



Universidade Federal do ABC

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Pós-Graduação em Nanociência e Materiais Avançados

Tese de Doutorado

Júlio Harada

Extrusão de filme soprado de PBAT/PLA contendo negro de fumo, composto orgânico e cinza de cascas de arroz para aplicações na área agrícola

Santo André

2018

Júlio Harada

Extrusão de filme soprado de PBAT/PLA contendo negro de fumo, composto orgânico e cinza de cascas de arroz para aplicações na área agrícola

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC, como requisito à obtenção do título de Doutor em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Santo André – SP

2018

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Harada, Julio

Extrusão de filme soprado de PBAT/PLA contendo negro de fumo, composto orgânico e cinza de cascas de arroz para aplicações na área agrícola / Julio Harada. — 2018.

154 fls. : il.

Orientador: Derval Rosa

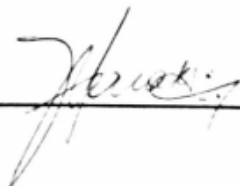
Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2018.

1. Cinza da casca de arroz. 2. composto orgânico. 3. extrusão balão soprado. 4. filmes biodegradáveis. 5. Mulch films. I. Rosa, Derval. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2018. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 01 de fevereiro de 2019.

Assinatura do autor:

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. Costa', written over a horizontal line.

Assinatura do orientador:


A handwritten signature in black ink, appearing to be 'F. Silva', written over a horizontal line.





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

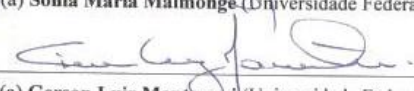
FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Julio Harada, realizada em 28 de novembro de 2018:


Prof.(a) Dr.(a) **Derval dos Santos Rosa** (Universidade Federal do ABC) – Presidente


Prof.(a) Dr.(a) **Luiz Antonio Pessan** (Universidade Federal de São Carlos) – Membro Titular


Prof.(a) Dr.(a) **Sônia Maria Malmonge** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular


Prof.(a) Dr.(a) **Gerson Luiz Mantovani** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular


Prof.(a) Dr.(a) **Helio Wiebeck** (Universidade de São Paulo) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Sebastiao Vicente Canevarolo Junior** (Universidade Federal de São Carlos) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Danilo Justino Carastan** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Jose Manoel Marconcini** (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Tatiane Araujo de Jesus** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente



Universidade Federal do ABC

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa, Fatima Regina, a meus filhos, Hugo e Mayumi, a meus pais e irmãos, pela vida, pelo amor e incentivo nos momentos mais importantes da minha vida. Aos amigos que nos momentos oportunos sempre me incentivaram a continuar na labuta diária a continuar sempre na busca do meu ideal.

AGRADECIMENTOS

Nesta página especial deste trabalho, gostaria de agradecer a algumas pessoas, dentre as muitas que me ajudaram a realizá-lo.

À **minha família**, sempre apoiando e presente em minha vida.

Ao **Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa**, pelos anos de convivência, muito me ensinou, orientou, incentivou e contribuindo na condução dos meus trabalhos e pesquisas, principalmente na orientação e condução deste meu doutorado e por toda amizade.

Aos **Prof. Dr. Hélio Wiebeck** e **Prof. Dr. Leonardo G Andrade e Silva**, pelos anos de convivência, muito me ensinaram, orientaram, incentivaram contribuindo na condução dos meus trabalhos e pesquisa e por toda amizade.

Ao **Engenheiro Mario Mathias Filho**, da empresa **Uniflon**, nos anos de convivência, contribuindo na parceria empresa-universidade para a condução e realização deste trabalho.

Ao **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo**, por colocar me à disposição as áreas experimentais e laboratoriais para condução dos trabalhos de pesquisas e ensaios.

A **Universidade Federal do ABC, de Santo André, S. P.**, por aceitar me no curso Doutorado Acadêmico Industrial, por colocar me à disposição as áreas experimentais e laboratoriais para condução do trabalho de doutorado.

Às empresas: **VISAFERTIL, BASF, CROMEX, FRENZEL, MAMAPLAST, EXTRUSAPLAST, ELECTROPLASTIC**, por colaborarem com os materiais para a pesquisa, seus equipamentos, e pessoal altamente gabaritado na produção e preparação das amostras e corpos de prova.

Aos professores e pesquisadores na produção, preparação das amostras e corpos de prova, ensaios e comentários na elaboração da tese:

- Dra. Luci Brocardo Machado, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo.
- M. Sc. Abner Cabral Neto, da Universidade Presbiteriana Mackenzie,
- Dr. Rene Ramos de Oliveira, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo.

- Dra. Esperidiana Augusta Barretos de Moura, do Instituto de Pesquisas e Energéticas de São Paulo,

- Dra. Cristina Gomes da Silva, da Universidade Federal do Amazonas (UFAM),

- M.Sc. Camila Almeida Amorim, do Instituto de Pesquisas e Energéticas de São Paulo,

- M.Sc. José Ricardo Nunes de Macedo, da Universidade Federal do ABC,

- Doutoranda Alana Gabrieli de Souza, da Universidade Federal do ABC,

- Doutorando Jorge Sales, do Instituto de Pesquisas e Energias de São Paulo,

- Doutorando Daniel Belchior da Rocha, da Universidade Federal do ABC.

- Doutoranda Sueli Aparecida de Oliveira, da Universidade Federal do ABC.

- Mestrando Paulo Henrique Camani, Técnico de Laboratório da Universidade Federal do ABC.

- Mestrando Rennan Felix da Silva Barbosa, da Universidade Federal do ABC.

- Aluna de Iniciação Científica, Clara Rodrigues Bauli, da Universidade Federal do ABC.

E aos Professores Doutores da banca de qualificação e doutorado:

- Profa. Dra. **Lucia Helena Innocentini Mei** da Universidade Estadual de Campinas, SP.

- Profa. **Dra. Tatiane Araújo de Jesus** da Universidade Federal do ABC, SP.

- Profa. **Dra. Sonia Maria Malmonge** da Universidade Federal do ABC, SP.

- Prof. Dr. **Gerson Luiz Mantovani** da Universidade Federal do ABC, SP.

- Prof. Dr. **Hélio Wiebeck** da Universidade São Paulo – Escola Politécnica, SP.

- Prof. Dr. **Luiz Antonio Pessan** da Universidade Federal de São Carlos, SP

- Prof. Dr. **Danilo Justino Carastan** da Universidade Federal do ABC, SP.

- Prof. Dr. **Sebastião Vicente Canevarolo Junior** da Universidade Federal de São Carlos, SP

- Prof. Dr. **Jose Manoel Marconcini** – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, São Carlos, SP.

A todos aqueles que, embora não nomeados, muito contribuíram para a realização deste trabalho, o meu reconhecimento e o meu eterno muito obrigado.

RESUMO

Nos últimos anos o interesse da utilização de polímeros biodegradáveis vem crescendo como uma alternativa para minimizar os problemas ambientais causados pelo descarte de polímeros sintéticos tradicionais, em especial aqueles usados na agricultura como filmes para cobertura de solo (*mulch film*), coberturas de proteção (túneis baixos) e estufas. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo produzir filmes poliméricos biodegradáveis, pelo processo de extrusão balão soprado, utilizando polímeros biodegradáveis, PBAT e PLA, com diferentes concentrações de negro de fumo, composto orgânico, (oriundo de usinas de compostagem) e cinza da casca de arroz, (oriundas da incineração da casca de arroz), isto é, de materiais de fontes renováveis e ambientalmente adequadas para serem utilizados na cobertura do solo para diferentes culturas agrícolas. Os filmes das composições e os grânulos preparados foram caracterizados por: Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Índice de Fluidade (IF), Propriedades Mecânicas, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), Sorção, Ângulo de Contato, Trabalho de Adesão, Difração de raio X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Biodegradação e Ecotoxicidade. Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos com alongamento superior a 300% e da total biodegradação indicam o enorme potencial de produzir os filmes compósitos biodegradáveis com grande interesse de aplicação na área agrícola e sendo ambientalmente adequado.

Palavras chave: Cinza da casca de arroz, composto orgânico, extrusão balão soprado, filmes biodegradáveis, *mulch films*.

ABSTRACT

In recent years the interest in the use of biodegradable polymers has been growing as an alternative to minimize the environmental problems caused by the disposal of traditional synthetic polymers, especially those used in agriculture such as mulch film, protective coverings (low tunnels) and greenhouses. In this context, the objective of this work was to produce biodegradable polymeric films by extrusion blown film using biodegradable polymers, PBAT and PLA, with different concentrations of carbon black, organic compound (from composting plants) and bark ash (from the incineration of rice husk), materials from renewable and environmentally friendly sources to be used to cover the soil for different crops. The films of the compositions and the prepared granules were characterized by Infrared Spectroscopy (FTIR), Melt Flow Index (IF), Mechanical Properties, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry (TG), Sorption, Contact Angle, Adhesion, X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM), Dispersive Energy Spectroscopy (EDS), Biodegradation and Ecotoxicity. The results obtained in mechanical tests with an elongation greater than 300% and of total biodegradation indicate the enormous potential to produce the biodegradable composite films, with great interest of application in the agricultural area and being environmentally correct.

Key words: Rice bark ash, organic compost, extrusion blown film, biodegradable films, mulch films.

PRINCIPAIS TRABALHOS GERADOS

ARTIGOS

1. SOIL CULTURE: INFLUENCE OF DIFFERENT NATURAL FILLERS INCORPORATED IN BIODEGRADABLE MULCHING FILM. *Journal of Molecular Liquids*, 2018. Julio Harada¹, José R. N. de Macedo¹, Alana G. de Souza¹, Derval S. Rosa¹

CONGRESSOS

1. SOIL CULTURE: INFLUENCE OF DIFFERENT NATURAL FILLERS IN BIODEGRADABLE AGRICULTURE FILM. 8th ISNAPOL 2018. Julio Harada, José R. N. de Macedo, Alana G. de Souza, Derval S. Rosa.

2. EVALUATION OF MECHANICAL, THERMAL, AND HYDROPHOBIC PROPERTIES IN BLENDS BEFORE AND AFTER THE INCORPORATION OF ORGANIC COMPOUND AND SiO₂. 147th Annual Meeting & Exhibition TMS 2018. Julio Harada, Alana G. de Souza, Daniel B. Rocha, Leonardo G. A. Silva e Derval S. Rosa.

3. CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE MULCH BLACK FILMS INCORPORATED WITH ORGANICS FERTILIZERS AND RICE HUSK ASH. 146th Annual Meeting & Exhibition TMS 2017. Julio Harada; Camila A. Amorim; Paula L. Braga; Luci D.B. Machado; Rene R. Oliveira; Abner Cabral Neto; José Ricardo N. Macedo; Leonardo G.A. Silva; Derval S. Rosa.

4. EFFECTS OF CARBON BLACK INCORPORATION ON MORPHOLOGICAL, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF BIODEGRADABLE FILMS. 145th Annual Meeting & Exhibition TMS 2016. Julio Harada; Vijaya K. Rangari; Francisco V. Díaz; Esperidiana A. B. Moura; José Ricardo N. Macedo; Derval S. Rosa.

CAPÍTULOS DE LIVRO

1. EFFECTS OF CARBON BLACK INCORPORATION ON MORPHOLOGICAL, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF BIODEGRADABLE FILMS. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials* 2016. Julio Harada; José Ricardo N. Macedo; Glauson Aparecido F. Machado; Francisco Valenzuela-Díaz; Esperidiana A. B. Moura; Derval S. Rosa.

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	10
SUMÁRIO	12
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	15
LISTA DE TABELAS	20
GLOSSÁRIO.....	22
LISTA DE ABREVIACÕES	23
1.INTRODUÇÃO	27
2. MEIO AMBIENTE E OS IMPACTOS PROVOCADOS PELOS RESÍDUOS POLIMÉRICOS.....	29
2.1 Evolução da Civilização Moderna	29
2.2 Polímeros e Meio Ambiente	30
3. BIOPOLÍMEROS, POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E COMPOSTÁVEIS.....	30
3.1 Polímeros biodegradáveis comercialmente disponíveis	34
4. APLICAÇÃO DE POLÍMEROS NA AGRICULTURA	37
4.1 Filmes Plásticos.....	37
4.2 Aplicações do plástico na agricultura.....	37
4.3 Polímeros biodegradáveis para aplicação na agricultura.....	42
4.3.1 Efeitos indiretos de <i>mulching</i> filmes plásticos em solos via modificação microclimática.....	44
4.3.2 Efeitos diretos das CPBios (coberturas plásticas biodegradáveis) via incorporação no solo	46
4.4 Reforços ou cargas usadas nos compósitos de filmes agrícolas (<i>mulch film</i>)	49
4.4.1 Negro de fumo.....	50
4.4.2 Sílica	51
4.4.6 Negro de Fumo e Sílica combinados.....	55
4.5 Composto orgânico (resíduo orgânico)	57
5. DEGRADAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO.....	58
5.1 Degradação	58
5.2 Biodegradação.....	58
5.3 Efeitos oxidantes na fase abiótica da biodegradação	59
5.3.1 Hidrolização	60
5.3.2 Oxidação	60
5.3.3 Degradação térmica	60
5.3.4 Degradação enzimática	61
5.4 Efeitos oxidantes na fase biótica da biodegradação.....	63
5.5 Mecanismos de biodegradação do PLA e PBAT	64
5.5.1 Degradação e biodegradação do PLA.....	64
5.5.2 PBAT - Degradação e biodegradação do PBAT	67
5.5.3 Blendas de PBAT com amido termoplástico, blendas de PBAT com polímeros de recursos naturais	69
5.5.4 Mineralização	70
5.6 Toxicologia	71
5.7 Ensaio e normas de biodegradação de polímeros	71
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	73

6.1 Materiais	73
6.1.1 Polímeros biodegradáveis	73
6.1.2 Reforços, aditivos e pigmentos	73
6.2 Preparação dos granulados das blendas e dos compósitos e a preparação dos filmes da blenda e dos compósitos biodegradáveis	73
6.2.1 Preparo dos granulados da blenda e dos compósitos.....	73
6.2.2 - Preparo dos filmes	75
6.2.3 Preparo dos corpos de prova retirados dos filmes para ensaios de tração e biodegradação.	76
6.3 Métodos de caracterização das composições	76
6.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	76
6.3.2 Índice de fluidez (IF)	77
6.3.3 Ensaios mecânicos.....	77
6.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	79
6.3.5 Termogravimetria (TG)	80
6.3.6 Sorção	80
6.3.7 Gramatura.....	81
6.3.8 Ângulo de contato.....	81
6.3.9 Difração de Raios X	82
6.3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	83
6.3.11 Avaliação da biodegradação	83
6.3.12 Avaliação de possíveis efeitos ecotoxicológicos.....	86
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
7.1 Extrusão e granulação da blenda e dos compósitos	88
7.2 Extrusão dos filmes da blenda e dos compósitos	88
7.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	89
7.4 Índice de fluidez (IF).....	92
7.5 Propriedades mecânicas.....	93
7.5.1 Ensaio de tração.....	94
7.5.2 Alongamento no escoamento e na ruptura.....	95
7.5.3 Teste de impacto à queda livre de dardo.....	96
7.6 Análise Térmica	99
7.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	99
7.6.2 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)	102
7.7 Sorção	104
7.8 Gramatura	108
7.9 Ângulo de contato e Trabalho de adesão.....	109
7.9.1 Ângulo de contato do polietileno, da blenda e dos compósitos	109
7.9.2 Trabalho de adesão do polietileno, da blenda e dos compósitos.....	111
7.10 Difração de Raios X (DRX).....	113
7.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	117
7.11.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	117
7.11.2 Espectropia de Energia Dispersiva (EDS)	121
7.12 Biodegradação - avaliação da biodegradação	123
7.12.1 Condições para avaliação do solo simulado.....	123
7.12.2 Biodegradação em solo simulado	124

7.13 Ecotoxicidade do solo após a biodegradação dos filmes.....	128
7.13.1 Análise eco toxicológica do comportamento da germinação e crescimento para a Alface	129
7.13.2 Análise eco toxicológica do comportamento da germinação e crescimento para o Feijão.....	132
8. COMENTÁRIOS FINAIS	136
9. CONCLUSÃO	139
10. SUGESTÕES.....	140
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
APÊNDICE 1	156
APÊNDICE 2	157

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1. Representação esquemática das origens e métodos de produção de polímeros Basebio (<i>biobased</i>).....	31
Figura 3.2. Diagrama de possíveis produtos do processo de refinaria de grãos e legumes.	32
Figura 3.3. Possibilidades de obtenção de polímeros contendo grupos carboxílicos de produtos biotecnológicos.	33
Figura 3.4. Ilustração do processo de síntese do PLA a partir da glicose oriunda de fontes renováveis: (a) abertura do anel láctico e (b) síntese do PLA usando glicose de milho ou cana de açúcar..	36
Figura 3.5. Ilustração da estrutura química do poli(butileno adipato-co-tereftalato)	36
Figura 4.1. Ilustração do uso do mulch film de polietileno na produção de (a) tomate e (b) pimentão.....	39
Figura 4.2. Ilustração da cultura de alface utilizando mulch film biodegradável.	40
Figura 4.3. Dimensões típicas para as cargas (a) negro de fumo, (b) sílica e (c) polímero insaturado.	55
Figura 4.4. Ilustrações das estruturas químicas em que são ressaltados os grupos funcionais presentes na superfície do (a) negro de fumo e (b) sílica.	57
Figura 5.1. Esquema genérico da biodegradação.....	63
Figura 5.2. Ilustração do mecanismo principal da degradação térmica do PLA.....	65
Figura 5.3. Ilustração do mecanismo alternativo de degradação térmica do PLA.	65
Figura 5.4. Ilustração do possível mecanismo de degradação térmica do PLA.....	66
Figura 5.5. Ilustração do mecanismo da degradação hidrolítica do PLA.	66

Figura 5.6. Ilustração da curva de biodegradação do PBAT	67
Figura 5.7. Cisões da cadeia do PBAT.....	69
Figura 5.8. Resultado do teste de mineralização do PBAT, PLA e celulose em pó a 30°C em função do tempo, em % de C expresso como CO ₂	71
Figura 5.9. Ilustração de alguns modelos de selos de certificação de plásticos biodegradáveis. Fontes: (a) Selo da EN 13432 (<i>European Bioplastics</i>), (b) Selo da <i>BPS GreenPla – Japanese, Compostable</i> , (c) Selo da <i>BPI, ASTM 6400</i>	72
Figura 6.1. Ilustração da extrusora dupla rosca utilizada para a preparação das amostras. Fonte: do próprio autor, Laboratório CTR, IPEN (2017)	74
Figura 6.2. Ilustração do desenho da dupla rosca utilizada da AX Plásticos Ltda.....	74
Figura 6.3. Ilustração do esquema de preparo das composições neste trabalho.	75
Figura 6.4. Ilustração do processo de extrusão-sopro de filmes plásticos.....	76
Figura 6.5. Ilustração do aparelho utilizado para determinação da resistência ao impacto de queda livre.	79
Figura 6.6. Ilustração do solo simulado condicionado em bandejas plásticas (biodegradação)....	84
Figura 6.7. Ilustração do condicionamento das amostras submetidas ao ensaio de biodegradação em solo simulado: (a) amostra PE, (b) amostra A1, (c) amostra A2, (d) amostra A4.....	86
Figura 7.1. Ilustração dos grãos dos materiais base de PBAT, PLA, da blenda PBAT+PLA (A0), dos compósitos de A1 até A8.	88
Figura 7.2. Ilustração dos filmes produzidos da blenda A0 e dos compósitos, de A1 até A8.	89
Figura 7.3. Espectros de FTIR das matérias-primas PBAT, PLA, COrg, CCA, PE e da blenda de (PBAT+PLA), A0.	91

Figura 7.4. Ilustração dos espectros de FTIR dos filmes da blenda A0 e dos compósitos de A1 até A8.	91
Figura 7.5. Resultados médios e respectivos desvios padrão do índice de fluidez do PBAT, do PLA, da blenda A0 e dos compósitos de A1 até A8.	93
Figura 7.6. Ilustração dos resultados dos testes de tensão de tração: no escoamento e na ruptura da blenda, da amostra de referência A0, dos compósitos A1 a A8 e do Polietileno (PE)	95
Figura 7.7. Ilustração dos valores dos testes de alongamento no escoamento e na ruptura da blenda, da amostra de referência A0, dos compósitos A1 a A8 e do Polietileno (PE).	95
Figura 7.8. Ilustração dos resultados médios de resistência ao impacto de queda livre e respectivos desvios padrão para as amostras estudadas.	97
Figura 7.9. Ilustração dos filmes "rompidos" após os testes de impacto de queda livre para a blenda A0 e compósitos A1 a A8.	98
Figura 7.10. Ilustração das curvas térmicas, obtidas por DSC, dos materiais puros, PLA e PBAT, (matérias-primas).	101
Figura 7.11. Resultados do DSC da blenda e dos compósitos (50 °C - 250 °C).	102
Figura 7.12. (a) Resultados da TG das matérias-primas e (b) Resultados da TG da blenda e dos compósitos, entre as temperaturas 50 °C e 1000 °C.	103
Figura 7.13. (a) Resultados de higroscopicidade do PBAT, PLA, A0 e A1;	105
Figura 7.13. (b) Resultados de higroscopicidade dos compósitos A2 e A3 (COrg- (composto orgânico));	105
Figura 7.13. (c) Resultados de higroscopicidade dos compósitos A4 e A5 - CCA (cinza da casca de arroz));	106
Figura 7.13. (d) Resultados de higroscopicidade dos compósitos A6, A7 e A8 (COrg mais CCA).	106

Figura 7.13. (a) Resultados de higroscopicidade do PBAT, PLA, A0 e A1; (b) Higroscopicidade dos compósitos A2 e A3 (COrg (composto orgânico)); (c) Higroscopicidade dos compósitos A4 e A5 (CCA (cinza da casca de arroz)); (d) Higroscopicidade dos compósitos A6, A7 e A8 (COrg mais CCA).....	106
Figura 7.14. Valores médios de higroscopicidade para as amostras de PBAT, PLA,.....	107
Figura 7.15. Ilustração dos resultados da gramatura (g/cm^2) e respectivos desvios padrão dos filmes de PE, blenda e compósitos.	108
Figura 7.16. Ilustrações dos resultados do ângulo de contato, e os desvios padrão do polietileno, da blenda A0 e dos compósitos A1 a A8.....	109
Figura 7.17. Ilustração das imagens do ângulo de contato do polietileno, da blenda e dos compósitos.....	110
Figura 7.18. Ilustração dos resultados do trabalho de adesão e respectivos desvios padrão para as amostras de polietileno, blenda e compósitos preparados.	111
Figura 7.19. Ilustração das curvas obtidas por difração de raio X das matérias-primas utilizadas.....	112
Figura 7.20. Ilustração dos resultados obtidos para as amostras das blendas/compósitos A0 a A8 por Difração de Raios X, da blenda A0.....	114
Figura 7.21. Ilustração das fotomicrografias das amostras A0, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, com ampliações de 500x e 5000x.....	118
Figura 7.22. Resultados obtidos por ensaio de EDS: (a) amostra A1, (b) compósito A3.....	121
Figura 7.22. Resultados obtidos por ensaio de EDS: (c) compósito A5, (d) compósito A7.....	122
Figura 7.22. Resultados obtidos por ensaio de EDS:(a) amostra A1, (b) compósito A3, (c) compósito A5, (d) compósito A7.....	122
Figura 7.23. Avaliação dos resultados de biodegradação das amostras A0, A1 e PE, durante os 330 dias de ensaio.....	124
Figura 7.24. (a) Resultados de variação de massa durante a biodegradação para amostras A2, A3.....	124

Figura 7.24. (b) Resultados de variação de massa durante a biodegradação para amostras A4, A5.	125
Figura 7.24. (c) Resultados de variação de massa durante a biodegradação para amostras A6, A7 e A8	125
Figura 7.25 Ilustração dos resultados da variação de massa durante a biodegradação para todas as amostras, final dos testes (330 dias).....	127
Figura 7.26. Ilustração da germinação das sementes da alface e do feijão em bandejas de testes, após 2 dias.....	128
Figura 7.27. Ilustração do crescimento das sementes de alface: (a) na segunda semana pós plantio e (b) Ilustração da taxa de germinação das sementes de alface (em %) até a segunda semana pós plantio.	130
Figura 7.28. Resultados da eco toxicidade ilustrando: (a) as massas das mudas de alface desidratadas após a quinta semana de plantio e b) a aparência das mudas de alface desidratadas (pós colheita, com 100% de germinação).....	130
Figura 7.29. Resultados obtidos de eco toxicidade (a) ilustra a germinação das sementes de feijão até a primeira semana pós plantio e (b) ilustra os valores da taxa de germinação das sementes de feijão pós plantio até a primeira semana.....	132
Figura 7.30. (a) ilustra o crescimento (cm) dos pés do feijão pós plantio após duas semanas e (b) a massa (g) dos pés do feijão após duas semanas pós plantio e desidratação.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Apresentação de diferentes tipos de polímeros, sua origem, fornecedor e nome comercial.....	34
Tabela 4.1 Composição química em percentagem em massa da CCA, dados obtidos da literatura.....	55
Tabela 6.1 Descrição das proporções (% , em massa) dos materiais utilizados nos preparos da blenda e dos compósitos.....	75
Tabela 6.2 Ilustração da variação do tempo de sorção.....	80
Tabela 6.3 Categorias (segundo Norma OECD) e respectivas espécies de plantas a serem submetidas à análise ecotoxicológica, quando necessário.....	87
Tabela 7.1 Valores médios do índice de fluidez dos grãos e seus respectivos desvios padrão para as composições estudadas.	92
Tabela 7.2 Valores médios e seus respectivos desvios padrão das propriedades obtidas no ensaio de tração.....	94
Tabela 7.3 Resultados médios de resistência ao impacto de queda livre (kgf) das composições preparadas. Quantidade de amostras (n=10).....	96
Tabela 7.4 Resultados da cristalinidade das matérias-primas (PBAT e PLA), da blenda e dos compósitos testados, analisados por DSC.....	99
Tabela 7.5 Resultados de sorção de água da blenda e dos compósitos em função do tempo.....	103
Tabela 7.6 Resultados obtidos da gramatura dos filmes e os desvios padrão da blenda e dos compósitos.....	107
Tabela 7.7 Resultados do ângulo de contato e os desvios padrão do polietileno, da blenda e dos compósitos.....	108
Tabela 7.8 Resultados médios do trabalho de adesão do polietileno, da blenda e dos compósitos e seus respectivos desvio padrão.....	111
Tabela 7.9 Resultados dos índices de cristalinidade (IC).....	114
Tabela 7.10 Resultados de IC blenda e dos compósitos.....	115
Tabela 7.11. Média e desvio padrão dos resultados da análise do solo simulado, quanto ao Teor de Umidade, Teor de Matéria Orgânica, Teor de Carbono, Teor de Nitrogênio e a Relação C/N.....	123

Tabela 7.12 Resultado da massa de alface desidratada (g) após a quinta semana.....	130
--	-----

Tabela 7.13 Resultados da taxa de germinação das sementes do feijão pós plantio até a primeira semana.....	131
--	-----

GLOSSÁRIO

Termos utilizados para origem do carbono e degradação do polímero.

Fonte renovável (<i>biobased</i>)	Refere-se à origem das matérias-primas. Somente é significativo se o conteúdo de carbono oriundas das matérias-primas anualmente renováveis. É dado como uma proporção do conteúdo total de carbonos.
Renovável (<i>renewable</i>)	Refere-se à renovação (anualmente ou renovável), de matérias-primas tais como: milho, trigo, cana de açúcar, madeira, etc.
Fossil (<i>fossil, nonrenewable or fossil-based</i>)	Refere-se à matéria-prima considerada não renovável, como: gás, petróleo, carvão, os quais foram materiais orgânicos em sua origem.
Degradável (<i>fragmentable, degradable</i>)	Certos materiais que contêm metais especiais aditivados, como auxiliar de decomposição para obtenção de fragmentos sob determinadas condições de tempo, calor e tensões. Não é biodegradável de acordo com os padrões científicos atuais.
Biodegradável (<i>biodegradable</i>)	Microrganismos como bactérias, fungos ou algas que metabolizam os materiais completamente, liberando CO ₂ , água, energia e biomassa (processo aeróbico). Em biodegradação anaeróbica também produz o gás metano.
Compostável (<i>compostable</i>)	É a biodegradação completa sob condições de compostagem, sendo definido pelas normas técnicas atuais; ISO 17088, EN 13432, ASTM 6400, Japan <i>GreenPla</i> , ABNT- NB 14538 , entre outras.
Compósitos (<i>composites</i>)	São combinações de pelo menos dois materiais distintos comum a interface entre eles; são constituídos por uma fase de reforço, que é constituída pelos elementos de reforço (fibras, partículas ou lamelas) dispersos em uma matriz (fase contínua).

LISTA DE ABREVIÇÕES

Abreviações de alguns polímeros, polímeros biodegradáveis, biopolímeros e algumas de suas relações com a Tese.

