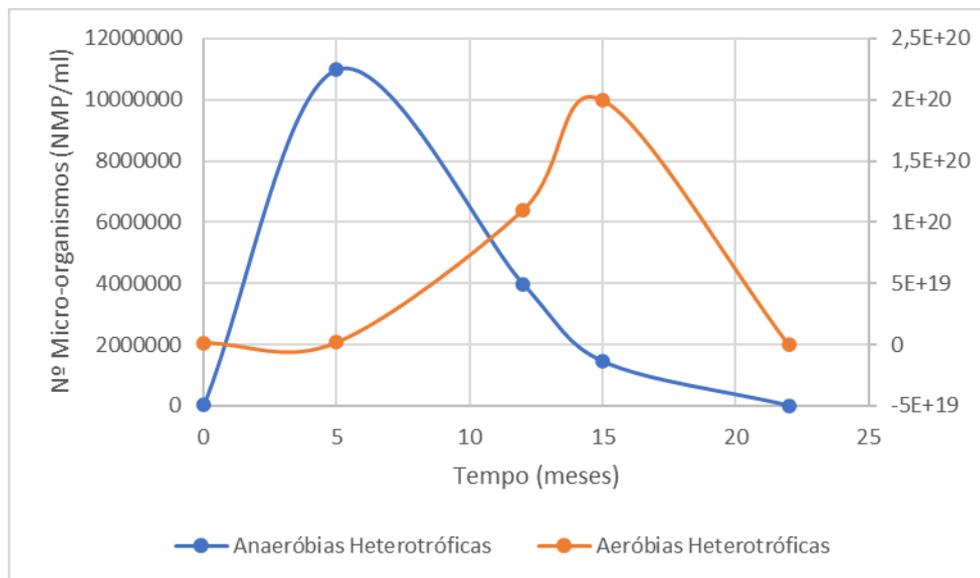
Todavia, também foi verificado o crescimento de grupos de bactérias que usam oxigênio para se reproduzirem, indicativo da entrada de ar atmosférico no sistema. Constatou-se o desenvolvimento das *Pseudomonas aeruginosa* planctônicas (Figura 12) onde atingiram uma concentração na ordem de  $10^{14}$  NMP/ml no quinto mês, tendo a fase estacionária no quinto mês e fase de declínio logo em seguida.

No tocante do grupo de bactérias aeróbias heterotróficas (Figura 13), até o quinto mês acredita-se que estavam na forma de esporos ou menor quantidade devido as condições anaeróbias. Conforme Oliveira, Bastos e Silva (2018), a esporulação é um mecanismo de defesa utilizados por vários grupos de bactérias para sobrevivência em ambientes adversos. Os

esporos são células metabolicamente dormentes, altamente resistentes a estresse químicos e físicos. A partir do quinto mês, verifica-se o crescimento exponencial dessas bactérias. As quais atingiram uma concentração na ordem de  $10^{20}$  NMP/ml no décimo quinto mês, tendo sua fase declínio logo em seguida após atingirem essa concentração.

Verifica-se por meio da Figura 14, ainda que a ordem de grandeza das Bactérias Aeróbias seja maior, o crescimento das aeróbias ocorre com declínio da população das anaeróbias, que aponta, a existência de uma predominância de oxigênio no meio, tornando-o ideal para os micro-organismos aeróbios.

**Figura 14** - Comparação do número de Bactérias Aeróbias e Anaeróbias Heterotróficas no decorrer do tempo.

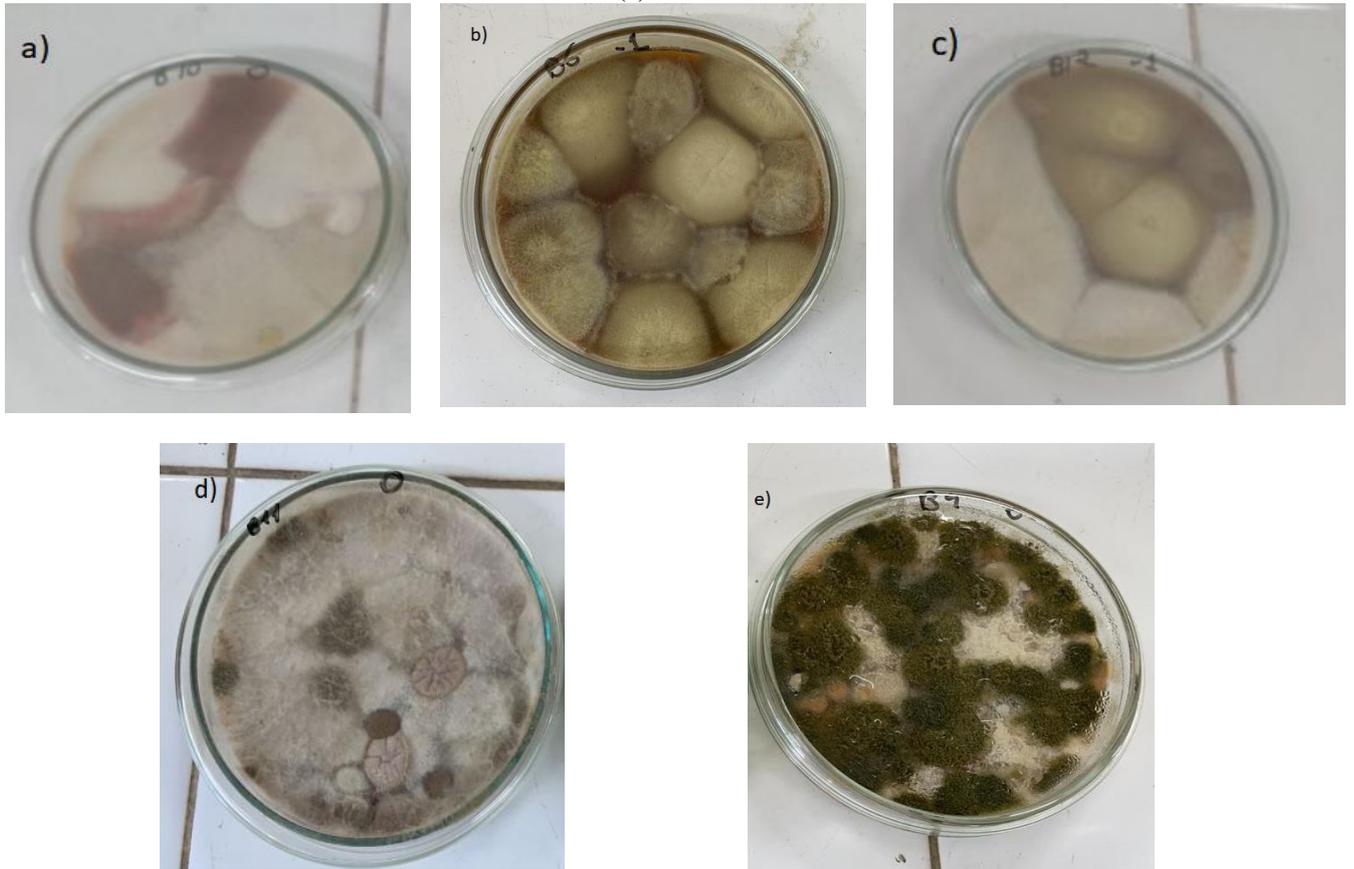


Fonte: Autor (2022).

Quanto as bactérias, redutoras de sulfato, os resultados obtidos foram menores de 300 NMP/ml, indicando a ausência desse grupo de bactérias (Figura 15). Nas condições do estudo o pH apresentou-se ácido (em torno de 4,5), não favorecendo a produção de metano (BOCHI *et al*, 2019).

A respeito dos fungos filamentosos, os resultados obtidos durante o período de estudo estão representados na Figura 15, mostrando uma diversidade de morfologia e crescimento de diferentes espécies ao longo dos dias de investigação do processo de biodegradação.

**Figura 15** - Crescimento dos fungos em placas de Petri (a) no início do estudo, após (b) 5 meses, (c) 12 meses, (d) 15 meses e (e) 22 meses

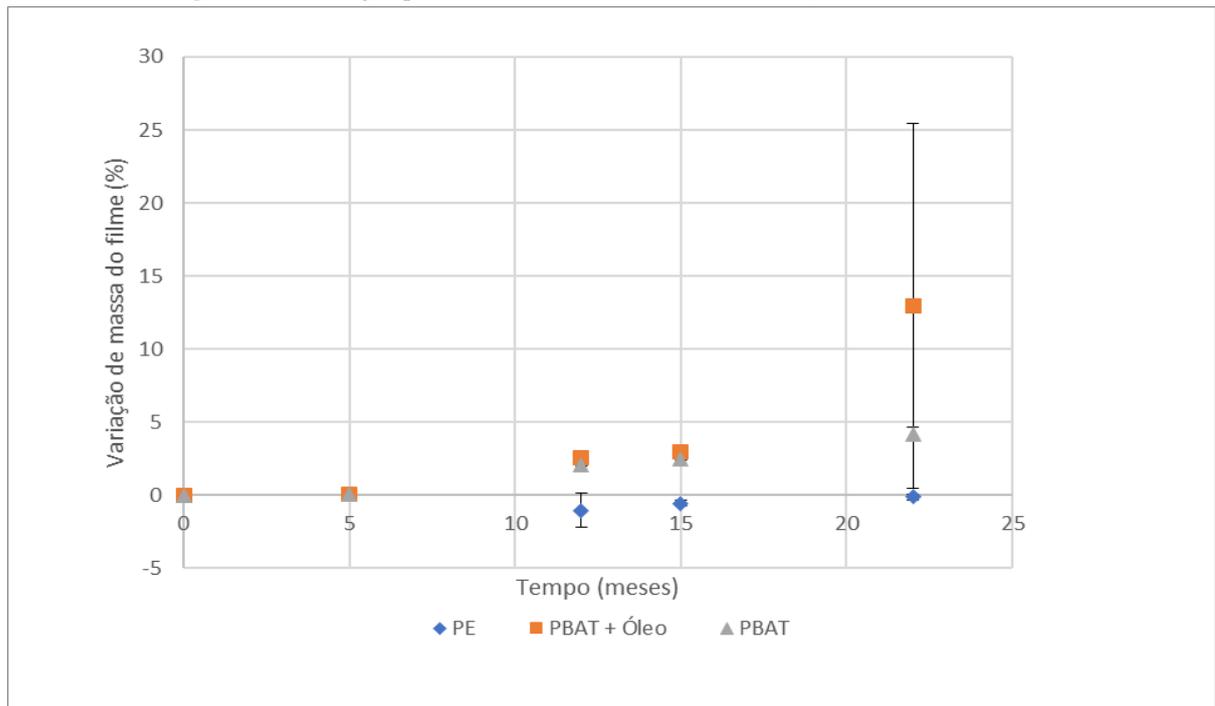


Fonte: Autor (2022).

De acordo Spina *et al.* (2021), os fungos da espécie *A. fructus*, *F. falciforme*, *F. oxysporum* e *P. lilacinum* são muito ativos contra o PE (Polietileno), colonizando extensivamente os filmes, causando danos significativos e desencadeando a transformação oxidativa do polímero. Esses fungos demonstraram possuir características metabólicas excepcionais que podem abrir caminho para sua exploração como agentes de biorremediação.

#### 4.3. VARIAÇÃO DE MASSA DOS FILMES POLÍMERICOS DURANTE A BIODEGRADAÇÃO

A Figura 16 mostra a variação de massa dos filmes de cada material ao longo de 22 meses.

**Figura 16** - Variação percentual de massa dos filmes de PE, PBAT e PBAT/OEM.

Fonte: Autor (2022).

Observa-se que ao longo do estudo os filmes de polietileno (padrão) não tiveram variação percentual de massa ao longo do processo. De acordo Klein (2010), a dificuldade em ocorrer a degradação do polietileno, em anaerobiose, é causada pelo processo de reticulação, em que são formadas ligações entre as cadeias do polímero. Outro fator que limita a degradação química é sua elevada massa molecular, fase cristalina e hidrofobicidade, que restringem a difusão de compostos no interior do material. As enzimas não são capazes de realizar a quebra das ligações carbono-carbono do polietileno (COSTA *et al.*, 2015b).

Os filmes de PBAT e PBAT/OEM até o quinto mês não apresentaram variação de massa. Este fato pode estar relacionado à baixa carga microbiana presente no inóculo, lodo proveniente de estação de tratamento de efluentes, ou pela presença do óleo essencial de manjeriço exótico presente no meio, que dispõe de propriedades microbianas. Segundo Souza (2019), o óleo essencial de manjeriço exótico possui atividade microbiana frente a microorganismos, como *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes* e *Staphylococcus aureus*.

