



TESTE DO *Allium cepa* NA AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA ECOTOXICIDADE DO POLIETILENO OXI-BIODEGRADÁVEL

João A. O. Brandão^{1*}, Edson L. Francisquetti² e Ruth M. C. Santana¹

1 – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, Prédio 43.426, s. 115 – Setor IV, Agronomia, Porto Alegre, RS.

2 – Departamento de Materiais, Instituto Federal do Rio Grande do Sul – Campus Farroupilha, Farroupilha, RS.

jaobrandao@yahoo.com.br

RESUMO

O lançamento de qualquer produto no mercado requer do fabricante extrema responsabilidade e consciência sobre os resíduos que podem ser gerados no descarte. Assim, a análise da ecotoxicidade do produto e seus resíduos, independente de que material seja feito, precisa ser realizada, afinal, grande parte de tais resíduos produzidos pela população é depositado em lixões e aterros sanitários ou, de forma errônea, descartada diretamente no meio ambiente. Dentre estes, se destacam os resíduos poliméricos, incluindo as embalagens de polietileno (PE), tais como as sacolas de supermercado. Diversas são as normas e procedimentos para se determinar o quão tóxico é um determinado produto/resíduo para a vida da fauna e flora presentes no solo, rios e oceanos. No entanto, alguns se demonstram como análises caras, complexas e que exigem tempo para sua realização. O *Allium cepa*, popularmente conhecido como cebola, é um vegetal extremamente sensível à presença de toxinas, que inibem o crescimento de suas raízes e provocam alterações genéticas que podem, inclusive, levar ao aparecimento de tumorações. Por isso, um teste simples a partir do *Allium cepa* pode ser utilizado para prever a ecotoxicidade de algumas substâncias. Inicialmente, o teste foi elaborado para substâncias solúveis em água. Neste trabalho, porém, o teste foi utilizado para prever a ecotoxicidade de filmes de PE oxibiodegradável, insolúveis em água, produzidos a partir da utilização de um pró-degradante comercial à base de sais orgânicos de manganês (d2wTM) e outro a partir de benzoína, uma substância orgânica isenta de metais e totalmente biodegradável. Na teoria, o PE oxibiodegradável é considerado ecologicamente mais viável por acelerar sua mineralização, que normalmente poderia levar centenas de anos. O PE possui elevada inércia química, sendo considerado atóxico. No entanto, quando vendido na forma de pellets pela indústria petroquímica, contém diversos aditivos, incluindo antioxidantes que inibem sua degradação termooxidativa durante o processamento, quando é exposto a altas temperaturas. Tais aditivos, ao contrário do polímero, são, na sua maioria, ecotóxicos e solúveis em água. O resultado dos testes realizados para os filmes logo após o processamento por extrusão tubular e após a exposição dos filmes a 96 horas de radiação UVA/UVB apresentaram resultados condizentes com os fenômenos químicos ocorridos nas amostras. O filme processado com benzoína avaliado logo após a extrusão teve inibição do crescimento de raízes de apenas 7,8% quando comparado ao controle. Já os filmes processados sem pró-degradante e com d2wTM e avaliados após a extrusão tiveram inibição do crescimento de raízes de 54,9% e 63,7%, respectivamente. Após irradiados e oxidados, todos favoreceram crescimento normal das raízes. Neste contexto, o filme com benzoína foi

considerado o menos ecotóxico. O teste se demonstrou como uma análise rápida e satisfatória na avaliação preliminar da ecotoxicidade de filmes de polietileno.

Palavras-chave: ecotoxicidade, *Allium cepa*, polietileno oxibiodegradável.