Português		Inglês	
BDO	Butanodiol	BDO	<i>Butane Diol</i>
LA	Ácido láctico	LA	<i>Lactic Acid</i>
EAM	Estireno Anidrido Maleico	SMA	<i>Styrene Maleic Anhydride</i>
PBAT	Poli(butileno adipato co-tereftalato)	PBAT	<i>Poly(Adiphate Butylene co Terephthalate)</i>
PBS	Poli(Succionato de Butileno)	PBS	<i>Poly(Butylene Succinate)</i>
PBSA	Poli(Succionato-co-Adipato de Butileno)	PBSA	<i>Poly(Butylene Succinate) -co- (Butylene Adipate)</i>
PBT	Poli(Tereftalato de Butileno)	PBT	<i>Poly(Butylene Terephthalic)</i>
PC	Poli(carbonato)	PC	<i>Poly(Carbonate)</i>
PCL	Poli(caprolactona)	PCL	<i>Poly(Capro Lactone)</i>
PE	Poli(etileno)	PE	<i>Poly(ethylene)</i>
PEAD	Poli(etileno) de alta densidade	HDPE	<i>High Density Poly(ethylene)</i>
PEBD	Poli(etileno) de baixa densidade	LDPE	<i>Low Density Poly(ethylene)</i>
PEG	Poli(etileno glicol)	PEG	<i>Poly(ethylene glycol)</i>
PEO	Poli(óxido de etileno)	PEO	<i>Poly(ethylene oxide)</i>
PES	Poli(etileno succínico)	PES	<i>Poly(Ethylene succinic)</i>
PET	Poli(tereftalato de etileno)	PET	<i>Poly(Ethylene Terephthalate)</i>
PHA	Poli(hidroxialcanoato)	PHA	<i>Poly(Hidroxy Alcanoate)</i>
PHB	Poli(hidroxibutirato)	PHB	<i>Poly(Hidroxy Butyrate)</i>
PHBH	Poli(hidroxibutirato-co-hexanoato)	PHBH	<i>Poly(Hidroxy Butyrate co Hexanoate)</i>
PHBV	Poli(hidroxibutirato-co-valerato)	PHBV	<i>Poly(Hydroxy Butyrate co Valerate)</i>
P(3-HB)	Poli(3-hidroxibutirato)	P(3-HB)	<i>Poly(3-Hidroxy Butyrate)</i>

	butirato)		
P(4-HB)	Poli(4-hidroxi butirato)	P(4-HB)	<i>Poly(4-Hidroxy Butirate)</i>
PLA	Poli(ácido láctico)	PLA	<i>Poly(Acid Lactic)</i>
ROP	Polimerização de abertura de anel	ROP	<i>Ring opening polymerization</i>
PP	Poli(propileno)	PP	<i>Poly(propylene)</i>
PVC	Poli(cloreto de vinila)	PVC	<i>Poly(Vinyl chloride)</i>
PS	Poli(estireno)	PS	<i>Poly(styrene)</i>
PVOH	Poli(álcool vínlico)	PVOH	<i>Poly(Vinyl alcohol)</i>
TPS	Amido termoplástico	TPS	<i>Thermoplastic Startch</i>
3-HP	3 - Ácido hidroxi-propiónico	3-HP	<i>3 Hidroxy Propionic acid</i>
AC	Acetato de Celulose	CA	<i>Celulose Acetate</i>
PTT	Poli (Tereftalato de Trimetil)	PTT	<i>Poly (Trimethyl Terephthalate)</i>
	Abreviações no trabalho		
μ	Micron/Micra	μ	Micron/micra
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria Plástica	ABIPLAST	<i>Brazilian Association of Plastic Industry</i>
ACV	Avaliação do Ciclo de Vida	LCA	<i>Life Cycle Assessment</i>
ASTM	American Society Testing Materials	ASTM	<i>American Society Testing Materials</i>
ATR	Refletância Total Atenuada	ATR	Total Attenuated Reflectance
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio	BOD	Biochemical Oxygen Demand
BA	Butirato Alifático	AB	<i>Aliphatic Butyrate</i>
BPI	Instituto de Produtos Biodegradáveis	BPI	<i>Biodegradable Products Institute</i>
BT	Butirato Tereftalato	BT	<i>Butyrate Terephthalate</i>
CCA	Cinza da Casca de Arroz		Rice husk gray
COrg	Composto Orgânico		Organic Composting
COS	Carbono	SOS	<i>Soil Organic Carbon</i>

	Orgânico presente no Solo		
CPBios	Coberturas Plásticas Biodegradáveis	BDMs	<i>Biodegradable Plastic Mulchs</i>
CTR	Centro Tecnológico de Radiação (IPEN)	CTR	Technological Radiation Center (IPEN)
CV	Cavalo vapor	HP	Horse Power
DRX	Difração de Raios X	XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTG	Termogravimetria Derivada	DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i>
EN	Norma europeia	EN	<i>European Standard</i>
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	FTIR	<i>Infrared Spectroscopy with Fourier Transform</i>
g	Gramma (massa)	g	Gram (mass)
IF	Índice de fluidez	MFI	Melt Flow Index
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares	IPEN	Institute of Energy and Nuclear Research
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
MPa	Mega Pascal	MPa	Mega Pascal
NBR	Norma brasileira	NBR	<i>Brazilian norm</i>
NF	Negro de fumo	CB	Carbon Black
NPK	Nitrogênio, Fosforo e Potássio	NPK	Nitrogen, Phosphorus and Potassium
OECD	Organização para cooperação e desenvolvimento econômico	OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
PCL	Poli-ε(caprolactona)	PCL	<i>Poly-ε(caprolactone)</i>
PEA	Poli(esteramidas)	PEA	<i>Poly(esteramides)</i>
PGA	Poli(ácido glicólico)	PGA	<i>Poly(glycolic acid)</i>
pH	Potencial de	pH	Hydrogen Potential

	hidrogênio		
PID	Proporcional Integral Derivativo	PID	Proportional Integral Derivative
RPM	Rotação por Minuto	RPM	Rotation per Minute
TG	Termogravimetria	TG	Thermogravimetry
TNT	Tecido Não Tecido		<i>Non-Woven Fabric</i>
URE	Umidade Relativa de Equilíbrio	ERH	Equilibrium Relative Humidity
UV	Ultra Violeta	UV	<i>Ultra Violet</i>

1.INTRODUÇÃO

Foram produzidos cerca de 260 milhões de toneladas de plásticos no mundo, em 2016, e a produção e o consumo cada vez maior tem sido observado devido ao crescimento populacional (ABIPLAST, 2016).

Filmes plásticos cujas matérias-primas são polímeros sintéticos derivados do petróleo, como o polietileno e o polipropileno, estão sendo utilizados na agricultura para confecção de vários produtos como estufas, sacos para produção de mudas, tubetes para desenvolvimento de mudas de plantas cítricas, reflorestamento e na cobertura de solo (*mulch film*). Sérios impactos ambientais são criados pelos descartes inadequados dos filmes plásticos aplicados na agricultura devido à elevada massa molar dos polímeros utilizados, das suas propriedades hidrofóbicas, da alta estabilidade química e consequente elevado tempo para se degradarem totalmente. Estes problemas podem ser solucionados se os filmes plásticos aplicados puderem ser produzidos a partir de polímeros biodegradáveis.

Nos últimos anos o desenvolvimento de materiais de fontes renováveis para embalagens vem recebendo um grande suporte dos países da comunidade europeia pelo fato de estarem preocupados com a geração de grande volume de “lixo urbano”, escassez de petróleo, ocupação do solo e com o desenvolvimento sustentável (DAVIS e SONG, 2006). Questões relacionadas à preservação ambiental têm sido discutidas, não somente devido à escassez de recursos naturais, mas também em função da legislação ambiental cada vez mais rigorosa.

Existem no mercado diversos polímeros biodegradáveis, como poli(ácido láctico) (PLA), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), poli(3-hidroxibutirato) (PHB), poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV), poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT). Marcas comerciais como Bioplast[®], Ecoflex[®], Mater-Bi[®], NatureWorks[®], Ingeo[®] apresentam boas características para a produção de embalagens e filmes, mas a substituição dos polímeros convencionais por biodegradáveis é dificultada pelo custo desses últimos em relação aos polímeros de origem fóssil. Atualmente o custo do polietileno de baixa densidade (PEBD) está em torno de US\$ 3/kg e do PBAT (Ecoflex[®]) em torno de US\$ 5 a 7/kg.

Além disso, a maioria desses produtos não são produzidos no Brasil ou o são

ainda em pequena escala.

Buscando a redução dos custos de preparação dos filmes e/ou agregando uma propriedade que possa ser técnica, econômica e/ou ambiental, blendas ou compósitos de polímeros biodegradáveis comerciais tem sido buscada, em especial as destinadas à produção de filmes plásticos com cargas de fontes renováveis, tais como amido, fibras vegetais (lignocelulósicas), cinza da casca de arroz, composto orgânico, agentes plastificantes como glicerol, sorbitol e outros materiais, desde que sejam biodegradáveis. Além disso, o processo de produção utilizaria os mesmos equipamentos empregados na produção de filmes plásticos convencionais.

A produção de frutas, legumes e de verduras, tais como morango, melão, melancia, alface, pimentão, entre outros vem aumentando nos últimos anos e é uma atividade que envolve uma grande quantidade de mão de obra, com uma área cultivada em torno de 14.000 ha em *mulch film* e 22.000 ha em estufas, evidenciando a sua importância econômica e a utilização de cobertura de solo no Brasil. A aplicação do *mulch film* na agricultura tem como finalidade manter ou aumentar a temperatura do solo, manter a umidade, melhorar a eficiência e absorção de água e de fertilizantes, reduzir a germinação de ervas daninhas e principalmente manter a qualidade dos frutos, verduras e legumes até o final da produção, evitando o contato direto dos mesmos com o solo (KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2010a e b).

Na agricultura parte destes filmes são reciclados e outra quantidade é deixada na terra por ser de difícil recolhimento, uma vez que são pequenos pedaços dos filmes, causando uma contaminação irreversível do solo, e de difícil reciclagem devido à grande quantidade de matéria orgânica aderida ao material. Um outro destino para parte destes filmes é a incineração, no entanto, este processo muitas vezes libera substâncias nocivas no ambiente. Este procedimento ocorre devido ao alto custo da mão de obra para retirada correta dos filmes após o término da colheita e da falta de um sistema economicamente viável de descarte.

No caso da utilização de filmes biodegradáveis estes problemas serão evitados, pois não haverá a necessidade de coleta dos mesmos pós-colheita, evitando danos ao meio ambiente e contaminação dos solos.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver filmes de polímeros biodegradáveis pelo processo de extrusão de filmes soprados, buscando a incorporação em diferentes

proporções de negro de fumo, composto orgânico, oriundo de usinas de compostagem, rejeitos de materiais orgânicos das indústrias de celulose e papel, das indústrias de laticínios e da coleta seletiva de resíduos orgânicos, e da cinza oriunda da incineração da casca de arroz para geração de energia termoelétrica, reforços estes de fontes renováveis e reciclados, visando a aplicação em filmes plásticos biodegradáveis para cobertura do solo e proteção de produtos agrícolas. É um custo final com uma vantagem competitiva em relação ao filme agrícola produzido com Polietileno, utilizando polímeros biodegradáveis e materiais reciclados oriundos de fontes renováveis, biodegradáveis, dispensando a coleta final dos filmes após o seu uso na área agrícola, e repor alguns micronutrientes às culturas e ao solo utilizado. Foram desenvolvidas as condições ideais de processamento por extrusão de filmes soprados dos plásticos biodegradáveis com reforços, visando boa resistência mecânica à tração e ao impacto, e que sejam biodegradáveis e ambientalmente adequados.

2. MEIO AMBIENTE E OS IMPACTOS PROVOCADOS PELOS RESÍDUOS POLIMÉRICOS

2.1 Evolução da Civilização Moderna

Com a Revolução Industrial, ocorrida em meados do século XVIII, pode-se dizer que houve o início da evolução tecnológica. Já em meados do século XX (1950/1970), com a Revolução Automotiva e das Petroquímicas, as indústrias passaram a utilizar como fonte energética o petróleo e também os seus derivados, como os plásticos. Por volta de 1980 a Revolução da Informação passou a utilizar a eletrônica e, como parte de fonte energética, o gás natural e a energia solar até os dias atuais.

A evolução acelerada da civilização moderna tem levado a preocupação com as matérias-primas para a produção de polímeros, em virtude do esgotamento das reservas petrolíferas, bem como o rejeito gerado e a sua reutilização. Assim, este é o grande desafio que tem as gerações presente e futura, a fim de preservar a Humanidade e o Planeta. A preocupação com os novos materiais passa por um desenvolvimento técnico-científico bastante desafiador, com vistas à ação de utilizar matérias-primas alternativas, e muitas vezes fazendo modificações químicas complexas para depois transformá-las em produtos que não causem danos à natureza.

Como solução para a problemática ambiental, a comunidade científica e tecnológica vem pesquisando e desenvolvendo os chamados Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e os Polímeros Compostáveis.

2.2 Polímeros e Meio Ambiente

Antes da revolução industrial, os resíduos eram essencialmente orgânicos e, portanto, suscetíveis de serem transformados com facilidade pelos agentes naturais de modificações e de transformação (microrganismos, bactérias, fungos, etc.). No início, as indústrias optaram por produtos mais resistentes e com tempos de vida maiores, que ao longo do tempo foram causando impacto ambiental, que hoje é bastante acentuado.

Tendo em vista a globalização, tem sido crescente a necessidade de produtos de usos mais técnicos, tais como embalagens para produtos industriais, embalagens para produtos eletroeletrônicos, embalagens para transportes aéreos, marítimos, rodoviários, que sejam mais leves, práticos e com maior tempo de vida útil. Consequentemente esse fato tem gerado maior quantidade de resíduos sólidos urbanos oriundos do descarte inadequado. Visto isso, deve-se atentar pela elaboração de estratégias de gerenciamento desses materiais, evitando assim que sejam dispostos de forma incorreta, acarretando prejuízos econômicos (gastos com matéria-prima e energia) e ambientais (poluição do solo e risco de poluição das águas e do ar).

Em particular, os artefatos plásticos convencionais produzidos a partir de polímeros sintéticos, são inertes ao ataque imediato de microrganismos, o que faz com que estes apresentem uma longa vida útil e se tornem responsáveis pelos problemas ambientais. Deste modo uma das alternativas para minimizar a poluição ambiental causada pelo acúmulo de plásticos nos aterros sanitários e lixões, está na utilização de polímeros biodegradáveis ou blendas/compósitos de polímeros biodegradáveis, e/ou a reciclagem destes materiais plásticos.

3. BIOPOLÍMEROS, POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E COMPOSTÁVEIS

De acordo com a “*European Bioplastics Association*” (EN 13432:2000 e EN 14995:2006), bioplásticos são tanto os polímeros biodegradáveis, com biodegradabilidade comprovada e de fontes renováveis ou petroquímicas, bem como os polímeros *Biobased* (fontes renováveis) que podem ser ou não biodegradáveis.

A Figura 3.1 apresenta uma representação esquemática das origens e métodos de produção de polímeros Basebio (*biobased*) (WEBER, C. 2016). Dentre os polímeros biodegradáveis de base não renovável, podemos citar o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).

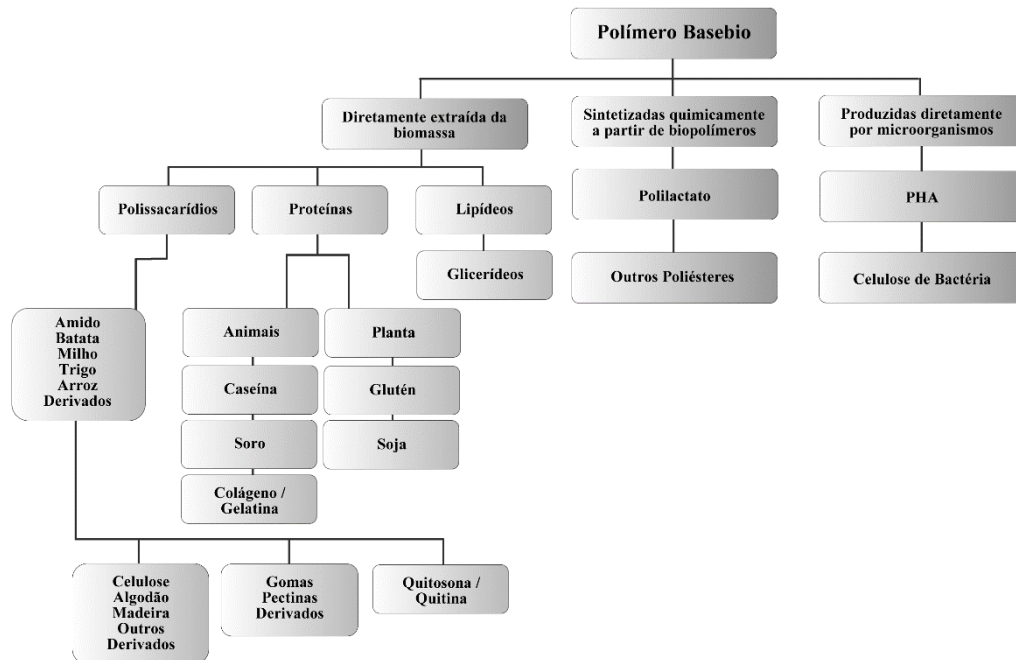


Figura 3. 1 Representação esquemática das origens e métodos de produção de polímeros Basebio (*biobased*). Fonte: adaptado de Weber (2016).

Quanto aos polímeros biodegradáveis, uma das classificações leva em consideração a origem biológica e tecnológica dos mesmos, sendo que estes são divididos em quatro grandes grupos (AVÉROUS e BOQUILLON, 2004).

- a) Produtos de origem agrícola (biomassa);
- b) Produtos de origem microbiana (fermentação);
- c) Produtos biotecnológicos;
- d) Produtos da indústria petroquímica.

Polímeros biodegradáveis de fontes renováveis vem sendo pesquisados em substituição aos plásticos de origem petroquímica ("convencionais não renováveis"), quando a propriedade funcional de biodegradabilidade é a característica desejada ao produto final.

De acordo com as propostas de Avérous e Boquillon (2004), acima mencionadas, os materiais oriundos da biomassa englobam os derivados de polissacarídeos (amidos, derivados de celulose, pectinas, quitosana, gomas, etc.), proteínas de origem animal e vegetal, proteínas de soro do leite, caseína, glúten, colágeno, gelatina, etc. e lipídios (ceras).

A Figura 3.2 ilustra um diagrama de possíveis materiais obtidos por processo de refinaria de grãos e legumes (XIUZHI, 2013).

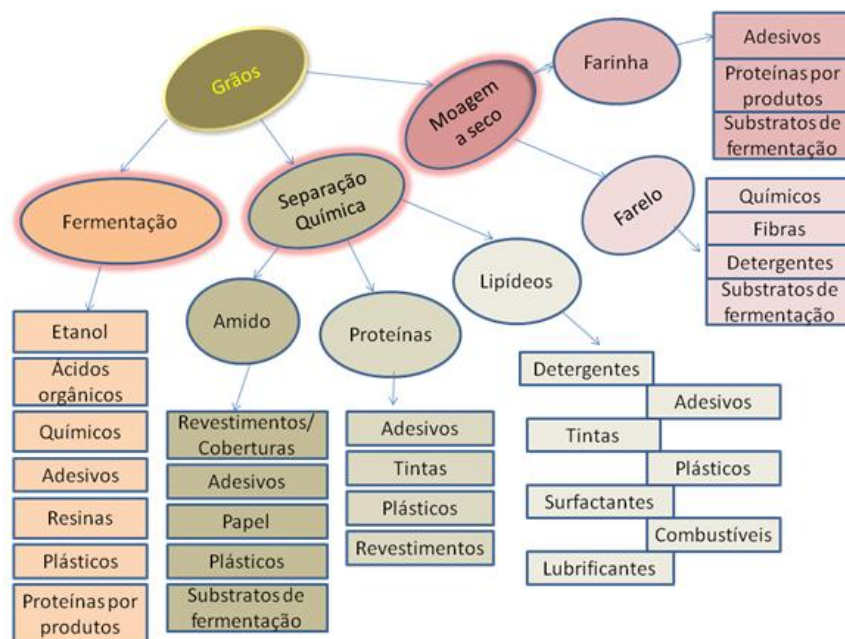


Figura 3. 2 Diagrama de possíveis produtos do processo de refinaria de grãos e legumes. Fonte: adaptado de Xiuzhi (2013).

O segundo grupo de materiais de origem inclui polímeros produzidos por via fermentativa sem que seja necessário outro processo de transformação. Nesta família estão incluídos os poli(hidroxialcanoatos) como, o poli(hidroxibutirato) (PHB) e o poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) (ZIBIAO et al., 2016).

Entre os polímeros naturais, os poli(hidroxialcanoatos) (PHAs) compreendem uma família de poliésteres biodegradáveis que são produzidos por uma ampla variedade de microrganismos para utilização do carbono e armazenamento de energia. A síntese é promovida pelo crescimento desequilibrado durante a fermentação e acúmulo dos grânulos de PHA como parte de um mecanismo de sobrevivência dos microrganismos.

Dependendo do número de carbonos nos componentes monoméricos, os PHAs podem ser classificados como PHAs de cadeia curta (C3-C5), que consiste em 3-5 monômeros de carbono e cadeia média (C6-C14), que consiste em 6-14 monômeros de carbono nas unidades de 3-hidroxiálcanoatos. Por exemplo, poli(3-hidroxiбутирато) (PHB), poli(3-hidroxiуalerato) (PHV) e o seu copolímero poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуalerato) (PHBV) são exemplos típicos de PHAs de cadeia curta, tornando-os o maior grupo de poliésteres naturais (ZIBIAO et al., 2016).

O grupo de materiais biotecnológicos é formado por aqueles polímeros que envolvem a produção biotecnológica/fermentativa do monômero, entretanto, exigem um processo de síntese ou polimerização convencional. Dentre este grupo de materiais se encontra a família dos poli(lactídeos), onde o poli(ácido láctico) (PLA) ganha destaque.

A Figura 3.3 ilustra a possibilidade de obtenção de polímeros biotecnológicos contendo grupos carboxílicos (CHANDRA, 1998).

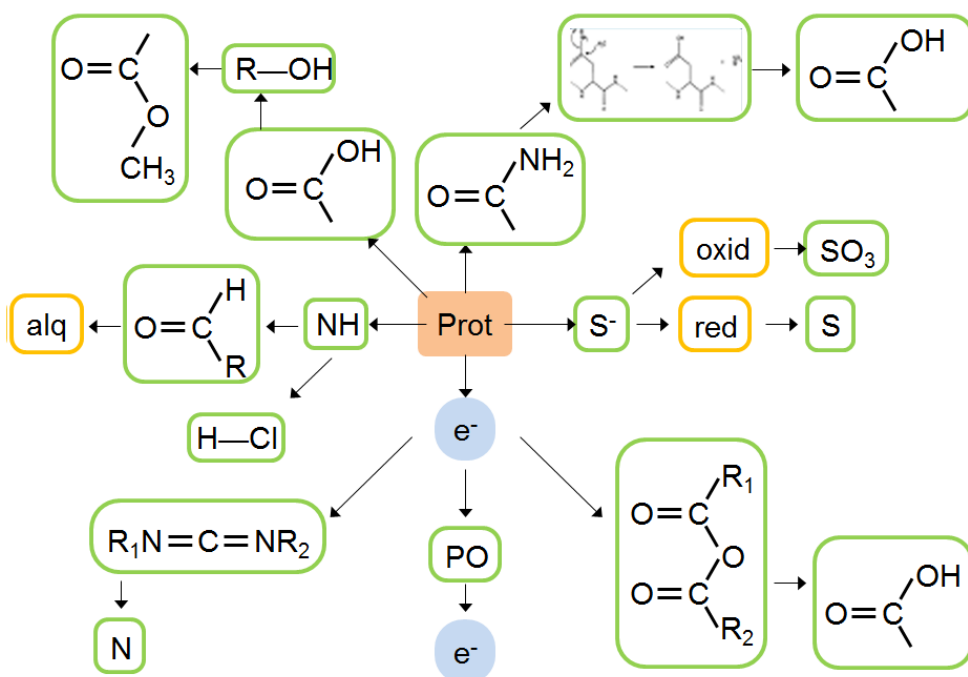


Figura 3. 3 Possibilidades de obtenção de polímeros contendo grupos carboxílicos de produtos biotecnológicos. Fonte: adaptado de Chandra (1998), pelo próprio autor e Macedo (2018).

O último grupo pode ser composto pelos polímeros derivados de petróleo, e/ou parte de seus monômeros podem ser provenientes de fontes renováveis que apresentam biodegradabilidade. A este grupo pertencem as famílias de poli-ε(caprolactona) (PCL),

de poli(esteramidas) (PEA), de co-poli(ésteres alifáticos) (PBS) e os co-poli(ésteres alifáticos aromáticos) (PBAT).

3.1 Polímeros biodegradáveis comercialmente disponíveis

A classificação dos principais poliésteres biodegradáveis disponíveis comercialmente é ilustrada na Tabela 3.1, que apresenta os diferentes tipos de polímeros, sua origem, fornecedor e nome comercial. Estima-se que o mercado de polímeros biodegradáveis cresceu de 65 kt em 2007 para 400 kt em 2015, o que significa uma taxa média de crescimento anual de 25%. Com essa previsão, deve-se levar em consideração não apenas o potencial de crescimento, mas também as novas tecnologias e mercados. De acordo com as novas incorporações das empresas, as marcas comerciais estão em constantes alterações, por isso há a necessidade de uma atualização constante das marcas e capacidade instaladas.

Tabela 3.1 Apresentação de diferentes tipos de polímeros, sua origem, fornecedor e nome comercial

Polímero	Origem	Empresa	Nome comercial
Poli(butileno adipato co-tereftalato)	Polímeros de fonte fóssil	BASF	Ecoflex [®]
Copolímero alifático aromático		Eastman - Novamont	Eastar Bio [™]
PTMAT Poli(tetrametileno adipato co-tereftalato)		DU PONT	Sorona [®]
Poli(trimetileno tereftalato) (PTT)		DU PONT	Sorona [®]
Álcool Polivinílico (PVOH)		DU PONT	Elvanol [®]
Álcool Polivinílico (PVOH)		Kuraray	POVAL
Álcool Polivinílico (PVOH)		Celanese	Celvol [®]
Poli-ε-(caprolactona) PCL		Dow Chemical	TONE [™]
Poli-ε-(caprolactona) (PCL)		Daicel Chemical	Placool [®]
Poli-ε-(caprolactona)		Perstop Caprolactones	CAPA [®]
Poli(butileno succinato) (PBS)		Showa Highpolymer	Bionolle [™]

Poli(butileno succinato) (PBS)		Cortec	Eco Film™
Polímeros Celulósicos	Polímeros de fonte renovável	Balakovo Fiber Materials Factory LCC	Celuluzon®
Polímeros Celulósicos		Innovia Films	Natureflex™
Família dos Poli(hidroxicarboxilatos) (PHAs)		Teles™	Mirel™
		Procter & Gamble™	Nodax™
Poli(ácido láctico) (PLA)		NatureWorks LLC	NatureWorks® PLA
Poli(ácido láctico) (PLA)		Mitsui Chemical	LACEA® PLA
Poli(ácido láctico) (PLA)		Shimazu	Lacty
Blendas com polímeros de fontes renováveis	Blendas/Copolímeros de origem fóssil com polímeros de fontes renováveis	Cereplast	Cereplast Compostable™
Amido termoplástico (TPS) com PCL ou PBAT		Novamont	Mater Bi®
PBAT + PLA		BASF	Ecovio®
Blenda PBS		Cortec	Eco Works

Fonte: do próprio autor.

3.1.1. Poli(ácido láctico) - PLA

Entre os polímeros biodegradáveis e/ou compostáveis se destaca o poli(ácido láctico) (PLA), desenvolvido em 1932 por Carothers, que produziu um produto de baixa massa molar pelo aquecimento, sob vácuo, do ácido láctico. O PLA é uma alternativa sustentável em relação aos produtos derivados da petroquímica. Os lactídeos são produzidos em grande escala pela fermentação microbiana de subprodutos agrícolas principalmente as substâncias ricas em carboidratos. Atualmente este material é produzido por uma série de indústrias a partir do amido do milho. A mistura de PLA com poli(ácido glicólico) (PGA) foi a primeira tentativa de uso comercial deste material. Com o nome comercial de *Vicryl*® é uma blenda polimérica desenvolvida para o uso em suturas cirúrgicas (PACHEKOSKI, 2014). Atualmente, o PLA é utilizado não somente na área médica (próteses, implantes, suturas e drágeas), como na área de tecidos e manufatura de produtos em geral pela Cargill.

A Figura 3.4 ilustra o processo síntese para obtenção do Poli(ácido láctico) a partir da glicose oriunda de fontes renováveis.

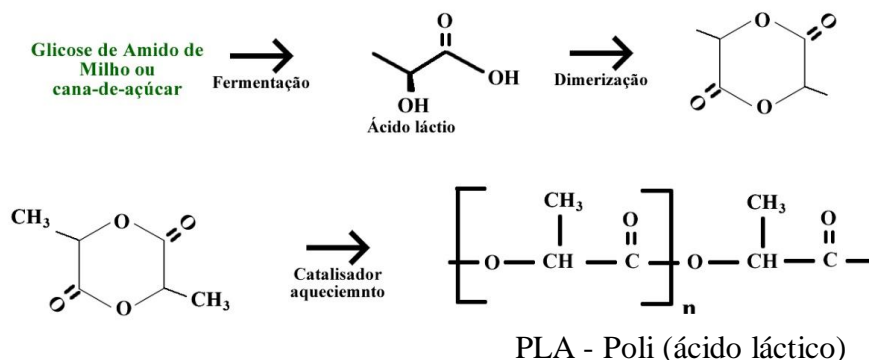


Figura 3. 4 Ilustração do processo de síntese do PLA a partir da glicose oriunda de fontes renováveis: (a) abertura do anel láctico e (b) síntese do PLA usando glicose de milho ou cana de açúcar. Fonte: Adaptado de Pachekoski (2014).

Testes em escala comercial confirmam a facilidade de processamento do material, que acontece em temperaturas próximas das poliolefinas, resultando em produtos finais com propriedades similares às dos poliésteres (PACHEKOSKI, 2014).

3.1.2. Poli(butileno adipato co-tereftalato) – PBAT (Ecoflex®)

O poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um copoliéster alifático aromático produzido a partir do petróleo, derivado principalmente de 1,4-butanodiol, ácido adipico e ácido tereftálico (ARRUDA et al., 2012; FUKUSHIMA et al., 2012). A fórmula estrutural do PBAT é representada pela Figura 3.5, conforme apresentado em Xiao et al. (2009). Atualmente o PBAT também é produzido a partir de fontes renováveis utilizando o ácido succínico e o ácido adipico de fontes renováveis.

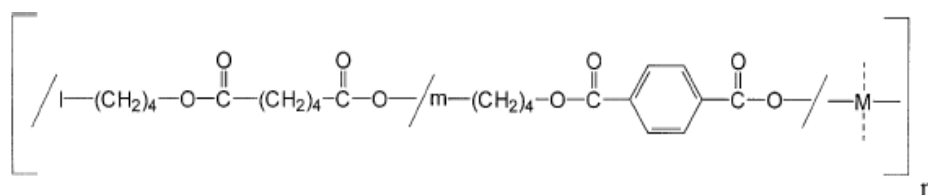


Figura 3. 5 Ilustração da estrutura química do poli(butileno adipato co-tereftalato) Fonte: Adaptado de Xiao et al. (2009).

O PBAT é considerado um copoliéster biodegradável pelas agências European Union (European Standard EN 13432), American Certification System of Biodegradable Products Institute (BPI) e pela certificadora japonesa GreenPla Standard.

4. APLICAÇÃO DE POLÍMEROS NA AGRICULTURA

4.1 Filmes Plásticos

Atualmente as embalagens plásticas flexíveis na forma de filmes fazem parte da vida cotidiana em diversos países do mundo. Uma característica importante desses produtos é a sua longevidade e, por isso, quando sua disposição final for feita de maneira inadequada, acarretará uma série de problemas, tais como poluição de uma forma geral (solo e água), entupimento de vias pluviais e córregos, ou mesmo ocupando um grande espaço nos aterros sanitários e lixões.

Embora haja muitas iniciativas para sua reciclagem, um enorme volume de peças e embalagens plásticas flexíveis são descartados todos os dias no meio ambiente, onde podem permanecer intactas por mais de 100 anos, por serem resistentes à água e aos microrganismos. Este panorama tem demandado uma crescente busca de alternativas de forma que os materiais plásticos descartados, em especial os utilizados na agricultura, possam reduzir seus danos à natureza. Os filmes plásticos não-biodegradáveis utilizados nas áreas agrícolas têm que ser recolhidos após o seu uso e eliminados ou reciclados, gerando custos adicionais dentro do sistema.

Nesse contexto, o interesse e o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis têm crescido muito nos últimos anos e gerado grande evolução tecnológica para produção de filmes e embalagens plásticas flexíveis.

4.2 Aplicações do plástico na agricultura

A tecnologia da plasticultura tornou-se uma alternativa simples, de baixo custo e eficiente para reduzir ou minimizar os períodos de entressafra.

Em 1951 surgiu, no Japão, o primeiro filme de PVC para emprego agrícola. Mais tarde, em 1995, as películas de PVC foram utilizadas na fumigação do solo e silagem forrageira. Em 1958, a França iniciou experiências de abrigos e cobertura inerte de solo usando filmes de polietileno de baixa densidade. Os pequenos túneis funcionaram bem, e rapidamente se espalharam por todo o mundo, ficando conhecidos como "Túneis Nantenses" porque surgiram na cidade francesa de Nantes. A partir de então, a utilização do plástico nas atividades agrícolas assumiu grande importância e

suas aplicações se diversificaram. Além dos túneis “Nantenses baixos” surgiram as estufas, a cobertura inerte de solo com plástico (mulch film), os túneis altos, a impermeabilização dos reservatórios e canais de irrigação, e muitas outras importantes formas de utilizar o plástico nas diferentes atividades dos produtores rurais.

A utilização dos filmes plásticos é uma realidade mundial e é considerado um insumo indispensável na agricultura dos países desenvolvidos, e está rapidamente sendo adotado pelos agricultores das nações em desenvolvimento. No ano de 2010, cerca de 2,5 milhões de toneladas de material plástico foram aplicados na proteção das culturas, sendo 560.000 t no oeste europeu e 285.000 t somente na Itália (BILCK, 2010 a e b).

Os filmes plásticos mais utilizados na agricultura são os de cor preta e os transparentes. Entretanto, outras cores, como branca, azul, violeta, amarela, laranja, verde e prateada podem ser utilizadas dependendo das condições climáticas. Observa-se que o filme transparente permite a passagem de maior quantidade de radiação ultravioleta (220-380 nm), seguido pelos filmes de cor laranja e violeta. Esta radiação, entretanto, é completamente interceptada pelos filmes preto, branco-opaco e verde. A radiação visível (380-760 nm) é totalmente absorvida pelos filmes preto e branco-opaco e em menor proporção pelos filmes violeta, laranja, verde e transparente. Nas faixas de ondas curtas (780-2500 nm) e longas (>2500 nm) do infravermelho, as maiores percentagens de transmissões são obtidas nos filmes transparentes e violeta e menores nos filmes pretos e verdes (BILCK, 2010 a e b).