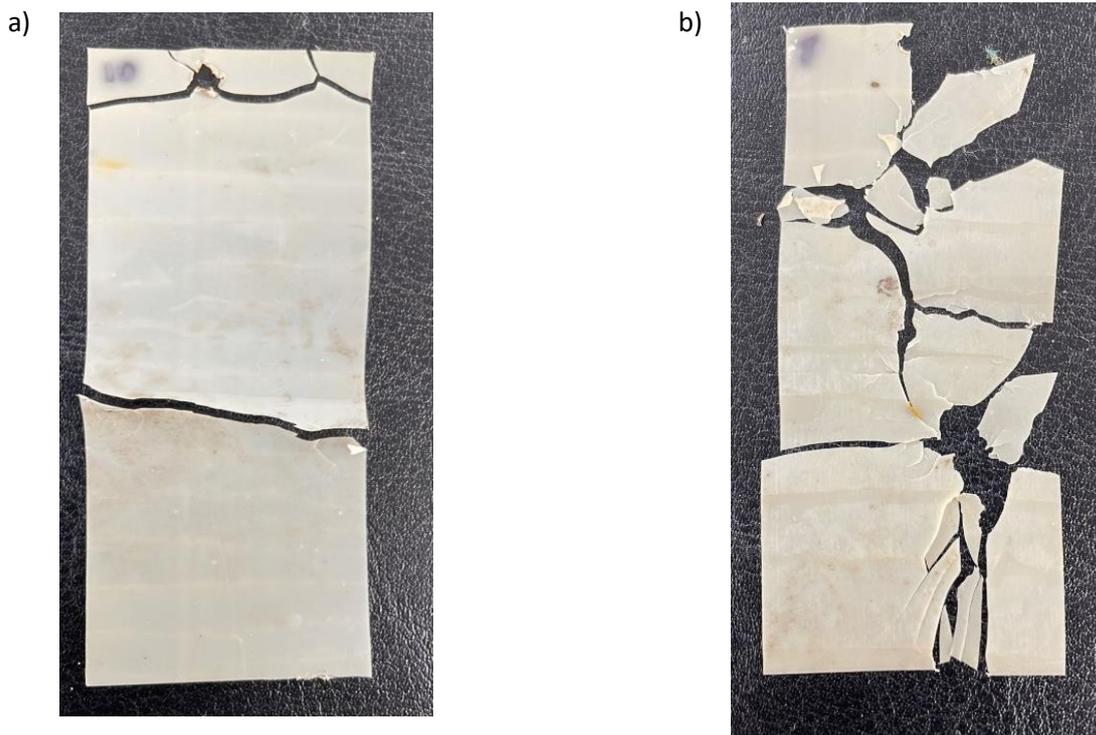
Após 15 meses do início da biodigestão, verificou-se uma perda de massa de 2,46% e 2,57% (m/m) dos filmes de PBAT e PBAT/OEM, respectivamente e, dado 22 meses do experimento, a perda de massa chegou a 4 % e 22% (m/m), respectivamente para PBAT e PBAT/OEM.

Ao término do ensaio de biodegradação (22 meses), constata-se uma variação de massa mais pronunciada para o filme aditivado com o óleo, em comparação com o filme de PBAT puro. Isso pode ter ocorrido devido a migração do óleo essencial para o meio, seguida da fragmentação do filme. Provavelmente, áreas amorfas na estrutura do filme ficaram mais susceptíveis ao acesso de enzimas que promoveram a hidrólise localizadas, resultando numa maior quebra da cadeia principal do polímero (CAZAUDEHORE, 2022).

Conforme constatado por Silva, C. *et al.* (2018), o óleo essencial pode ter migrado do polímero para o meio em um pequeno período de tempo, provocado pelo mecanismo de difusão, que é motivado pelas interações entre o meio e o material do polímero.

Resultado da variação da massa é confirmado ao observar a imagem dos filmes apresentadas na Figura 17, que mostra o aspecto visual dos filmes após retirada nos biodigestores.

**Figura 17** - Imagem macrográfica filmes de PBAT (a) e PBAT/OEM (b) após 22 meses de biodigestão.



Fonte: Autor (2022).

A mudança de tonalidade verificada nos filmes é um indício que o processo de biodegradação está ocorrendo. Luchese *et al.* (2018) ao estudar a biodegradação em alguns tipos de amidos, obteve resultados semelhante a esse trabalho. Os filmes demonstraram alterações em sua tonalidade e integridade, apontando o início do processo de biodegradação.

Passados os 22 meses os filmes apresentaram aspecto opaco e extremamente ressecados, demonstrando assim uma grande fragilidade. Características encontradas por Zehetmeyer (2016) em seu estudo biodegradativo de filmes de PBAT/nisina, passados 150 e 180 dias de biodegradação.

Alguns autores, quando analisando a biodegradação do PBAT em diversas condições, obtiveram também resultados promissores em relação ao processo de biodegradação. Moraes Filho (2020), em estudo de biodegradação em solo, obteve uma redução de 33% e 21% da massa dos filmes de PBAT puro e com 2 % de óleo essencial de canela, respectivamente, após 24 semanas de degradação.

Já Falcão *et al.* (2018), em estudo de degradação abiótica em solo, obtiveram uma redução de massa de 49 e 62 % de filmes de PBAT puro, após a exposição à radiação UV, passados 5 semanas da exposição.

Barreto *et al.* (2021), em estudo de biodegradação em ambiente marinho, alcançaram uma redução 2,25 % da massa do PBAT puro após 180 dias, não sendo constatado degradação microbiológica significativa do polímero.

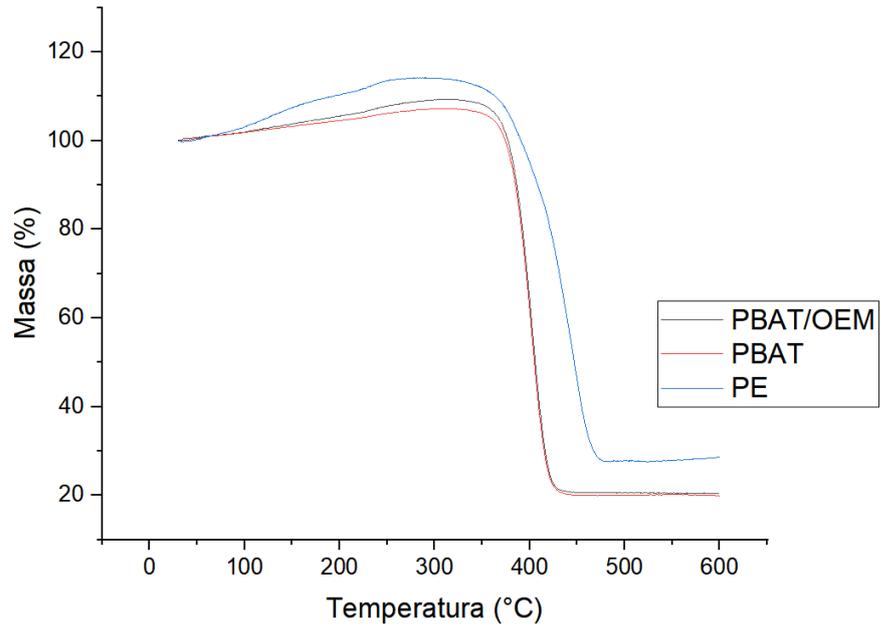
#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODERADADOS

Os resultados a serem apresentados a seguir foram obtidos após diferentes períodos de biodegradação.

##### 4.4.1. Análise termogravimétrica (TGA)

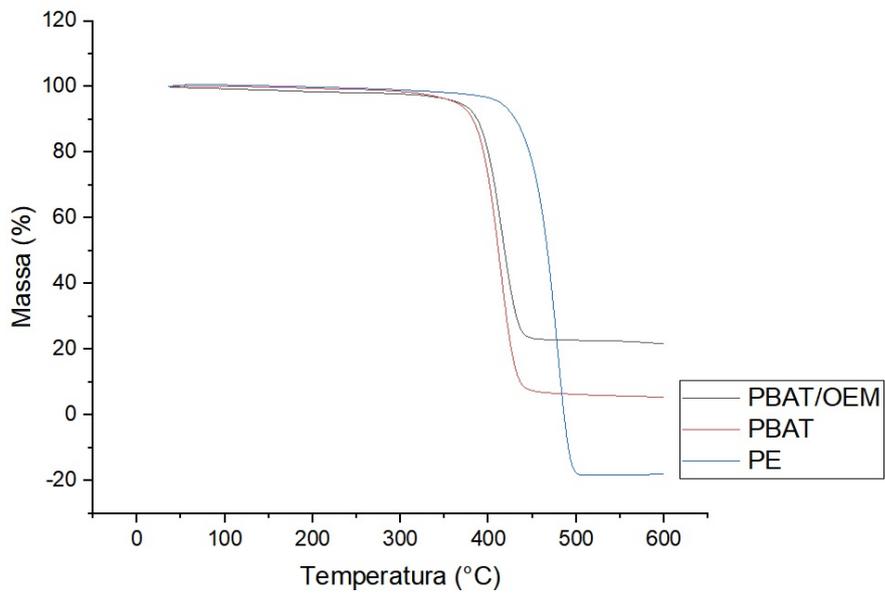
As Figura de 18 a 21 expõem os resultados da variação de perda de massa em função da temperatura dos filmes poliméricos PBAT, PBAT/OEM e PE, após diferentes tempos de biodegradação.

**Figura 18** - Curvas de TGA para os filmes de PBAT, PBAT/OEM e PE após 5 meses de biodegradação.



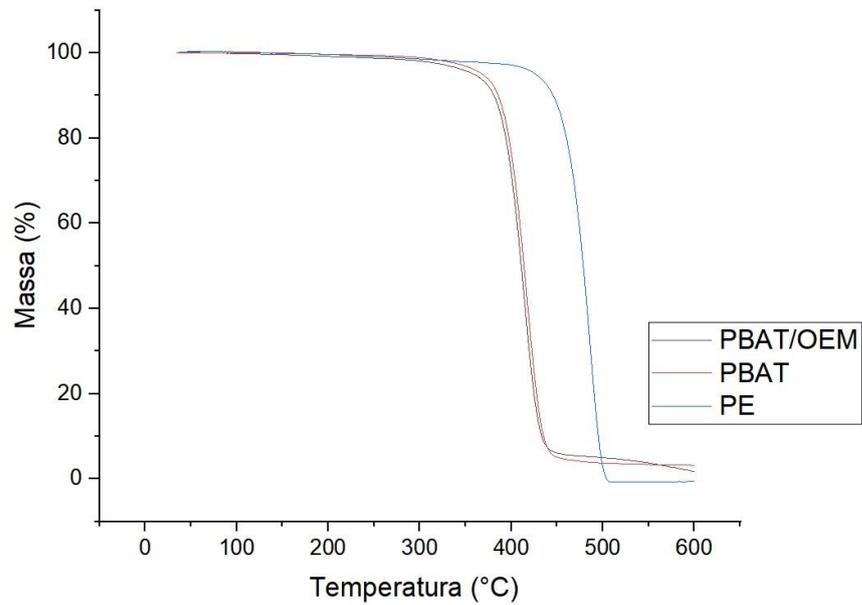
Fonte: Autor (2022).

**Figura 19** - Curvas de TGA para os filmes de PBAT, PBAT/OEM e PE após 12 meses de biodegradação.



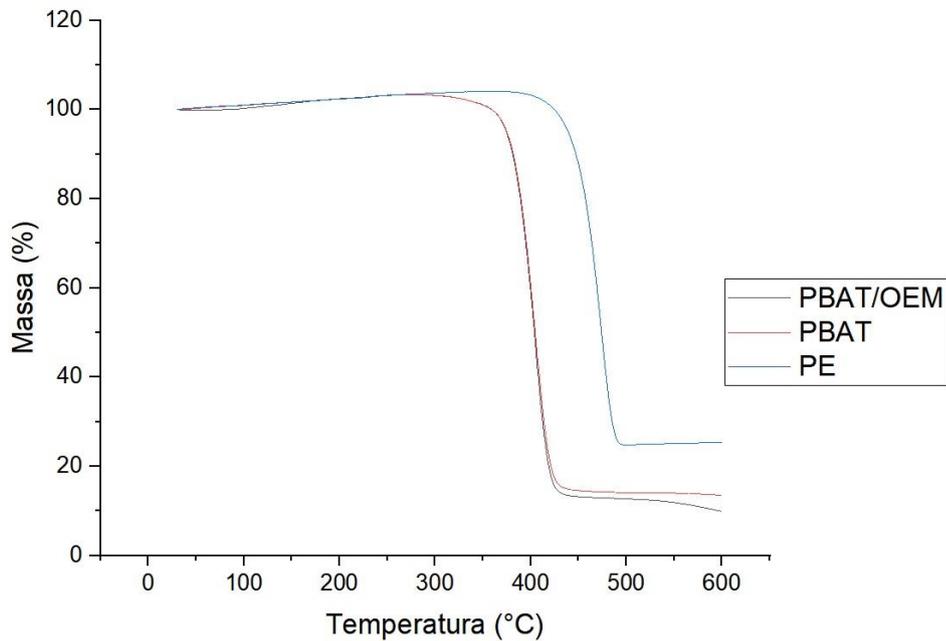
Fonte: Autor (2022).

**Figura 20** - Curvas de TGA para os filmes de PBAT, PBAT/OEM e PE após 15 meses de biodegradação.



Fonte: Autor (2022).

**Figura 21** - Curvas de TGA para os filmes de PBAT, PBAT/OEM e PE após 22 meses de biodegradação.



Fonte: Autor (2022).

As Figuras 18 a 21 mostram que a biodegradação dos filmes poliméricos se deu apenas em um estágio entre 280 e 505 °C. Para os filmes de PBAT, pode-se inferir que a adição do óleo essencial de manjerição exótico não alterou a degradação térmica do PBAT.

Segundo Moraes Filho (2020), aqueles polímeros que possuem mais unidades alifáticas podem ser biodegradados em apenas um estágio, podendo ter os estágios na degradação ligados a quantidade de monômero no polímero. Ou ainda pode ser explicado pela pequena quantidade na fase dispersa (COBO *et al.*, 2021).