INTRODUÇÃO

Avaliar a toxicidade de um produto lançado no mercado deve ser uma responsabilidade social de qualquer empresa, principalmente quando tal item é, em geral, descartado de maneira errada e inconsciente no meio ambiente, tal como ocorre com as embalagens de uso único produzidas a partir de polímeros e utilizadas para acondicionar alimentos⁽¹⁾. Os testes para se analisar tal toxicidade não devem ser feitos, portanto, apenas para se prever a toxicidade ao ser humano, mas devem ser pensados de maneira macro e como tais resíduos afetam a vida no meio ambiente, tanto da fauna, quanto da flora. Neste contexto, são chamados de testes de ecotoxicidade e podem ser realizados para avaliação do impacto de determinado produto na água de rios⁽²⁾, solo^(3,4) e em ambiente marítimo⁽⁵⁾. Segundo normas específicas, podem se apresentar como metodologias complexas e que demandam tempo na realização.

Em 1985, porém, Fiskesjö⁽⁶⁾ publicou um trabalho no qual descreveu um teste simples e de baixo custo para avaliar a ecotoxicidade de substâncias químicas solúveis ou parcialmente solúveis em água, a partir da utilização de cebolas, tais com as da espécie *Allium cepa*. O vegetal é particularmente sensível à presença de substâncias tóxicas⁽⁷⁾ e a avaliação da toxicidade de determinado agente químico pode ser feita microscópica ou macroscopicamente. Microscopicamente, pode ser avaliada a mutagenicidade causada por determinado agente químico durante a duplicação das células no processo de germinação. Macroscopicamente, essa avaliação pode ser feita a partir da influência do agente químico sobre o crescimento das raízes no processo de germinação.

Neste trabalho, o teste do *Allium* foi adaptado para se avaliar a ecotoxicidade de filmes de polietileno (PE) oxibiodegradável produzidos a partir de um aditivo pró-oxidante comercial, o d2wTM, e outro experimental, totalmente orgânico e isento de metais, a benzoína. O PE é um dos polímeros olefínicos mais utilizados na produção de embalagens para alimentos⁽⁸⁾ e, por isso, também sempre está presente em grande quantidade em resíduos poliméricos encontrados, incorretamente, no meio ambiente. Em teoria, o PE é atóxico, dada a sua composição química. No entanto, para evitar sua degradação durante o processamento das embalagens, o PE é aditivado com antioxidantes que, geralmente, apresentam certo grau de toxicidade⁽⁹⁾, tais como derivados fenólicos e aminas aromáticas. De igual maneira, durante o processamento, é aditivado com pró-degradantes que favorecem sua degradação, reduzindo o impacto ambiental causado pelo seu acúmulo no meio ambiente. A toxicidade dos filmes de PE ocasionada pela presença de tais aditivos foi avaliada no teste adaptado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de filmes extrusados de PEAD/PEBD (90/10), sem e com aditivos d2wTM e benzoína, água filtrada, bulbos de *Allium cepa* e tubos Falcon.

Obtenção dos filmes por extrusão tubular:

Os filmes tubulares avaliados neste trabalho foram obtidos em extrusora monorroscas da marca Seibt, modelo ES 35-FR, com 5 zonas de aquecimento, tendo sido utilizado o seguinte perfil de temperatura: 120/150/175/185/210°C. Os filmes tinham espessura média de 30µm. Os

filmes no tempo zero, logo após o processamento por extrusão, foram chamados PE_Puro_t=0 (sem aditivo pró-degradante), PE_d2wTM_t=0 (com 1% do aditivo comercial d2wTM) e PE_Ben_t=0 (com 1% do aditivo experimental benzoína).

Envelhecimento acelerado dos filmes de PEAD/PEBD

Os filmes foram envelhecidos por 96 horas em câmara UV da marca Adexim Comexim, onde sofreram incidência de radiação UVA ($\lambda = 351\text{nm}$) e UVB ($\lambda = 313\text{nm}$), em ciclos de 4 horas de condensação a 45°C e 4 horas de incidência de radiação UVA/UVB em temperatura de 50°C, com umidade controlada do ar em 30%. Os filmes envelhecidos foram assim chamados: PE_Puro_96h_UV, PE_d2wTM_96hUV e PE_Ben_96hUV.