Filmes que permitem a passagem de maior quantidade de radiação visível possibilitam o crescimento de plantas invasoras, apesar da temperatura se elevar bastante em períodos de grande intensidade luminosa, devido ao efeito "estufa".

Em relação à cobertura plástica do solo, é estimado que a evapotranspiração pode ser reduzida de 5 a 10%, principalmente na fase inicial da cultura, quando a evaporação tem predomínio sobre a transpiração. Segundo estudos agrônômicos, a cobertura plástica também tem influência sobre a distribuição das raízes, estimulando-as a serem mais superficiais, possivelmente pelo maior acúmulo de umidade na superfície.

A temperatura na camada superficial do solo fica cerca de 5 °C mais elevada com a cobertura plástica em relação ao solo "nu", propiciando maior absorção de água

e nutrientes e, conseqüentemente, maior crescimento nos períodos de baixas temperaturas.

Nas culturas de tomate, pimentão, abobrinha e berinjela, a utilização do plástico na cobertura do solo aumenta significativamente a produção, a precocidade e melhora a qualidade conforme ilustrado nas Figuras 4.1 e 4.2. Outras vantagens também foram observadas como o aumento da temperatura do solo, redução da compactação do solo, redução da lixiviação de nutrientes, redução na evaporação, antecipação da colheita, produção mais limpa e aumento do crescimento. Dependendo da cultura, o aumento da produção, com uso da cobertura plástica do solo pode atingir até 100%, como é o caso do melão e do pepino, cuja estimativa é de 70 a 100% de aumento.

Na cultura de morango, a utilização do plástico tem sido constatada desde 1950, porém no Brasil esta prática surgiu depois da década de 60. Inicialmente, na maioria das regiões brasileiras, utilizava-se casca de arroz e palhas nas coberturas dos canteiros. Com o aperfeiçoamento do manejo da cultura de morango, foi introduzido o *mulch film*, que possui como principal objetivo controlar ervas daninhas invasoras e evitar que as frutas fiquem sujas de terra. Tradicionalmente, na maioria das regiões produtoras brasileiras, preparam-se os canteiros nos meses de janeiro e fevereiro, realiza-se o plantio das mudas entre os meses de março e abril e após 20 a 40 dias é colocado o *mulch film*.



Figura 4. 1 Ilustração do uso do *mulch film* de polietileno na produção de (a) tomate e (b) pimentão. Fonte: Eletro Plastic (2009).



Figura 4. 2 Ilustração da cultura de alface utilizando *mulch film* biodegradável. Fontes: Harada e Eletro Plastic (2013).

A cultura do morango vem se desenvolvendo lucrativamente por todo o mundo com uma área total plantada de 247.830 ha, que gerou uma produção de 2.544.030 toneladas de frutas, com destaque para os Estados Unidos (1.004.160 t/ano), Espanha (288.100 t/ano), Coreia do Sul (202.500 t/ano) e Japão (198.200 t/ano), que são os principais países produtores. O Brasil, apesar de não figurar entre os principais produtores mundiais, apresenta uma área representativa de pelo menos 3.500 hectares plantados em todo território nacional. A expansão da produção de morangos e conseqüentemente da utilização do *mulch film* na cobertura do solo vêm despertando o interesse de alguns países em relação ao volume de materiais plásticos utilizados, em particular daqueles da União Europeia, que tem dado um grande apoio à substituição de filmes plásticos convencionais na agricultura através de programas específicos como o “*Environmentally friendly mulching and low tunnel cultivation*”.

No Brasil não há notícia de apoio para o desenvolvimento destas áreas de aplicação. A fruticultura é uma atividade de grande importância social e econômica, sendo geradora de divisas para a economia. Como exemplo, a cultura da goiaba tem apresentado amplas possibilidades de consumo nos mercados interno e externo, integrando importantes projetos comerciais de fruticultura no Brasil. O Brasil possui uma área total cultivada com goiaba de 15.000 ha e produção de aproximadamente 316.000 t. O ensacamento da goiaba de mesa deve ser realizado após o desbaste dos frutos, onde os frutos remanescentes são protegidos com os sacos de aproximadamente 15x12 cm, os quais são presos no pedúnculo do fruto ou no ramo que o sustenta, por meio de um fitilho vegetal ou arame fino, que poderá ser substituído por polímero biodegradável.

Quando a produção é voltada para o mercado de fruta fresca, é essencial que os

frutos apresentem boa aparência externa e interna para ter um atrativo melhor aos consumidores. O ensacamento das frutas é uma prática fitossanitária eficaz e vem sendo utilizada desde a década de 60, principalmente para frutas como pêssego, pera, ameixa e goiaba. Essa prática aliada a outras técnicas pode, no futuro, facilitar a produção de frutas chamadas de "orgânicas".

Os materiais mais utilizados são os sacos de papel-manteiga, sacos de papel encerado e o tecido não tecido de polipropileno (TNT), também conhecido como agro têxtil. Conforme a norma NBR-13370:2017, o tecido não-tecido é uma estrutura plana, flexível e porosa, constituída de uma manta de fibras ou filamentos, orientados direcionalmente ou ao acaso, consolidados por processo mecânico (fricção) e/ou químico (adesão) e/ou térmico (coesão) e as combinações destes.

No Brasil, não foram encontradas informações a respeito do destino final dos sacos utilizados na proteção de frutas de mesa como a goiaba. Desta forma, torna-se importante a utilização de filmes biodegradáveis como uma alternativa prática que venha a reduzir o volume de material não biodegradável gerado por esta atividade.

A utilização de sacos biodegradáveis na produção de mudas de fáfia pode ser uma boa alternativa na melhoria do manejo, onde as mudas prontas para o plantio no solo não sofreriam danos ao serem retiradas dos saquinhos para serem transplantadas no solo e as embalagens seriam degradadas juntamente com os resíduos orgânicos. No Brasil, não foi encontrado nenhum trabalho publicado com a utilização direta da embalagem no solo, durante o transplante de mudas.

Filmes agrícolas não-biodegradáveis têm que ser recolhidos após o seu uso e eliminados ou reciclados, gerando custos adicionais dentro do sistema. Em contraste, o filme biodegradável poderá ser simplesmente deixado no solo de plantio. Nos últimos anos o desenvolvimento de filmes plásticos provenientes de fontes renováveis vem recebendo grande suporte dos países da comunidade europeia, preocupados principalmente com o grande volume de lixo urbano, a escassez de petróleo e em contribuir com o desenvolvimento sustentável.

Na Europa apenas uma parte desses filmes é reciclada, a maior parte é deixada na terra (causando um acúmulo de passivo irreversível no solo e possível contaminação da produção) ou é queimada, liberando substâncias nocivas no ar. Esses procedimentos ocorrem devido ao alto custo da mão de obra para retirada correta dos filmes após o

término da colheita e a falta de um sistema economicamente viável de descarte. Outro agravante é que esses filmes são de difícil reciclagem devido à grande quantidade de matéria orgânica aderida ao material. Outra preocupação crescente é que as coberturas plásticas nunca são completamente removidas do campo agrícola, deixando restos que permanecem no solo por décadas (BRIASSOULIS et al. 2015; RAMOS et al. 2015).

Na China, o uso prolongado de coberturas de filme plástico resultou em um acúmulo estimado de 50-260 kg/hm² de plásticos residuais na camada superficial do solo (0-20 cm), o que pode inibir o crescimento das plantas (LIU et al., 2014 a e b). Embora o PE seja considerado quimicamente inerte, os fragmentos de PE acumulado podem afetar fisicamente o solo e entrar na cadeia alimentar (SIVAN, 2011; RILLIG, 2012; DUIS e COORS, 2016; HUERTA et al., 2016). As coberturas de plástico também introduzem vários aditivos, tais como agentes plastificantes que podem poluir o solo (FU e DU, 2011; KONG et al., 2012; MAGDOULI et al., 2013; WANG et al., 2013 e 2015).

Segundo Kader et al. (2017) filmes plásticos agrícolas são usados na produção de culturas especiais, modificando a temperatura do solo, conservando a umidade, permitindo reduzir a germinação de plantas daninhas (Martín-Closas et al., 2017), consequentemente aumentando a produtividade das culturas. O filme plástico de polietileno de baixa densidade (PEBD) é a cobertura plástica mais usada por ser mais barata, fácil de processar, altamente durável e flexível (KASIRAJAN e NGOUAJIO, 2012). No entanto, o uso generalizado de PEBD, que não é biodegradável, resultou em uma contaminação ambiental grave (TEUTEN et al., 2009; LIU et al., 2014 a e b; HE et al., 2015; STEINMETZ et al., 2016).

Questões relacionadas à preservação ambiental têm sido discutidas não somente devido à escassez de recursos, mas também em função da legislação cada vez mais rigorosa.

4.3 Polímeros biodegradáveis para aplicação na agricultura

Existem no mercado diversos polímeros biodegradáveis, como poli(ácido láctico) (PLA), poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), poli(ε-caprolactona) (PCL), poli(hidroxialcanoatos) (PHA), poli(hidroxibutirato) (PHB), poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV). Dentro desta família de materiais existem marcas comerciais

conhecidas como BioplastTM, Ecoflex[®], Ecovio[®], Mater-BiTM, IngeoTM, EcopondTM, que apresentam boas características para a produção de filmes, mas o seu uso, em substituição aos polímeros convencionais, é dificultado pelos seus custos serem maiores do que os polímeros tradicionais.

Uma opção para reduzir o custo maior dos filmes plásticos biodegradáveis utilizados na agricultura é a aplicação de blenda/compósitos de polímeros biodegradáveis com compostos orgânicos, sílicas de fontes renováveis e/ou fibras vegetais, sem modificar significativamente a resistência mecânica, processabilidade e permeabilidade à água e oferecendo vantagens, tais como: não há custo para recolhimento e reciclagem dos filmes plásticos biodegradáveis, melhoria na qualidade dos produtos agrícolas, higiene, combate a ervas daninhas, controlando erosão do solo, liberação de defensivos agrícolas e micro nutrientes de maneira controlada, controlando a insolação, controle da evaporação da umidade, permeação do gás carbônico e oxigênio do solo, entre outras vantagens competitivas. Além disso, os processos de produção dos filmes compósitos utilizam os mesmos equipamentos empregados na produção de filmes plásticos convencionais, podendo ainda incorporar agentes plastificantes, negro de fumo entre outros aditivos.

As coberturas plásticas biodegradáveis (CPBios) podem ser preparadas a partir de polímeros de fontes renováveis (base biológica) derivados de microrganismos ou plantas, ou materiais de origem fóssil. Polímeros de fontes renováveis (base biológica) comuns utilizados em CPBios incluem ácido poli láctico (PLA), amido, celulose e poli-hidroxialcanoatos (PHA). Os poliésteres de origem fóssil usados em CPBios incluem poli(butileno succinato) (PBS), poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA) e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) (KASIRAJAN e NGOUAJIO, 2012). Polímeros usados em CPBios contêm ligações éster ou são polissacarídeos, que são passíveis de hidrólise microbiana (BRODHAGEN et al., 2015).

Em teoria, os CPBios deveriam ser completamente catabolizados por microrganismos do solo, convertidos em biomassa microbiana, CO₂ e água (KIJCHAVENGKUL et al., 2008a, b e c; LUCAS et al., 2008). Na prática, a quebra completa em um período de tempo razoável nem sempre é observada (LI et al., 2014b).

Reguladores e produtores citam preocupações sobre a quebra imprevisível ou incompleta e o destino final dos constituintes do CPBios e seus efeitos nos ecossistemas

do solo (GOLDBERGER et al., 2015; MILES et al., 2017).

Devido ao aumento da demanda por substitutos ecológicos para PE, espera-se que o mercado global de CPBios continue a crescer. A saúde do solo é uma componente chave da sustentabilidade do agroecossistema, portanto, há a necessidade de entender os efeitos dos CPBios na produtividade das culturas e nos solos. Até o momento, a maioria dos estudos de solo relacionados com o *mulching* de plástico se concentraram no Polietileno.

4.3.1 Efeitos indiretos de *mulching* filmes plásticos em solos via modificação microclimática

Uma maneira pela qual as coberturas plásticas biodegradáveis (CPBios) e Polietileno (PE) podem afetar indiretamente nos ecossistemas do solo e o funcionamento da comunidade microbiana é via modificação do microclima do solo e da atmosfera. Como uma barreira na superfície do solo, as coberturas de plástico reduzem a evaporação e as trocas gasosas, aumentam a temperatura do solo e reduzem a transmissividade da luz (KASIRAJAN e NGOUAJIO, 2012).

A extensão dessas modificações depende de suas propriedades físico-químicas; por exemplo, as coberturas de PE resultam em maior aquecimento em comparação com os CPBios (KADER et al., 2017) e são menos permeáveis ao vapor (Touchaleaume et al., 2016) resultando no acúmulo de CO₂ no solo (ZHANG et al., 2015; YU et al., 2016). Ao servir como uma barreira para a evaporação, as coberturas de plástico podem resultar em níveis crescentes de umidade do solo (QIN et al., 2015), o que pode, em última análise, alterar a sua estrutura física; por exemplo, aumentando a proporção de agregados estáveis à água (SIWEK et al., 2015). Condições favoráveis de umidade e temperatura sob coberturas de plástico também afetam as raízes das plantas, tipicamente estimulando o desenvolvimento das raízes e aumentando a exsudação das raízes (LI et al., 2014b; WANG et al., 2016). Isso resulta em maior disponibilidade de nutrientes para microrganismos da rizosfera (MAUL et al., 2014; LIU et al., 2015).

Como os níveis de umidade do solo, a temperatura, a difusividade do vapor e a presença de raízes modulam a atividade microbiana, conclui-se que modificações no microclima do solo sob cobertura plástica afetam as comunidades microbianas do solo.

O *mulching* de plástico também pode diminuir as populações de invertebrados do solo que podem reduzir as pressões de aeração de cima para baixo para os microrganismos. Um estudo de 28 anos em Shenyang, China, demonstrou que a cobertura inerte do filme plástico aumentou a abundância relativa de *Proteobactérias* e *Actinobactérias* (FARMER et al., 2017).

Outros estudos, como os de NÚÑEZ-ZOFÍO et al. (2011) relataram melhora no controle de *Phytophthora capsici* ou aumento de fungos micotoxigênicos sob cobertura plástica (MUNOZ et al., 2015). A partir de estudos de PE, podemos inferir que os CPBios podem ter efeitos indiretos similares e alterar a estrutura e diversidade da comunidade microbiana. Além das mudanças na estrutura da comunidade microbiana, as coberturas de filme plástico afetam o funcionamento microbiano.

Alguns estudos relatam aumento da atividade microbiana sob cobertura (MU et al., 2014 e 2016; ZHANG et al., 2015; CHEN et al., 2017 a e b), enquanto outros relatam atividade reduzida. A resposta provavelmente depende da quantidade de aquecimento sob as coberturas: onde a temperatura ambiente é baixa, a cobertura do solo aproxima a otimização microbiana e aumenta a atividade, enquanto que nas estações mais quentes as coberturas podem elevar as temperaturas acima dos ideais, limitando a atividade microbiana do solo. As mudanças na atividade microbiana acabam influenciando o ciclo e o armazenamento de nutrientes.

O efeito do plástico no carbono orgânico presente no solo (COS) é o resultado do equilíbrio entre o aumento do crescimento radicular e a secreção de exsudado e a decomposição microbiana e a perda para CO₂ (NAN et al., 2016). Assim, não é de surpreender que os estudos que examinaram o carbono orgânico presente no solo (COS) sob coberturas plásticas tenham produzido resultados mistos, como os de LI et al., 2014a; AN et al. (2015) alguns relatando aumento do carbono da biomassa e carbono orgânico presente no solo (COS), segundo MUNOZ et al. (2017), e outros, relatando que não houve mudança, como relatado por WANG et al. (2016) ou diminuição do carbono orgânico presente no solo (COS) (CUELLO et al., 2015). Deve-se notar que as mudanças no carbono orgânico presente no solo (COS) ocorrem em intervalos de tempo mais longos, de modo que a natureza de curto prazo (uma ou duas estações) da maioria dos experimentos de cobertura não contempla essas dinâmicas de longo prazo.

O *mulching* de plástico também afeta o ciclo e as perdas de nitrogênio nos solos (QIN et al., 2015; NAN et al., 2016). Como a cobertura plástica melhora a eficiência do uso da água, a lixiviação de nitrato é reduzida. De fato, QIN et al. (2015) estimaram um aumento de até 60% na eficiência do uso de nitrogênio sob cobertura inerte de PE em comparação com os controles sem a cobertura inerte. Com relação à liberação de gás N₂, os resultados são mistos, com alguns estudos, como os de LI et al. 2014d e LIU et al., 2014 a e b relatando reduções e outros, reportando aumentos (OKUDA et al., 2007; ARRIAGA et al., 2011; NISHIMURA et al., 2012; CUELLO et al., 2015; CHEN et al., 2017 a e b). Esses estudos mostram que a cobertura inerte plástica, independente da composição, tem efeitos significativos sobre os micróbios do solo e seus processos através de modificações ambientais. Em vários casos, a melhoria da produtividade da cultura com cobertura inerte foi acompanhada por uma perda de matéria orgânica do solo e aumento da liberação de gases de efeito estufa (STEINMETZ et al., 2016).

É importante notar que os filmes de PE frequentemente resultam em temperaturas mais altas no solo e são mais eficazes na supressão de ervas daninhas em comparação com os CPBios. Como uma barreira física, espera-se que os CPBios tenham efeitos indiretos semelhantes, embora não idênticos, nos micróbios do solo através da modificação do microclima. A questão pendente é como esses efeitos se manifestam quando a incorporação direta e a biodegradação de CPBios serão levadas em consideração.

4.3.2 Efeitos diretos das CPBios (coberturas plásticas biodegradáveis) via incorporação no solo

Embora os CPBios possam ter efeitos comparáveis aos das coberturas de PE (Polietileno), quando usados como barreira de superfície, eles são distintamente diferentes quando se considera o seu destino final. Após o período de crescimento, os filmes de PE devem ser removidos da superfície do solo, enquanto os CPBios devem ser biodegradados por microrganismos. Este aspecto é único dos CPBios, e pode ter efeitos na ecologia e no funcionamento do solo que não podem ser previstos a partir de estudos de plásticos não biodegradáveis como o PE.

Os fragmentos de filmes de plástico biodegradável podem modificar fisicamente o solo antes que sejam totalmente biodegradáveis. Por exemplo, fragmentos de plástico

PE reduzem a infiltração no solo e a absorção de água; sua acumulação pode afetar os ecossistemas do solo e, finalmente, a germinação e o crescimento das plantas (LIU et al., 2014 a e b). Portanto, é concebível que, sob condições que restringem a atividade microbológica do solo (por exemplo, a escassez de água), os fragmentos de CPBios podem acumular-se no solo com efeitos semelhantes no solo e nas plantas.

Do ponto de vista da toxicologia, os fragmentos de CPBios incorporados ao solo são geralmente considerados seguros. Por exemplo, testes da mistura de amido-copolíéster Mater-Bi® (NOVAMONT) não mostraram efeitos eco toxicológicos, conforme estudos de Sforzini et al. (2016), nem efeito adverso no potencial de nitrificação (Norma ISO 14238:2012; ARDISSON et al., 2014), reprodução de *Enchytraeus albidus* (ISO 16387:2014), ou *Vibrio fischeri*, segundo teste flash (Norma ISO 11348-3:2007; KAPANEN et al., 2008). Da mesma forma, amostras de solo contendo PBAT (Ecoflex® - BASF), PHB e PLA não mostram nenhuma fitotoxicidade visual (Norma ISO 11269-2:2012; RYCHTER et al., 2006 e 2010). Deve-se notar que esses estudos se concentram em respostas de curto espaço de tempo; possíveis efeitos de uma exposição mais longa não foram ainda testados.

As coberturas de plástico são compostas não apenas dos polímeros principais, mas também de pequenas quantidades de componentes orgânicos (por exemplo, aditivos, plastificantes, etc.), cujos efeitos são ainda largamente desconhecidos.

Testes tradicionais para toxicidade em plantas não foram adaptados para identificar efeitos de compostos liberados de CPBios. Primeiro, compostos diferentes são liberados em momentos diferentes durante o processo de biodegradação. Em segundo lugar, os testes usados com frequência deixam de considerar as necessidades e as respostas em mudança ao longo do desenvolvimento das plantas, concentrando-se apenas na germinação. Finalmente, a diversidade de respostas das plantas no ecossistema é estreitamente representada por testes que analisam o crescimento inicial em algumas poucas espécies de plantas, em geral vigorosas.

Apesar dessas restrições, alguns efeitos surgiram. Um teste de fito toxicidade de vários produtos químicos usados em biopolímeros descobriu que alguns exibiram uma inibição do crescimento de plantas dependente da concentração (MARTIN-CLOSAS et al., 2014). Polímeros de acrilato usados para manter a umidade do solo prejudicaram o desenvolvimento da raiz e da parte aérea do milho (CHEN et al., 2016). Descobriu-se

que os compostos orgânicos liberados dos polímeros de cobertura morta são absorvidos pelas plantas cultivadas (LI et al., 2014c; CHEN et al., 2017 a e b).

Segundo dados de alguns dos efeitos demonstrados nas plantas, esses aditivos também podem afetar os microrganismos do solo e suas funções, embora esses efeitos sejam em grande parte inexplorados. Dispersos no solo, os CPBios são um insumo de carbono, embora muito pequeno quando se levar em conta o volume de solo no qual eles são incorporados.

No entanto, o crescimento de microrganismos no solo agrícola geralmente é limitado pela disponibilidade de carbono e vários estudos demonstraram respostas de microrganismos do solo a esses pequenos insumos. Os CPBios causaram aumentos na biomassa microbiana e nas atividades enzimáticas (LI et al., 2014a; Yamamoto et al., 2015) e mudanças nas estruturas da comunidade microbiana do solo (KOITABASHI et al., 2012; LI et al., 2014b; MUROI et al., 2016).

Há evidências de que os CPBios enriquecem para certos tipos de polímeros, por exemplo, filmes de Polibutirato succínico adipato (PBSA) preferencialmente selecionados para fungos *Aspergillus*, *Penicillium* e *Acanthamoeba*, (Koitabashi et al., 2012) e de filme PBAT foram enriquecidos em *Ascomycota* (*Apodus*, *Saccharicola*, *Setophoma*), e *Proteobacteria* (*Hyphomicrobium*, *Caenimonas*), segundo relatos de MUROI et al. (2016).

Vários estudos também observaram aumento na abundância de fungos no solo, como resultado da incorporação de CPBios (LI et al., 2014b; MA et al., 2016; MUROI et al., 2016).

A maioria desses estudos examina apenas um tipo de solo ou localização; um dos poucos estudos para examinar respostas em múltiplos locais mostrou um enriquecimento de fungos em um local e bactérias Gram-positivas em outro (LI et al., 2014b) indicando que as respostas microbianas aos CPBios podem ser afetadas pelo meio ambiente e tipo de solo.

A fim de conhecer se as mudanças observadas nas comunidades microbianas são resultado dos efeitos do microclima (isto é, mudanças que seriam esperadas, independentemente do material plástico usado) ou são específicas para CPBios cultivadas no solo, resultados de estudos que comparam diretamente comunidades microbianas sob PE e CPBios no mesmo experimento são necessários.

Os poucos estudos disponíveis relataram aumento da abundância microbiana, respiração e atividades enzimáticas sob CPBios em comparação com tratamentos em PE, sugerindo que a incorporação de CPBios produz algum efeito na atividade microbiana (LI et al., 2014a; YAMAMOTO-TAMURA et al., 2015; BARRAGÁN et al., 2016; HAJIGHASEMI et al., 2016; MA et al., 2016).

Evidências de atividades degradativas aumentadas por microrganismos do solo sugerem que os CPBios podem, em última instância, alterar o ciclo de carbono e o armazenamento no solo. A quantidade total de carbono nos CPBios é pequena, e espera-se que muito dela seja liberada como CO₂. No entanto, o cultivo repetido com CPBios no solo pode ter um efeito ao longo do tempo.

Em um estudo, o uso de CPBios resultou no aumento do carbono da biomassa microbiana em comparação com a cobertura do PE (MORENO E MORENO, 2008), sugerindo um impacto na dinâmica do carbono do solo, que pode se acumular ao longo do tempo. Também deve ser considerado se a maior decomposição do CPBios afetaria a ciclagem de outros nutrientes.

Estudos sobre transformação de nutrientes relacionados ao uso de CPBios são limitados; dois estudos relataram que os CPBios, assim como os filmes de PE, não tiveram impacto mensurável no potencial de nitrificação dos solos (KAPANEN et al., 2008; ARDISSON et al., 2014). Os efeitos sobre outros nutrientes permanecem desconhecidos. Tomadas em conjunto, as mudanças nas estruturas das comunidades microbianas, a decomposição microbiana estimulada e o aumento da biomassa microbiana sugerem aumento dos ciclos de nutrientes e carbono sob CPBios, o que pode resultar em efeitos a longo prazo na dinâmica da matéria orgânica do solo.

No entanto, com pesquisas limitadas em estudos de longo prazo, ainda não se sabe se os CPBios podem afetar as funções do solo de maneira diferente da PE e quais implicações isso tem para a sustentabilidade dessa tecnologia para a produção agrícola.

4.4 Reforços ou cargas usadas nos compósitos de filmes agrícolas (*mulch film*)

A maioria das aplicações dos compósitos poliméricos seria impossível sem a adição de certas cargas. Uma grande variedade de minerais pode ser utilizada nas formulações de compósitos poliméricos, mas nem todos têm capacidade de conferir reforço aos compósitos.

Existem certos tipos de cargas que podem influenciar nas propriedades das matrizes poliméricas para a obtenção de compósitos com propriedades diferenciadas, tais como:

- Cargas de reforço: têm por função melhorar as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos, ou conservar as características dos compósitos poliméricos autos reforçantes, como por exemplo, negro de fumo e sílica;

- Cargas inertes ou de enchimento: têm por função baratear o produto e conferir boas características de processamento. Exemplos: caulim, carbonato de cálcio, cargas utilizadas como micronutrientes. Exemplo: compostos orgânicos, fibras vegetais.

As cargas que vem apresentando melhor capacidade de reforço em compósitos poliméricos são o negro de fumo e a sílica. As técnicas de obtenção dessas cargas permitem o controle do tamanho de partícula elementar e da estrutura do agregado, características que têm influência direta no grau de reforço dos compósitos poliméricos (LEBLANC, 2002).

4.4.1 Negro de fumo

Negro de fumo é um pigmento preto muito utilizado na indústria de pneus para formar a cor preta e conferir melhoria das propriedades mecânicas, agindo como agente nucleante durante a vulcanização, e de resistência às intempéries, incidência da luz UV, aumentando a vida útil, por exemplo, de um pneumático e é utilizado como pigmento preto nas indústrias de tintas e pigmentos.

Os negros de fumo são classificados pelo processo de obtenção de decomposição térmica e de fornalha. O processo de fornalha é o mais utilizado atualmente, representando 95% da tecnologia usada para produção de negro de fumo no âmbito mundial. O óleo aromático (composto essencialmente por hidrocarbonetos de diferentes comprimentos de cadeia) é a matéria-prima utilizada.

O craqueamento do óleo aromático ocorre dentro de um reator sob condições controladas de pressão e temperatura, e em presença de ar atmosférico previamente aquecido. A temperatura elevada, gerada pela combustão do óleo aromático, associada a condições redutoras vigentes no interior da câmara de reação, levam ao craqueamento do óleo, produzindo o negro de fumo.

4.4.2 Sílica

Dióxido de silício (SiO_2), mais conhecido como sílica, é um composto químico que pode ser encontrado na natureza puro ou na forma de minerais. No estado puro é encontrado em rochas de quartzo, areia, arenitos e quartzitos. Como mineral apresenta-se em associações que dão origem a feldspatos, silicatos de magnésio e zircônia, dentre outros.

A sílica, pura ou como mineral, é um composto amplamente utilizado na indústria química inorgânica, com grande ênfase na indústria cerâmica, principalmente como matéria-prima para fabricação de vidros, refratários, tubos cerâmicos, isolantes térmicos e abrasivos. Devido à sua vasta aplicabilidade, o conhecimento de suas características é até hoje interesse de estudos para muitos pesquisadores. A sílica pode ser obtida por precipitação ou por reação pirogênica. Tanto as precipitadas quanto as pirogênicas exibem uma geometria similar e complexa de partículas elementares esféricas, agregados e aglomerados. A sílica pirogênica é a que oferece partículas de menor tamanho e, conseqüentemente, maior grau de reforço. Desta forma, a sílica pirogênica está recebendo maior atenção e, atualmente, está sendo utilizada na produção de compósitos com os chamados polímeros verdes, uma vez que essa carga também melhora as propriedades mecânicas e diminui a geração de calor.

4.4.3 Casca de arroz – (CA)

A casca de arroz (CA) é um revestimento ou capa protetora formada durante o crescimento dos grãos de arroz. Removidas durante o refino do arroz, estas cascas possuem baixo valor comercial, pois a sílica (SiO_2) e as fibras contidas não possuem valor nutritivo e por isso não são usadas na alimentação humana ou animal. Acredita-se que a sílica da casca de arroz exista na forma opalina (a opala é uma fase hidro-amorfa da sílica). A absorção de Si pelas plantas da solução do solo dá-se de forma passiva, com o elemento acompanhando o fluxo de massa da água que penetra nas raízes como ácido monossilícico (H_4SiO_4), o qual concentra-se na casca e no caule da planta por evaporação da água e, finalmente, se polimeriza para formar a membrana sílico-celulósica.

A casca de arroz é um material de densidade muito baixa, sendo o transporte viabilizado apenas para frete de retorno. 75 MW a 95 MW de energia poderiam ser

gerados a partir da queima de 760 mil toneladas de casca que sobram da industrialização do arroz no estado do Rio Grande do Sul (FERRO, 2007; 2009). No caso da geração de energia pela combustão direta, o resíduo final é a cinza. Se ela for utilizada, direta ou indiretamente, para algum fim comercial, se fechará o ciclo da industrialização do arroz, sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da agricultura, já que farelo, gérmen e outras partes já têm seu destino no mercado. Afinal, uma produção industrial ideal é aquela que gera resíduo zero. Se toda a CA disponível no Brasil for queimada para geração de energia, a produção resultante, em termos de cinza pura, será de aproximadamente 434 mil toneladas ao ano (cerca de 18% do peso da casca). Por outro lado, se essa cinza for descartada no meio ambiente, provocará poluição, pois se sabe que a cinza gerada na combustão apresenta uma quantidade de carbono residual, o que é um grande poluente para o solo. Fica evidente que seu aproveitamento adequado resultará em benefício ao processo de conservação ambiental. Como a cinza contém alto teor de sílica (~92%), isto a torna um resíduo valorizado.

A geração de energia por meio da queima da CA é uma alternativa praticável do ponto de vista tecnológico, viável do ponto de vista econômico e ético do ponto de vista ecológico, uma vez que existe tecnologia para a conversão, a matéria-prima é abundante na região Sul do Brasil e todo CO₂ produzido na queima pode voltar para o ciclo de carbono da biosfera terrestre. No entanto essa cinza só terá alto valor econômico se tiver qualidade alta, que é mensurada pela superfície específica alta, tamanho e pureza de partícula. Consequentemente, seria um grande desperdício de matéria-prima nobre jogá-la fora, já que pode ser usada em vários ramos industriais, tais como eletrônica, construção civil, cerâmica, indústria química, fabricação de células fotovoltaicas, entre outros (FERRO, 2007; 2009).

4.4.3.1 Obtenção e aplicações da CCA

O processo de queima da casca de arroz inteira é realizado em duas etapas. Na primeira etapa, a casca é aquecida a uma temperatura entre 300 e 350°C, e é mantida assim por 40 minutos para a volatilização de toda água e hidrocarbonetos. Só após a eliminação de todos os voláteis, a temperatura é elevada a 600°C por uma hora ou até completar-se a combustão. Assim, obtém-se uma cinza de cor cinza claro com alta reatividade. A cor dessa cinza pode variar para uma cor mais escura dependendo da quantidade de matéria orgânica (carbono) presente. Após o tratamento térmico para

redução da matéria orgânica presente na CA a cinza (CCA) é moída para reduzir o tamanho das partículas e aumentar a área de superfície específica (FERRO, 2007; 2009).