Através dos valores obtidos no Tabela 8 é possível avaliar o comportamento do polímero quanto a temperatura máxima de degradação ao longo dos períodos de biodegradação. Passados cinco meses do início do processo, verifica-se um leve decréscimo da temperatura de máxima de degradação, tanto para o filme de PBAT quanto para o filme de PBAT/OEM. No décimo segundo mês os filmes apresentaram um aumento neste parâmetro, tendo no décimo quinto e vigésimo segundo mês um comportamento decrescente.

Contudo, as diferenças de comportamentos foram muito sutis, apresentando variações percentuais menores que 3% relativo aos intervalos de 0 a 22 meses. Vários autores consideram que essas pequenas variações não sugerem alterações na degradação térmica (IBRAHIM *et al.*, 2011; BHEEMANENI; SARAVANA; KANDASWAMY, 2018; ANDRADE *et al.*, 2021; BORGES *et al.*, 2022;). Dessa forma, pode-se considerar que os valores das temperaturas máxima de degradação praticamente não se alteraram, apresentando um valor médio para os filmes de PBAT e PBAT/OEM de 414 °C e para o filme de PE de 476 °C, resultado semelhante ao verificado por Barreto *et al.* (2021), em estudo da biodegradação de PBAT por micro-organismo marinhos, onde observaram uma temperatura média de 406 °C ao longo do estudo.

**Tabela 8** - Variação das temperaturas ao longo da degradação térmica dos filmes de PBAT, PBAT/OEM e PE ao longo do estudo.

Tempo de biodegradação (meses)	AMOSTRA	T <sub>ONSET</sub> (°C)	T <sub>OFFSET</sub> (°C)	T <sub>Máx. Degradação</sub> (°C)
0	PE	367,02	516,77	471,21
	PBAT/OEM	287,09	469,21	412,22
	PBAT	293,04	455,79	411,89
5	PE	366,49	516,88	472,49
	PBAT/OEM	284,07	471,99	402,59
	PBAT	337,04	445,05	403,49
12	PE	366,54	517,35	480,18
	PBAT/OEM	295,89	495,56	433,90
	PBAT	295,89	467,55	433,90
15	PE	366,60	517,08	486,15
	PBAT/OEM	294,64	493,00	415,50
	PBAT	280,59	503,85	417,82
22	PE	306,98	495,48	467,175
	PBAT/OEM	293,69	460,24	403,655
	PBAT	280,04	465,57	405,105

Fonte: Autor (2022).

Da mesma forma Andrade *et al.* (2020b), em seu estudo de degradação PBAT/óleo essencial de laranja, constataram que a temperatura máxima de degradação se manteve praticamente inalterada ao longo do estudo o que confirma a pesquisa deste trabalho.

#### 4.4.2. Calorimetria exploratória (DSC)

As temperaturas de cristalização e fusão, temperaturas características, entalpia de cristalização e o grau de cristalização observados estão apresentados na Tabela 9, as curvas do DSC podem ser verificadas no Apêndice A ao E.

**Tabela 9** - Temperatura de fusão (Tf) e cristalização (Tc), grau de cristalinidade (Xc) e entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ) para filmes de PBAT puro ao longo do período de biodegradação obtidos através de DSC.

Tempo de biodegradação (meses)	AMOSTRA	Tc (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Xc (%)
0	PE	111,93	70,85	121,68	38,22	7,19
	PBAT/OEM	71,24	12,36	121,22	10,27	13,43
	PBAT	70,25	13,52	121,89	10,89	13,03
5	PE	111,34	68,43	123,70	48,75	23,60
	PBAT/OEM	81,61	13,05	122,93	10,44	11,45
	PBAT	80,38	14,21	122,68	11,51	12,47
12	PE	98,87	76,31	122,54	36,95	26,31
	PBAT/OEM	93,22	13,06	126,11	9,33	11,45
	PBAT	92,40	13,06	126,11	9,33	12,61
15	PE	112,21	67,47	121,71	37,87	24,12
	PBAT/OEM	97,08	14,16	126,44	9,53	12,42
	PBAT	95,70	14,80	125,94	9,00	12,99
22	PE	110,03	67,42	122,35	42,36	21,22
	PBAT/OEM	98,12	14,25	126,23	8,88	12,31
	PBAT	97,56	14,74	126,42	8,25	12,53

Fonte: Autor (2022).

Do início ao décimo quinto mês da biodegradação, a temperatura de fusão dos filmes de PBAT e PBAT/OEM apresentou um comportamento crescente, variando de 121° a 126°C. O comportamento entre o quinto e o décimo segundo mês para as temperaturas de fusão dos filmes de PBAT e PBAT/OEM variaram de 122,68° a 126,11°C e 122,93° a 126,11°C, respectivamente, comportando-se de forma análoga. Do décimo segundo ao vigésimo segundo mês, também não houve grandes alterações, variando de 125,94° a 126,23 °C para os filmes de PBAT/OEM e mantendo-se constante para os filmes de PBAT. Assim, resultados similares foram obtidos no estudo de filmes de PBAT, poli(ácido láctico) (PLA) e PBAT/PLA, realizado

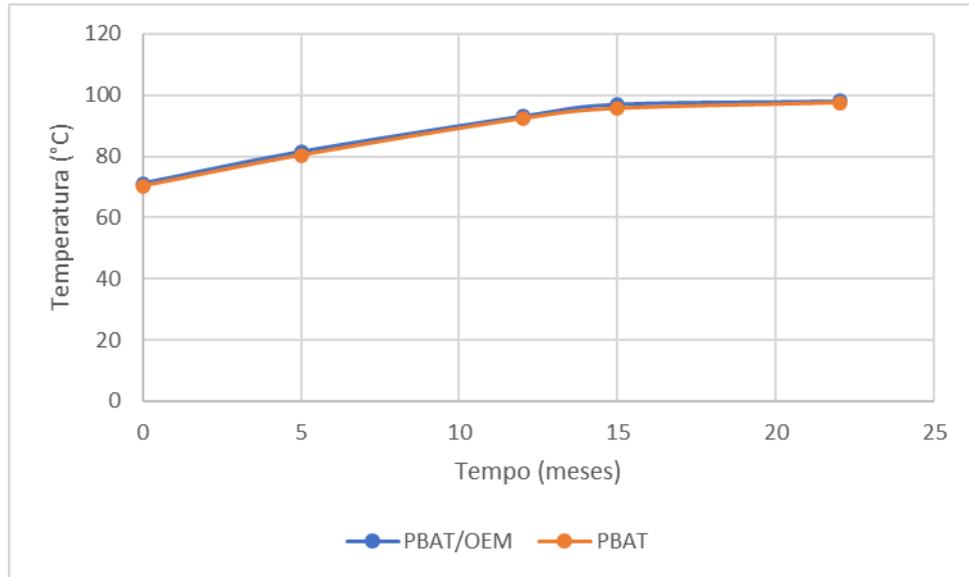
por Ren *et al.* (2019) que apresentou um aumento da temperatura de fusão quando estudaram a biodegradação do PBAT em lodo com uma variação de 4 °C para um período de 39 dias.

Ainda sobre os resultados apresentados na Tabela 9, no decorrer dos cinco primeiros meses do estudo, verificou-se um decréscimo do grau de cristalinidade, variando de 13,43 a 11,45 % (m/m) para os filmes de PBAT/OEM e 13,03 a 12,47 % (m/m) para os filmes de PBAT. Entre o quinto e décimo segundo mês verifica-se que os filmes de PBAT/OEM não apresentaram alteração. Já os filmes de PBAT apresentaram um aumento no grau de cristalinidade (1%). Entre o décimo segundo e décimo quinto mês houve um leve aumento no grau de cristalinidade, variando de 11,45 a 12,42 % (m/m) para os filmes de PBAT/OEM e 12,61 a 12,99 % (m/m) para os filmes de PBAT. Do décimo quinto ao vigésimo segundo mês verificou-se um decréscimo do grau de cristalinidade de ambos os filmes (3,5% para o PBAT e 1% para o PBAT/OEM).

De acordo com Grigull *et al.* (2018), a fase amorfa é inicialmente biodegradada pelas depolimerases microbinas, dessa forma remanesce alta quantidade de cristais, confirmando o aumento do grau de cristalinidade. Segundo Pezzin (2001, *apud* GRIGULL *et al.*, 2018), o aumento do grau de cristalinidade é decorrente do rearranjo de pequenas cadeias, estabelecido pelo processo de biodegradação com nova formação de cristais.

A respeito da temperatura de cristalização (Tabela 9) verifica-se um aumento da temperatura de cristalização para os filmes de PBAT/OEM de 71,24 ° a 81,61 °C nos primeiros cinco meses de biodegradação. Entre o quinto e o décimo segundo mês essa temperatura subiu de 81,61 °C para 93,22 °C, do décimo segundo para o décimo quinto mês ocorre um aumento de 93,22°C para 97,08°C. Do décimo quinto para vigésimo segundo mês a temperatura permanece praticamente constante. Comportamento análogo ocorreu com o PBAT, que chega a 97,56°C com 22 meses de biodegradação (Tabela 9 e Figura 22). Brito, Medeiros e Soweck (2022), em estudo da biodegradação do Polietileno de alta densidade verde com farelo de Soja em solo simulado, também verificaram um comportamento crescente da temperatura de cristalização ao longo da biodegradação.

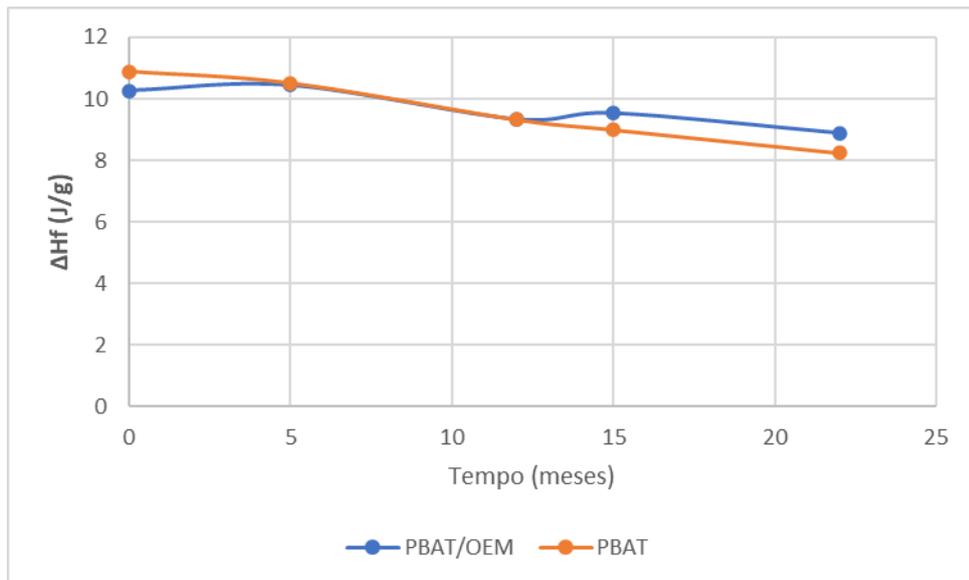
**Figura 22** – Temperatura de cristalização ao longo da avaliação da biodegradação.



Fonte: Autor (2022).

Com relação as entalpias, a  $\Delta H_f$  apresentou um comportamento decrescente ao decorrer dos 22 meses de biodegradação (Figura 23 e Tabela 9). Segundo Farias, Wisbeck e Dias (2015), a  $\Delta H_f$  aumenta devido à degradação da fase amorfa antes da fase cristalina, permanecendo uma maior porcentagem da fase cristalina.

**Figura 23** – Entalpia de fusão ao longo da avaliação da biodegradação.

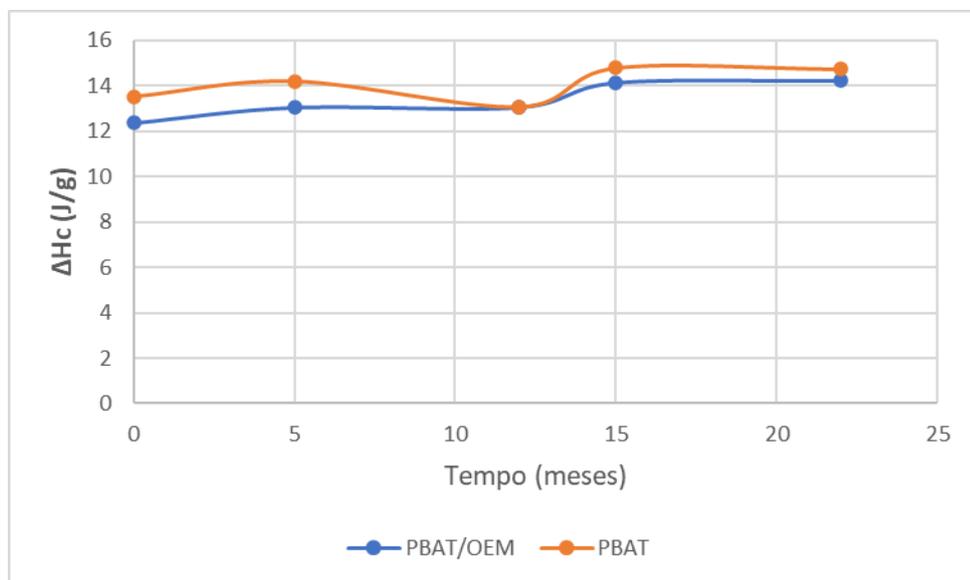


Fonte: Autor (2022).