Seleção dos bulbos com melhor crescimento de raiz

Para cada amostra analisada foram utilizados 6 bulbos. No processo de seleção, os bulbos foram colocados em tubo Falcon contendo aproximadamente 50 mL de água filtrada. Todos os bulbos estavam em contato com a água, conforme Figura 1, e permaneceram em estufa por 48 horas para que fosse verificado se todos apresentariam crescimento de raiz. De cada grupo foi excluído um bulbo, aquele que apresentou o menor crescimento ou mesmo que não apresentou o crescimento da mesma, seguindo-se 5 bulbos para a fase seguinte.



Figura 1: bulbos de *Allium cepa* na primeira fase do experimento, para exclusão daqueles com menor crescimento de raízes ou sem crescimento.

O teste do *Allium cepa* para avaliação da ecotoxicidade das amostras

Foram avaliadas 6 filmes: os 3 filmes de PE logo após o processamento por extrusão e os 3 filmes de PE após o envelhecimento acelerado por exposição à radiação em câmara UV. Para cada filme foram utilizadas amostras pesando 0,5 g, aproximadamente, que foram mergulhadas em água e agitadas de forma vigorosa por 30 segundos. O PE é insolúvel em água, mas a agitação garantiu a remoção de substâncias químicas solúveis presentes na superfície dos filmes para a água. Os bulbos foram então colocados no Falcon, garantindo-se o contato com a água. Os tubos com os bulbos foram colocados em estufas a 25°C, onde permaneceram por 5 dias. Após este tempo, as raízes foram medidas e foi avaliada a toxicidade dos filmes, comparando-se com o tamanho das raízes dos bulbos que permaneceram em contato apenas com a água filtrada (controle). A Figura 2 apresenta os tubos Falcon contendo as amostras avaliadas, bem como demonstra o contato dos bulbos de *Allium cepa* selecionados na etapa anterior com a água.



Figura 2 – Tubos Falcon contendo as amostras de filmes de PE mergulhadas após vigorosa agitação, garantindo-se o contato dos bulbos de *Allium cepa* com a água.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após 5 dias, todos os bulbos de *Allium cepa* apresentaram crescimento de raízes. A Figura 3 apresenta as raízes com diferenças de tamanhos das mesmas para diferentes amostras.

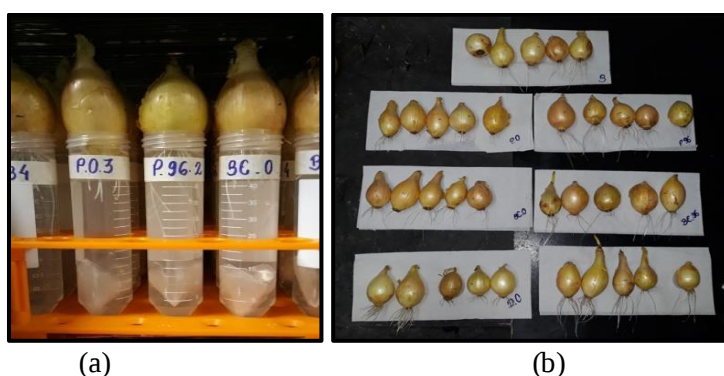


Figura 3 – (a) Bulbos de *Allium cepa* com diferentes tamanhos de raízes após 5 dias de germinação e em contato com água contendo as diferentes amostras de filmes de PE; (b) bulbos após a medida do comprimento da maior raiz.

A maior raiz de cada bulbo teve seu comprimento medido com o paquímetro. As médias dos comprimentos das mesmas, bem como o desvio-padrão, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Média e desvio-padrão do comprimento máximo das raízes dos bulbos de *Allium cepa* após 5 dias de germinação em estufa.