A escolha do uso apropriado da cinza da casca de arroz (CCA) depende de vários fatores. Os problemas específicos associados a estes fatores evidentemente diferem de país para país, de estado para estado dentro de um país, e de local para local dentro de um estado (FERRO, 2007; 2009).

As principais considerações feitas incluem: problemas socioeconômicos, possibilidades tecnológicas, função da tecnologia no desenvolvimento econômico e problema potencial de poluição. Diversos trabalhos têm sido publicados utilizando a CCA. Citados alguns trabalhos na sequência:

- Pré-concentração de ouro, como adsorvente na substituição ao carbono ativado;
- Obtenção de diferentes tipos de silicato como o tri (catecolato) silicato, glicolatos reativos, filmes flexíveis auto suportados,
- Produção de carbetos de silício (SiC) para produção de cerâmicas resistentes e componentes de matrizes metálicas;
- Produção de sílica pura variando entre 99,5 a 99,66% de SiO₂;
- Na produção de concreto de alto desempenho a partir da sílica ativa;
- Na agricultura como substrato de origem mineral e orgânica para o cultivo de mudas;
- Produção de mulita (3Al₂O₃:2SiO₂) que é um alumínio-silicato utilizado em produtos refratários e isolantes;
- Na vulcanização de borracha natural aumentando a velocidade de reticulação e diminuindo a energia de ativação aparente.

A combustão da CA gera cinzas com formas estruturais variáveis (amorfa e/ou cristalina) que dependem tanto do tipo de equipamento e queima usado (processo artesanal a céu aberto, grelhas, processo industrializado por leito fluidizado com ou sem controle da temperatura), como do tempo e da temperatura de queima. A CA queimada em condições controladas (temperatura máxima de 1000 °C), ao atingir 800 °C com um patamar de queima de duas horas, gera cinza residual constituída de sílica em forma cristalina de quartzo. Para temperaturas no intervalo de 450 a 700 °C, com patamar de três a quatro horas, obtém-se sílica no estado amorfo (FERRO, 2007; 2009).

Quando a cinza da casca de arroz (CCA) estiver na forma amorfa, a mesma não apresenta riscos à saúde; porém, quando a cinza contém sílica na forma cristalina, esta se torna menos reativa e assim é considerada prejudicial à saúde humana. As cinzas oriundas de cascas queimadas (CCA) a 400 °C possuem área de superfície específica em torno de 147 m²/g, quando queimadas a 800 °C possuem área de superfície específica de 5 m²/g e acima de 900 °C o valor oscila entre 0,8 e 0,4 m²/g. A tendência ao decréscimo da área de superfície específica com o aumento da temperatura está relacionada com o fato da superfície das partículas sofrerem fusão e agregarem-se umas às outras.

A sílica amorfa da (CCA) é um material de fácil moagem e, quando moída, é altamente reagente. Suas propriedades principais são a baixa condutividade térmica e a elevada resistência ao choque térmico. A temperatura gerada por esta queima é de aproximadamente 450 a 500 °C por 4 horas, gerando a cinza (CCA) que é diariamente retirada do forno e micronizada com tamanho médio de partículas de 4µm e resíduo em malha de 325 *mesh* < 1%, com densidade de 2,18 g/cm³, pH de 8 a 10 predominantemente amorfa.

O carbono livre máximo, proveniente da combustão incompleta da casca de arroz é de 8%, conferindo cor preta à cinza com teor de umidade não superior a 1%. Essa coloração quando utilizada em grandes concentrações na formulação de plásticos (de 20 a 40%, que são as concentrações usuais) confere uma cor negra ao polímero que evita a adição de pigmentação como o negro de fumo ou negrosina para tingimento do material e, por serem amorfos, não são prejudiciais à saúde.

4.4.3.2 Composição química da CCA obtidos em literatura

Em nosso estudo, a sílica pirogênica utilizada foi a obtida das cinzas das cascas de arroz (CCA), da queima em fornalhas, visando a utilização de materiais de reciclagem, e por ser material de origem de fonte renovável.

Na Tabela 4.1 são apresentados alguns valores obtidos de catálogo de produtores da CCA.

Tabela 4.1 Composição química em percentagem em massa da CCA, dados obtidos da literatura.

Composição Química	% em massa
SiO ₂	89,7
Fe ₂ O ₃	0,5
CaO	1,1
MgO	2,0
K ₂ O	1,5
Na ₂ O	1,6
*PF	5,0

* Perda ao fogo (1000°C)

4.4.6 Negro de Fumo e Sílica combinados

A Figura 4.3 apresenta um comparativo das dimensões típicas entre partículas de negro de fumo, sílica e uma cadeia polimérica.

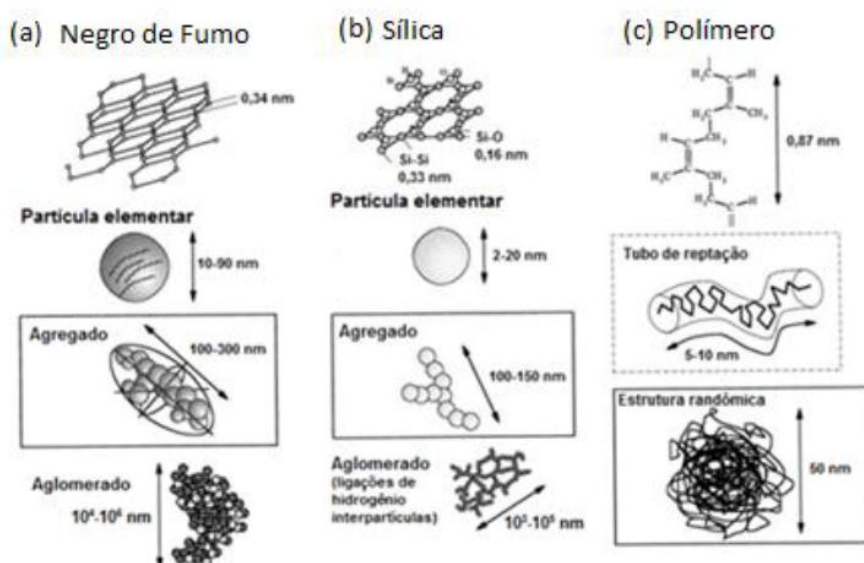


Figura 4. 3 Dimensões típicas para as cargas (a) negro de fumo, (b) sílica e (c) polímero insaturado. Fonte: Adaptado de Leblanc (2002).

As partículas de sílica são conectadas por ligações químicas e formam agregados. Assim como o negro de fumo, os agregados não são quebrados pelo processo de mistura. Devido à estrutura química superficial, as sílicas possuem tendência a formar aglomerados conectados por ligações de hidrogênio. Além disso, observa-se também que as partículas elementares de carga são significativamente

maiores do que um emaranhado de cadeias de polímero, podendo esse ficar ocluso em meio a estas.

Além do tipo de polímero empregado, a qualidade das interações entre polímero e carga também está fortemente relacionada com as propriedades do composto (XIE, 2010). LEBLANC (2002) estudou a interação polímero-carga e suas influências nas propriedades dos compostos. Segundo o autor, a chamada ligação flexível (*bound rubber*) é o resultado macroscópico das interações polímero-carga que preenche a lacuna entre os efeitos que ocorrem em escala nanométrica e as propriedades dos compostos.

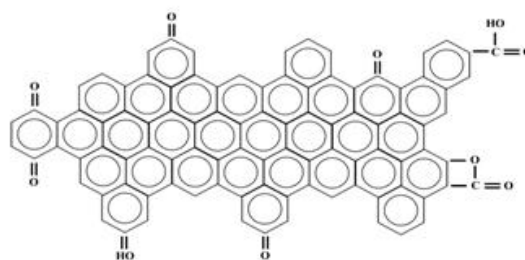
O nível de interação entre o negro de fumo e o polímero é alto em virtude principalmente da presença de grupos funcionais na superfície da partícula.

Conforme ilustrado na Figura 4.4.a, a estrutura de um negro de fumo contém em sua superfície átomos de hidrogênio e oxigênio, e uma variedade de grupos funcionais que pode ser detectada, incluindo carboxilas, hidroxilas, fenóis, lactonas, quinonas cetonas, aldeídos e hidro peróxidos. Atualmente, é de consenso considerar que a forte interação entre o negro de fumo e o polímero, não é unicamente resultado das reações envolvendo os complexos de oxigênio da superfície da carga.

Em contraste com a natureza orgânica do negro de fumo, a sílica é inorgânica e possui a superfície saturada de grupos silanol (Si-OH) e siloxano (Si-O-Si), conforme Figura 4.4.b. A quantidade destes grupos em sua superfície é considerável, dando origem às interações com a água livre e a água ligada. Enquanto a água livre é facilmente removida pela secagem a 105-250 °C, a água ligada só é removida a 900-1000 °C. Assim sendo, essa umidade livre afeta fortemente as propriedades reológicas e de cura dos compostos com sílica. Isso torna essa carga polar e hidrofílica, o que diminui sua interação com os polímeros, de uma maneira geral.

Outra consequência da presença desses grupos na superfície da sílica é a forte interação entre carga-carga, resultando numa pobre dispersão desta na matriz polimérica, formando aglomerados (Leblanc, 2002) e influenciando assim na reação de estabilização (cura) e propriedades finais do composto (XIE, 2010).

(a) Negro de Fumo



(b) Sílica

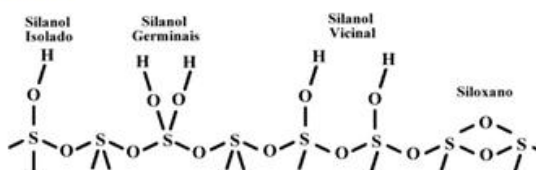


Figura 4. 4 Ilustrações das estruturas químicas em que são ressaltados os grupos funcionais presentes na superfície do (a) negro de fumo e (b) sílica. Fonte: Adaptado de Leblanc (2002).

Portanto, não é somente a área superficial da carga que interfere nas interações polímero-carga, mas também o tipo de grupo funcional presente na superfície da partícula da carga, que pode promover outros fenômenos, como forças de Van der Waals e interações químicas mais específicas.

As deficiências na compatibilidade entre a sílica e o polímero podem ser superadas com o uso de agentes de acoplamento. Os principais agentes de acoplamento são os organossilanos – compostos orgânicos à base de silício (GRISON, 2010) que possuem uma parte inorgânica que se une à carga, e uma parte orgânica que reage ou é compatível com a matriz polimérica. O grupo funcional dos organossilanos sofre reações formando grupos -OH , e estes reagem com as hidroxilas superficiais da carga.

4.5 Composto orgânico (resíduo orgânico)

Resíduos orgânicos de origem agrícola, urbana ou industrial utilizados na agricultura é fundamentada na decomposição após sua disposição no solo. Em solos tropicais e subtropicais altamente variáveis, a matéria orgânica tem grande influência no fornecimento de nutrientes para as culturas, na retenção de cátions, na complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, na estabilidade da estrutura, na infiltração e retenção de água, na aeração e na atividade e diversidade microbiana, constituindo

assim um componente fundamental da capacidade produtiva em sua utilização (PAULA, 2012).

O conhecimento das características dos resíduos orgânicos estará relacionado à degradação microbiológica podendo contribuir para análise de seu comportamento no solo, permitindo definir dados uteis para estabelecer doses máximas a serem aplicadas nos solos. A qualidade da matéria orgânica dos resíduos orgânicos pode ser determinante na taxa de degradação do carbono adicionado ao solo. A degradação do carbono e a concentração mineralizada podem ser estimadas com modelos matemáticos, os quais quantificam essa concentração em função do tempo. A taxa de degradação de resíduos orgânicos tem sido, em geral, determinada sob condições controladas de temperatura e umidade em períodos variáveis de 60 a 90 dias, medindo periodicamente a quantidade de carbono emanada em forma de CO₂, sendo essas avaliações determinadas em testes respirométricos que são de longa duração (PAULA, 2012).

5. DEGRADAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO

5.1 Degradação

Degradação de um polímero é a quebra das suas macromoléculas em moléculas menores, não importando se é de origem natural ou feito de recursos renováveis ou de origem completamente fóssil, da qual depende da sua estrutura química e as condições do meio a que está submetido (VROMAN e TIGHZERT, 2009).

Características do polímero tais como mobilidade, taticidade, cristalinidade, massa molar, tipos de grupos funcionais e substituintes presentes na estrutura, aditivos ou plastificantes adicionados influenciam fortemente na degradação (SHAH et al., 2008).

5.2 Biodegradação

A biodegradação ocorre em duas etapas. A primeira etapa é a fragmentação do polímero em moléculas menores (ou seja, em monômeros e oligômeros) através de reações abióticas (hidrólise, térmicas, oxidação e/ou fotodegradação). A biodegradação é governada por diferentes fatores tais como estrutura, peso molecular e morfologia do polímero, resistências à intempéries, foto e termo oxidação, entre outros (SHAH et al., 2008; ARTHAM et al., 2008).

Alguns destes fatores atuam na fase abiótica, gerando as condições adequadas para que os microrganismos realizem a consequente fase biótica, o que define um processo de biodegradação. É uma função estrutural de uma molécula de um produto químico e não há nenhuma dependência em relação à sua origem.

Embora possa parecer óbvio que haja uma ligação entre a origem natural de um polímero e a sua biodegradabilidade, esse acaba sendo um dos erros mais comuns com respeito aos conceitos de biopolímeros. Essa é a razão pela qual os polímeros fabricados pelo homem também podem ser biodegradáveis se a sua forma estrutural obedecer a determinadas regras.

De acordo com esta definição, fica evidente que um polímero de fonte renovável (*biobased*) não é necessariamente biodegradável, e um polímero biodegradável não precisa ser necessariamente de fonte renovável, mas todos eles são considerados biopolímeros.

Um polímero pode ser biodegradável se ele puder ser metabolizado pelos microrganismos, como bactérias, leveduras ou fungos. Esse processo de metabolização ocorre em ambientes naturais e em ambientes microbiologicamente ativos, por exemplo, na superfície da água do mar ou no solo, ou em compostos orgânicos. A matéria biodegradável é utilizada pelos microrganismos como uma fonte de energia dentro de um determinado período de tempo, sendo convertida em água, biomassa, CO_2 e, por vezes, dependendo das condições do meio ambiente, em metano (CH_4). Em ambientes ricos em oxigênio, a biodegradação aeróbica ocorre e os principais produtos do processo da degradação serão a água e o CO_2 .

Esse tipo de processo de biodegradação ocorre principalmente no solo ou no composto orgânico, onde uma grande variedade de microrganismos está envolvida. Em um ambiente onde haja falta de oxigênio, o processo é uma biodegradação anaeróbica e o principal produto desta biodegradação será o gás metano (CH_4) juntamente com CO_2 . Tecnicamente, a compostagem industrial faz o uso da biodegradação aeróbica da matéria orgânica. Biodegradação anaeróbica é normalmente encontrada em processos de biodegradação aquática, nos aterros ou é tecnicamente utilizada para a produção de biogás (gás metano), a partir da biomassa.

5.3 Efeitos oxidantes na fase abiótica da biodegradação

Os processos abióticos, que podem ser químicos e físicos, podem agir sobre o polímero como a primeira etapa da biodegradação ou em paralelo à ação catalítica de enzimas. Inclui-se nos processos abióticos: hidrólise química, degradação térmica e oxidativa, ou cisão das cadeias poliméricas por irradiação (fotodegradação) (ARTHAM, et al., 2008).

5.3.1 Hidrolização

A hidrólise leva à formação de oligômeros e monômeros os quais são bioassimilados por microrganismos. Macromoléculas naturais como proteínas, celulose e amido são geralmente degradadas por sistemas biológicos, por hidrólise seguida por oxidação. Por este motivo, a maioria dos polímeros biodegradáveis sintéticos contem ligações hidrolisáveis como éster, carbonato, amida e uretano em sua estrutura. A introdução de substituintes como grupos hidroxila, carboxila, metila e fenila também aumentam a biodegradação.

5.3.2 Oxidação

A oxidação também leva à redução da massa molar do polímero e ocorre essencialmente pela ação do oxigênio, temperatura, radiação ultravioleta (UV), metais, ou enzimas que pertencem à classe oxi-redutase. A fotodegradação de polímeros por ação de luz UV ou raios- γ gera radicais e/ou íons que geralmente levam à reticulação ou ainda à ruptura da cadeia polimérica que reduza a massa molar, o que favorece a ação dos microrganismos.

A presença de oxigênio associada à radiação UV (pois a exposição de polímeros à luz raramente ocorre na ausência de oxigênio) potencializa a oxidação e consequentemente a biodegradação.

5.3.3 Degradação térmica

A degradação térmica de polímeros é a deterioração molecular destes devido a um “superaquecimento”. Em elevadas temperaturas, ocorre ou favorece a cisão das cadeias poliméricas em moléculas menores favorecendo o processo de biodegradação. Isto pode alterar as propriedades do polímero como diminuição da ductilidade e fragilização do polímero, mudanças de coloração ou embranquecimentos e trincas.

5.3.4 Degradação enzimática

De acordo com o trabalho publicado por COSTA et al. (2015), para que a degradação biológica de polímeros seja, de fato, catalisada pela ação de enzimas excretadas pelos microrganismos isoladas das células, é empregada biocatálise *in vitro*. Em muitos casos, reconhece-se que existe uma enzima-chave na degradação dos polímeros, porém as propriedades e as identidades destas enzimas em muitos casos ainda não são bem conhecidas. A degradação enzimática de poliésteres é catalisada por enzimas hidrolíticas, principalmente esterases, lipases e proteases glicosidases e fosfatases, porém no caso de alguns poliésteres são necessárias enzimas com atividades específicas sobre as estruturas dos polímeros. No caso de poli(ácido L-lático) (PLA), tanto proteases quanto lipases e cutinases foram apontadas como os agentes da catálise. Em menor frequência, outras enzimas hidrolíticas, como a proteinase, também são reportadas como agentes de degradação de polímeros. A degradação enzimática de poliésteres também pode ocorrer associadamente a etapas de oxidação química.

Como muitos dos polímeros biodegradáveis são poliésteres, dá-se foco para essa classe de macromoléculas, que são, em sua maioria, degradadas pela ação de enzimas esterolíticas (ester hidrolases), citadas em muitos artigos como lipases. Sabe-se que lipases são enzimas de grande versatilidade catalítica. A degradação enzimática de PLA e seus compósitos contendo L-lactídeos foi estudada por muitos pesquisadores, que avaliaram o processo por meio de medidas de diversas propriedades dos polímeros antes e depois das degradações. Dentre as propriedades medidas, foram reportadas a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m), a entalpia de fusão (ΔH_m), a massa molar numérica média (M_n), o Índice de Polidispersão (PD), a perda de massa e a capacidade de absorção de água. Sabe-se que o processo de hidrólise é o mais importante para iniciar a biodegradação de polímeros sintéticos (em especial os poliésteres) e que geralmente ocorre pela atuação de enzimas da classe das hidrolases. A degradação completa de uma longa cadeia polimérica se dá em etapas, com a formação de oligômeros nas etapas iniciais, que podem, com um tempo consideravelmente mais longo de processo, ser hidrolisados às unidades monoméricas do polímero, que no caso dos poliésteres são, em sua maioria, ácidos carboxílicos, álcoois e hidroxiácidos. As enzimas hidrolíticas são enzimas que catalisam a clivagem de ligações covalentes do substrato, promovida pela água. Como exemplos de enzimas hidrolíticas que atuam

especialmente nas regiões mais internas das cadeias poliméricas têm-se as endopeptidases, enquanto exoenzimas catalisam reações principalmente nas extremidades do substrato. Cabe comentar que muitas esterases são chamadas de depolimerases, quando atuam sobre polímeros específicos, como é o caso da PBSA depolimerase (onde PBSA é poli(succinato-co-adipato de butileno)) e da PCL depolimerase (onde PCL é poli(ϵ -caprolactona)).

Em alguns casos não é possível ocorrer a hidrólise da cadeia polimérica via reações convencionais catalisadas por hidrolases. Nesses casos, enzimas da classe das oxidorreduções, como as da subclasse das monoxigenases ou dioxigenases, podem ser capazes de degradar as cadeias poliméricas por meio da incorporação de um ou dois átomos de oxigênio, formando grupos álcool ou peróxil, que, por sua vez, são mais facilmente fragmentados. Já as peroxidases catalisam reações entre moléculas peróxil (por exemplo H_2O_2 e peróxido orgânico) e um grupo aceptor de elétrons como fenol, fenil, amino, carboxil, tiol ou insaturações alifáticas. Um terceiro grupo de oxidorreduções, chamadas de oxidases, são metaloproteínas, geralmente ocorrendo associadas ao íon cobre. Elas são produzidas pela maioria dos organismos ligninolíticos. Dois tipos de oxigenases são bem estudadas: um tipo catalisa reações de hidroxilação e o outro está envolvido em reações de oxidação. As enzimas ligninolíticas mais importantes são: lignina peroxidase, manganês peroxidase e lacase. Estas podem atuar de forma sinérgica ou isoladamente, e na presença de diferentes co-fatores como íons ferro, manganês e cobre, também podendo interagir com moléculas de baixa massa molar que podem levar à formação de radicais livres e, conseqüentemente, levar à oxidação e à clivagem das ligações poliligno (COSTA et al., 2015).

Observado foi que no caso em que os polímeros tratados com a etapa química foram empregados, houve um elevado percentual de morte celular (80-90%), enquanto que quando apenas etapas enzimáticas de degradação dos poliésteres foram adotadas, a morte celular foi inferior a 10%. O resultado desse estudo reforça a vantagem dos processos enzimáticos sobre os químicos, em termos de atuação sob condições mais amenas. De uma forma geral, acredita-se que o processo de hidrólise é especialmente importante para a degradação de polímeros como o PET, o PLA e seus copolímeros, ácidos poli (α -glutâmicos) e polidimetilsiloxanas ou silicones. Os polímeros sintéticos

mais suscetíveis à hidrólise enzimática são os poliuretanos e os poliésteres, e esta ocorre sobre ligações éster mediada por hidrolases (COSTA et al., 2015).

5.4 Efeitos oxidantes na fase biótica da biodegradação.

A segunda etapa é a bioassimilação do polímero fragmentado através de microrganismos e a sua mineralização (matéria orgânica estabilizada), fase biótica, conforme ilustração da Figura 5.1, adaptado de NARAYAN (2014).

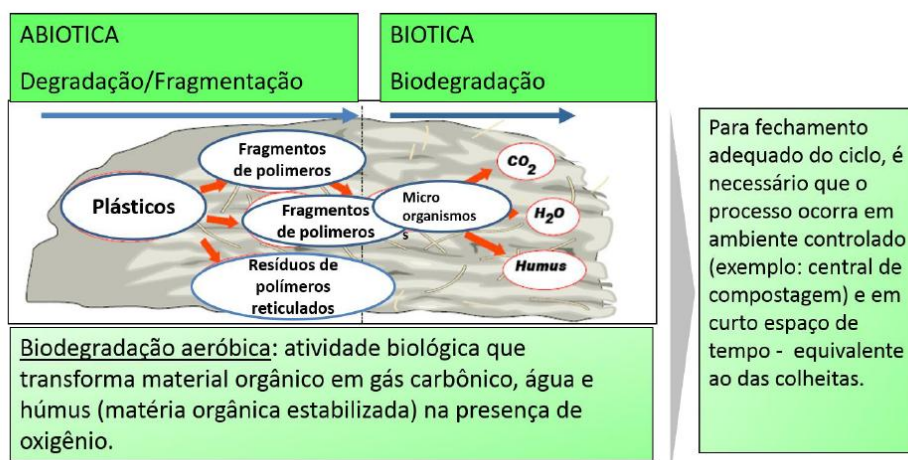


Figura 5. 1 Esquema genérico da biodegradação. Fonte: Adaptado de Narayan (2014).

Os microrganismos produzem macromoléculas biológicas chamadas enzimas, que catalisam as reações químicas. Essas enzimas são muito seletivas quanto a seus substratos e só interagem efetivamente com alguns sítios específicos, reduzindo a energia de ativação e aumentando, assim, a velocidade de reação, mesmo em ambientes desfavoráveis.

Algumas enzimas não necessitam de componentes adicionais para sua atividade ideal, enquanto que outras requerem moléculas não proteicas chamadas cofatores, para otimizar sua ação. Para quebrar ligações em materiais de massa molar mais alta, os microrganismos secretam enzimas específicas ou geram radicais livres, que atuam nas cadeias poliméricas reduzindo-as a oligômeros, dímeros ou monômeros.

Neste caso, para a colonização do substrato, os microrganismos formam um biofilme, consistindo de fungos e bactérias, na matriz polimérica altamente hidratada de polímero que estará na parte extracelular.

A hidrólise e a oxidação do substrato podem ser controladas por esse biofilme, através da secreção de enzimas ou geração dos radicais livres. Particularmente a enzima *citocromo P450*, que é produzida por muitas bactérias, continua a peroxidação reduzindo o oxigênio molecular a radicais superperóxido (O_2^{-1}). Quando protonada, esta espécie é convertida em radicais peroxíla e peróxido de hidrogênio, que podem ser reduzidos por íons de metais de transição presentes no polímero, formando os radicais hidroxila, que são ainda mais reativos. Esses radicais (OH^{-1}) iniciam nova peroxidação levando à continuidade da biodegradação e bioassimilação gerando biomassa e CO_2 , enquanto houver oxigênio e nutrientes celulares disponíveis. Esse mecanismo é bem similar ao que ocorre na hidro-biodegradação de poliésteres lineares, como o PHB

Moléculas maiores, que não conseguem passar pelas paredes das células, necessitam ser primeiro oxidadas pelas enzimas extracelulares que, em alguns casos, podem agir indiretamente, via produção de radicais difusíveis. Biosurfactantes auxiliam no processo de adesão das células ao material e transportam os produtos de degradação insolúveis em água através das paredes celulares, para serem transformados pelas enzimas no espaço citoplásmico e/ou periplásmico. Essas moléculas menores que são transportadas através da membrana citoplásmica podem ser utilizadas completamente por reações de oxidação.

5.5 Mecanismos de biodegradação do PLA e PBAT

5.5.1 Degradação e biodegradação do PLA

5.5.1.1 Degradação Térmica

A degradação térmica do PLA não ocorre através de mecanismos simples, ocorrendo uma série de mecanismos degradativos paralelos ao principal.

De acordo com PACHEKOSKI (2014), a principal rota degradativa é uma reação de transesterificação, não radicalar, descrita na Figura 5.2 como reações R1 ou R2.

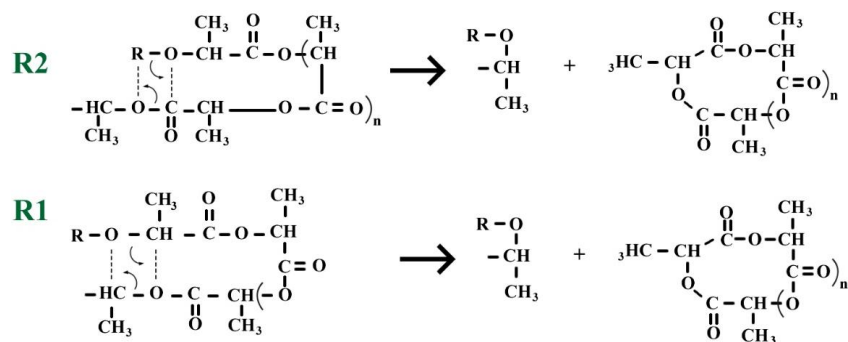


Figura 5. 2 Ilustração do mecanismo principal da degradação térmica do PLA.

Fonte: Adaptado de Pachekoski (2014).

O mesmo mecanismo pode, dependendo da intensidade de interação no estado de transição cíclico, produzir lactatos (cadeia polimérica com $n = 0$), oligômeros (cadeia polimérica com $n \geq 1$) ou aldeído acético mais dióxido de carbono e água, conforme ilustrado na Figura 5.3.

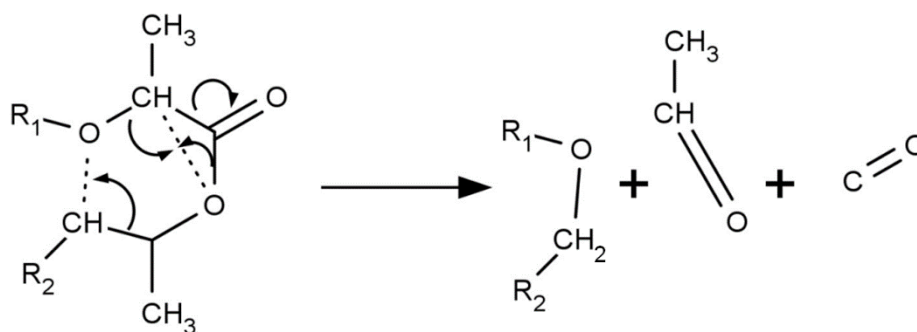


Figura 5. 3 Ilustração do mecanismo alternativo de degradação térmica do PLA.

Fonte: Adaptado de Pachekoski (2014)

Outro tipo de estado de transição cíclico, não considerado por PACHEKOSKI (2014), leva à formação de uma ligação dupla olefínica, mais um grupo carboxílico, conforme ilustrado na Figura 5.4. O produto final da cis-eliminação é o ácido acrílico, porém oligômeros podem também ser formados, possuindo uma dupla ligação e um grupo carboxílico com terminações.

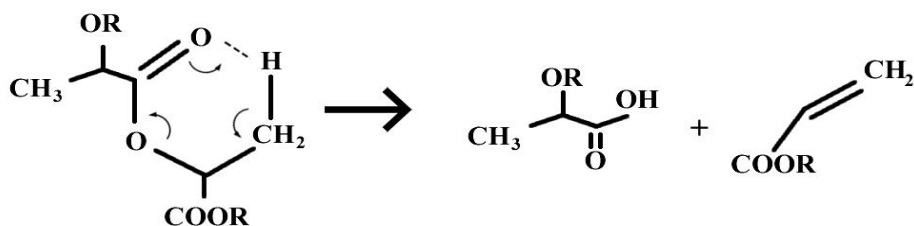


Figura 5. 4 Ilustração do possível mecanismo de degradação térmica do PLA.
Fonte: Adaptado de Pachekoski (2014).

5.5.1.2 Degradação hidrolítica

Assim como a maioria dos ésteres e poliésteres, o principal mecanismo de degradação do PLA ocorre através de hidrólise (PACHEKOSKI, 2014), conforme demonstrado na Figura 5.5. Esta reação pode ser catalisada tanto por ácidos como por bases, e mesmo os produtos de reação podem acelerar a sua degradação, de acordo com o fenômeno denominado autocatálise.

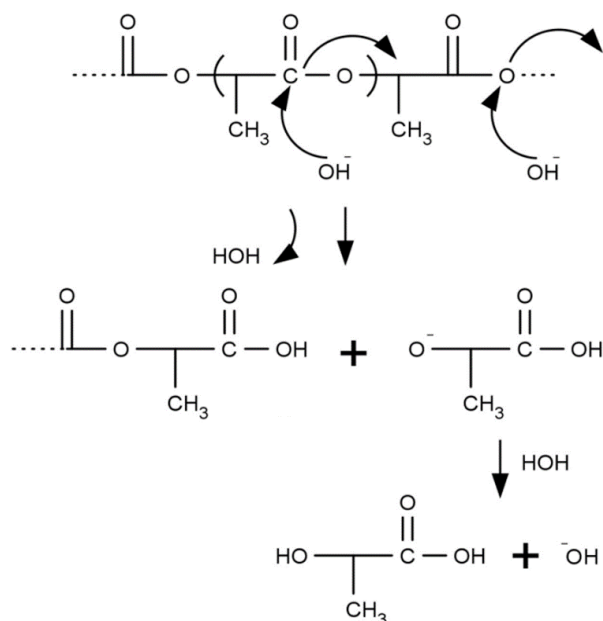


Figura 5. 5 Ilustração do mecanismo da degradação hidrolítica do PLA.
Fonte: Adaptado de Pachekoski (2014)

5.5.1.3 Degradação enzimática do PLA

O PLA é biodegradado por fungos, algas e bactérias. Como é biodegradado e bioabsorbível pelo ser humano, é amplamente usado na medicina em suturas, drágeas,

entre outras aplicações. A degradação enzimática do PLA foi investigada por PACHEKOSKI (2014), e seu estudo mostrou que a K proteinase causa a degradação hidrolítica. Esta degradação leva em média um ano, parecendo ocorrer principalmente devido à ação de fluidos dos tecidos, sendo muito influenciada pelo grau de cristalização, massa molar, estereomeria do polímero e se esta degradação ocorre *in vivo* ou *in vitro*.