Analisando-se a  $\Delta H_c$  foi verificado um aumento nos cinco primeiros meses de biodegradação, tanto para os filmes de PBAT quanto para os filmes de PBAT/OEM. No décimo segundo mês para os filmes de PBAT/OEM observa-se quase que não se alteraram, já para os filmes de PBAT observa-se um decréscimo. Seguidos por uma tendência crescente a partir do décimo segundo mês e estabilizando entre o décimo quinto e vigésimo segundo mês, para os dois filmes (PBAT e PBAT/OEM). Concluindo-se que esse parâmetro oscilou entre 12 J/g a 15 J/g (Figura 24).

Motta e Duek (2006), em estudo da degradação “in vitro” do poli(L-ácido láctico-co-ácido glicólico), verificam que o aumento da entalpia de cristalização está relacionado com a formação de mais áreas cristalinas.

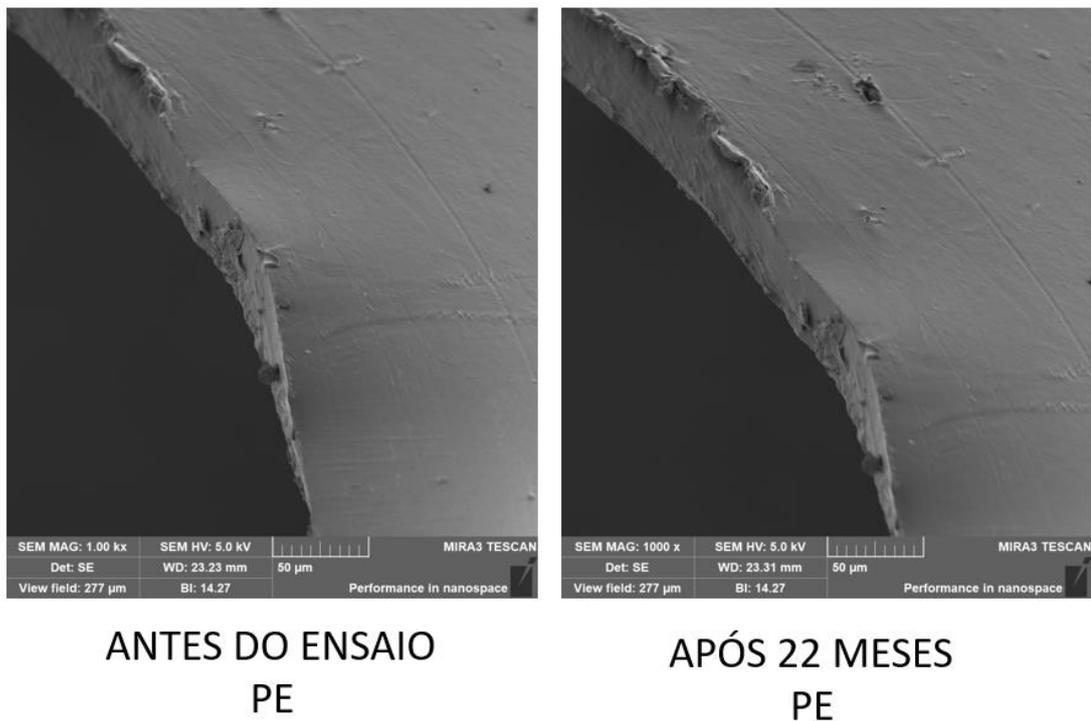
**Figura 24** – Entalpia de cristalização ao longo da avaliação da biodegradação.



Fonte: Autor (2022).

#### 4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

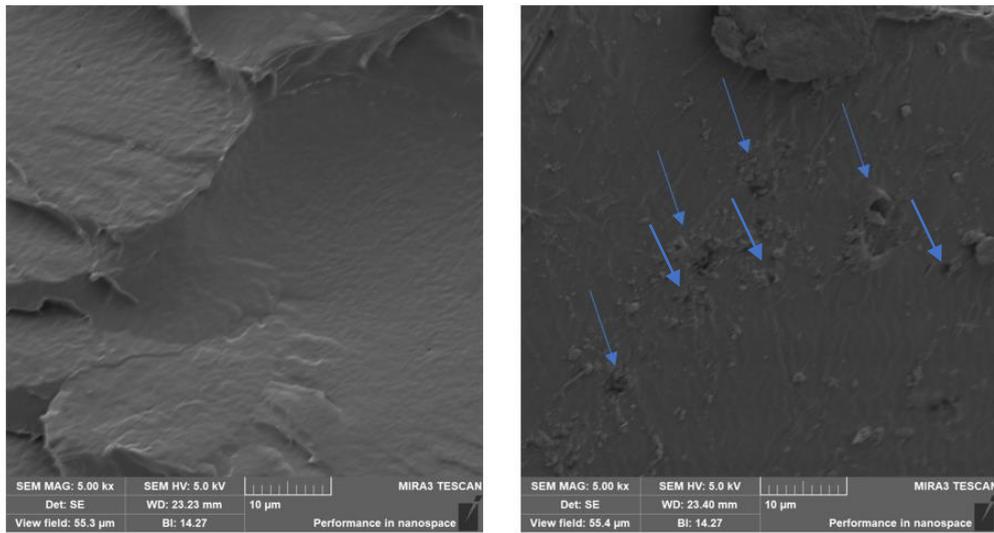
As Figuras 25 a 27 mostram a microscopia eletrônica de varredura para o PE, PBAT e PBAT/OEM no início do estudo e em seu término (22 meses).

**Figura 25** – MEV de filmes de PE.

Fonte: Autor (2022).

A Figura 25 reitera os resultados apresentados anteriormente, em que o PE ao longo do período de estudo não sofreu perdas significativas e danos em sua estrutura. O PE, no início e ao término do estudo, apresentou uma superfície lisa e sem sinais de danos durante processo de biodegradação.

**Figura 26** – MEV de filmes de PBAT/OEM.

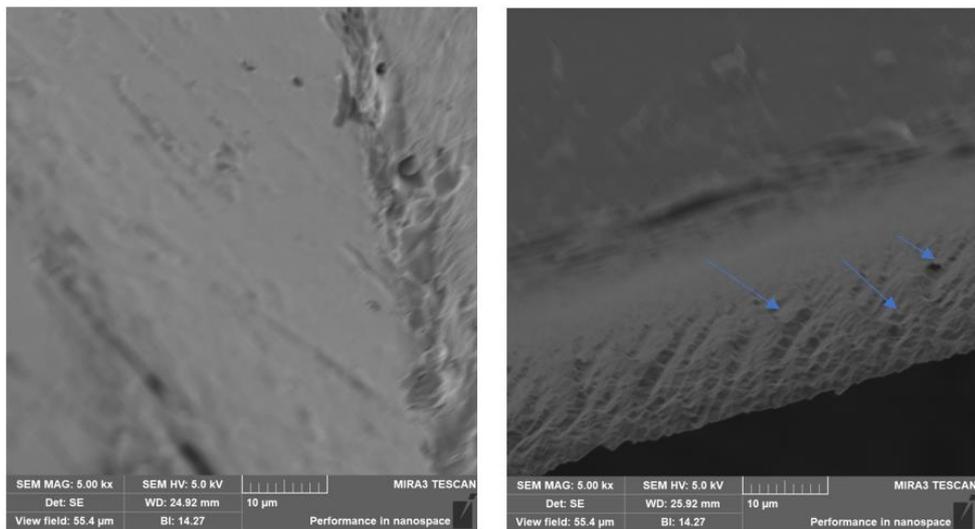


ANTES DO ENSAIO  
PBAT/OEM

APÓS 22 MESES  
PBAT/OEM

Fonte: Autor (2022).

**Figura 27** – MEV de filmes de PBAT.



ANTES DO ENSAIO  
PBAT

APÓS 22 MESES  
PBAT

Fonte: Autor (2022).

As micrografias de MEV do PBAT e PBAT/OEM (Figuras 26 e 27), quando comparadas com o filme antes e após o estudo, revelam indícios da degradação dos filmes. Esse processo é sugerido pela visualização de formação de poros após 22 meses de biodegradação. As imagens mostram que no início do estudo se tinha uma superfície de fratura lisa e após o período de 22 meses de biodegradação apresentou a formação de poros.

Chen *et al.* (2020), em estudo da miscibilidade PLA/PBAT, encontraram a presença de danos na superfície após 30 dias. Os danos foram evidenciados pela ocorrência de poros, indicando a degradação do material.

Conforme Franchetti e Farias (2010), ao estudar a biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por micro-organismos das águas do Rio Atibaia, observaram, assim como nesse estudo, estruturas porosas com furos sugerindo degradação. A modificação da superfície, em consequência da atividade microbiana no filme, intensifica a ocupação do mesmo por micro-organismos, expondo o polímero a enzimas que agem sobre os carbonos do grupo carbonila.

## 5 CONCLUSÃO

O presente estudo teve como proposta o estudo da degradação, em condições anaeróbias, de filmes de polietileno, PBAT e PBAT aditivado de óleo essencial de manjeriço exótico, em lodo proveniente de ETE.

Ao decorrer do estudo, verificou-se que a maior variação de massa foi constatada no PBAT aditivado, com um valor de 22%, acompanhado do PBAT puro, com 4%, apontando uma possível migração do óleo essencial para o meio ou a fragmentação do filme na retirada do sistema. Desta maneira, nas condições estudadas, a incorporação do óleo essencial não retardou o processo de biodegradação do PBAT.

A respeito dos micro-organismos presente no lodo observou-se, no início do estudo, apenas a presença significativa de Bactérias Produtoras de Ácido. Tendo, com 5 meses, as *Pseudomonas Aeruginosa* Planctônicas e as Bactérias Anaeróbias Heterotróficas atingindo a fase estacionária; nas quais seus desenvolvimentos foram ajudados pela produção de ácido orgânicos do grupo inicial de bactérias. Ao longo do experimento foi confirmado a infiltração de oxigênio nos sistemas, fato que proporcionou o crescimento exponencial das Bactérias Aeróbias Heterotróficas, tornando-as majoritárias nos biodigestores. Não se constatou a presença de Bactérias Redutoras de Sulfato, grupo que poderia interferir de forma negativa no processo de digestão anaeróbia e, conseqüentemente, na degradação dos polímeros.

A análise térmica mostrou que não ocorreu mudanças na degradação térmica ao longo do período de biodegradação, apresentando uma temperatura máxima de degradação constante e uma degradação em apenas um único estágio entre 280° e 505 °C. Através da calorimetria exploratória observou-se um aumento da temperatura de fusão ao longo dos períodos de biodegradação. Em relação ao grau de cristalinidade verifica-se pequenas oscilações ao decorrer de todo estudo. A temperatura de cristalização apresentou um comportamento crescente, chegando a valores de 98,12° e 97,56 °C para o PBAT/OEM e PBAT, respectivamente. Com relação as entalpias, a  $\Delta H_c$  mostrou um comportamento decrescente e a  $\Delta H_f$  apresentou oscilações entre 12 J/g a 15 J/g. Por meio do MEV constatou-se sinais de danos na superfície dos filmes de PBAT e PBAT/OEM, o que indica que o processo de biodegradação aconteceu.

De modo geral, pode-se concluir que os biodigestores podem ser sistemas apropriados para biodegradação de plásticos de poliésteres pós-consumo, desde que os sistemas anaeróbios sejam garantidos para assegurar a produção de biogás associado ao processo de mineralização do polímero.

## 5.1 PERSPECTIVAS

O estudo do processo de biodegradação de plástico pós-consumo durante a produção de biogás nos biodigestores anaeróbios, é uma perspectiva atrativa e economicamente viável para a valorização de rejeitos gerados por materiais plásticos. Mas, são estudos pioneiros, que requer aprimoramentos e otimizações, tanto para a produção de biogás como a mineralização da estrutura polimérica. Dessa forma, dentre as principais sugestões que possam contribuir para uma continuidade da hipótese da referida pesquisa podemos destacar:

- 1- Avaliar a produção de biogás em biodigestores anaeróbios com controle de fluxo de  $O_2$ ;
- 2- Aumentar tempo de exposição dos filmes de PBAT e PBAT/OEM em sistemas em corte para renovação do lodo ativo;
- 3- Avaliar o processo de biodegradação filmes ativos antimicrobiano de PBAT com outros óleos essenciais como de cravo, canela, orégano, tomilho, entre outros;
- 4- Investigação do processo de biodegradação e produção de metano para outros filmes poliméricos como Poli(acido lático), Poli(caprolactona) e Poli(vinil álcool).

## REFERÊNCIAS

ADITHYA, S. P.; SIDHARTHAN, D. S.; ABHINANDAN, R.; BALAGANGADHARAN, K.; SELVAMURUGAN, N. Nanosheets-incorporated bio-composites containing natural and synthetic polymers/ceramics for bone tissue engineering. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 1960 - 1972, 2020.

ALBUQUERQUE, R. MB.; MEIRA, H. M.; SILVA, I. DL.; SILVA, C. J. G.; ALMEIDA, F. C. G.; AMORIM, J. D. P.; VINHAS, G. M.; COSTA, A. F. S.; SARUBBO, L. A. Production of a bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutyrate) blend activated with clove essential oil for food packaging. **Polymers and Polymer Composites**, p. 1–12, 2020.

ALIZADEH-OSGOUEI, M.; LI, Y.; WEN, C. A comprehensive review of biodegradable synthetic polymer-ceramic composites and their manufacture for biomedical applications. **Bioactive Materials**, v. 4, p. 22–36, 2019.