Grupo	Comprimento das raízes (mm)
Controle	$58,86 \pm 5,87$
PE_Puro_t=0	$26,53 \pm 5,03$
PE_Puro_96hUV	$58,81 \pm 8,41$
PE_Ben_t=0	$54,28 \pm 5,42$
PE_Ben_96hUV	$61,72 \pm 13,02$
PE_d2w TM _t=0	$21,35 \pm 6,38$
PE_d2w TM _96hUV	$61,31 \pm 11,38$

O filme PE_Puro_t=0 teve crescimento de raízes inibido em 54,9% comparado ao controle. A inibição, possivelmente, se deu pela presença dos aditivos antioxidantes que migraram para a solução durante a agitação. Já o filme PE_Puro_96hUV teve crescimento semelhante ao controle. Possivelmente, os antioxidantes foram consumidos durante o processo de envelhecimento acelerado. Já o filme PE_Ben_t=0 teve crescimento de raízes inibido em apenas 7,78% se comparado ao controle, indicando que a benzoína consumiu os antioxidantes no processamento por extrusão. O filme PE_Ben_96hUV apresentou crescimento positivo. Além do consumo dos antioxidantes, o processo de envelhecimento pode ter fornecido

nutrientes ao meio que favoreceram a germinação dos bulbos. O filme PE_d2wTM_t=0 teve crescimento de raízes inibido em 63,7%, indicando toxicidade, possivelmente, tanto pela presença de aditivos antioxidantes, tanto pela presença do aditivo pró-degradantes, à base de sais orgânicos metálicos. O filme PE_d2wTM_96hUV apresentou crescimento positivo se comparado ao controle, possivelmente, devido ao consumo dos antioxidantes e do pró-degradante após exposição à radiação UV. A benzoína se apresentou, em trabalhos anteriores, um pro-degradante mais eficiente do que o d2wTM ⁽¹⁰⁾, além de ser atóxico⁽¹¹⁾, sendo os resultados aqui encontrados condizentes com as características conhecidas dos filmes de PE avaliados. Já no processamento, a benzoína parece ter induzido no consumo de antioxidantes.

CONCLUSÕES

O teste do *Allium cepa* se demonstrou uma análise preliminar confiável, simples, rápida e barata na determinação da ecotoxicidade dos filmes de PE avaliados neste trabalho. Apesar de, inicialmente, ter sido descrito como metodologia para avaliar substância solúveis em água, é plausível que possa ser utilizado na avaliação de polímeros olefínicos, uma vez que é conhecido que tais polímeros apresentam elevada inércia química e que seus malefícios são provenientes de aditivos utilizados para melhorar sua vida útil, facilitar seu processamento, ou, com neste trabalho, acelerar sua degradação quando descartado no meio ambiente.

AGRADECIMENTOS

Ao IFRS-Campus Farroupilha e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

1. BARLOW, C.Y.; MORGAN, D.C. polymer film packaging for food: an environmental assessment. Resources, Conservation and Recycling, v. 78, p. 74-80, 2013.
2. MITCHELL, E.J.A.K.; BURGESS, J.E.; STUETZ, R.M. Developments in ecotoxicity testing – Review. Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology, v. 1, p. 169-198, 2002.
3. AN, Y-J. Soil ecotoxicity assessment using cadmium sensitive plants. Environmental pollution, v. 127, p. 21-26, 2004.
4. KIM, D.; CUI, R.; MOON, J.; KWAK, J.I.; ANN, Y-J. Soil ecotoxicity study of DEHP with respect to multiple soil species.
5. BAUDRIMONT, M., ARINI, A., GUÉGAN, C. *et al.* Ecotoxicity of polyethylene nanoplastics from the North Atlantic oceanic gyre on freshwater and marine organisms (microalgae and filter-feeding bivalves). Environmental Science and Pollution Research, v. 27, p. 3746–3755, 2020.
6. FISKESJÖ, G. The *Allium* test as a standard in environmental monitoring. Hereditas, v. 102, p. 99-112, 1985.
7. PANTANO, G.; MAZZEO, D.E.C.; ROCHA, T.H.S.; MARIN-MORALES, M.A.; FADINI, P.S.; MOZETO, A.A. Toxicity of the sawdust used for phosphorus recovery in a eutrophic reservoir: experiments with *Lactuca sativa* and *Allium cepa*. Environmental Science and Pollution Research, v. 28, p. 18276-18283, 2021.
8. CARDOSO, L.G.; SOUZA, C.O.; GUIMARÃES, A.G. Prospecção tecnológica de patentes sobre a utilização de embalagens antimicrobianas em alimentos. Cadernos de Prospecção, v. 10, nº 1, p. 14-23, 2017.
9. RABELLO, M.; DE PAOLI, M.A.. Aditivação de Termoplásticos. São Paulo: Artiliber Editora, 2013.