5.5.2 PBAT - Degradação e biodegradação do PBAT

Durante a sua decomposição, o PBAT comporta-se como um composto orgânico normal, levando cerca de 180 dias para sua total biodegradação. A curva de biodegradação, conforme Figura 5.6, mostra que 60% do PBAT (Ecoflex[®]) é convertido em matéria orgânica em 50 dias e mais de 90% depois de 80 dias (BREULMANN, 2009). É totalmente biodegradável em solo e em meio aquoso, degradando-se em apenas algumas semanas pelo ataque das enzimas que ocorrem naturalmente (GU et al., 2008) e é certificado como compostável de acordo com as especificações da norma ASTM D6400-04-99, e da Norma EN 13432:2000, sendo que seu tempo de degradação depende do comprimento médio da cadeia dos blocos aromáticos (AL-ITRY et al., 2012; JIANG e ZHANG, 2011; WENG et al., 2013).

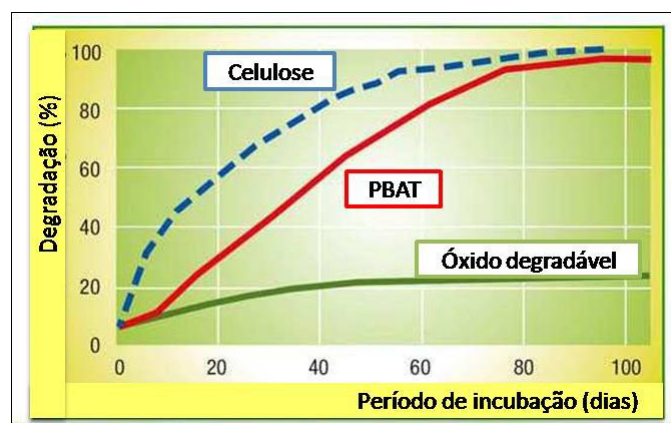


Figura 5. 6 Ilustração da curva de biodegradação do PBAT
Fonte: Adaptado de Breulmann (2009).

Os polímeros que possuem heteroátomos em sua estrutura e os que apresentam cadeias alifáticas são conhecidos por serem susceptíveis à ação biológica, já os compostos aromáticos são resistentes à ação de bactérias e fungos e à hidrólise,

geralmente permanecem inalterados no meio ambiente e apresentam excelentes propriedades físicas. O PBAT apresenta na sua cadeia polimérica uma estrutura aromática, porém, a existência dos heteroátomos, carbonila e cadeia alifática favorecem a ação de degradação (FUKUSHIMA et al., 2012).

O PBAT é resultado de estudos combinando unidades aromáticas e alifáticas na mesma cadeia de poliéster observando-se biodegradabilidade e bom desempenho pelo controle da proporção molar dos monômeros no copolímero (FUKUSHIMA et al., 2012). De acordo com YUAN et al. (2009) copoliésteres alifáticos/aromáticos com unidades aromáticas entre 35 e 55% em mol proporcionam ótima biodegradabilidade e propriedades físicas.

O PBAT, nome comercial Ecoflex[®], é considerado um copolímero aleatório ideal com 44% dos mols da unidade, butirato tereftalato (BT), conforme RUDNIK (2008). O PBAT apresenta boa capacidade de processamento e boas propriedades mecânicas, semelhantes às do polietileno (KIJCHAVENGKUL et al., 2010a e b; ARRUDA et al., 2012).

O PBAT é biocompatível, flexível e possui maior alongamento na ruptura do que muitos poliésteres biodegradáveis (FUKUSHIMA et al., 2012; WENG et al., 2013). Devido às suas características, o PBAT tem despertado interesse em aplicações médicas e industriais, principalmente na área de embalagens (RUDNIK, 2008; FUKUSHIMA et al., 2012), filmes para agricultura, embalagem para alimentos, sacolas de compra e sacos para adubos (RUDNIK, 2008). As principais limitações do PBAT para tais aplicações são suas pobres resistências térmicas e mecânicas (FUKUSHIMA et al., 2012).

Os copoliésteres aromáticos têm sido objeto de investigação de diversos pesquisadores em diferentes aplicações como blendas com amido termoplástico, blendas com polímeros de recursos naturais e em compósitos baseados em fibras lignocelulósicas.

5.5.2.1 Biodegradação do PBAT - hidrólise

A biodegradação do PBAT também é causada pela hidrólise e degradação microbológica. Segundo KIJCHANVENGKUL et al. (2010 a e b), a estrutura butirato

alifático (BA) do PBAT é mais susceptível à hidrólise que a estrutura BT, e a taxa de biodegradação da porção amorfa do PBAT é mais rápida que a porção cristalina.

A estrutura BT é mais resistente à hidrólise, porém, as funções carboxílicas próximas ao anel benzênico também podem reagir com a água e quebrar as ligações representadas na Figura 5.7 (a) (PALSIKOWSKI, 2015) e Figura 5.7 (b) (AL-ITRY et al., 2012).

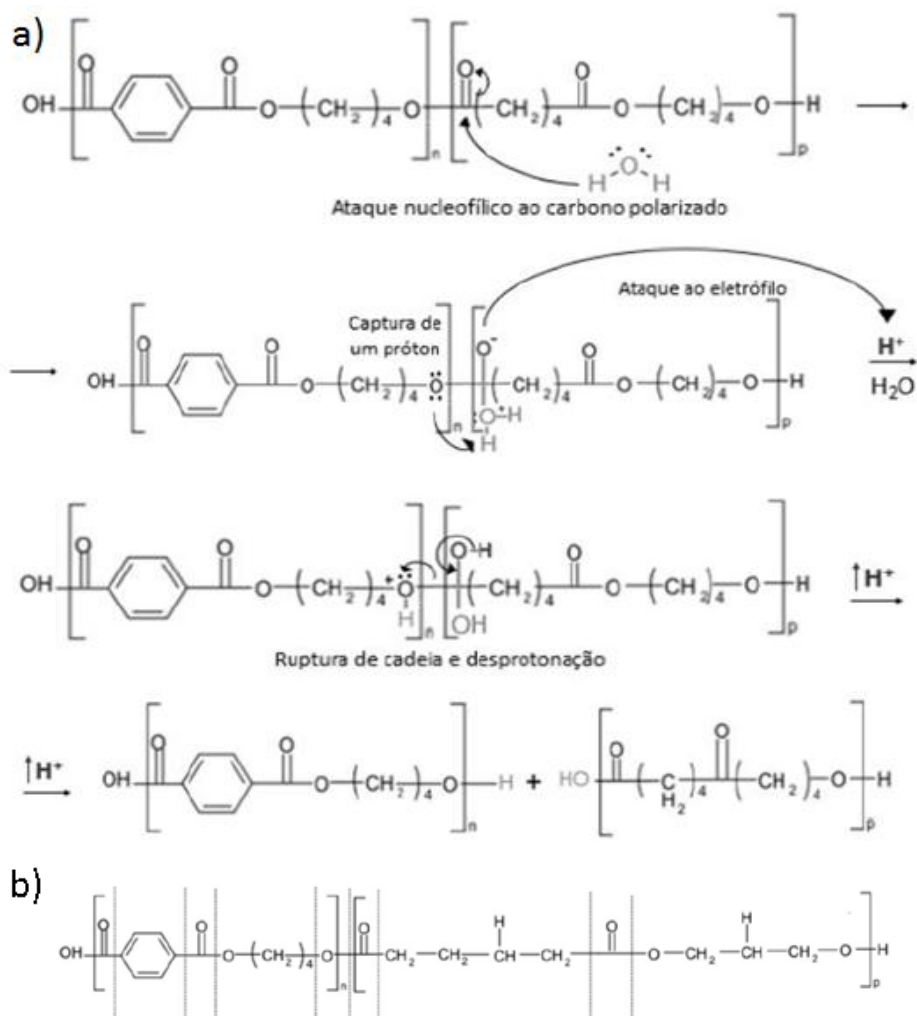


Figura 5. 7 Cisões da cadeia do PBAT. Fontes: (a) Palsikowski, (2015) e (b) Al-Itry et al. (2012).

5.5.3 Blendas de PBAT com amido termoplástico, blendas de PBAT com polímeros de recursos naturais

Os copoliésteres aromáticos têm sido objeto de investigação de diversos pesquisadores em diferentes aplicações como blendas com amido termoplástico, blendas com polímeros de recursos naturais e em compósitos baseados em fibras

lignocelulósicas. WENG et al. (2013) estudaram o comportamento de biodegradação de uma blenda e observaram que a taxa de degradação do PBAT e do PLA na blenda foram diferentes das taxas de degradação dos respectivos polímeros avaliados isoladamente.

Existem vários testes que podem ser utilizados para determinar o grau de degradação dos polímeros, entre os quais estão os testes respirométricos (que determinam a quantidade de dióxido de carbono liberado durante a degradação), testes que avaliam a perda de massa ou mudanças nas propriedades físicas como resistência à tração e comparação de dados obtidos pelas técnicas de FTIR, DSC, MEV e DRX, de acordo com SHAH et al. (2008).

5.5.4 Mineralização

Mineralização é a transformação de matéria orgânica em material estabilizado, por exemplo, CO_2 , H_2O e húmus.

SAADI et al. (2013) avaliaram o grau de mineralização do PBAT, PLA e celulose em solo e em compostos esterilizados e inoculados com cinco fungos diferentes a 30°C , com fungos e em composto real (composto por fungos e bactérias) a 58°C . Observaram que o grau de mineralização em solo e em composto a 30°C foi de 11% e 10 %, respectivamente, enquanto que em composto inoculado e em composto real a 58°C o grau de mineralização foi de 35% e 32%, respectivamente. Os autores concluíram que o grau de mineralização está relacionado com a temperatura e que o meio não teve grande influência na biodegradação. A Figura 5.8 ilustra a forma de representação do grau de mineralização para PBAT, PLA e celulose em solo a 30°C em função do tempo, em % de C expresso como CO_2 .

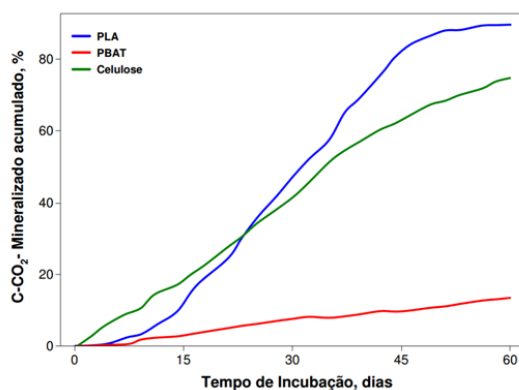


Figura 5. 8 Resultado do teste de mineralização do PBAT, PLA e celulose em pó a 30°C em função do tempo, em % de C expresso como CO₂. Fonte: próprio autor.

5.6 Toxicologia

Após a biodegradação dos materiais o ambiente remanescente não deverá conter produtos tóxicos que possam apresentar toxicidade que possa prejudicar o desenvolvimento dos seres vivos presentes no ambiente; por isso é necessário realizar testes toxicológicos, conforme as normas pertinentes, tais como toxicidade aguda para peixes, “*daphnia*”, alga, minhoca, planta terrestre, teste de irritação primária em pele e da membrana da mucosa de coelho, porco da índia, rato (oral), entre outras exigências. A Norma DIN 38412 *Part 30* é a Norma alemã para testes em água, água e lodo, etc., que determina a tolerância da *daphnia* para ecotoxicidade em água (BASF - *Plastics Brochure, Ecoflex Biodegradable Plastics*, 2015).

5.7 Ensaios e normas de biodegradação de polímeros

Os ensaios de biodegradação de polímeros podem ser realizados por vários métodos, desde a avaliação diretamente nos lixões e aterros sanitários, que contém uma série de microrganismos indefinidos, até testes em meios sintéticos específicos com culturas selecionadas. A compostagem industrial tecnicamente, faz o uso da biodegradação aeróbica da matéria orgânica. Com o propósito de padronização, vários métodos têm sido desenvolvidos para avaliar a mudança estrutural do material neste processo.

O Comitê para Plásticos Ambientalmente Degradáveis, propôs algumas técnicas onde diferentes parâmetros de medição podem ser utilizados, tais como consumo de O₂, produção de CO₂, análise de superfície e perda de massa ou variação das propriedades mecânicas (NARAYAN et al., 2014; ROSA e PANTANO, 2003).

No ensaio de biodegradação em solo simulado, que é o mais utilizado no Brasil, avalia-se a perda de massa e de propriedades mecânicas do polímero mantido por certo tempo em um solo composto com quantidades definidas de areia, terra, húmus e água, em ambiente com temperatura e umidade controladas. Nessa mistura, após um período de aclimação, há o crescimento de variados microrganismos que são encontrados naturalmente no solo e que são responsáveis pelo processo de biodegradação (ASTM D6003-96).

Algumas normas de biodegradação relacionadas com materiais plásticos biodegradáveis ou biodegradação disponíveis incluem: Centrais de compostagem: ASTM 6400-12, ASTM D6868-17, EN 13432:2000, NBR 15448-2, Solo e aplicações na agricultura: ASTM 5988-12, ASTM D6003-96, Água salgada e doce: ASTM D6692-01, ASTM D6691-17, Digestão anaeróbica, plantas de biogás: ASTM D5511-18, ISO 15985, Central de tratamento de água: ASTM D5271-02, ISO 14851, ISO 14852, Normas da OECD, entre outras.

Na maioria das vezes são necessárias outras normas complementares aos testes de biodegradação, como por exemplo: ASTM D7081-05, ISO 16929, ASTM D7021-14, ISO 17088:2012, ASTM D6954-18, EN 14995:2006, ISO 14855, ASTM 5338-15, entre outras. Alguns selos de biodegradação de polímeros biodegradáveis, são ilustrados na Figura 5.9.



Figura 5. 9 Ilustração de alguns modelos de selos de certificação de plásticos biodegradáveis.
 Fontes: (a) Selo da EN 13432 (*European Bioplastics*), (b) Selo da *BPS GreenPla – Japanese*,
Compostable, (c) Selo da *BPI*, ASTM 6400.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Materiais

6.1.1 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis utilizados foram o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) FBX 7011, produzido pela BASF (Alemanha), sob nome comercial Ecoflex[®] e o polímero poli(ácido láctico) (PLA), Ingeo, produzido pela Nature Works (Estados Unidos), grade Ingeo 2003D, sob nome comercial Ingeo[™].

Os filmes biodegradáveis produzidos neste estudo foram comparados com um filme de polietileno na cor preta, produzido pela Electro Plastic (Brasil), com o nome comercial Agroplás[®], adquirido no mercado comercial de insumos agrícolas.

6.1.2 Reforços, aditivos e pigmentos

Reforços utilizados: Cinza da casca de arroz (CCA), marca Ecosil, fornecido pela empresa Frenzel; Composto Orgânico (COrg), produzido pela empresa Visafertil; Negro de fumo (NF) marca Sicopal; Black[®] K0095 e aditivo anti-UV, marca Tinuvin, grade 326, ambos produzidos pela empresa BASF (Alemanha).

6.2 Preparação dos granulados das blendas e dos compósitos e a preparação dos filmes da blenda e dos compósitos biodegradáveis

6.2.1 Preparo dos granulados da blenda e dos compósitos

Inicialmente foi preparada uma blenda de PBAT com PLA na proporção de 2:1 (em massa) e, posteriormente, esta foi utilizada na preparação dos compósitos. Para o preparo de todos os materiais compósitos foi utilizada uma extrusora dupla rosca, marca AX PLÁSTICOS, com diâmetro de 16 mm, relação L/D 40:1, caixa de alimentação com refrigeração a água e acionamento por motor de 4 CV com inversor de frequência e com 4 zonas de aquecimento variando de 140 até 160 °C, com rotação de 200 rpm das duplas roscas. A Figura 6.1. ilustra o equipamento utilizado, e a Figura 6.2 ilustra o desenho técnico da rosca dupla escolhida no laboratório do Centro Tecnológico de Radiação (CTR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em São Paulo.



Figura 6.1. Ilustração da extrusora dupla rosca utilizada para a preparação das amostras. Fonte: do próprio autor, Laboratório CTR, IPEN (2017)

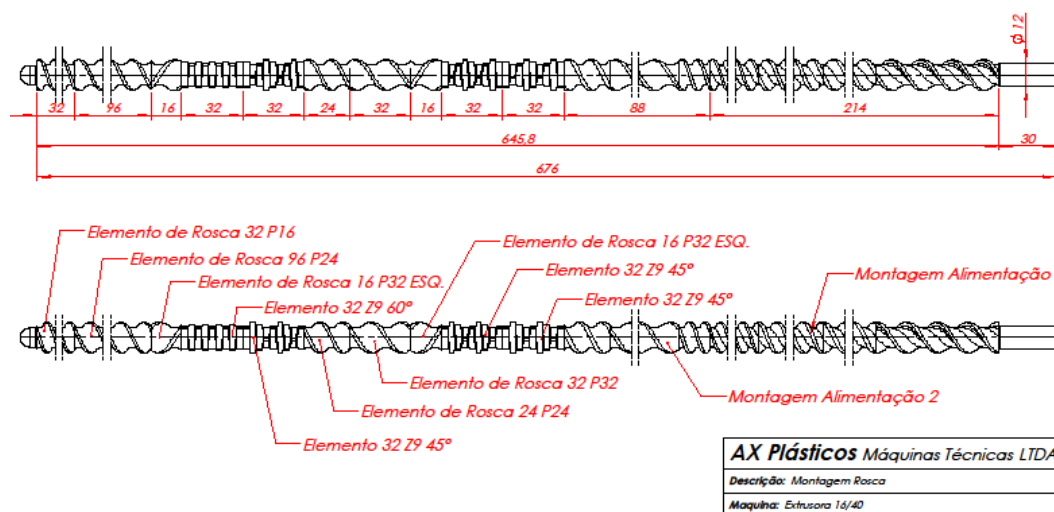


Figura 6.2. Ilustração do desenho da dupla rosca utilizada da AX Plásticos Ltda.

Fonte: do próprio autor e Depto de Engenharia da AX Plásticos Ltda.

As composições das amostras deste estudo estão descritas na Tabela 6.1 e ilustradas na Figura 6.3.

Tabela 6.1 Descrição das proporções (% , em massa) dos materiais utilizados nos preparos da blenda e dos compósitos.

Material	PE (Amostra referência)	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Blenda PBAT/PLA 2:1 (m/m)	--	100	97,9	95,9	93,9	96,9	95,9	94,9	91,0	93,9
NF (%)	2,0	--	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Anti UV (%)	0,1	--	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
COrg (%)	--	--	--	2,0	4,0	--	--	2,0	4,0	3,0
CCA (SiO ₂) (%)	--	--	--	--	--	1,0	2,0	1,0	2,0	1,0

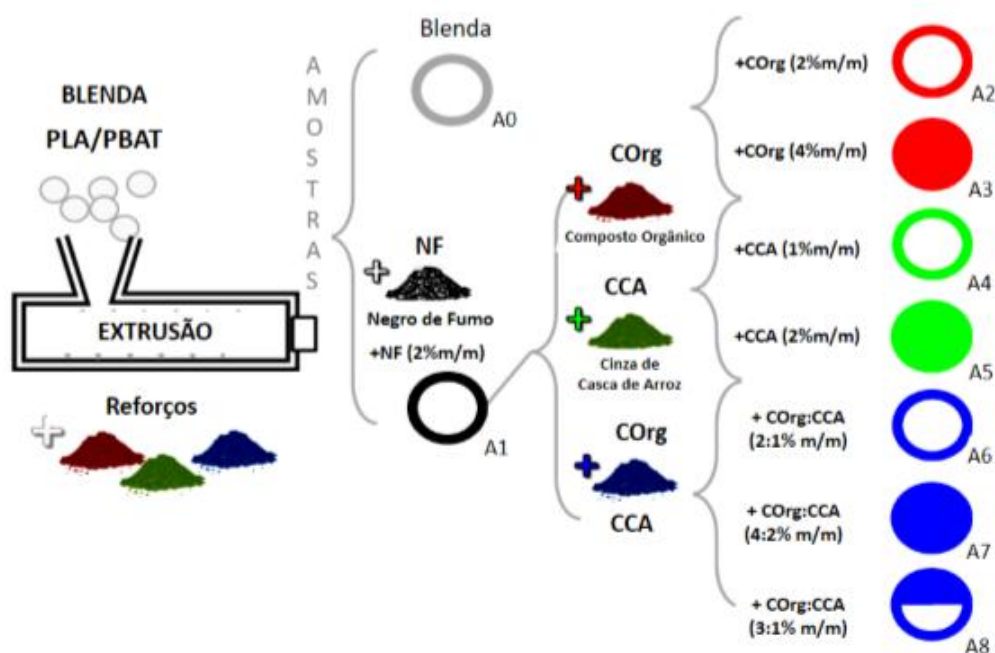


Figura 6.3 Ilustração do esquema de preparo das composições neste trabalho.

Fonte: Harada e Macedo (2018)

6.2.2 - Preparo dos filmes

Os filmes foram produzidos pelo processo de extrusão-balão, em uma extrusora da marca Carnevalli, composta por uma rosca com diâmetro de 25 mm, relação L/D:25.1, rotação de 80 rpm, funil de alimentação, zona de alimentação com refrigeração a água; acionamento por motor elétrico de 10 CV com inversor de frequência, 4 zonas de aquecimento, perfil de temperaturas de 120°C a 145°C, diâmetro da matriz de 50 mm, com sistema de ar interno para formação do balão e anel de ar externo para resfriamento para a formação dos filmes, com diâmetro podendo variar de 10 a 20 cm; embobinadores de acionamento pneumático; controladores e indicadores de

temperatura digital micro processado com controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento. A razão de sopro utilizada foi de 2,8:1 a fim de obter as melhores propriedades físico mecânicas dos filmes. A Figura 6.4 ilustra um processo de extrusão-sopro de filmes plásticos.



Figura 6.4 Ilustração do processo de extrusão-sopro de filmes plásticos.
Fonte: Harada (2016)

6.2.3 Preparo dos corpos de prova retirados dos filmes para ensaios de tração e biodegradação.

Os corpos de prova dos filmes de espessura média dos filmes de 25 μm foram cortados com um estilete no contorno de um dispositivo preparado em alumínio nas dimensões de 3 x 25 x 120 mm.

6.3 Métodos de caracterização das composições

Os materiais (filmes e grãos) foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

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

Foram obtidos os espectros na região do infravermelho médio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) dos filmes, com o objetivo de verificar os grupos presentes em cada uma das amostras. O ensaio foi realizado em espectrômetro FTIR Perkin Elmer, modelo Spectrum One, com utilização de acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) e 64 *scans*. Para a visualização dos resultados, utilizou-se o *software* Perkin Elmer Spectrum, para

correlacionar as diferenças espectrais ocorridas entre as amostras no intervalo analisado.

6.3.2 Índice de fluidez (IF)

A determinação do índice de fluidez da blenda e dos compósitos foi realizada com o auxílio de um plastômetro, à temperatura de 190°C, com carga de 2,16 kg, de acordo com a Norma ASTM D1238-13 *Standard Test Methods for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*, no Lab. UFABC. Foram realizadas 10 medições para cada amostra e calculado o valor médio das medidas e suas respectivas incertezas.

6.3.3 Ensaios mecânicos

6.3.3.1 Ensaio de tração - Norma ASTM D638-14 Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics

As propriedades mecânicas de tração foram mensuradas utilizando 10 corpos de prova de cada formulação e uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca INSTRON® e o *software* Instron Bluehill®, instalada no laboratório do Centro Tecnológico de Radiação (CTR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em São Paulo. Os ensaios foram realizados usando uma distância entre as garras de 50 mm, a velocidade da garra de 50 mm/min., e a célula de carga utilizada de 50 kN. Foram determinadas as propriedades de resistência à tração no escoamento e na ruptura e alongamento no escoamento e na ruptura, de acordo com a Norma ASTM D638-14.

6.3.3.2 Ensaio de resistência ao impacto do dardo por queda livre - ensaios de perfuração (ASTM D1709-16a Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastic Film by the Free-Falling Dart Method)

Os testes de perfuração foram realizados para determinar a resistência do filme ao impacto de queda livre (peso (N)), em 10 das amostras. Os filmes, com largura mínima de 220 mm, foram fixados sobre uma base circular (200 mm) do dispositivo de ensaio de queda livre, e uma esfera cortada ao centro de 50 mm de diâmetro, liberada de uma altura de 66 cm, perpendicularmente sobre a superfície do filme.

O cálculo da resistência ao impacto de queda livre conforme especificações é dado pela Equação 6.1, conforme ASTM D1709-16a:

Cálculo do WF:

$$WF = WL - [\Delta W (S / 100 - 1/2)] \quad \text{Equação 6.1}$$

Onde:

WF = peso de impacto (g)

ΔW = incremento de peso uniforme (g)

WL = menor peso do peso (g), de acordo com o ΔW específico utilizado, no qual ocorreu 100% de falha

S = soma das porcentagens de intervalos em cada peso (de um peso correspondente a nenhuma falha até e incluindo WL).

O cálculo da resistência ao impacto de queda livre foi calculado conforme a Equação 6.2, segundo especificações do fabricante do equipamento (um dispositivo conectado a um *software*, para cálculo da resistência do filme plástico por queda livre), em conformidade com a Norma ASTM D1709-16a, com $n = 10$ amostras.

$$P_f = P_o + P (A/N - C.1/2) \quad \text{Equação 6.2}$$

P_f - Resistencia ao impacto do filme (g)

P_o - menor peso da ruptura (g)

P - Incremento de peso (g)

A - Soma dos $i.n_i$

N - Soma dos n_i

n_i - é o número de ruptura registrada na mesma linha horizontal

i - é o número de vezes que o incremento de peso foi utilizado

C = 0,5 (Constante do equipamento (*software*), conforme a Norma ASTM D1709-16a)

A Figura 6.5 ilustra o aparelho de resistência ao impacto de queda livre.

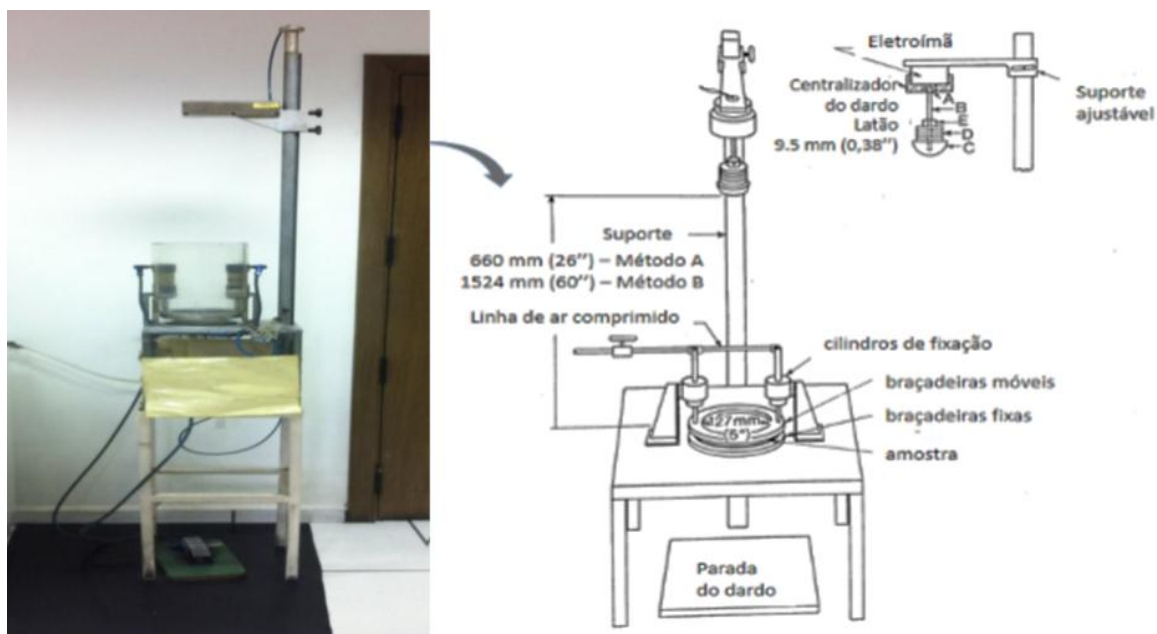


Figura 6.5 Ilustração do aparelho utilizado para determinação da resistência ao impacto de queda livre. Fonte: Harada (2016), adaptado de Laboratório da Eletro Plastic –SP (2015) e Norma ASTM D1709-16a

6.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras dos filmes foram caracterizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), sob uma atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL/min), na faixa de temperatura de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em cadinho de alumínio parcialmente fechado contendo cerca de 2 mg de amostra.

Antes dos ensaios foram obtidas curvas em branco para se avaliar a linha base do sistema, nas mesmas condições das medidas, sem utilização de cápsulas de referência e de amostra. A célula do DSC foi calibrada antes dos experimentos, empregando-se as substâncias padrão índio ($T_{\text{fusão}} = 156,6^{\circ}\text{C}$; $\Delta H_{\text{fusão}} = 28,7\text{ J/g}$) e zinco ($T_{\text{fusão}} = 419,5^{\circ}\text{C}$) metálicos com pureza de 99,99 %.

A temperatura de fusão ($T_{\text{fusão}}$) foi medida e o grau de cristalinidade calculado considerando a Equação 6.3:

$$IC = \left(\frac{\Delta H_{m(PLA)} - \Delta H_{cf}}{W_{PLA} \times H_m^0(PLA)} + \frac{\Delta H_{m(PBAT)}}{W_{PBAT} \times H_m^0(PBAT)} \right) \times 100\% \quad \text{Equação 6.3}$$

Onde $\Delta H_{m(PLA)}$ e $\Delta H_{m(PBAT)}$ representam as entalpias de fusão do PLA e PBAT, respectivamente, ΔH_{cf} representa a entalpia de cristalização a frio, que o PLA apresenta. Os valores H_m^0 estão associados aos valores teóricos de entalpia de fusão para

o polímero 100% cristalino, e no caso do PLA é de 93 Jg^{-1} e para o PBAT é de 114 Jg^{-1} . W indica a fração mássica do polímero presente no sistema.

6.3.5 Termogravimetria (TG)

As amostras dos filmes foram caracterizadas por Termogravimetria (TG) e sua Termogravimetria Derivada (DTG) foi obtida, por meio de análise em termo balança modelo TGA-51 (Shimadzu), na faixa de temperatura de 25 a 900 °C, sob uma atmosfera de ar (50 ml/min), razão de aquecimento de 10 °C/min., e utilização de cadinho de platina contendo aproximadamente 5 mg de amostra. Antes dos ensaios, foi obtida curva em branco para avaliar a linha base do sistema. As temperaturas de fusão, de cristalização e a cristalinidade foram calculadas.

6.3.6 Sorção

Os ensaios de sorção das amostras foram realizados dentro de um tubo de ensaio em contato com água destilada e mantidas em banho-maria à temperatura de 29 ± 1 °C durante o tempo de ensaio (t).