AMORIM, G. E. P. **Desenvolvimento e caracterização do filme antimicrobiano de polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT) com óleo essencial de cravo da Índia para utilização em embalagem ativa**. Trabalho de Conclusão de Curso. Recife, Pernambuco: UFRPE, 2019.

ANDRADE, M. F.; SILVA, I. D. L.; CERQUEIRA, G. R.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. Thermal characterization of biodegradable active films of PBAT additivated with orange oil. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 8, p. 85955-85964, 2021.

ANDRADE, M. F.; SILVA, I. D.; SILVA, G. A.; CAVALCANTE, P. V. D.; SILVA, F. T.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M.; CARVALHO, L. H. A study of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/orange essential oil films for application in active antimicrobial packaging. **LWT - Food Science and Technology**, v. 125, 2020a.

ANDRADE, M. F.; MORAES FILHO; L. E. P. T.; SILVA, I. D. DE L.; LIMA, J. C. DA C.; CARVALHO, L. H.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. Influence of Gamma Radiation on

the Properties of Biodegradable PBAT – Poly (butylene Adipate co-terephthalate) Active Films with Orange Essential Oil. **Macromolecular Symposia**, Alemanha, v. 394, 2020b.

ARAÚJO, B. A.; FREITAS, L. S. de; SARMENTO, K. K. F.; BEZERRA, V. R.; LIMA, C. A. P.; MEDEIROS, K. M. The application of biodegradable polymers as a sustainable alternative. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 9, 2021.

ARRUDA, A. M. **Elaboração de um material paradidático para discutir o conteúdo de polímeros no ensino médio: em foco a interdisciplinaridade e a contextualização no ensino de química**. Dissertação de Mestrado. Viçosa, Minas Gerais: UFV, 2020.

ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, Reino Unido v. 48, p. 51-62, 2016.

BACCA, L. A. M.; TELEKEN, J. G.; CREAMONEZ, P. A.; OLIVEIRA, E. C. L. Avaliação da Degradação de Bioplástico Comercial Poli ( $\beta$ -hidroxibutirato) (PHB) Através de Biodigestão Anaeróbia em Diferentes Razões Inóculo/Substrato. **Revista Virtual de Química**, v. 14, p. 8-13, 2021.

BANDEHALI, S.; SANAEPUR, H.; AMOOGHIM, A. E.; SHIRAZIAN, S.; RAMAKRISHNA, S. Biodegradable polymers for membrane separation. **Separation and Purification Technology**, v.269, 2021.

BANDEIRA, A. A.; UBIRAJARA, W. de M.; HOLANDA, F. S. R.; ANDRADE, C. E. C.; SANTOS, L. D. V. Bibliometric analysis on the use of biopolymers by the civil construction industry. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 4, p. e17210414025, 2021.

BAO, Y.; HE, J.; SONG, K.; GUI, J.; ZHOU, X.; LIU, S. Functionalization and Antibacterial Applications of Cellulose-Based Composite Hydrogels. **Polymers**, v. 14, 2022.

BASF, ecoflex® (PBAT): **The original since 1998 – certified compostable biopolymer**, 2022.  
Disponível em: <

rubber.basf.com/global/en/performance\_polymers/products/ecoflex.html>. Acesso em: 20 de julho de 2022.

BARBOSA, C. O. **Caracterização química e atividades biológicas dos óleos essenciais e extratos alcoólicos das espécies *Ocimum spp.* (Manjeriçã) e *Curcuma longa* (açafrã da terra)**. Trabalho de Conclusã de Curso. Ceará, Fortaleza: UFC, 2018.

BARRETO, L. S.; SILVA, E. E. G.; HENRIQUE, M. A.; BARBOSA, J. D. V.; OLIVEIRA, S. H.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. Study of biodegradation of Poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) by maritime microorganisms from the Atlhantic Coast of Recife-PE (Brazil). **Research, Society and Development**, v. 10, n. 17, 2021.

BARROS, R. M. **Tratado Sobre Resíduos Sólidos: gestão, uso e sustentabilidade**. 1ª ed. Editora Interciência; Minas Gerais: Acta, 2013.

BOCHI, G. S.; LORENCETTI, M. C.; OLIVEIRA, M. D.; MOURA, R. B. BIOGÁS. Análise do potencial de geraçã de biogás em reatores anaeróbios submetidos ao tratamento da vinhaça: influência da concentraçã de dco e do pH. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciaçã Científica, Uberlândia, **Anais**. Minas Gerais, p. 551-558, 2019.

BORGES, A. G. F. C.; PESSOA, P. H.; ARAÚJO, T. L. de; SOUZA, K. C. de; CARNEIRO, C. N.; LUNA, P. B. F. G. S.; VINHAS, G. M.; ALMEIDA, Y. M. B. de. Preparation and characterization of poly (butylene adipate-co-terephthalate) films added with *Melaleuca alternifolia* essential oil. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 8, 2022.

BRANDELERO, R. P. H.; BRANDELERO, E. M.; ALMEIDA, F. M. Filmes biodegradáveis de amido/PVOH/alginate em sistema de embalagem para alface (*Lactuca sativa* L.) minimamente processada. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, v. 40, p. 510-521, 2016.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 62, p. 127-139, 2011.

BRITO, Y. C.; MEDEIROS, M. K.; SOWEK, A. B. Biodegradação em solo simulado de Polietileno de alta densidade verde com farelo de Soja. **Brazilian Journal of Development**, v.8, n.7, p.50458-50474, 2022.

BUENO, R. F. Comparação entre biodigestores operados em escala piloto para produção de biogás alimentado com estrume bovino. **HOLOS Environment**, v. 10, n. 1, 2010.

CAÑOTE, S.J. B. **Caracterização da Biodigestão de Lodos UASB e de Lodos Ativados e ACV do aproveitamento Energético do Biogás Resultante**. Dissertação de Mestrado. Itajubá, MG:Universidade Federal de Itajuba,2018

CARDOSO, L. G.; SANTOS, J. C. P; CAMILLOTO, G. P.; MIRANDA, A. L.; DRUZIAN, J. I.; GUIMARAES, A. G. Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate) – PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation. **Industrial Crops & Products**, Países Baixos, v. 108, p. 388-397, 2017.

CATTO, A. **Ensaio de Avaliação da Biodegradabilidade e Compostagem de Materiais Plásticos**. Novo Hamburgo, Rio Grande do Sul, 2014.

CAVALCANTI, C. D. A. K. **Impactos ambientais dos diferentes tipos de beneficiamentos têxteis: tingimento de fibras de poliéster, poliamida e algodão**. Trabalho de Conclusão de Curso. Blumenau, Rio Grande do Sul: UFSC, 2022.

CAZAUDEHORE, G.; MONLAU, F.; GASSIE, C.; LALLEMENT, A.; GUYONEAUD, R. Active microbial communities during biodegradation of biodegradable plastics by mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. **Journal of Hazardous Materials**, v. 23, part A, 2022.

CHENG, H.; CHEN, L.; MCCLEMENTS, D. J.; YANG, T.; ZHANG, Z.; REN, F.; JIN, Z. Starch-based biodegradable packaging materials: A review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry. **Trends in Food Science & Technology**, Reino Unido, v. 114, p. 70–82, 2021.

CHEN, W.; QI, C.; LI, Y.; TAO, H. The degradation investigation of biodegradable PLA/PBAT blend: Thermal stability, mechanical properties and PALS analysis. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 180, 2020.

CIRINO, J. F.; FARIA, L. V. P. Biodigestor para geração de energia elétrica a partir da suinocultura: análise de viabilidade para um sítio em Coimbra-MG. **Revista de Ciências Humanas**, Brasil, v. 13, n. 2, p. 421-440, 2013.

COBO, F. N.; SANTANA, H.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F. Estudo da miscibilidade de blendas de poli (ácido lático)/ poli (butileno adipato-co-tereftalato) preparadas pelo método de evaporação de solvente. **Revista Matéria**, v.26, n.2, 2021.

CONCEIÇÃO, M. M; CONCEIÇÃO, J. T.P.; DALMAS, F. B.; ROSINI, A. M. O plástico como vilão do meio ambiente. **Revista Geociências UNG-SER**, v.18, n.1, 2019.

COMISSÃO EUROPEIA. **Regulation (EC) No 450/2009** — Active and intelligent materials and articles intended to come into contact with food, 2009. Disponível em: < <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32009R0450>>. Acesso em: 15 de abril de 2022.

CORREIA, P. R. C. **Desenvolvimento de sistemas biocompósitos baseados em polímeros biodegradáveis para liberação controlada do feromônio rincoforol**. Tese de Doutorado. Salvador, Bahia: UFBA, 2021

COSTA, C.; ALBUQUERQUE, M.; BRUM, M.; CASTRO, A. Degradação microbológica e enzimática de polímeros: uma revisão. **Química Nova**, Brasil, v. 38, n. 2, p. 259-267, 2015.

COSTA, A. R. M.; ALMEIDA, T. G.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Chain extension in poly(butylene-adipate-terephthalate). Inline testing in a laboratory internal mixer. **Polymer Testing**, Reino Unido, v. 42, p. 115-121, 2015a.

COSTA, C. Z.; ALBUQUERQUE, M. C. C.; BRUM, M. C.; CASTRO, A. M. DEGRADAÇÃO MICROBIOLÓGICA E ENZIMÁTICA DE POLÍMEROS: UMA REVISÃO. *Química Nova*, v. 38, n. 2, p. 259-267, 2015b.

COUG, C. L. **Imobilização de fotocatalisadores em polímeros biodegradáveis: Revisão da Bibliografia**. Trabalho de Conclusão de Curso. Porto Alegre, Rio Grande do Sul: UFRGS, 2021.

CREMONEZ, P. A. **Digestão anaeróbia de um polímero à base de fécula de mandioca**. Tese de doutorado. Cascavel, Paraná: UNIOESTE, 2019.

DAS, S. K.; ESHKALAK, S. K.; CHINNAPPAN, A; GHOSH, R.; JAYATHILAKA, W. A. D. M.; BASKAR, C.; RAMAKRISHNA, S. Plastic Recycling of Polyethylene Terephthalate (PET) and Polyhydroxybutyrate (PHB)—a Comprehensive Review. *Materials Circular Economy*, Bielorrússia, v. 3, p. 03–22, 2021.

FALCÃO, G. A. M.; ALMEIDA, T. G.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. PBAT/organoclay composite films—part 2: effect of UV aging on permeability, mechanical properties and biodegradation. *Polymer Bulletin*, Alemanha, v. 76, n. 1, p. 291-301, 2018.

FECHINI, G. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. 1ª ed. São Paulo: Editora Mackenzie, 2019.

FELICISSIMO, J. M.; LAZZARINI, J.A.; Silva, V. N.; Valle, N. M. S.; Mendonça, A.E.; COSTA, F.F.; TAVARES, G.D.; SILVÉRIO, M.S. Álcool em gel oficial: padronização de uma formulação alternativa em uma Farmácia Universitária de Juiz de Fora, MG. *Brazilian Journal of Health and Pharmacy*, v. 2, n. 3, p.1-10, 2020.

FERREIRA, F.; LIMA, M.; ALMEIDA, Y.; VINHAS, G. Biodegradation of LDPE/Modified Starch Blends Sterilized with Gamma Radiation. *Journal of Polymers and the Environment*, Estados Unidos, v. 18, p. 196–201, 2010.

FERREIRA, R. R.; SOUZA, A. G.; ROSA, D. S. Essential oil-loaded nanocapsules and their application on PBAT biodegradable films. **Journal of Molecular Liquids**, v. 337, 2021.

FILICIOTTO, L.; ROTHENBERG, G. Biodegradable Plastics: Standards, Policies, and Impacts. **ChemSusChem**, Alemanha, v. 14, p. 56–72, 2020.

FRANCHETTI, S.; MARCONATO, J. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, Brasil, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006. Disponível em: <  
<https://www.scielo.br/j/qn/a/QXT9wMDfVQ9PrhbVsp8b3Pc/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 15 de abril de 2022.

FRANCHETTI, S. M. M.; FARIA, A. U. Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por micro-organismos das águas do Rio Atibaia. **Polímeros**, vol. 20, n. 2, p. 141-147, 2010.

GEORGE, A.; SANJAY, M. R.; SRISUK, R.; PARAMESWARANPILLAI, J.; SIENGCHIN, S. A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 154, p. 329–338, 2020.

GRIGULL, V. H.; FORMOLO, M. C.; FURLAN, S. A.; ARAGÃO, G. M. F.; SCHNEIDER, A. L. S.; PEZZIN, A. P. Avaliação das propriedades térmicas e da biodegradação de p(3hb) produzido por *Cupriavidus necator* utilizando ácido oleico como suplemento nutricional. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, **Anais**. Rio Grande do Sul, 2018.

HERAS-MOZOS, R.; MURIEL-GALET, V.; LÓPEZ-CARBALLO, G.; CATALÁ, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; GAVARA, R. Development and optimization of antifungal packaging for sliced pan loaf based on garlic as active agent and bread aroma as aroma corrector. **International Journal of Food Microbiology**, v.290, p. 42-48, 2019.

IBRAHIM, N. A.; RAHIM, N. M.; YUNUS, W. Z. W.; SHARIF, J. A study of poly vinyl chloride / poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Journal of Polymer Research**, v. 18, p. 891–896, 2011.