10. BRANDÃO, J.A.O; MORISSO, F.D.P.; FRANCISQUETTI, E.L.; SANTANA, R.M.C. C. Structural changes of polyethylene in blown films with different pro-oxidants. *Polímeros*, v. 31, n. 3, e2021029, 2021.
11. FISPQ (Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico da Benzoína). Disponível em https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/msds/MDA_CHEM-801776?Origin=PDP, consultada em 07/09/2022.

***Allium cepa* TEST FOR THE PRELIMINARY ASSESSMENT OF THE ECOTOXICITY OF OXO-BIODEGRADABLE POLYETHYLENE**

ABSTRACT

*The launch of any product in the market requires from the manufacturer extreme responsibility and awareness about the residues that may be generated in the disposal. Thus, the analysis of the ecotoxicity of the product and its waste, regardless of what material it is made of, needs to be performed, after all, much of such waste produced by the population is disposed of in dumps and landfills or, mistakenly, discarded directly into the environment. Among these, we can highlight polymeric waste, including polyethylene (PE) packaging, such as supermarket bags. There are several standards and procedures to determine how toxic a given product/waste is to the life of fauna and flora present in the soil, rivers and oceans. However, some prove to be expensive, complex and time-consuming analyses. *Allium cepa*, popularly known as onion, is a vegetable that is extremely sensitive to the presence of toxins, which inhibit the growth of its roots and cause genetic alterations that may even lead to the appearance of tumours. Therefore, a simple test from *Allium cepa* can be used to predict the ecotoxicity of some substances. Initially, the test was designed for water soluble substances. In this paper, however, the test was used to predict the ecotoxicity of oxo-biodegradable PE films, water insoluble, produced using one commercial pro-degradant based on organic manganese salts (d2wTM) and another based on benzoin, a metal-free, fully biodegradable organic substance. In theory, oxo-biodegradable PE is considered ecologically more viable as it accelerates its mineralisation, which could normally take hundreds of years. PE has high chemical inertness and is considered non-toxic. However, when sold in the form of pellets by the petrochemical industry, it contains several additives, including antioxidants that inhibit its thermooxidative degradation during processing, when it is exposed to high temperatures. Such additives, unlike the polymer, are mostly eco-toxic and water soluble. The result of the tests performed for the films immediately after processing by tubular extrusion and after exposure of the films to 96 hours of UVA/UVB radiation showed results consistent with the chemical phenomena occurring in the samples. The film processed with benzoin evaluated soon after extrusion had an inhibition of root growth of only 7.8% when compared with the control. The films processed without pro-degradant and with d2wTM and evaluated after extrusion had root growth inhibition of 54.9% and 63.7%, respectively. After irradiation and oxidation, all films favoured normal root growth. In this context, the film with benzoin was considered the least ecotoxic. The test proved to be a fast and satisfactory analysis in the preliminary evaluation of the ecotoxicity of polyethylene films.*

Keywords: ecotoxicity, *Allium cepa*, polyethylene, oxo-biodegradable.