As amostras são retiradas, secas em papel toalha e pesadas a cada intervalo de tempo (Δt_{medida}) estabelecido, conforme consta na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 Ilustração da variação do tempo de sorção.

t_{medida}	0	1 min	10 min	60 min	24 h
Tempo Total	0	10 min	60 min	24 h	7 dias

Amostras de 20 x 20 mm dos filmes preparados foram desidratadas por 4 semanas em dessecador contendo cloreto de cálcio (CaCl_2), para manutenção de 0% de Umidade Relativa de Equilíbrio (URE). Após esse período as amostras foram acondicionadas em potes herméticos contendo diferentes soluções saturadas de sais cloreto de lítio (LiCl), cloreto de magnésio (MgCl_2), carbonato de potássio (K_2CO_3), nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), nitrito de sódio ($\text{Na}(\text{NO}_2)$), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), cloreto de bário (BaCl_2) e sulfato de potássio (K_2SO_4), com as respectivas URE de 11,3%, 32,8%, 42,3%, 52,9%, 65,4%, 75,3%, 84,3%, 90,3% e 97,3%. Os potes contendo os filmes foram armazenados em estufa incubadora tipo Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), por 1 semana, a 22 °C. Após este período as

amostras tiveram sua umidade de equilíbrio (% base seca) determinada gravimetricamente pelo método de secagem em estufa a 105 °C por 24 h, em triplicata. Em seguida foram construídas as curvas de sorção de água para os filmes e pode-se observar o comportamento dos mesmos.

O cálculo do coeficiente de difusão foi dado pelo acompanhamento do gráfico de massa de solução sorvida (g) *versus* raiz quadrada do tempo ($h^{1/2}$). Ocorrido o equilíbrio no fluxo das amostras o coeficiente foi calculado baseado na segunda lei de Fick, nas curvas de sorção, e nas seguintes Equações: 6.4 e 6.5.

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = \frac{4}{L} \cdot \left(\frac{D \cdot t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} / 4 \quad \text{Equação 6.4}$$

$$D = \frac{(\alpha)^2 \cdot L^2 \cdot \pi}{16} \quad \text{Equação 6.5}$$

Onde, M_t / M_{eq} = variação da massa sorvida em relação a massa sorvida no equilíbrio; t = tempo (h), L= espessura (cm),

α = coeficiente angular do gráfico.

6.3.7 Gramatura

Entende-se por gramatura, a quantidade de massa de um filme plástico expresso em gramas (g), por uma determinada área definida (m^2). Isso nos fornece uma ideia da variação de espessura do filme polimérico desenvolvido.

É a relação da massa/área (g/m^2) de 10 amostras com dimensões de 100 x 100 mm e a massa das amostras determinada em balança analítica.

6.3.8 Ângulo de contato

A análise de ângulo de contato, de acordo com o estudo de YAN E LEE (2013), foi realizada acompanhando-se o ângulo de contato formado entre o plano tangente à gota e o plano que contem a superfície em repouso da amostra; foi utilizado o método de micro gota de água tipo sésil em tensiometro DCAT óptico, modelo *Phoenix*, marca SEO (*Surface Electro Optics*), com agulha de diâmetro 0,019", com tempo de ensaio de 10 minutos, sendo que as imagens que exemplificam a análise (300 no total) foram tiradas a cada 2000 miliseg. O ensaio foi realizado contemplando 5 medidas de cada amostra. O Ângulo Médio (*Average Angle*) foi o parâmetro definido para análise dos

resultados.

6.3.9 Difração de Raios X

Os espectros de difração de raios X dos materiais foram determinados em um difratômetro modelo *Rigaku* DMAX 2200 com radiação $K\alpha$ do cobre, $\lambda = 1,54$ nm, com variação de ângulo 2θ entre 2° e 60° , com passo angular de $0,06^\circ$ tensão de 40 kV e corrente 20 mA.

A análise por difração de raios X permite identificar materiais sólidos através da caracterização de sua estrutura cristalina.

Os raios X são radiação eletromagnética com comprimento de onda λ entre 10^{-2} nm a 10 nm. O método de difratometria utiliza raios X com λ na faixa de 5×10^{-2} nm e 3×10^{-1} nm, pois são valores comparáveis com as distâncias inter atômicas em sólidos. A análise se baseia no princípio de que quando um feixe de raios X incide sobre um átomo, o elétron mais externo oscila na mesma frequência dos elétrons do feixe incidente, e assim transforma-se também em uma fonte de raio X. Assim, quando um feixe de raios X incide sobre um arranjo ordenado de átomos (plano atômico), os raios X difratados correspondem à soma de todas as ondas geradas por estas fontes atômicas (interferência construtiva).

Para que um feixe difratado por um plano atômico seja observado, é preciso que o ângulo θ entre o feixe incidente de raio X e o plano satisfaça a Lei de Bragg, garantindo que haja interferência construtiva. A lei de Bragg está descrita na Equação 6.6, sendo n um número inteiro e d a distância perpendicular entre os planos

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Equação 6.6}$$

Assim, variando-se o ângulo de incidência do feixe de raios X sobre a amostra, cada vez que o mesmo encontrar um plano atômico, haverá difração.

A análise de difratometria de raios X utilizada no presente trabalho consiste no chamado método do pó, no qual a amostra é inserida no equipamento e é atingida por um feixe de raios X proveniente do tubo gerador. O feixe difratado é detectado por um detector. A amostra e o detector se movimentam de forma sincronizada e, quando a amostra rotaciona de um ângulo θ , o detector rotaciona de um ângulo 2θ .

A partir dos feixes detectados é gerado um gráfico denominado difratograma de raios X (intensidade em função do ângulo 2θ), o qual apresenta picos, que devem ser

comparados com tabelas ou gráficos referentes a materiais já conhecidos. As posições dos picos indicam os planos cristalinos, as intensidades indicam o tipo e posição dos átomos naquele plano e as larguras dos picos relacionam-se com o grau de cristalinidade do material.

6.3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura tem como principal aplicação a análise da morfologia da superfície da amostra. Além de informações estruturais de topografia, também podem ser obtidas informações sobre a composição química da superfície da amostra.

As amostras da blenda e dos compósitos foram criofraturadas e metalizadas com ouro em um *sputter coater* (Baltec SCD 050), com corrente de 40 mA durante 60 s. As fotomicrografias das amostras foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura *JEOL JSM-5900LV*, do Laboratório da Universidade Mackenzie, SP.

6.3.11 Avaliação da biodegradação

6.3.11.1 Preparação do solo (ASTM D5988-12)

Inicialmente, os componentes estabelecidos para a preparação do solo foram pesados em balança analítica *Shimadzu AUY220*, conforme norma ASTM D5988-12, nas seguintes proporções: terra – 23%, matéria-orgânica (folhas secas, borra de café, esterco) – 23%, areia (seca e peneirada) – 23%, água destilada – 31% e adubo NPK.

Previamente à etapa de homogeneização dos componentes, a areia, a terra, a borra de café e as folhas são colocadas em estufa para secar, de forma a eliminar a umidade existente para determinação da quantidade total de água a ser adicionada. Após esta etapa, os componentes são homogeneizados em um recipiente de tamanho adequado, sendo adicionado pouco a pouco o adubo *NPK*, para dosar a quantidade de nitrogênio necessária para o composto final.

6.3.11.2 Biodegradação em solo simulado

A biodegradação dos corpos-de-prova foi realizada em solo simulado, onde é

simulado um ambiente favorável ao crescimento de microrganismos responsáveis pelo processo de biodegradação. O solo simulado obtido foi acondicionado em bandejas plásticas, conforme ilustrado na Figura 6.6, armazenadas em prateleiras ao abrigo da luz e em temperatura ambiente de 22 ± 3 °C (ROSA e PANTANO, 2003).



Figura 6.6 Ilustração do solo simulado condicionado em bandejas plásticas (biodegradação).
Fonte: Rezende (2007).

Após a preparação do solo simulado foi determinado o teor de umidade, percentual de matéria orgânica, o percentual de carbono total, o percentual de nitrogênio total e calculada a relação Carbono/Nitrogênio (C/N).

6.3.11.3 Determinação do teor de umidade

O ensaio foi realizado conforme metodologia de ROSA e PANTANO (2003). Inicialmente, foram pesados em um cadinho 5,0 g do solo preparado. Em seguida, o material foi levado à mufla à temperatura 110°C durante 2 horas, para retirada da água. Após esta etapa, o cadinho foi retirado da mufla e deixado para resfriar em dessecador, para que a umidade do ambiente não interferisse no resultado. O cálculo para a determinação do teor de umidade foi realizado conforme Equação 6.7.

$$T_{us} = \frac{(G_1 - G_2) \times 100}{M} (\%) \quad \text{Equação 6.7}$$

Equação 6.7 Equação para determinação do teor percentual de umidade do solo (T_{us}), onde:

T_{us} = Teor de umidade no solo

G_1 = Massa da Amostra + Massa do cadinho (prévia ao aquecimento)

G_2 = Massa da Amostra + Massa do cadinho (após o aquecimento)

M = Massa inicial da amostra

6.3.11.4 Determinação de matéria orgânica

A massa de solo obtida após o primeiro aquecimento na mufla a 110°C, em seguida foi submetido à temperatura de 550°C por uma hora, conforme metodologia de ROSA e PANTANO (2003). O cálculo para a determinação do teor de matéria orgânica foi realizado conforme Equação 6.8.

$$D_{MO} = \frac{(G_1 - G_2) \times 100}{M} (\%) \quad \text{Equação 6.8}$$

Equação 6.8 Equação para determinação do percentual de matéria orgânica no solo (D_{MO}), onde:

D_{MO} = Teor de matéria orgânica (%)

G_1 = Massa da Amostra + Massa do cadinho (após aquecimento a 110 °C) (g);

G_2 = Massa da Amostra + Massa do cadinho (após aquecimento a 550 °C) (g);

M = Massa inicial da amostra (g);

6.3.11.5 Determinação do teor de carbono

Para a determinação do percentual de carbono, o resultado para determinação da quantidade de matéria orgânica foi dividido pelo fator 1,8. A metodologia utilizada também é a mesma descrita por ROSA e PANTANO (2003). O cálculo para a determinação do percentual de carbono foi realizado conforme Equação 6.9.

$$D_C = \frac{\frac{(G_2 - G_3) \times 100}{M}}{1,8} (\%) \quad \text{Equação 6.9}$$

Equação 6.9: Equação para determinação do percentual de carbono no solo (D_C), onde:

D_C = Determinação do percentual de carbono

G_2 = Massa da Amostra + Massa do cadinho (após aquecimento a 110 °C) (g);

G_3 = Massa da Amostra + Massa do cadinho (após aquecimento a 550 °C) (g);

M = Massa da amostra (g).

6.3.11.6 Determinação do teor de nitrogênio

Para a determinação do teor de nitrogênio presente no solo, todas as etapas foram realizadas conforme o Método de Kjeldahl, com etapas de digestão, destilação e titulação.

6.3.11.7 Descrição resumida do teste de perda de massa (biodegradação)

No solo simulado foram enterrados 21 corpos-de-prova de cada formulação da blenda/compósito em bandejas individuais. A título de exemplo do ensaio, a Figura 6.7 ilustra uma retirada das amostras de PE, A1, A2, A4 após 6 meses de exposição.

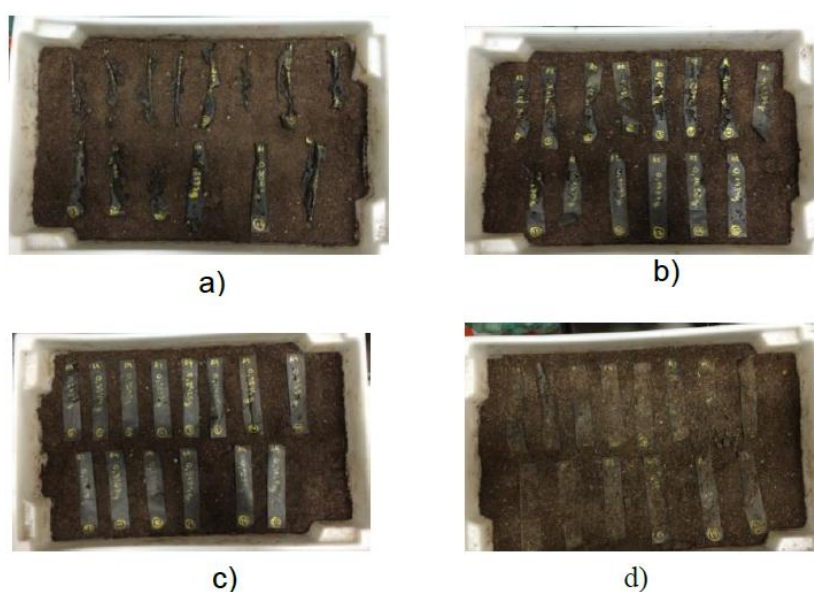


Figura 6.7 Ilustração do condicionamento das amostras submetidas ao ensaio de biodegradação em solo simulado: (a) amostra PE, (b) amostra A1, (c) amostra A2, (d) amostra A4. Fonte: Harada (2016)

A cada 30 dias as amostras eram retiradas, limpas com um pincel seco de cerdas macias, secas em temperatura ambiente e pesadas em uma balança analítica, Shimadzu AUY 220, e depois retornavam à mesma posição de antes da retirada.

6.3.12 Avaliação de possíveis efeitos ecotoxicológicos

A determinação de possíveis efeitos ecotoxicológicos foi realizada segundo a Norma OECD 208 Terrestrial plant test – Seeding emergence and seeding growth test – OECD (2006).

A análise foi realizada após o ensaio de degradação das amostras em solo

simulado. Após a remoção de todos os corpos-de-prova, as bandejas contendo o solo simulado foram utilizadas no plantio de 2 tipos de sementes, pertencentes a duas classes diferentes de plantas terrestres. As duas plantas escolhidas para os ensaios foram alface (*Lactuca sativa*), e feijão (*Phaseolus aureus*), conforme ilustra a Tabela 6.3.

Tabela 6.3 Categorias (segundo Norma OECD) e respectivas espécies de plantas a serem submetidas à análise ecotoxicológica, quando necessário.

Categorias	Planta	Espécies/Nome científico
1	Centeio	<i>Lolium perenne</i>
	Arroz	<i>Oryza sativa</i>
	Aveia	<i>Avena sativa</i>
	Trigo	<i>Triticum aestivum</i>
	Sorgum	<i>Sorghum bicolor</i>
2	Mostarda	<i>Brassica alba</i>
	Canola	<i>Brassica napus</i>
	Rabanete	<i>Raphanus sativus</i>
	Nabo	<i>Brassica rapa</i>
	Couve-chinesa	<i>Brassica campestris</i>
3	Ervilha forrageira	<i>Vicia sativa</i>
	Feijão	<i>Phaseolus aureus</i>
	Trevo vermelho	<i>Trifolium pratense</i>
	Feno	<i>Trifolium ornithopodioides</i>
	Alface	<i>Lactuca sativa</i>
	Agrião	<i>Lepidium sativum</i>

Após o plantio, o solo foi regado diariamente e nenhum outro controle foi necessário.

Para a determinação dos possíveis efeitos ecotoxicológicos, alguns cuidados foram tomados. O número de plantas que germina é registrado e, após 14 dias estas são colhidas (para o caso do feijão) e após 30 dias estas são colhidas (para o caso da alface) e os pesos médios são determinados (peso úmido, imediatamente após a colheita ou peso seco após secagem em estufa sem circulação de ar, a aproximadamente 70°C). O desenvolvimento radicular (da raiz) e caulinar (do caule) é que determina se houve ou não efeito ecotoxicológico inibidor do desenvolvimento e crescimento destas plantas.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Extrusão e granulação da blenda e dos compósitos

As fotos apresentadas na Figura 7.1 ilustram os grãos preparados à base de PLA, PBAT e da blenda PBAT+PLA (A0). Além disso são ilustrados os aspectos dos compósitos (A1 a A8), para observar a aparência, granulometria e formato dos grãos das amostras.

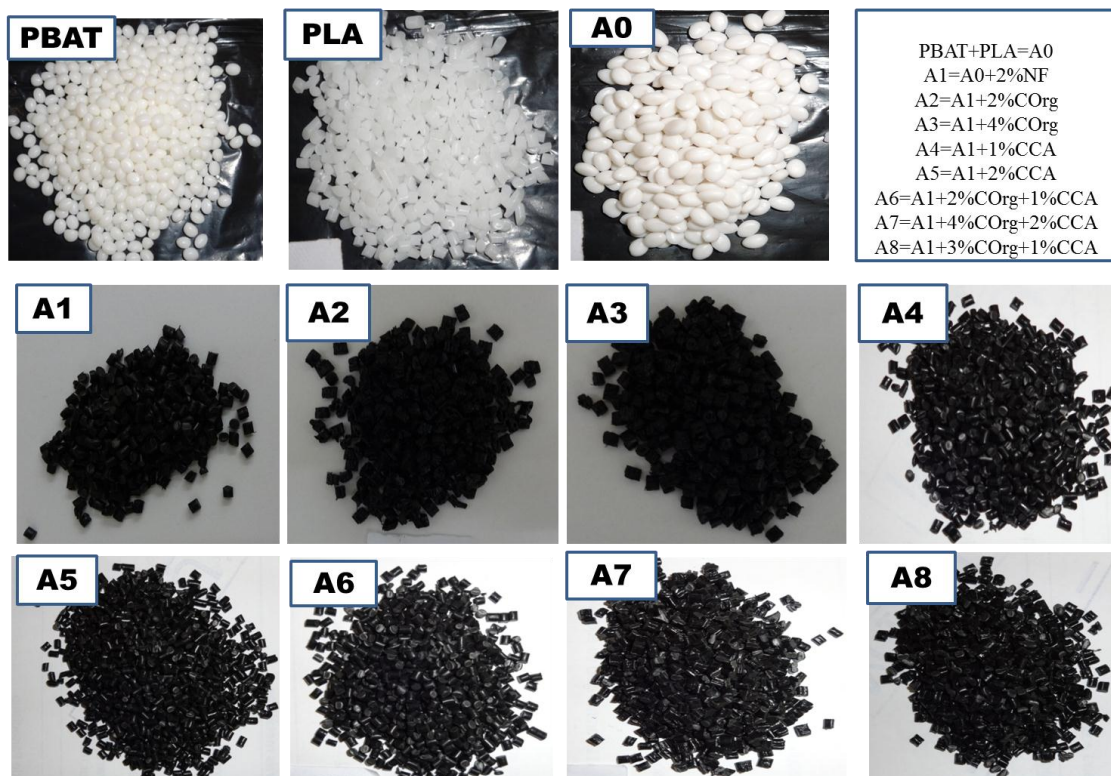


Figura 7.1 Ilustração dos grãos dos materiais base de PBAT, PLA, da blenda PBAT+PLA (A0), dos compósitos de A1 até A8. Fonte: do próprio autor.

7.2 Extrusão dos filmes da blenda e dos compósitos

A Figura 7.2 ilustra os filmes preparados da blenda A0 e dos compósitos de A1 até A8. Nesta figura é possível observar as características aparência, planicidade e acabamento de cada filme preparado.



Figura 7.2 Ilustração dos filmes produzidos da blenda A0 e dos compósitos, de A1 até A8.
Fonte: Harada (2016).

Na preparação/produção dos filmes percebeu-se as dificuldades no controle de espessura e largura destes, devido à influência das cargas utilizadas, bem como da fluidez das composições. Foram realizadas algumas alterações nas temperaturas de processo e a condição melhor encontrada foi de 120C até 145 C, nas rotações da rosca da extrusora de 50 a 100 rpm e a melhor condição encontrada foi de 80 rpm, na pressão de ar interno e externo da refrigeração, na adequação da razão de sopro desde 2;1 até 3;1 e a melhor razão de sopro foi de 2,8:1, nas velocidades dos rolos puxadores e no balanceamento da orientação longitudinal e transversal dos filmes. Esses parâmetros foram otimizados para buscar a obtenção de filmes os mais homogêneos possível e que apresentassem propriedades mecânicas adequadas.

7.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Figura 7.3 ilustra os espectros de FTIR das matérias-primas PBAT, PLA, Composto Orgânico (COrg) e Cinza da Casca de Arroz (CCA), Polietileno (PE), e blenda de PBAT com PLA (A0). Na Figura 7.3 é possível observar que o PLA

apresenta pequenos picos entre a 2995 e 2945 cm^{-1} que estão associados aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação do C-H do grupo hidrocarbonetos saturados (CH_3). Neste espectro é visto ainda que o pico em 1750 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento do grupo carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) da parte éster das moléculas do PLA. Pode-se dizer que há a formação de um sistema hiperconjugado, que é característico da frequência de vibração de estiramento do grupo carbonila para 1750 cm^{-1} (WENG et al., 2013). O pico em 1457 cm^{-1} é característico da flexão e deformação assimétrica do C-H do CH_3 , enquanto que a flexão simétrica do CH do grupo metila aparece entre os picos de 1386 cm^{-1} e 1365 cm^{-1} . Os picos entre 1315 e 1303 cm^{-1} são devidos ao modo de flexão de CH, enquanto que os picos 1186, 1083 e 1045 cm^{-1} representam a vibração de alongamento C-O-C. O pico em 869 cm^{-1} pode ser atribuído à fase amorfa do PLA, enquanto que o pico de 757 cm^{-1} à fase cristalina do polímero.

No espectro do PBAT, apresentado na Figura 7.3, o pico em 2983 cm^{-1} é atribuído ao estiramento assimétrico do C-H do CH_2 e, em 1718 cm^{-1} , observa-se o estiramento da ligação de éster. O pico em 1500 cm^{-1} representa as vibrações da estrutura do anel benzeno. Além disso, os picos em 1409 e 1395 cm^{-1} representam a vibração de flexão do plano trans do grupo CH_2 , enquanto que em 1271 cm^{-1} ocorre o estiramento simétrico de C-O. Em 1104 cm^{-1} observa-se o pico atribuído à absorção do alongamento simétrico (esquerda-direita) do C-O, e em 1019 cm^{-1} é representada a absorção de hidrogênios adjacentes ao anel fenil. A vibração de alongamento simétrica trans C-O é atribuída ao pico de 955 cm^{-1} e o pico de 731 cm^{-1} representa a absorção de vibração de flexão do plano C-H do anel benzeno (WENG et al., 2013).

Na blenda de PLA+PBAT, composição A0, aparecem picos com baixa intensidade, entre eles pode-se destacar o de 1718 cm^{-1} referente à vibração de estiramento de C-O, o pico de 1271 cm^{-1} que revela a vibração de estiramento simétrica de C-O e o de 729 cm^{-1} da absorção de vibração de flexão do plano CH do anel de benzeno do PBAT. Na análise da mistura foram encontrados também picos do PLA. As posições dos picos de PBAT e PLA não mudaram sua posição na blenda e nos compósitos, o que indica que não houve forte interação química entre esses dois polímeros e o composto orgânico (COrg) e a cinza da casca de arroz (CCA) nos compósitos.

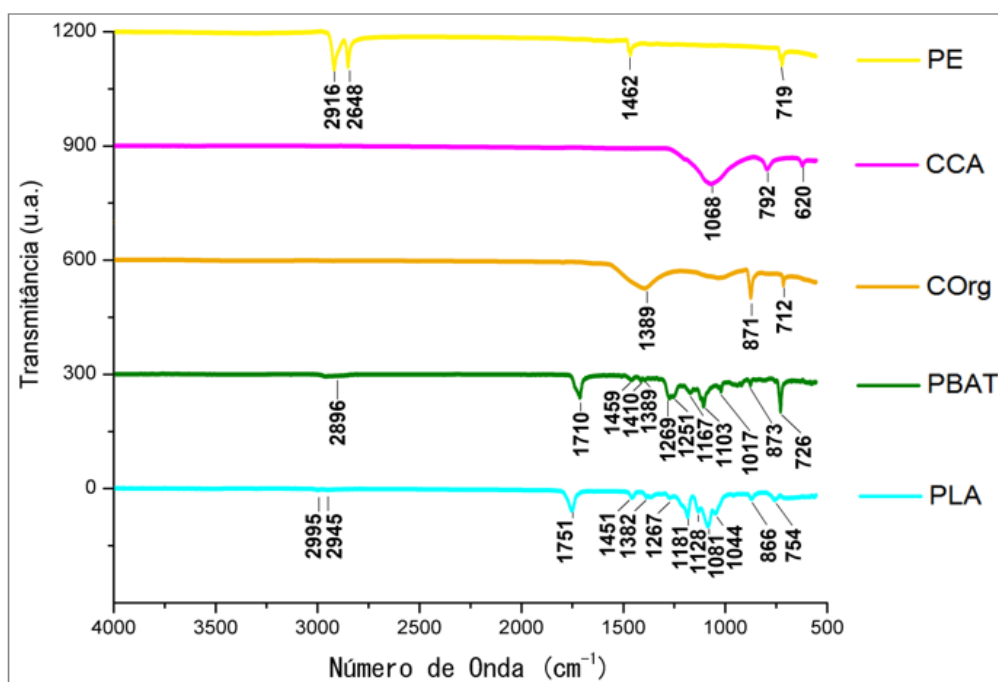


Figura 7.3 Espectros de FTIR das matérias-primas PBAT, PLA, COrg, CCA, PE e da blenda de (PBAT+PLA), A0.

A Figura 7.4 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes preparados da blenda A0 e dos compósitos de A1 até A8.

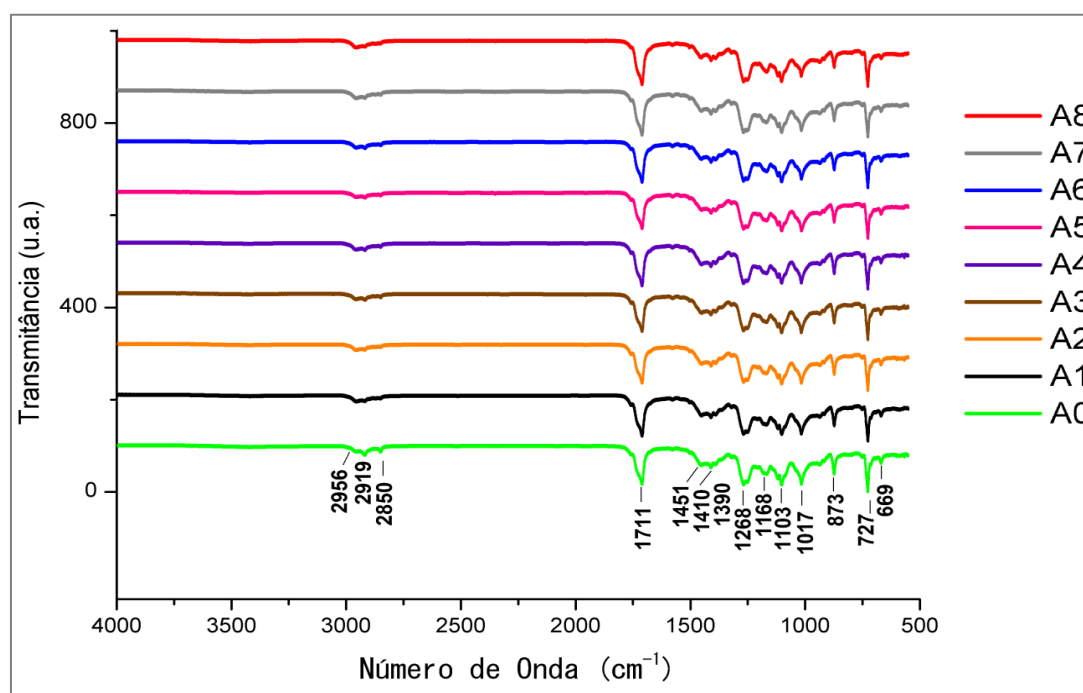


Figura 7.4 Ilustração dos espectros de FTIR dos filmes da blenda A0 e dos compósitos de A1 até A8.

Na blenda A0 e nos compósitos de A1 até A8 percebe-se o pico de PLA e PBAT em 2986 cm^{-1} (C-CH₂) e 3100 cm^{-1} (H₂O) não houve alteração dos comprimentos de onda dos picos característicos de cada polímero, após o processamento.

7.4 Índice de fluidez (IF)

A Tabela 7.1 apresenta os resultados obtidos nos testes dos índices de fluidez do PBAT, do PLA, da blenda A0 e dos compósitos de A1 até A8.

Tabela 7.1 Valores médios do índice de fluidez dos grãos e seus respectivos desvios padrão para as composições estudadas.

Material	Valores médios de Índice de Fluidez e seus respectivos desvios padrão (g/10min)
PBAT	$13,0 \pm 1,0$
PLA	$19,0 \pm 2,0$
A0	$26,0 \pm 2,0$
A1	$23,0 \pm 2,0$
A2	$22,0 \pm 3,0$
A3	$25,0 \pm 2,0$
A4	$20,0 \pm 2,0$
A5	$19,0 \pm 2,0$
A6	$25,0 \pm 2,0$
A7	$23,0 \pm 1,0$
A8	$20,0 \pm 2,0$

A Figura 7.5 ilustra os resultados obtidos nos testes de índice de fluidez do PBAT, do PLA, da blenda (A0) e dos compósitos de A1 até A8.

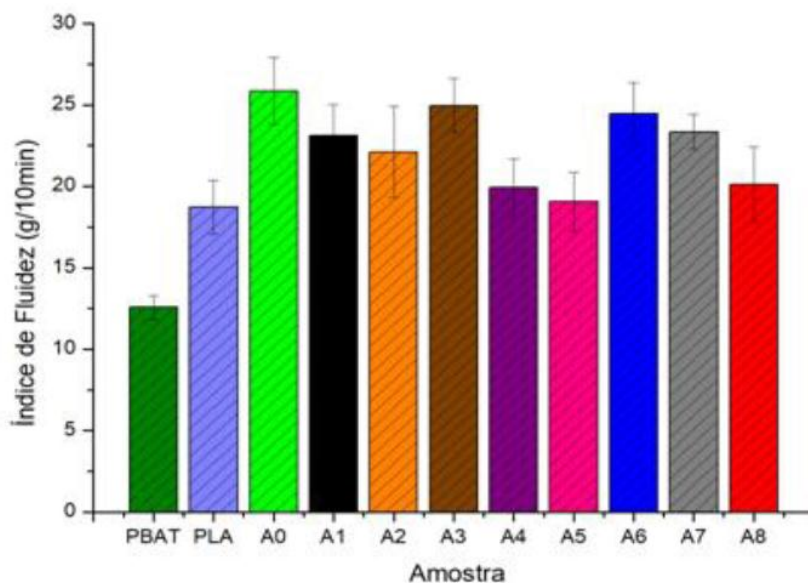


Figura 7.5 Resultados médios e respectivos desvios padrão do índice de fluidez do PBAT, do PLA, da blenda A0 e dos compósitos de A1 até A8.

Nos resultados do IF da blenda, pode-se perceber que houve um acréscimo no índice de fluidez, se comparado com os valores desta propriedade para os polímeros puros. Segundo PACHEKOSKI (2014), o PLA requer uma temperatura máxima de processamento em torno de 185°C se o polímero for submetido a temperaturas superiores a esta ocorre sua degradação térmica. O autor não acredita ter ocorrido a degradação do PBAT pois, segundo BREULMANN et al. (2009), o PBAT não altera sua viscosidade até 200°C.

A incorporação da CCA isoladamente, nas amostras A4 e A5, reduz o índice de fluidez em relação à blenda e aos demais compósitos, o que pode indicar uma modificação no rearranjo molecular nos compósitos, enquanto que a incorporação do COrg aumenta o índice de fluidez devido à presença de oligômeros e umidade no COrg. Quando da incorporação conjunta do COrg e CCA, a predominância foi de adição do COrg sempre em maiores teores que aqueles da CCA. A incorporação do NF isoladamente, na amostra A1, resultou em uma redução no índice de fluidez, devido a uma nucleação do compósito.

7.5 Propriedades mecânicas

7.5.1 Ensaio de tração

A Tabela 7.2 apresenta os valores médios e seus respectivos desvios padrão, obtidos do ensaio de tração das amostras de PE (filme referência), da blenda A0 e dos compósitos de A1 até A8. A Figura 7.6 apresenta os resultados dos testes de tensão de tração no escoamento e na ruptura da blenda, da amostra de referência A0, dos compósitos de A1 até A8 e do PE.

Tabela 7.2 Valores médios e seus respectivos desvios padrão das propriedades obtidas no ensaio de tração.