ISHAK, S. A.; MURSHED, M. F.; MD AKIL, H.; ISMAIL, N.; MD RASIB, S. Z.; AL-GHEETHI, A. A. S. The Application of Modified Natural Polymers in Toxicant Dye Compounds Wastewater: A Review. **Water**, v. 12, 2020.

JAIN, S; JAIN, S.; WOLF, I. T.; LEE, J.; TONG, Y. W. **A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste.** 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115007388>..> Acesso em: 10 Abr. 2022, 10:59:26.

JIAN, J.; XIANGBIM, Z.; XIANVO, H. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)-PBAT. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, China, v. 3, p. 19–26, 2020.

JUGREET, S. B.; SUROOWAN, S.; RENGASAMY, K.R.R; MAHOMOODALLY, M.F. Chemistry, bioactivities, mode of action and industrial applications of essential oils. **Trends in Food Science & Technology**, Reino Unido, v. 101, p. 89-105, 2020.

KARAYILAN, M.; VAKIL, J.; FOWLER, D.; BECKER, M. L.; COX, C. T. Zooming in on Polymer Chemistry and Designing Synthesis of High Sulfur-Content Polymers for Virtual Undergraduate Laboratory Experiment. **Journal of Chemical Education**, Estados Unidos, v. 98, n. 6, p. 2062–2073, 2021.

KAUSAR, A. Review of fundamentals and applications of polyester nanocomposites filled with carbonaceous nanofillers. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 35, p. 22-44, 2019.

KIVRAK, S. Essential oil composition and antioxidant activities of eight cultivars of lavender and lavandin from western anatolia. **Industrial Crops and Products**, Países Baixos, v. 117, p. 88 – 96, 2018.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; ALVARADO, E.; CAMACHO MONTERO, J. R.; ROSALES, J. M. Atmospheric and soil degradation of aliphatic– aromatic polyester films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 99–107, 2010.

KLEIN, M. J. **Avaliação da degradação do polietileno contendo aditivo pró-degradante em diferentes meios de exposição**. Dissertação de Mestrado. Caxias do Sul, Rio Grande do Sul: UCS, 2010.

KRAYNIEWSKA, K.; GALUS, S.; GNIEWOSZ, M. Biopolymers-Based Materials Containing Silver Nanoparticles as Active Packaging for Food Applications—A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, Suíça, v. 21, n. 3, 2020.

KUNZ, A.; PIGOSSO, A.; AMARAL, A. C.; WUADEN, C. R.; BARROS, E. C.; ANTES, F. G.; BORTOLI, M.; SILVA, M. L. B.; PRÁ, M. C.; MEZZARI, M. P.; STEINMETZ, R. L. R.; NICOLOSO, R. S. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia, Santa Catarina, 2019.

LIMA, J. C. C.; PEREIRA, J. C. N.; ANDRADE, M. F.; GOIS, G. S.; SIMÕES, I. T. I.; SILVA, M. A. A. D.; VINHAS, G. M. Estudo e influência dos óleos essenciais de cravo, canela e laranja na preparação de filmes de poli (ácido láctico): desenvolvimento de embalagens ativas. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 4, 2021.

LUCHESE, C. L.; BENELLI, P.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 33, 2018.

MAURYA A.; PRASAD J.; DAS S.; DWIVEDY A. K. Essential Oils and Their Application in Food Safety. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, v. 5, 2021.

MERK. **Microbiology Manual**, 12<sup>th</sup> Edition. Darmstadt, Alemanha, 2019.

MILENKOVIĆA, L.; STANOJEVIĆB, J.; CVETKOVIĆB, D.; STANOJEVIĆB, L.; LALEVIĆA, D.; SUNIĆA, L.; FALLIKC, E.; ILIĆA, ZS. New technology in basil production

with high essential oil yield and quality. **Industrial Crops and Products**, Países Baixos, v. 140, p. 111-118, 2019.

MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R. Síntese, Caracterização e Degradação “in vitro” do poli( L-ácido láctico-co-ácido glicólico). **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p.340 – 350, 2006

MONTEIRO, M. S. S. B.; OLIVEIRA, T. M. S.; SANTOS, T. M.; OLIVEIRA, C. A.; FREITAS, Z. M. F.; SANTOS, E. P. Desenvolvimento e avaliação de hidrogéis de carboximetilcelulose para o tratamento de feridas. **Ciências Farmacêuticas**, v. 32, 2020.

MORAES FILHO, L. E. P. T.; ANDRADE, M. F.; FREITAS, L. F.; PALHA, M. L. A. P. F.; VINHAS, G. M. Development and characterization of poly(butylene adipate- co -terephthalate) (PBAT) antimicrobial films with clove and cinnamon essential oils. **Journal of food processing and preservation**, v. 00, p. 1-10, 2022.

MORAES FILHO, L. E. P. T. **Desenvolvimento de filmes ativos de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e investigação da biodegradação em solo**. Dissertação de Mestrado. Recife, Pernambuco: UFPE, 2020.

MORADALI, M. F.; REHM, B. H. A. Bacterial biopolymers: from pathogenesis to advanced materials. **Nature Reviews Microbiology**, v. 18, p. 195-210, 2020.

MUCKE, N. **Embalagem ativa de amido termoplástico/poli(butileno adipatoco-tereftalato) com incorporação de curcumina solúvel em água**. Dissertação de Mestrado, Medianeira, Paraná: UTFPR, 2020.

NOMURA, M.; BARBOSA, G. G. F.; SILVA, C. H. L.; COSTA, E. M.; VENTURA, M. V. A.; VILARINHO, M. S.; PEREIRA, L. S. Biofertilizante na produção de rúcula. **Ipê Agronomic Journal**, v.3, n. 2, p. 116–121, 2019.

NOREEN, A.; ZIA, K. M.; TABASUM, S.; KHALID, S.; SHAREEF, R. A review on grafting of hydroxyethylcellulose for versatile applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 289-303, 2020.

OLIVEIRA, K.C.; BASTOS, R.K.X.; SILVA, C.V. Esporos de bactérias aeróbias são bons indicadores da eficiência do tratamento de água? Um estudo exploratório. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Brasil, v. 23, n. 6, p. 1103-1109, 2018.

OLIVER, A. P. M.; SOUZA NETO, A. A.; QUADROS, D. G.; VALLADARES, R. E. **Manual de treinamento em biodigestão**. Winrock International Brasil, 2008.

PADUA, M. C.; CRUZ, J. **ANÁLISE DA GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA ATRAVÉS DO BIOGÁS**. Trabalho de conclusão de curso. Minas Gerais, JOÃO Monlevade: Faculdade Doctum De João Monlevade, 2019.

PALSIKOWSKI, P. A.; KUCHNIER, C. N.; PINHEIRO, I. F.; MORALES, A. R. Biodegradation in Soil of PLA/PBAT Blends Compatibilized with Chain Extender. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 1, p. 330–341, 2018

PINTO, E. B. **Avaliação do potencial tóxico dos monoterpenos carvacrol, linalol e p-cimeno: uma abordagem *in silico***. Trabalho de conclusão de curso. Paraíba, Patos: UFCG, 2015.

REN, Y.; HU, J.; YANG, M.; WENG, Y. Biodegradation Behavior of Poly (Lactic Acid) (PLA), Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), and Their Blends Under Digested Sludge Conditions. **Journal of Polymers and the Environment**, Estados Unidos, v. 27, n. 12, p. 2784 – 2792, 2019.

RIBEIRO-SANTOS, R.; ANDRADE, M.; MELO, N. R. de; SANTOS, F. R. dos; NEVES, I. A.; CARVALHO, M. G. de; SANCHES-SILVA, A. Biological activities and major componentes. **Industrial Crops & Products**, Países Baixos, v. 27, p. 201-210, 2017.

SAADATKHAH, N.; GARCIA, A. C.; ACKERMANN, S.; LECLERC, P.; LATIFI, M.; SAMIH, S.; CHAOUKI, J. **Experimental Methods in Chemical Engineering**:

Thermogravimetric Analysis—TGA. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Canadá, 2019.

SAMROT, A. V.; SEAN, T. C.; KUDAIYAPPAN, T.; BISYARAH, U.; MIRARMANDI, A.; FARADJEVA, E.; MOHAMED, A. A.; HASHMA, H. A.; ANGALENE, L. A.; SURESH, S. K. Production, characterization and application of nanocarriers made of polysaccharides, proteins, bio-polyesters and other biopolymers: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 3088-3105, 2020.

SANCHEZ-SALVADOR, J. L.; BALEA, A.; MONTE, M. C.; NEGRO, C.; BLANCO, A. Chitosan grafted/cross-linked with biodegradable polymers: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.178, p. 325–343, 2021.

SANTOS, D. F.; GUIMARÃES, W. F. F.; GONÇALVES, C. U. Biodigestores como alternativa à sustentabilidade ambiental no campo brasileiro: um balanço bibliográfico acerca dos modelos indiano, chinês e batelada. **Ciência Agrícola**, Brasil, v. 15, p. 35-39, 2017.

SANTOS, V. F. **Reciclagem têxtil: algodão e poliéster**. Monografia. São Paulo, SP: FATEC, 2020.

SHARMA, S.; BARKAUSKAITE, S.; JAISWAL, A. K.; JAISWAL, S. Essential oils as additives in active food packaging. **Food Chemistry**, v. 343, 2021.

SATTI, S. M.; SHAH, A. A. Polyester-based biodegradable plastics: an approach towards sustainable development. **Letters in Applied Microbiology**, v.70, p. 413-430, 2020.

SILVA, C.; OLIVEIRA, F. S. M.; CAETANO, V. F.; VINHAS, G. M.; CARDOSO, S. A. Orange essential oil as antimicrobial additives in poly(vinyl chloride) films. **Polímeros**, Brasil, vol. 28, n. 4, p. 332-338, 2018.

SILVA, D. H. **Incorporação de diclofenaco de sódio em fibras de poli etilcelulose eletrofiadas para liberação controlada para aplicação em adesivos transdérmicos**. Dissertação Mestrado. Toledo, Paraná: UNIOESTE, 2022.

SILVA, I. D. L.; OLIVEIRA, F. S. M.; ANDRADE, M. F.; BRITO, A. M. S. S.; HALLWASS, F.; VINHAS, G. M. Avaliação das potencialidades dos extratos vegetais de jurema preta (*Mimosa tenuiflora*) e cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) para uso em embalagens ativas antimicrobianas e antioxidantes. **Revista Matéria**, v. 26, n. 1, 2021.

SILVA, M. A. Z. M.; SILVA, H. O. F.; ALVAREZ, I. L. Dimensionamento de Biodigestores Batelada através do Método Primal Dual Barreira Logarítmica. **Proceeding Series of the Brazilian Society of Applied and Computational Mathematics**, Brasil, v. 6, n. 1, 2018.

SILVA, T. B. V. **Produção e aplicação de embalagens ativas de tps/ pbat por extrusão reativa contendo extrato da água do cozimento do pinhão**. Dissertação Mestrado. Campo Mourão, Paraná: UTFPR, 2019.

SILVA, W. M. F.; KRINGEL, D. H.; DE SOUZA, E. J. D.; DA ROSA ZAVAREZE, E.; DIAS, A. R. G. Basil Essential Oil: Methods of Extraction, Chemical Composition, Biological Activities, and Food Applications. **Food and Bioprocess Technology**, Estados Unidos, 2021.

SOUZA, G. K. M. **Desenvolvimento e caracterização de filmes de poli (butileno adipato co-tereftalato) aditivados com óleo essencial de manjeriço para aplicação em embalagens ativas**. Tese de Doutorado. Recife, Pernambuco: UFPE, 2019.

SPINA, F.; TUMMINO, M. L.; POLI, A.; PRIGIONE, V.; ILIEVA, V.; COCCONCELLI, P.; VARESE, G. C. Low density polyethylene degradation by filamentous fungi. **Environmental Pollution**, Reino Unido, v. 274, p. 116-548, 2021.

TEODORITA, A. S.; RUTZ, D.; PRASSL, H.; KOTTNER, M.; FINSTERWALDER, T.; VOLK, S.; JANSSEN, R. **Biogas Handbook**. Esbjerg, Denmark: University of Southern Denmark Esbjerg, p. 125, 2008.

UDAYAKUMAR, G. P.; MUTHUSAMY, S.; SELVAGANESH, B.; SIVARAJASEKAR, N.; RAMBABU, K.; SIVAMANI, S.; SIVAKUMAE, N.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.

Ecofriendly biopolymers and composites: Preparation and their applications in water-treatment. **Biotechnology Advances**, v. 52, p. 107- 127, 2021.

VITORINO, G. B. L.; SILVA, K. D. E.; SOUZA, C. A.; PEREIRA, P. S. S.; SILVA, I. D. L.; BRITO, A. M. S. S. Preparação de um filme antioxidante de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) com óleo de sucupira para uso em embalagem ativa. In: Congresso Online Nacional de Química (CONDEQUI), Brasil, 2021.

WASILEWSKA, K.; WINNICKA, K. Ethylcellulose-a pharmaceutical excipient with multidirectional application in drug dosage forms development. **Materials**, v. 12, p. 01-21, 2019.

WEN, P.; ZHU, D. H.; WU, H. ZONG, M-H.; JING, Y-R.; HAN, S-Y. Encapsulation of cinnamon essential oil in electrospun nanofibrous film for active food packaging. **Food Control**, Países Baixos, v. 59, p. 366- 376, 2016.

WIT, W.; HAMILTON, A.; SCHEER, R; STAKES, T.; ALLAN, S. Solucionar a poluição plástica: transparência e responsabilização. **Relatório WWF –Fundo Mundial para a Natureza**, Suíça, 2019.

WU, C. B. **Estudo da degradação do canudo de refrigerante (pp) com aditivos degradantes em solo compostado**. Trabalho de Conclusão de Curso. Londrina, Paraná: UTFPR, 2021.

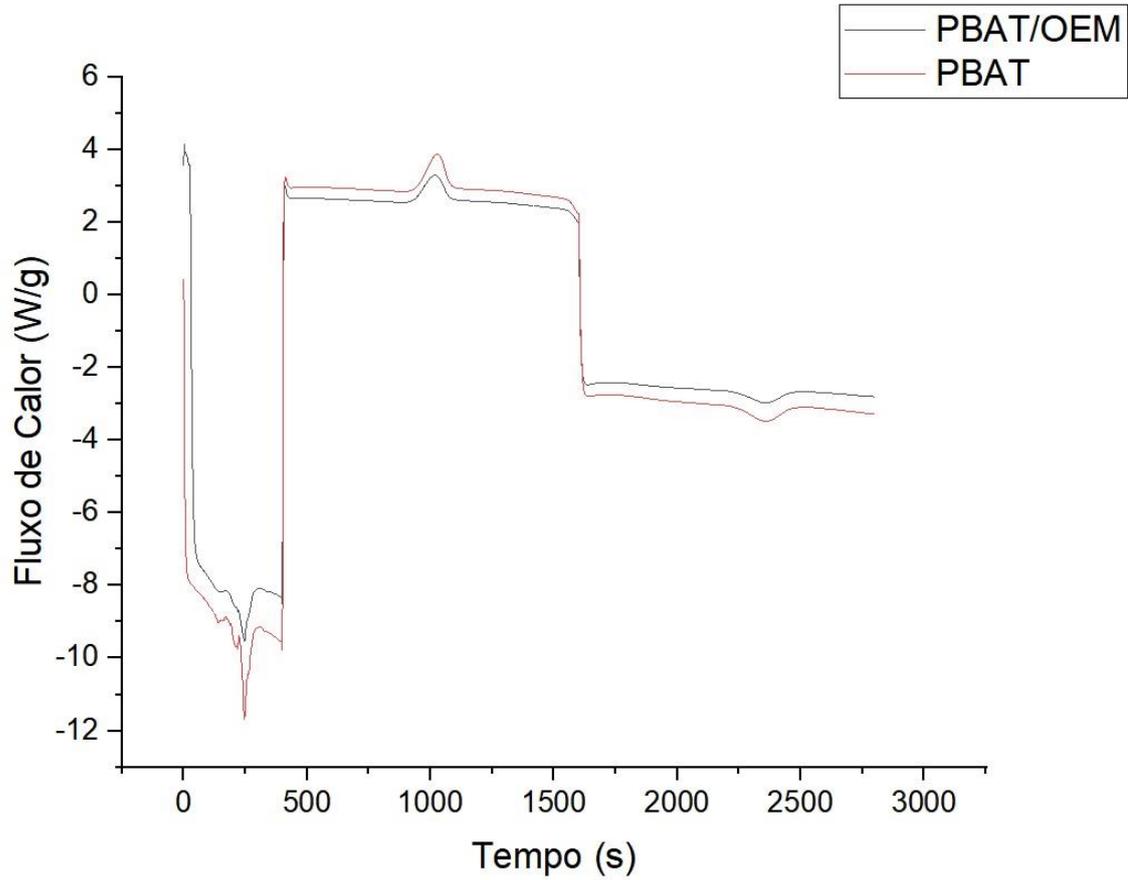
YILDIRIM, S.; ROCKER, B.; PETTERSEN, M.; NYGAARD, J.; AYHAN, Z.; RUTKAITE, R; RADUSIN, T.; SUMINSKA, P.; MARCOS, B.; COMA, V. Active Packaging Applications for Food. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Estados Unidos, v. 0, n.1, p. 165–199, 2017.

ZEHETMEYER, G. **Desenvolvimento e caracterização de embalagens ativas compostas de pbat com incorporação de nisina**. Tese de Doutorado. Porto Alegre, Santa Catarina: UFRS, 2016.

ZHANG, Q.; SONG, M.; XU, Y.; WANG, W.; WANG, Z.; ZHANG, L. Bio-based polyesters: Recent progress and future prospects. **Progress in Polymer Science**, v. 120, 2021.

## APÊNDICE A - CURVA DSC PARA OS FILMES PBAT E PBA/OEM NO INÍCIO DO ESTUDO.

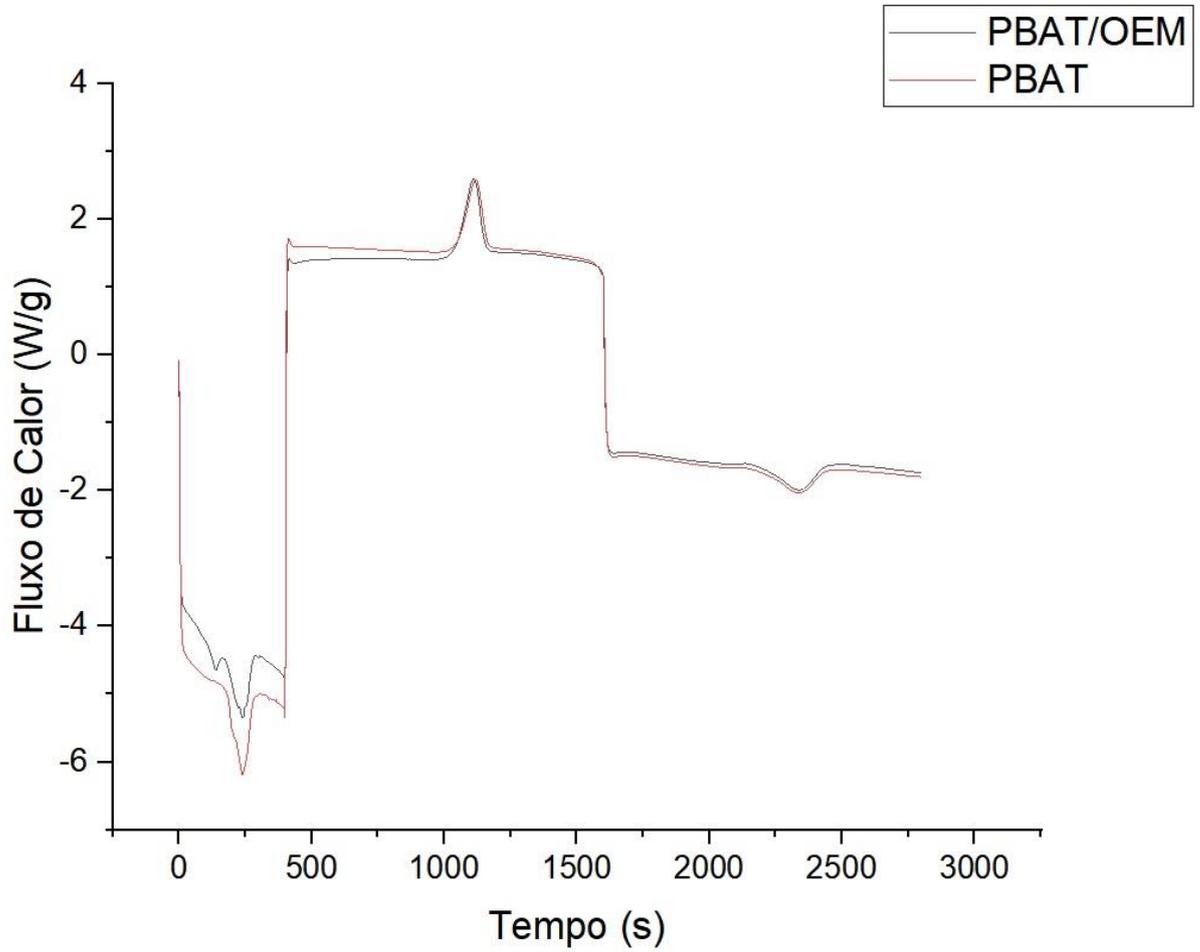
Figura 28 - Curva DSC para os filmes de PBAT e PBAT/OEM no início do estudo.



Fonte: Autor (2022).

**APÊNDICE B - CURVA DSC PARA OS FILMES PBAT E PBA/OEM APÓS 05 MESES DE BIODEGRADAÇÃO.**

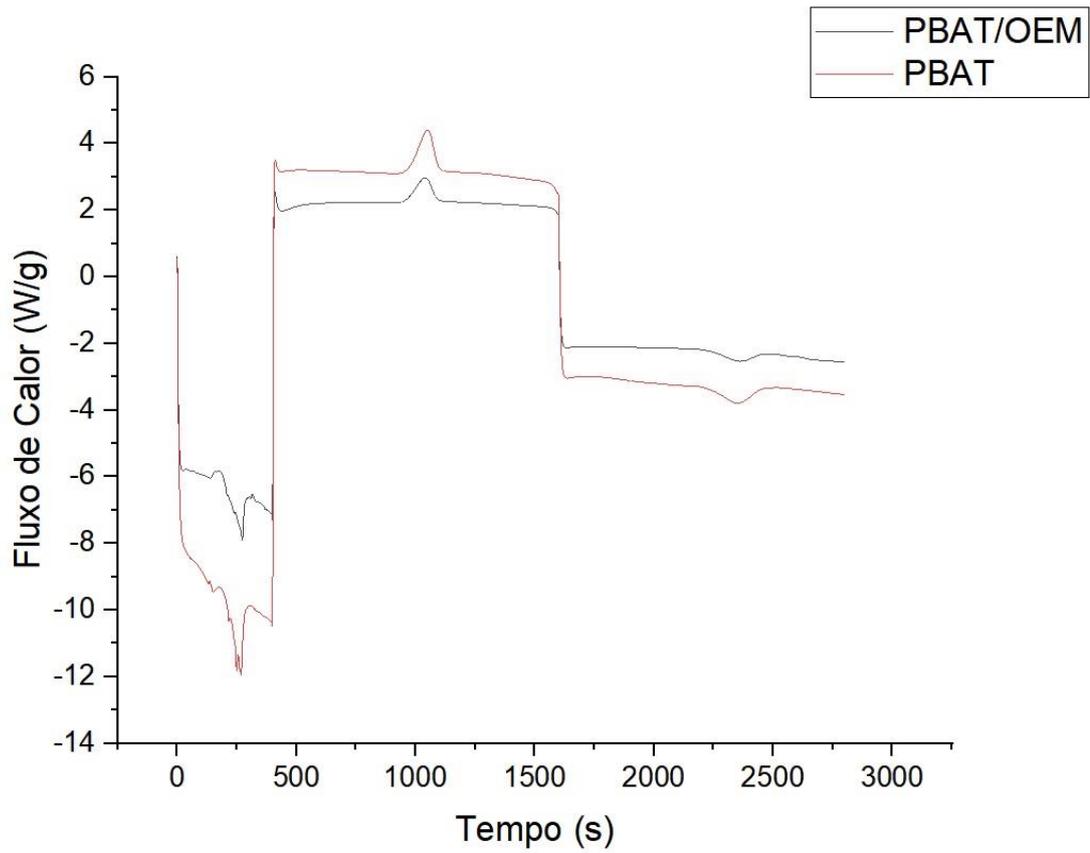
**Figura 29** - Curva DSC para os filmes de PBAT e PBAT/OEM após 5 meses de degradação



Fonte: Autor (2022).

**APÊNDICE C - CURVA DSC PARA OS FILMES PBAT E PBA/OEM APÓS 12 MESES DE BIODEGRADAÇÃO.**

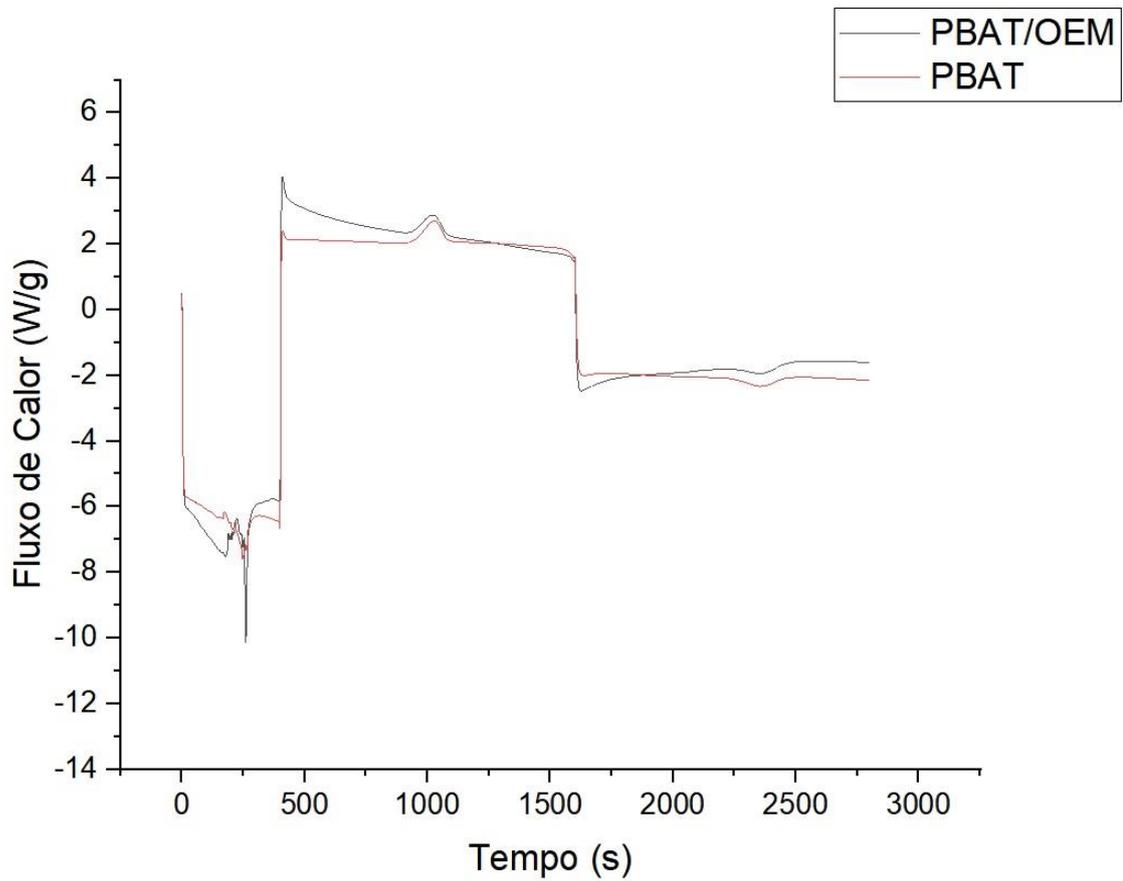
**Figura 30** - Curva DSC para os filmes de PBAT e PBAT/OEM após 12 meses de degradação.