Amostra	Tensão no escoamento MPa	Alongamento no escoamento (%)	Tensão na ruptura MPa	Alongamento na ruptura (%)
PE	7,0 ± 0,6	7,0 ± 1,0	29,0 ± 2,0	203,0 ± 40,0
A0	28,0 ± 5,0	32,0 ± 8,0	33,0 ± 5,0	242,0 ± 47,0
A1	10,0 ± 0,4	36,0 ± 6,0	12,0 ± 6,0	382,0 ± 39,0
A2	47,0 ± 5,0	35,0 ± 5,0	52,0 ± 6,0	255,0 ± 40,0
A3	50,0 ± 7,0	39,0 ± 10,0	56,0 ± 9,0	250,0 ± 43,0
A4	81,0 ± 4,0	39,0 ± 6,0	102,0 ± 7,0	407,0 ± 65,0
A5	76,0 ± 13,0	39,0 ± 7,0	105,0 ± 20,0	324,0 ± 41,0
A6	7,0 ± 1,0	54,0 ± 14,0	9,0 ± 1,0	360,0 ± 42,0
A7	6,0 ± 0,5	51,0 ± 6,0	7,0 ± 1,0	298,0 ± 50,0
A8	3,0 ± 0,4	47,0 ± 6,0	6,0 ± 1,0	359,0 ± 36,0

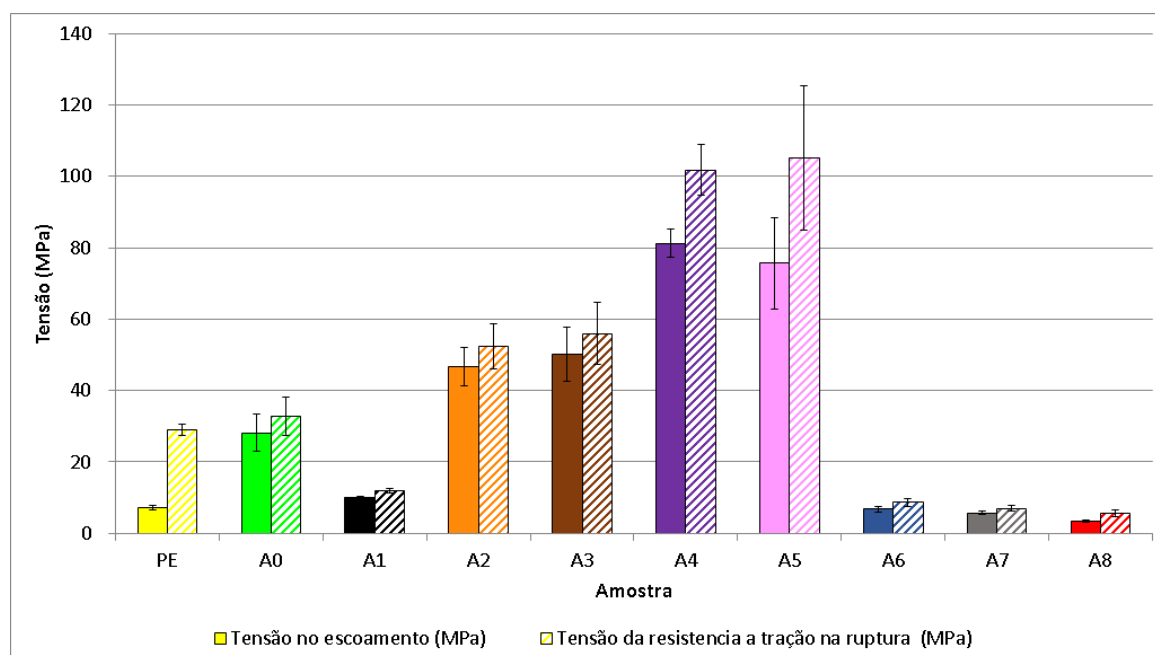


Figura 7.6 Ilustração dos resultados dos testes de tensão de tração: no escoamento e na ruptura da blenda, da amostra de referência A0, dos compósitos A1 a A8 e do Polietileno (PE)

7.5.2 Alongamento no escoamento e na ruptura

A Figura 7.7 ilustra os valores dos testes de alongação no escoamento e na ruptura da blenda, da amostra de referência A0, dos compósitos A1 a A8 e do Polietileno (PE).

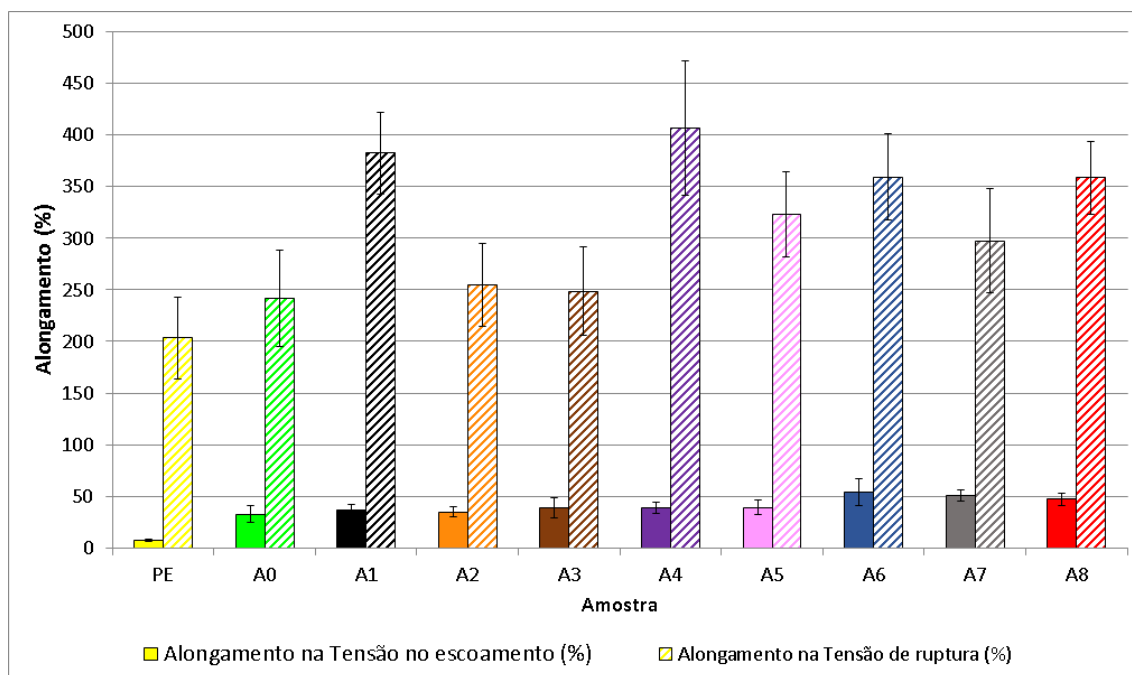


Figura 7.7 Ilustração dos valores dos testes de alongamento no escoamento e na ruptura da blenda, da amostra de referência A0, dos compósitos A1 a A8 e do Polietileno (PE).

Com relação aos resultados dos ensaios do compósito A1, se comparados ao A0 puro, percebe-se que a adição do NF e anti-UV reduziram a tensão de tração no escoamento e tensão de tração na ruptura; no entanto, houve um aumento na deformação no escoamento e deformação na ruptura.

Já para as amostras dos compósitos A2 e A3 percebe-se que a adição do composto orgânico (COrg) e cinza da casca de arroz (CCA), resultando nos compósitos (A4 e A5), atuaram mais como reforço na blenda A0, ou seja, houve um aumento na tensão de tração no escoamento e tensão à tração na ruptura. No entanto, esta adição promoveu uma diminuição do alongamento na ruptura. As alterações das propriedades

mecânicas são mais significativas para os maiores teores de COrg e de CCA.

Para os compósitos A6, A7 e A8 é possível constatar que os valores de tensão no escoamento e tensão à tração na ruptura foram menores que os obtidos para a blenda A0 e os demais compósitos, fato que pode ser atribuído à presença de umidade e da não interação do composto orgânico, combinado com a cinza da casca de arroz, com a matriz polimérica. Para os valores de alongamento no ponto de escoamento e alongamento na ruptura observou-se haver heterogeneidade nos resultados.

Os valores médios das propriedades mecânicas podem ser considerados adequados para aplicação do filme em campo de plantio, uma vez que todos os resultados para as propriedades avaliadas foram superiores àqueles do filme de PE, usualmente utilizado nesta aplicação. Neste sentido, todos compósitos (A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7 e A8) podem ser considerados aptos para o uso como *mulch film* biodegradável, em função dos resultados obtidos para as propriedades mecânicas após extrusão dos filmes.

7.5.3 Teste de impacto à queda livre de dardo

A média dos resultados encontrados em kgf, dos materiais PE (material referencial), blenda A0 e compósitos A1 a A8, estão demonstrados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 Resultados médios de resistência ao impacto de queda livre (kgf) das composições preparadas. Quantidade de amostras (n=10)

Amostra	Valores médios de resistência ao impacto de queda livre (kgf)
A0	26
A1	162
A2	142
A3	38
A4	157
A5	139
A6	186
A7	156
A8	60
PE	90

A resistência ao impacto de queda livre também é relacionada com a taxa de

cristalinidade dos materiais, cujos resultados serão apresentados na Tabela 7.4 (item 7.6 Análise Térmica).

A Figura 7.8 ilustra os resultados médios de resistência ao impacto de queda livre e seus desvios padrão para as amostras estudadas.

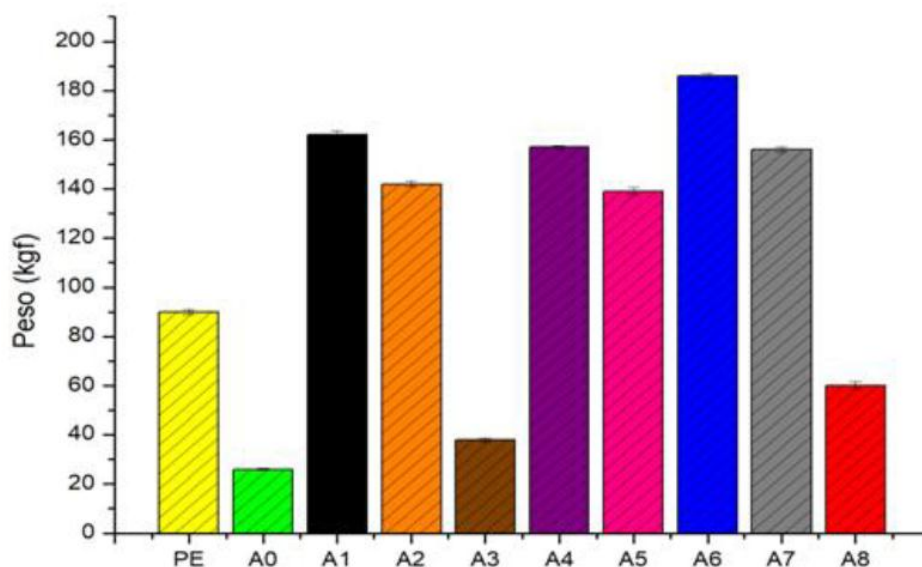


Figura 7.8 Ilustração dos resultados médios de resistência ao impacto de queda livre e respectivos desvios padrão para as amostras estudadas.

Na Figura 7.9 são ilustrados os filmes "rompidos" após os testes de impacto de queda livre.



Figura 7.9 Ilustração dos filmes "rompidos" após os testes de impacto de queda livre para a blenda A0 e compósitos A1 a A8.

Os resultados obtidos para esta propriedade são de suma importância para aplicação do filme no local de plantio; embora as áreas de plantio devam estar isentas de materiais pontiagudos (ramos, espinhos, pedras, etc.) estes valores nos indicam a limitação na aplicação de cada composição, a fim de evitar o início da propagação ao rasgo dos filmes.

Os resultados apresentados na Tabela 7.3 evidenciam que a incorporação de negro de fumo (compósito A1 em relação à blenda A0), pode atuar como um agente de nucleação, isto é, promover uma tendência de aumento na cristalinidade dos materiais compósitos, o que influencia positivamente na resistência ao impacto de queda livre dos filmes testados ($A1 > A0$), como comprovado na Tabela 7.4, que apresenta os ensaios realizados pela técnica DSC. Já a adição de 2%, em massa, de composto orgânico, em relação à blenda A0, promoveu uma melhora da propriedade mecânica, observada nos testes de impacto de queda livre; porém quando o teor adicionado foi de 4%, houve apenas um leve aumento da propriedade, possivelmente pela formação de aglomerados. Estes resultados, podem estar relacionados ao tamanho das partículas do composto orgânico e de sua alta higroscopicidade. Percebeu-se que a presença no negro de fumo

promoveu um aumento desta propriedade, no entanto, esse comportamento não foi observado com a adição do composto orgânico.

A adição de cinza da casca de arroz teve influência positiva em relação ao A0, para as propriedades mecânicas de impacto de queda livre dos compósitos (A4 e A5) e em relação a amostra A1; observou-se também valores maiores do que aqueles obtidos quando da adição do composto orgânico. Isso pode ser justificado também pelo tamanho das partículas de cinza de casca de arroz (CCA) e de sua dispersabilidade. Um outro ponto importante é que o porcentual utilizado foi menor do que aquele do composto orgânico.

Para as amostras em que houve a combinação da cinza da casca de arroz com o composto orgânico, percebeu-se que as amostras A6 e A7 apresentaram melhor performance de resistência ao impacto.

Pode-se sumarizar que os materiais contendo negro de fumo, composto orgânico e cinza da casca de arroz, ou seja, amostras A1, A2, A4, A5, A6 e A7, apresentaram propriedades de resistência ao impacto de queda livre superiores ao filme de polietileno atualmente usado como filme de cobertura agrícola. Salienta-se que não foram utilizados elementos de compatibilização, o que poderia melhorar estas propriedades caso fossem utilizados compatibilizantes adequados entre os elementos de reforço e a matriz polimérica, durante a extrusão dos grãos. Há um limite para incorporação do COrg afim de não prejudicar a resistência do filme ao impacto de queda livre (A3). Seria desejável a realização de um estudo para avaliação da influência destes elementos na biodegradação e na relação de custos x benefícios.

7.6 Análise Térmica

7.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Tabela 7.4 ilustra os resultados obtidos pela análise de DSC, além dos valores calculados da cristalinidade das matérias-primas (PBAT e PLA), da blenda e dos compósitos.

Tabela 7.4 Resultados da cristalinidade das matérias-primas (PBAT e PLA), da blenda e dos compósitos testados, analisados por DSC.

Amostra	Tg PBAT	Tg PLA	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{cc} (°C)	IC (%)
---------	---------	--------	----------------------	----------------------	----------------------	--------

	(°C)	(°C)				
A0 (blenda)	-35,1	55,6	122,1	154,9	108,6	5,70%
A1	-33,6	56,2	129,2	154,8	109,3	8,78%
A2	-34,7	55,0	128,7	155,0	108,5	8,88%
A3	-34,9	58,8	129,2	155,1	106,1	8,83%
A4	-34,3	56,0	128,7	155,0	107,0	6,20%
A5	-35,2	55,5	127,5	154,6	107,7	7,43%
A6	-34,5	55,7	127,1	154,8	107,4	7,56%
A7	-34,2	55,9	128,0	155,0	105,2	8,13%
A8	-34,2	56,1	127,6	154,8	106,0	6,71%
PBAT	-35,8	-	122,9	-	58,6	13,72%
PLA	-	56,2	-	155,5	-	36,55%

De acordo com a Tabela 7.4, é possível observar que ambos os materiais puros possuem temperaturas de Tg e Tm coerentes com a literatura. Os valores negativos para o PBAT condizem com o comportamento elástico do polímero em temperatura ambiente, enquanto que o PLA apresenta-se frágil e vítreo. Por se tratar de uma blenda imiscível, verificam-se duas temperaturas de Tg e Tm. Além disso, verificou-se somente um pico de cristalização em torno de 108 °C, referente ao fenômeno de cristalização a frio do PLA.

Já no caso dos compósitos, quando comparados à blenda (amostra A0), verificou-se um aumento no índice de cristalinidade, indicando que ocorreu um efeito de nucleação para os diferentes reforços. Esse efeito é confirmado pelos valores de Tc, que apesar de apresentarem baixa variação (~2-3 °C), também confirmam o efeito de nucleação resultante da adição de agentes de reforço. O negro de fumo promoveu um aumento de 3% na cristalinidade quando usado isoladamente (A1). O aumento do teor de Corg diminuiu a cristalinidade (A2 (2%) > A3 (4%)). O aumento do teor de CCA aumentou a cristalinidade (A5 (2%) > A4 (1%)), e a combinação do composto orgânico com a cinza da casca de arroz (amostra A7, a qual tem maiores teores de CCA, (2%) e Corg (4%)), apresentou baixa cristalinidade (6,91%); a amostra A6 (com menores teores de CCA (1%) e Corg (2%)), apresentou cristalinidade “média” (7,56%); e a amostra A8, com teor médio de Corg (3%) e menor teor de CCA (1%), apresentou a menor cristalinidade (6,71%).

Estes valores de cristalinidade são de extrema importância, pois irão afetar diretamente as propriedades mecânicas e a biodegradação (ROCHA et al., 2018). Isso

porque a biodegradação se inicia na região amorfa do polímero, e quanto maior a cristalinidade, possivelmente maior o tempo de biodegradação da amostra.

A Figura 7.10 apresenta as curvas térmicas, obtidas por DSC dos materiais puros utilizados (matérias-primas), PLA e PBAT entre as temperaturas 50 °C a 250 °C. Foram consideradas as segundas curvas de aquecimento de modo a eliminar a história térmica do processamento.

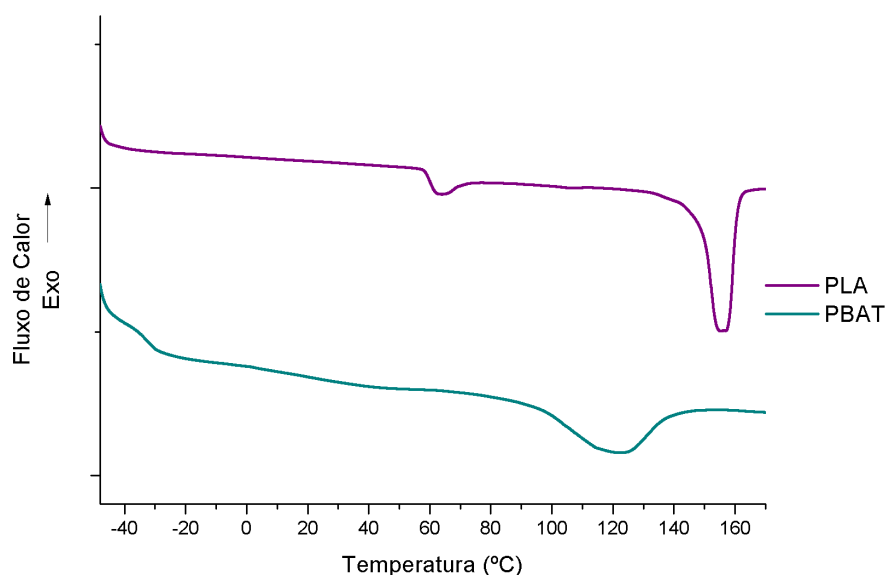


Figura 7.10 Ilustração das curvas térmicas, obtidas por DSC, dos materiais puros, PLA e PBAT, (matérias-primas).

Na Figura 7.10 observa-se que o PLA apresenta uma temperatura de fusão cristalina (T_m) em 157 °C, enquanto o PBAT mostra esta temperatura por volta de 121 °C. O pico de fusão é relacionado à energia necessária para fundir os cristalitos formados na cristalização a frio, e os cristais que já estavam presentes no material. Tendo em vista que o PLA possui uma cristalinidade significativamente maior do que o PBAT, é possível observar que o pico de fusão do PLA é melhor definido e a maiores temperaturas, condizendo com a estrutura cristalina do material. Além disso observa-se uma temperatura de transição vítrea (T_g) de 50 °C para o PLA e -32 °C para o PBAT. Esses valores são similares ao observados por GASMI et al [2019] e COBAN et al [2017].

A Figura 7.11 ilustra as curvas térmicas obtidas por DSC, da blenda e dos compósitos (A1 a A8), onde pode-se identificar as temperaturas de fusão, (T_{m1} e T_{m2}) presentes entre 50 °C e 250 °C.

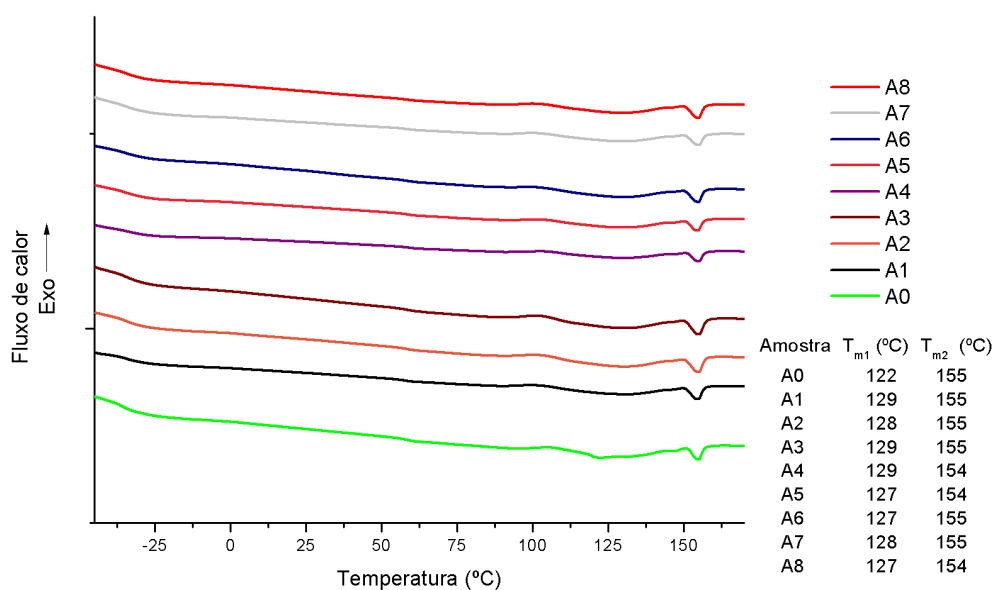


Figura 7.11 Resultados do DSC da blenda e dos compósitos (50 °C - 250 °C).

Na Figura 7.11 é possível observar dois picos endotérmicos para todas as amostras, anteriormente citados. O primeiro pico na faixa de 122 °C e 129 °C, pode ser atribuído à fusão do polímero PBAT. Também é possível observar uma segunda fusão, denominada de T_{m2} , na faixa de temperatura de 154 °C a 155 °C, que é referente à fusão do PLA. Vale destacar que o PLA também apresentou nesses sistemas um pequeno pico exotérmico (T_{cf}) antes da fusão do PBAT e que está associada com o processo de “cold crystallization”, ou seja, cristalização a frio e a presença desse fenômeno está associada com o aquecimento acima da T_g que permite o reordenamento das cadeias do PLA que se encontravam rígidas e com isso ocorre a cristalização de parte da região polimérica que se encontrava amorfa, antes do processo de fusão. Por esse motivo é necessário descontar sua contribuição ao avaliar a entalpia de fusão [YEO J.C. C, et al. 2018].

7.6.2 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A Figura 7.12 (a) mostra as curvas térmicas das matérias-primas e a Figura 7.12 (b) da blenda e dos compósitos, em que não se observou uma variação da estabilidade térmica relevante entre as amostras, até 400 °C.

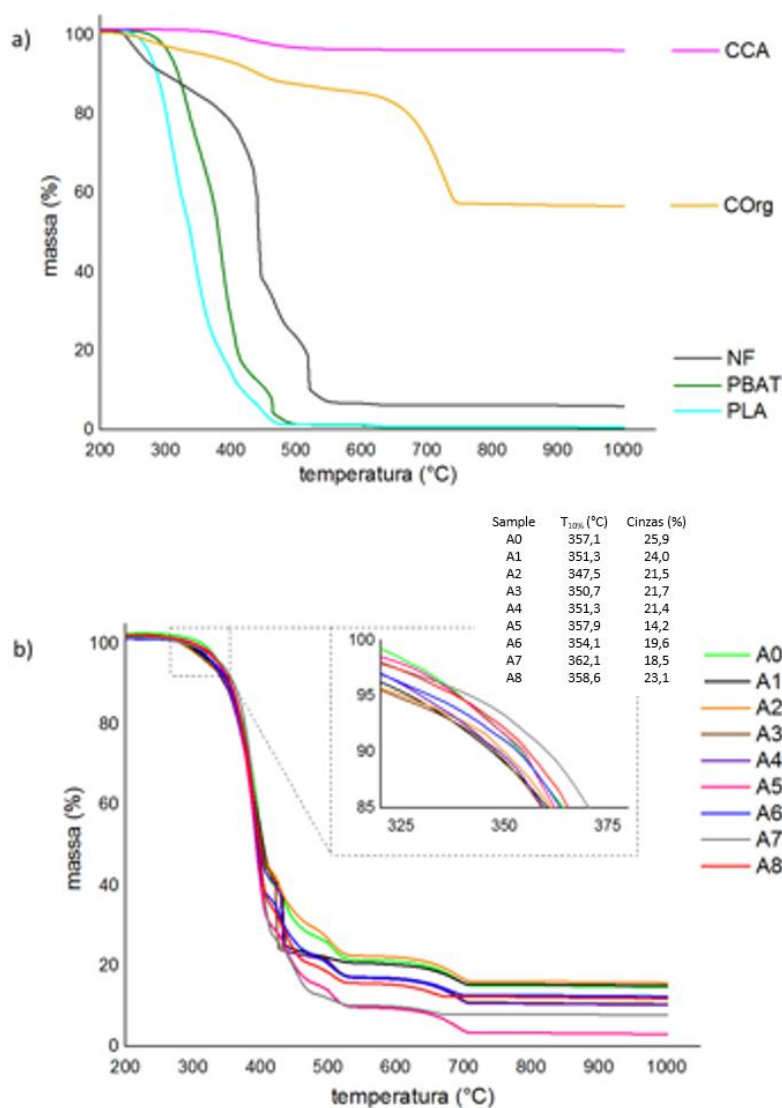


Figura 7.12 (a) Resultados da TG das matérias-primas e (b) Resultados da TG da blenda e dos compósitos, entre as temperaturas 50 °C e 1000 °C.

Buscando um maior entendimento quanto ao início de decomposição das composições estudadas, procurou-se avaliar a temperatura na qual houvesse 10% de perda de massa das amostras, bem como o teor de resíduo, até a temperatura de 1000 °C. A Figura 7.12 (a e b) mostra que A7 apresenta um $T_{10\%}$ levemente superior às demais amostras, provavelmente pelo fato desta amostra conter maiores teores de cinza da casca de arroz (2% em massa) e de composto orgânico (4% em massa).

É importante ressaltar que a amostra A3, que contém apenas 4% de composto orgânico, mostrou um valor de $T_{10\%}$ pequeno, muito próximo ao da blenda contendo negro de fumo (A1). A adição das cargas COrg e NF (amostras A1, A2 e A3) diminuiu

a estabilidade térmica, o que já era esperado e, para os compósitos com CCA (amostras A4 e A5) o mesmo não ocorreu. Com relação à adição da CCA uma possível explicação seria a presença de lignocelulose, ainda presente na cinza da casca de arroz.

7.7 Sorção

As isotermas de sorção dos filmes da blenda e dos compósitos fornecem informações quanto à sua higroscopicidade sob diferentes umidades relativas.

Resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 7.5 e nas Figuras 7.13 (a), 7.13 (b), 7.13 (c) e 7.13 (d).

Tabela 7.5 Resultados de sorção de água da blenda e dos compósitos em função do tempo.

Tempo	PBAT	PLA	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,82	1,07	1,07	1,06	1,06	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07
0,87	1,07	1,07	1,06	1,06	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07
0,91	1,07	1,08	1,07	1,07	1,09	1,08	1,07	1,08	1,08	1,08	1,08
0,96	1,07	1,08	1,07	1,07	1,09	1,08	1,07	1,08	1,08	1,08	1,08
1,00	1,08	1,09	1,08	1,08	1,10	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
1,41	1,11	1,12	1,11	1,11	1,13	1,13	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12
2,00	1,13	1,14	1,13	1,13	1,16	1,14	1,13	1,14	1,14	1,14	1,13
4,90	1,21	1,28	1,20	1,24	1,29	1,28	1,25	1,26	1,23	1,22	1,29
6,93	1,21	1,29	1,20	1,24	1,30	1,28	1,25	1,27	1,23	1,22	1,31
12,96	1,21	1,30	1,20	1,24	1,32	1,28	1,26	1,28	1,23	1,22	1,34

Resultados da Tabela 7.5 estão ilustrados nas Figuras 7.13 (a), 7.13 (b), 7.13 (c) e 7.13 (d).