Fonte: Autor (2022).

## APÊNDICE D - CURVA DSC PARA OS FILMES PBAT E PBA/OEM APÓS 15 MESES DE BIODEGRADAÇÃO.

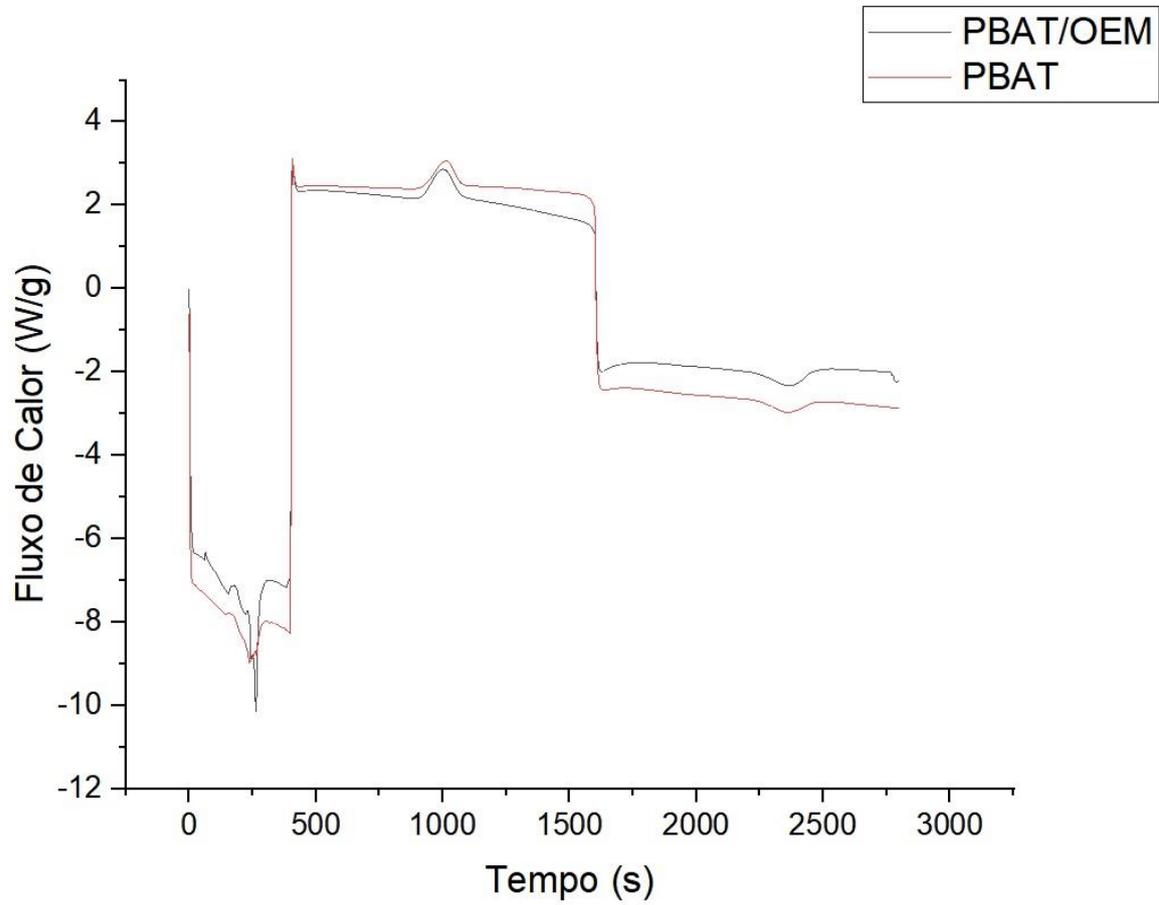
**Figura 31** - Curva DSC para os filmes de PBAT e PBAT/OEM após 15 meses de degradação.



Fonte: Autor (2022).

**APÊNDICE E – CURVA DSC PARA OS FILMES PBAT E PBA/OEM APÓS 22 MESES DE BIODEGRADAÇÃO.**

**Figura 32** - Curva DSC para os filmes de PBAT e PBAT/OEM após 22 meses de degradação.



Fonte: Autor (2022).

## ANEXO A – TABELA NMP

Tabela 10 – Tabela de NMP.

**Tabelas de NMP**

**Tabela NMP-1.** Número Mais Provável (NMP) e intervalo de confiança a nível de 95% de probabilidade, para diversas combinações de tubos positivos em série de três tubos. Quantidade inoculada da amostra: 0,1 - 0,01 e 0,001g ou ml.

Combinação de tubos +	NMP/g ou ml	Intervalo de confiança (95%)		Combinação de tubos +	NMP/g ou ml	Intervalo de confiança (95%)	
		Mínimo	Máximo			Mínimo	Máximo
0-0-0	<3,0	-	9,5	2-2-0	21	4,5	42
0-0-1	3,0	0,15	9,6	2-2-1	28	8,7	94
0-1-0	3,0	0,15	11	2-2-2	35	8,7	94
0-1-1	6,1	1,2	18	2-3-0	29	8,7	94
0-2-0	6,2	1,2	18	2-3-1	36	8,7	94
0-3-0	9,4	3,6	38	3-0-0	23	4,6	94
1-0-0	3,6	0,17	18	3-0-1	38	8,7	110
1-0-1	7,2	1,3	18	3-0-2	64	17	180
1-0-2	11	3,6	38	3-1-0	43	9	180
1-1-0	7,4	1,3	20	3-1-1	75	17	200
1-1-1	11	3,6	38	3-1-2	120	37	420
1-2-0	11	3,6	42	3-1-3	160	40	420
1-2-1	15	4,5	42	3-2-0	93	18	420
1-3-0	16	4,5	42	3-2-1	150	37	420
2-0-0	9,2	1,4	38	3-2-2	210	40	430
2-0-1	14	3,6	42	3-2-3	290	90	1.000
2-0-2	20	4,5	42	3-3-0	240	42	1.000
2-1-0	15	3,7	42	3-3-1	460	90	2.000
2-1-1	20	4,5	42	3-3-2	1.100	180	4.100
2-1-2	27	8,7	94	3-3-3	>1.100	420	-

Fonte: *Bacteriological Analytical Manual* (Blodgett, 2010).

Fonte: Blodgett (2010).

## ANEXO B – CÁLCULO DE NMP

Tabela 11 – Tabela cálculo de NMP

CETESB / L5.202 (janeiro/2018)

- Quando mais de 3 volumes decimais são inoculados: Neste caso, para a composição do código, são utilizados apenas os resultados positivos correspondentes a três séries consecutivas inoculadas, sendo que o primeiro algarismo escolhido para compor o código será correspondente à série de menor volume da amostra (maior diluição) em que todos os tubos apresentaram resultados positivos, desde que tenham sido inoculadas diluições subsequentes para totalizar os três algarismos para o código. Encontra-se o código na tabela 3, o NMP a ele correspondente e o valor final do NMP é obtido pela aplicação da seguinte fórmula:

$$\text{Valor do NMP correspondente ao código} \times \frac{10}{\text{Maior volume inoculado para compor o código}}$$

Exemplos (vide Tabela 6).

Tabela 6 - Exemplos

Volumes decimais inoculados (mL)	Número de tubos com resultados positivos em cada séries de 5 tubos inoculados com:								Código	NMP correspondente ao código	Cálculo do NMP	NMP/ 100 mL
	10 mL	10 <sup>0</sup> mL	10 <sup>-1</sup> mL	10 <sup>-2</sup> mL	10 <sup>-3</sup> mL	10 <sup>-4</sup> mL	10 <sup>-5</sup> mL	10 <sup>-6</sup> mL				
10 a 10 <sup>-2</sup>	5	<u>5</u>	<u>3</u>	<u>1</u>	-	-	-	-	531	110	$110 \times \frac{10}{1}$	1100
10 <sup>0</sup> a 10 <sup>-4</sup>	-	5	<u>5</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	0	-	-	521	70	$70 \times \frac{10}{0,1}$	7000
10 <sup>-1</sup> a 10 <sup>-5</sup>	-	-	5	5	<u>5</u>	<u>2</u>	<u>0</u>	-	520	49	$49 \times \frac{10}{0,001}$	4,9 x 10 <sup>5</sup>
10 <sup>-2</sup> a 10 <sup>-6</sup>	-	-	-	5	<u>5</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	0	500	23	$23 \times \frac{10}{0,001}$	2,3 x 10 <sup>5</sup>

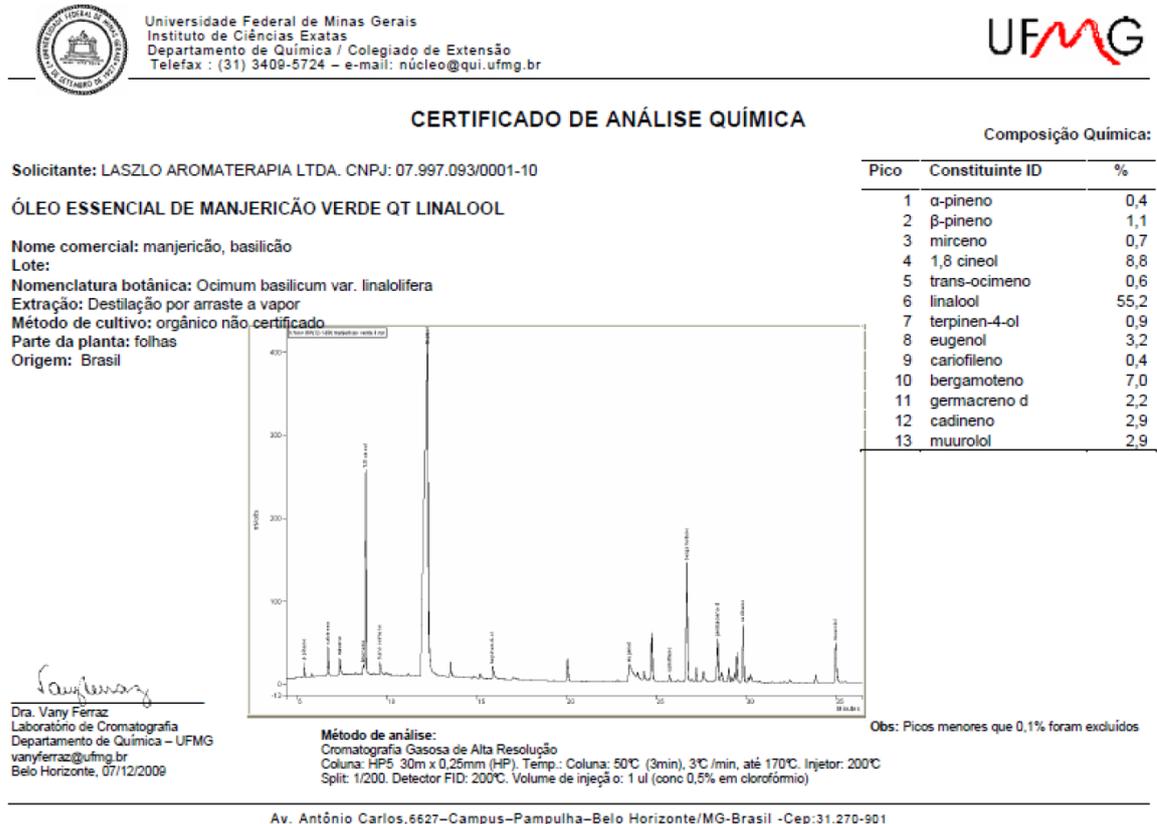
**Observação:** números grifados correspondem ao número de tubos positivos selecionados para compor o código

Fonte: Atualizado de CETESB (1993, p. 33)

Fonte: CETESB (1993).

## ANEXO C – ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO ÓLEO DE MANJERICÃO VERDE

Figura 33 - Análise cromatográfica de óleo de manjeriço verde fornecido pelo fabricante.



Fonte: Laszlo (2009).