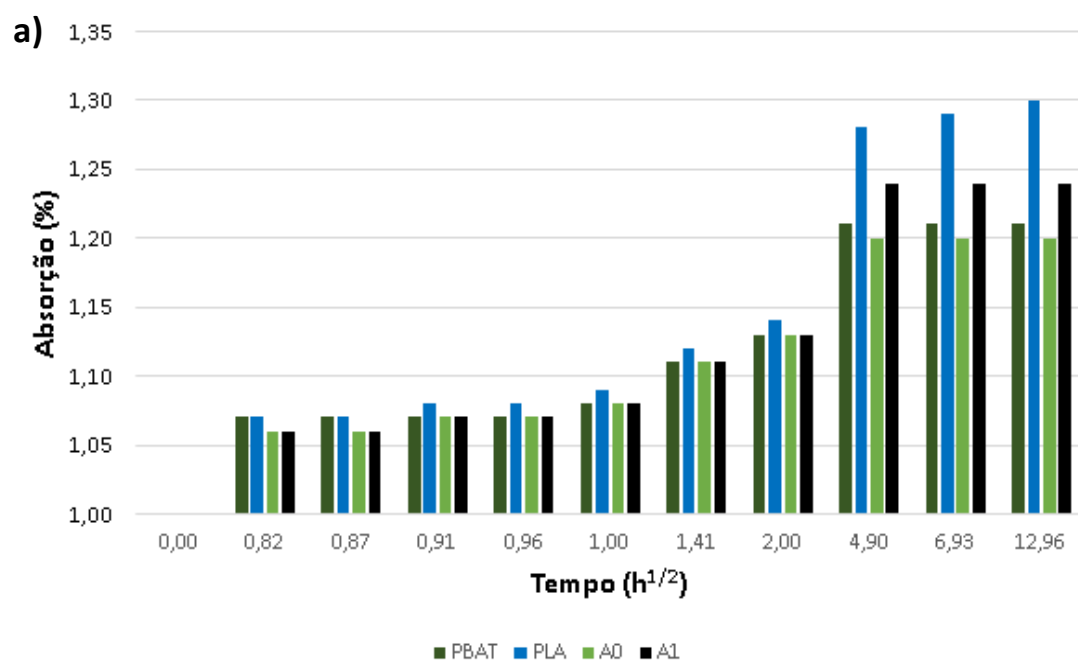


Figura 7.13 (a) Resultados de higroscopicidade do PBAT, PLA, A0 e A1;

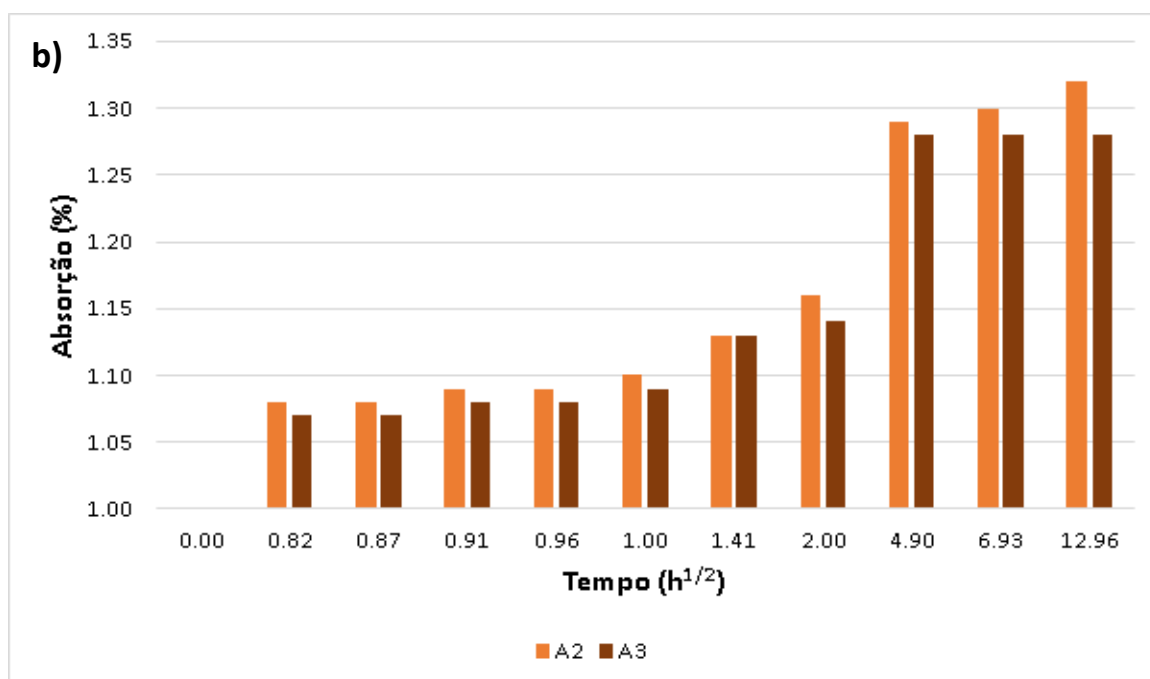


Figura 7.13 (b) Resultados de higroscopicidade dos compósitos A2 e A3 (COrg- (composto orgânico));

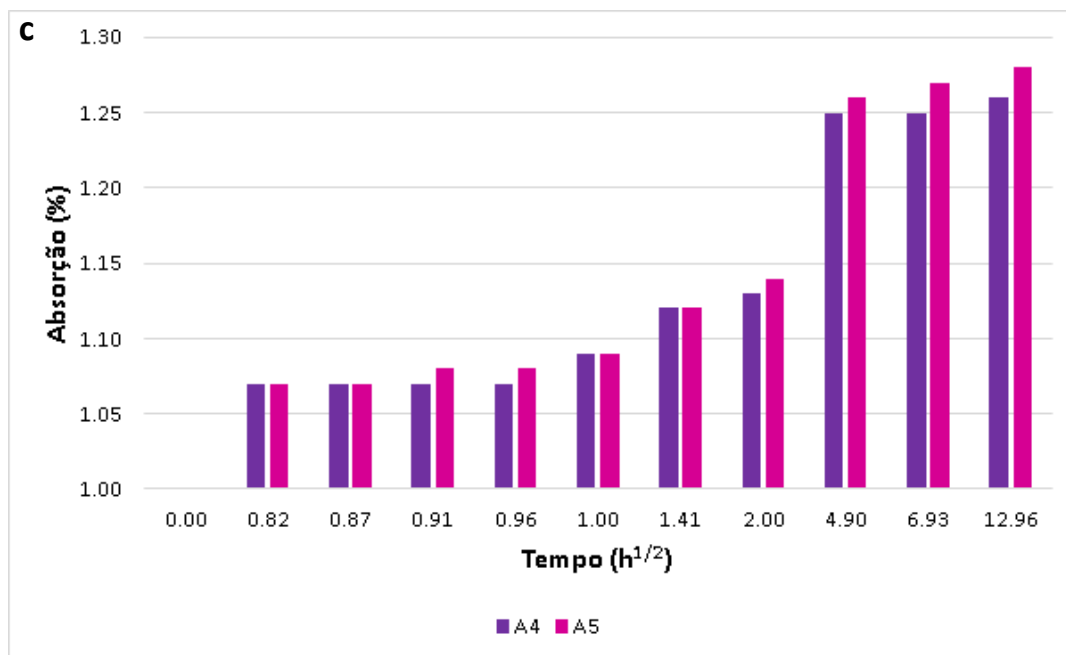


Figura 7.13 (c) Resultados de higroscopicidade dos compósitos A4 e A5 - CCA (cinza da casca de arroz));

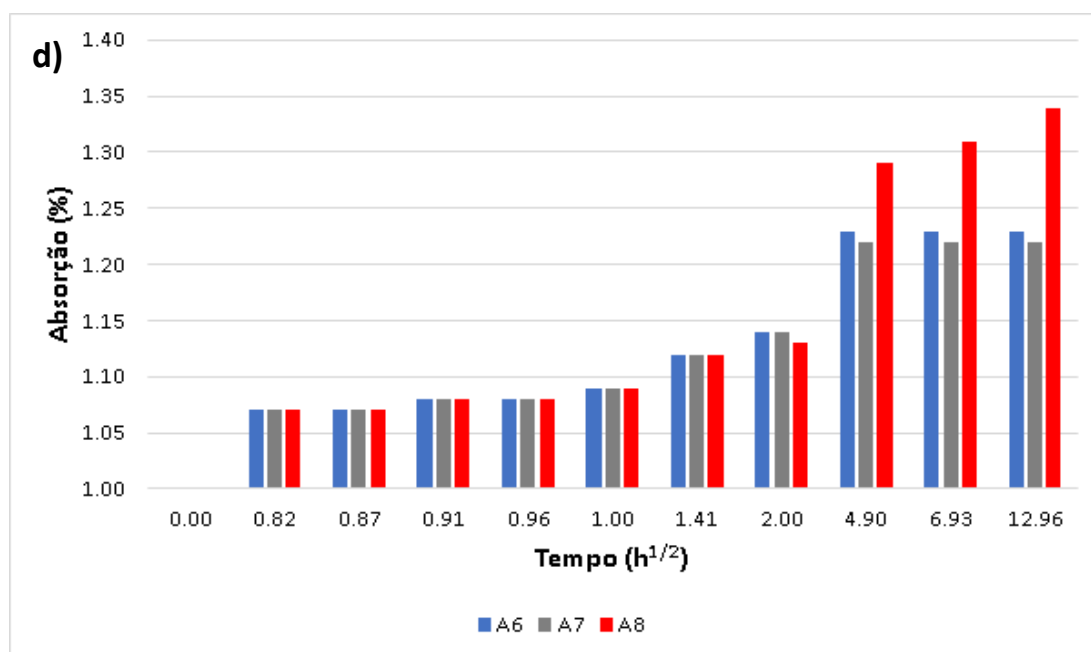


Figura 7.13 (d) Resultados de higroscopicidade dos compósitos A6, A7 e A8 (COrg mais CCA).

Figura 7.13 (a) Resultados de higroscopicidade do PBAT, PLA, A0 e A1; (b) Higroscopicidade dos compósitos A2 e A3 (COrg (composto orgânico)); (c) Higroscopicidade dos compósitos A4

e A5 (CCA (cinza da casca de arroz)); (d) Higroscopicidade dos compósitos A6, A7 e A8 (COrg mais CCA).

Na Figura 7.14 são apresentados os valores médios de higroscopicidade para as amostras de PBAT, PLA, blenda A0 e compósitos A1 a A8, avaliadas no final do sétimo dia de ensaio.

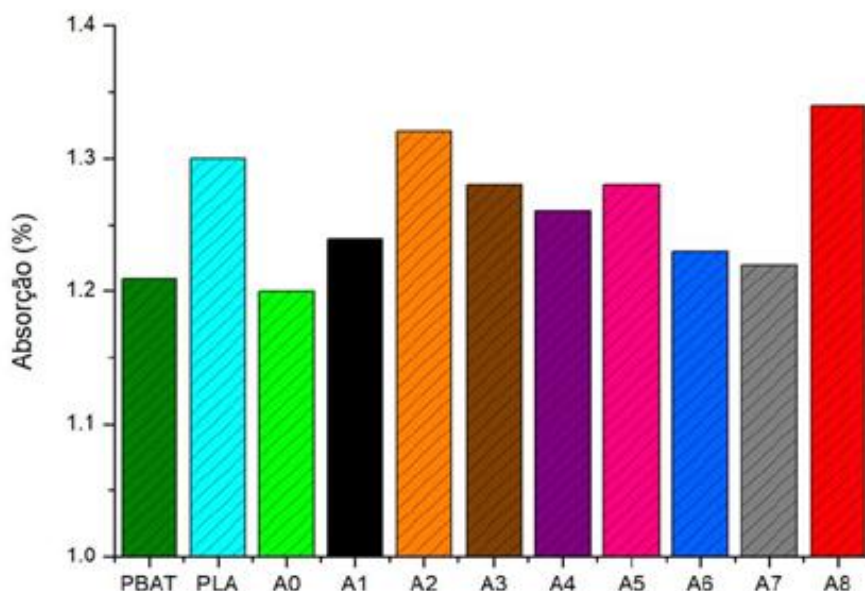


Figura 7.14 Valores médios de higroscopicidade para as amostras de PBAT, PLA, Blenda A0 e compósitos A1 a A8, avaliadas no final do sétimo dia de ensaio.

As amostras A8, A2 e A5 apresentaram maiores valores de absorção de água. De uma maneira geral, os resultados mostram que os compósitos que possuem maiores teores de composto orgânico apresentaram elevada absorção de água. A presença destes compostos orgânicos (COrg), que possuem menor massa molar, ácidos graxos e compostos oxidados, fazem com que estes tenham uma maior absorção de água. A presença da cinza da casca de arroz (CCA) pode alterar o valor desta absorção.

Como se pode observar para a maioria das formulações, a sorção de umidade foi grande nas primeiras 12 horas (Tempo ($h^{1/2}$)), sendo que após o condicionamento as amostras atingiram o equilíbrio.

Conforme se observa nas curvas de cinética de sorção de água dos filmes e nas constantes do modelo de SINGH e KULSHRESTHA (1987) não houve correlação entre o teor de composto orgânico (COrg) e cinza da casca de arroz (CCA) e a velocidade de sorção de água. Já para a capacidade de sorção, foi verificado um aumento, em função

do teor de composto orgânico e cinza da casca de arroz, para todas as umidades relativas. Destaca-se também o aumento na capacidade de sorção de água, para todas as amostras contendo composto orgânico (COrg) e cinza da casca de arroz (CCA), com o aumento da umidade relativa, o que demonstra que a transferência de massa nos filmes é facilitada pelo aumento da umidade no ambiente de condicionamento.

7.8 Gramatura

A Tabela 7.6 ilustra os resultados encontrados da gramatura dos filmes e os desvios padrão da blenda e dos compósitos obtidos.

Tabela 7.6 Resultados obtidos da gramatura dos filmes e os desvios padrão da blenda e dos compósitos.

Amostra	Gramatura (g/m ²)
A0	40 ± 0,8
A1	75 ± 0,8
A2	48 ± 0,5
A3	89 ± 0,8
A4	100 ± 1,0
A5	100 ± 1,0
A6	98 ± 1,0
A7	55 ± 0,6
A8	53 ± 0,2
PE	18 ± 0,1

A Figura 7.15 ilustra os resultados da gramatura dos filmes apresentados na Tabela 7.6.

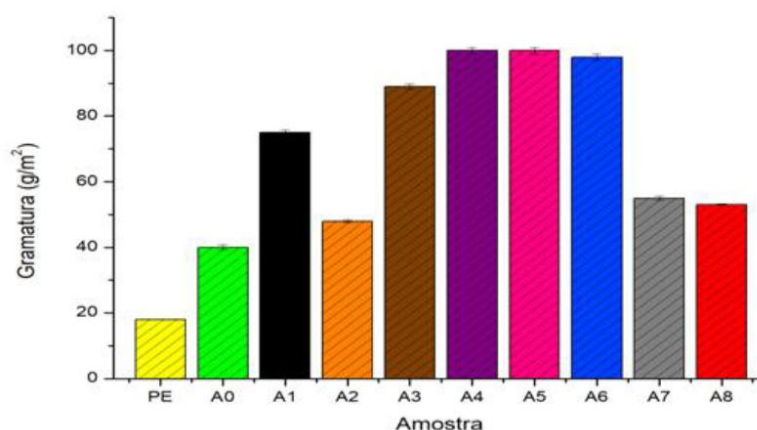


Figura 7.15 Ilustração dos resultados da gramatura (g/cm²) e respectivos desvios padrão dos filmes de PE, blenda e compósitos.

Os resultados dos ensaios de gramatura mostraram que a adição de negro fumo aumentou os valores de gramatura, em comparação entre as amostras A0 e A1. A inclusão de composto orgânico (COrg) e cinza da casca de arroz (CCA) promoveram um aumento na gramatura das amostras, se comparadas com a blenda A0. Percebe-se uma tendência de que o composto orgânico reduza os valores de gramatura das amostras.

Os resultados encontrados para esta propriedade podem ser analisados sob a perspectiva de que o aumento da gramatura representa uma maior quantidade de material utilizado nos filmes preparados, ou seja, filmes com espessuras maiores. Vale salientar que os filmes foram preparados em uma máquina de escala laboratorial, cujos recursos foram limitados. Esperar-se-á que o uso de um equipamento de maior tecnologia permita melhores controles de espessuras e aproveitamento das matérias-primas.

7.9 Ângulo de contato e Trabalho de adesão

7.9.1 Ângulo de contato do polietileno, da blenda e dos compósitos

A Tabela 7.7 ilustra os resultados encontrados do ângulo de contato e os desvios padrão do polietileno, da blenda e dos compósitos.

Tabela 7.7 Resultados do ângulo de contato e os desvios padrão do polietileno, da blenda e dos compósitos.

Ângulo de contato e os desvios padrão		
Amostra	Código	Média e desvios
1	PE	$79,0 \pm 0,7$
2	A0	$76,2 \pm 0,9$
3	A1	$77,2 \pm 1,6$
4	A2	$81,4 \pm 1,2$
5	A3	$84,4 \pm 1,8$
6	A4	$88,2 \pm 1,2$
7	A5	$88,8 \pm 0,5$
8	A6	$86,6 \pm 0,9$
9	A7	$82,7 \pm 0,9$
10	A8	$88,7 \pm 0,1$

A Figura 7.16 ilustra os resultados do ângulo de contato e os desvios padrão do polietileno, da blenda e dos compósitos

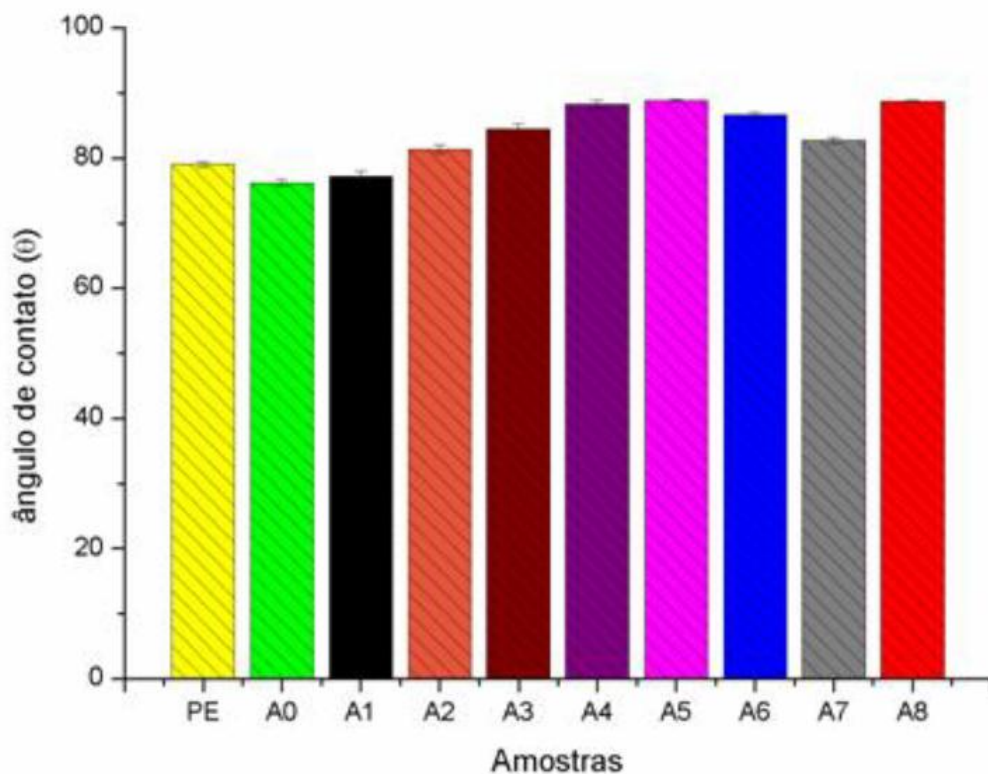


Figura 7.16 Ilustrações dos resultados do ângulo de contato, e os desvios padrão do polietileno, da blenda A0 e dos compósitos A1 a A8.

Os valores de ângulo de contato permitem ter uma ideia da molhabilidade das amostras. A adição de negro de fumo na blenda não promoveu significativa alteração dos valores de ângulo de contato, enquanto o composto orgânico (COrg) e cinza da casca de arroz (CCA) promoveram um aumento significativo no valor desta propriedade. É possível que as partículas de sílica estejam conectadas por ligações químicas e formem agregados. Assim como o negro de fumo, os agregados não são quebrados pelo processo de mistura. Devido à estrutura química superficial, as sílicas possuem uma tendência a formar aglomerados conectados por ligações de hidrogênio.

A Figura 7.17 ilustra as imagens do ângulo de contato do polietileno, da blenda e dos compósitos estudados.



Figura 7.17 Ilustração das imagens do ângulo de contato do polietileno, da blenda e dos compósitos.

7.9.2 Trabalho de adesão do polietileno, da blenda e dos compósitos

A Tabela 7.8 ilustra os resultados encontrados para o trabalho de adesão e os desvios padrão para as amostras de polietileno, blenda e compósitos.

Tabela 7.8 Resultados médios do trabalho de adesão do polietileno, da blenda e dos compósitos e seus respectivos desvio padrão.

Amostra	Código	Média e desvios (N/cm)
1	PE	8,6 \pm 0,1
2	A0	8,9 \pm 0,1
3	A1	8,8 \pm 0,2
4	A2	8,3 \pm 0,1
5	A3	7,9 \pm 0,2
6	A4	7,4 \pm 0,1
7	A5	7,3 \pm 0,1
8	A6	7,6 \pm 0,1
9	A7	8,1 \pm 0,1
10	A8	7,4 \pm 0,1

A Figura 7.18 ilustra os resultados do trabalho de adesão e os respectivos desvios padrão para as amostras de polietileno, blenda e compósitos, apresentados na Tabela 7.8.

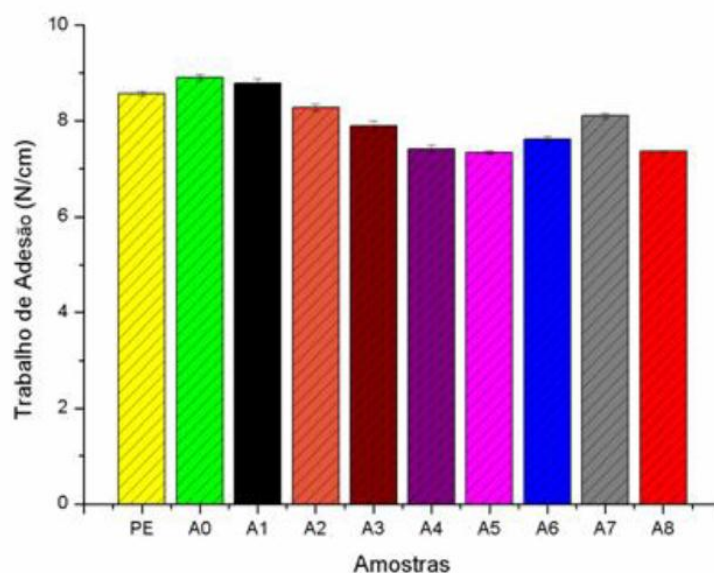


Figura 7.18 Ilustração dos resultados do trabalho de adesão e respectivos desvios padrão para as amostras de polietileno, blenda e compósitos preparados.

Considerando que o trabalho de adesão envolve a força de atração entre a amostra e a molécula de água, percebe-se que a adição de composto orgânico (COrg) e

cinza da casca de arroz (CCA) reduziram levemente essa característica nos filmes feitos a partir da blenda A0 e do negro de fumo. Isso possivelmente ocorreu em função da presença de grupos polares nestes materiais.

7.10 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 7.19 ilustra o padrão de difração de raios X das matérias-primas. Pode-se observar que o negro de fumo (NF) apresenta um comportamento tipicamente amorfo, sendo observado um halo amorfo bastante característico de materiais de baixa cristalinidade, além da presença de pequenos picos em maiores ângulos.

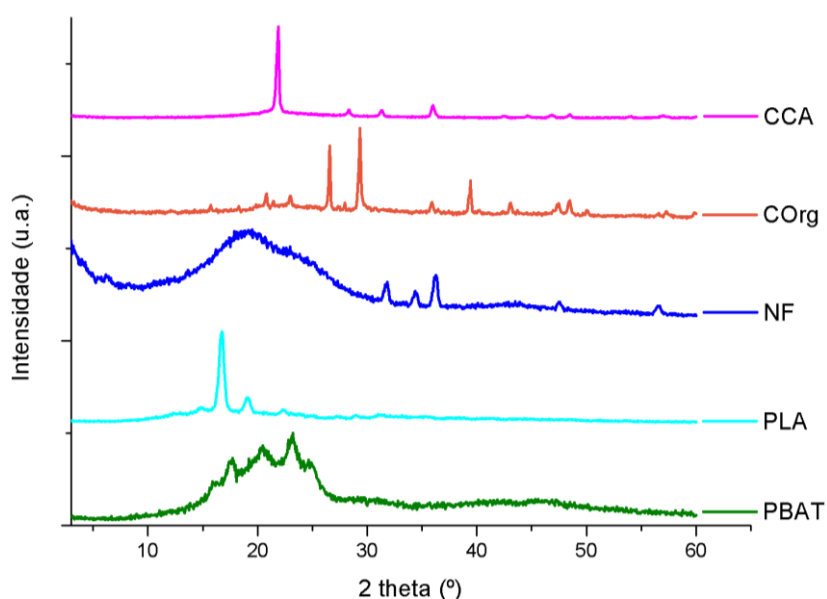


Figura 7.19 Ilustração das curvas obtidas por difração de raio X das matérias-primas utilizadas.

O difratograma do PBAT apresenta características de uma estrutura semicristalina, com cinco picos de difração em 16,1°, 17,4°, 20,5°, 23,1° e 24,8°, característicos da fase cristalina do PBAT e correspondentes aos planos (011), (010), (110), (100) e (111), respectivamente. Esses resultados são coerentes com trabalhos observados na literatura (MARQUES et al., 2015; MUKHERJEE et al., 2014). Além disso, a baixa intensidade e forma ampla dos picos de difração indicam a baixa cristalinidade do polímero e a presença de um halo amorfo, o que é consistente com o fato de o PBAT ser semicristalino (LI et al., 2018). Pode-se observar que o negro de fumo (NF) apresenta um comportamento tipicamente amorfo, sendo observado um halo

amorfo bastante característico de materiais de baixa cristalinidade, além da presença de pequenos picos em maiores ângulos. Esses picos em maiores ângulos podem estar associados com a presença de domínios grafíticos que são compostas essencialmente de carbono, como o NF (LI et al., 2007).

As amostras de cinza da casca de arroz (CCA), COrg e PLA apresentam característica mais cristalina, com maior definição dos picos de difração. A amostra de cinza da casca de arroz (CCA) apresenta um pico de cristalinidade de elevada intensidade em aproximadamente 22° , característico desse material, de acordo com VENKATESAN e RAJESWARI (2016). Essa amostra apresentou um padrão de difração similar ao observado por FRANÇA et al. (2017), em seu trabalho, no qual foi utilizada cinza da casca de arroz para a síntese de fertilizante.

A amostra de cinza da casca de arroz (CCA) apresenta uma mistura de picos amorfos e fase cristalina. O pico de intensidade elevada em aproximadamente 22° , característico desse material indica a presença de regiões amorfas, de acordo com VENKATESAN E RAJESWARI (2016). No entanto, observa-se a presença de picos de menor intensidade associados com a presença da fase cristalina cristobalita (HALIMATON, 1997).

A amostra de PLA apresentou picos em aproximadamente $19,0^\circ$ e $23,0^\circ$, sendo esses picos característicos desse biopolímero, de acordo com ROCHA et al. (2018). Em relação ao composto orgânico, os picos observados indicam a presença de minerais que podem ter sido precursores na obtenção do fertilizante, tais como alumínio, silício e potássio. De acordo com FRANÇA et al. (2017), uma possibilidade é de que esse material tenha estrutura semelhante ao silicato hidratado de potássio e alumínio, sendo uma estrutura comum a compostos orgânicos (fertilizantes) comercializados.

A partir do difratograma foi calculado os índices de cristalinidade (IC), por meio das áreas dos picos cristalinos em relação à área total do difratograma. Os resultados são apresentados na Tabela 7.9 das matérias primas e cargas.

Tabela 7.9 Resultados dos índices de cristalinidade (IC)

Amostra	IC
PLA	19,76%
PBAT	9,02%
COrg	14,72%
CCA	27,06%
NF	2,63%

A Figura 7.20 ilustra os resultados obtidos para as blendas/compósitos estudados no presente trabalho, por Difração de Raios X. Na amostra A0 verifica-se a presença do halo amorfo pertencente ao PBAT, assim como os picos cristalinos pertencentes ao PLA, como era de se esperar por ser uma blenda imiscível. No entanto, foram observados dois picos que não eram esperados, e os mesmos estão presentes em todas as amostras, em aproximadamente 10° e 30° . Esses picos podem ser decorrentes de contaminações provenientes de íons metálicos, tais como alumínio e cálcio, resíduos orgânicos do COrg e da CCA provenientes da origem do COrg ou da CCA, ou ainda do processamento, tendo em vista que todos os compósitos apresentaram os mesmos picos, em diferentes intensidades.

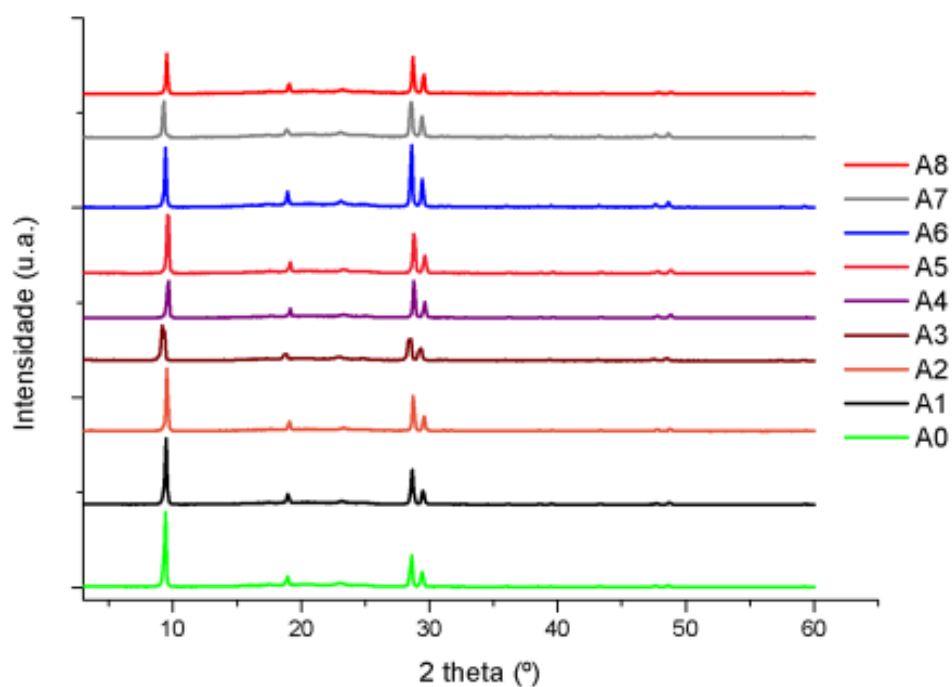


Figura 7.20 Ilustração dos resultados obtidos para as amostras das blendas/compósitos A0 a A8 por Difração de Raios X, da blenda A0.

O padrão de DRX observado para as demais amostras (A2 a A8), que variam em termos de teor de COrg e CCA (SiO₂), exibiram os picos característicos de cada material, variando na intensidade do halo amorfo da blenda. Além disso, picos em aproximadamente 47,5 ° e 48,7 ° podem ser referentes a óxidos e carbonatos presentes na amostra de composto orgânico.

De modo a avaliar o efeito na cristalinidade dos compósitos produzidos, foi realizado o cálculo do IC e os resultados são apresentados na Tabela 7.10 da blenda e dos compósitos.

Tabela 7.10 Resultados de IC blenda e dos compósitos.

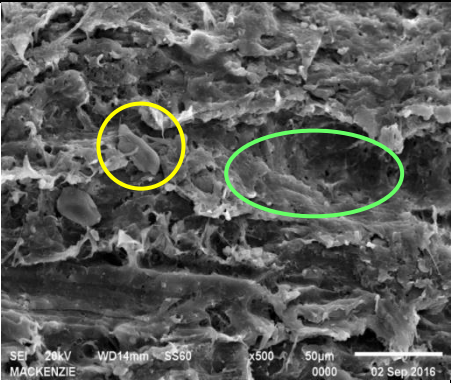
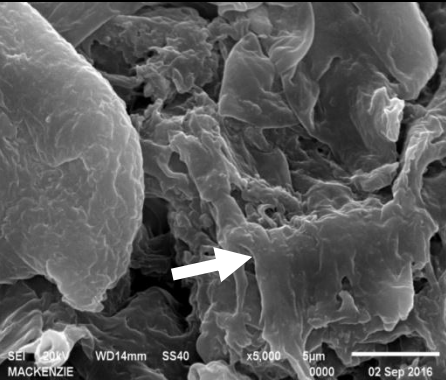
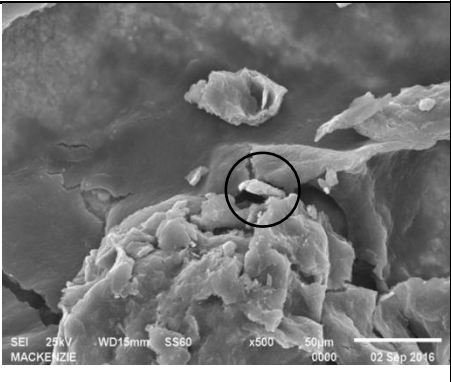
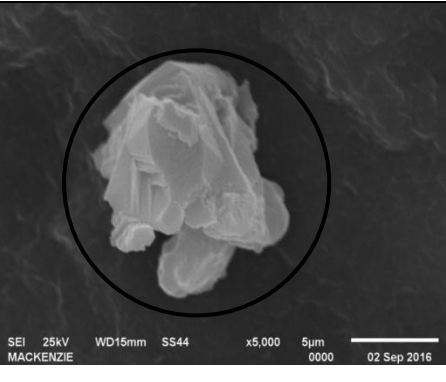
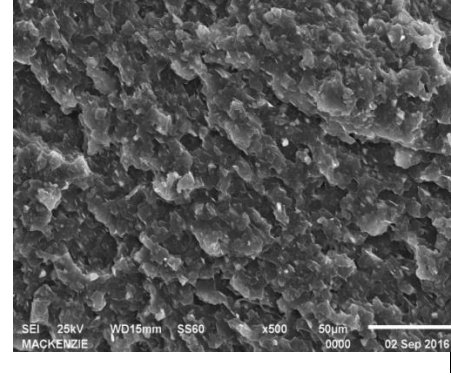
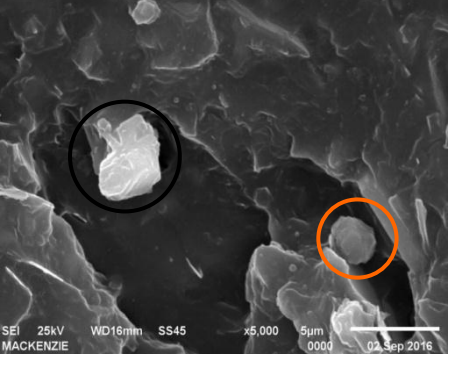
Amostra	IC(%)
A0	43,19%
A1	43,66%
A2	44,50%
A3	43,09%
A4	43,91%
A5	45,06%
A6	42,66%
A7	38,83%
A8	34,03%

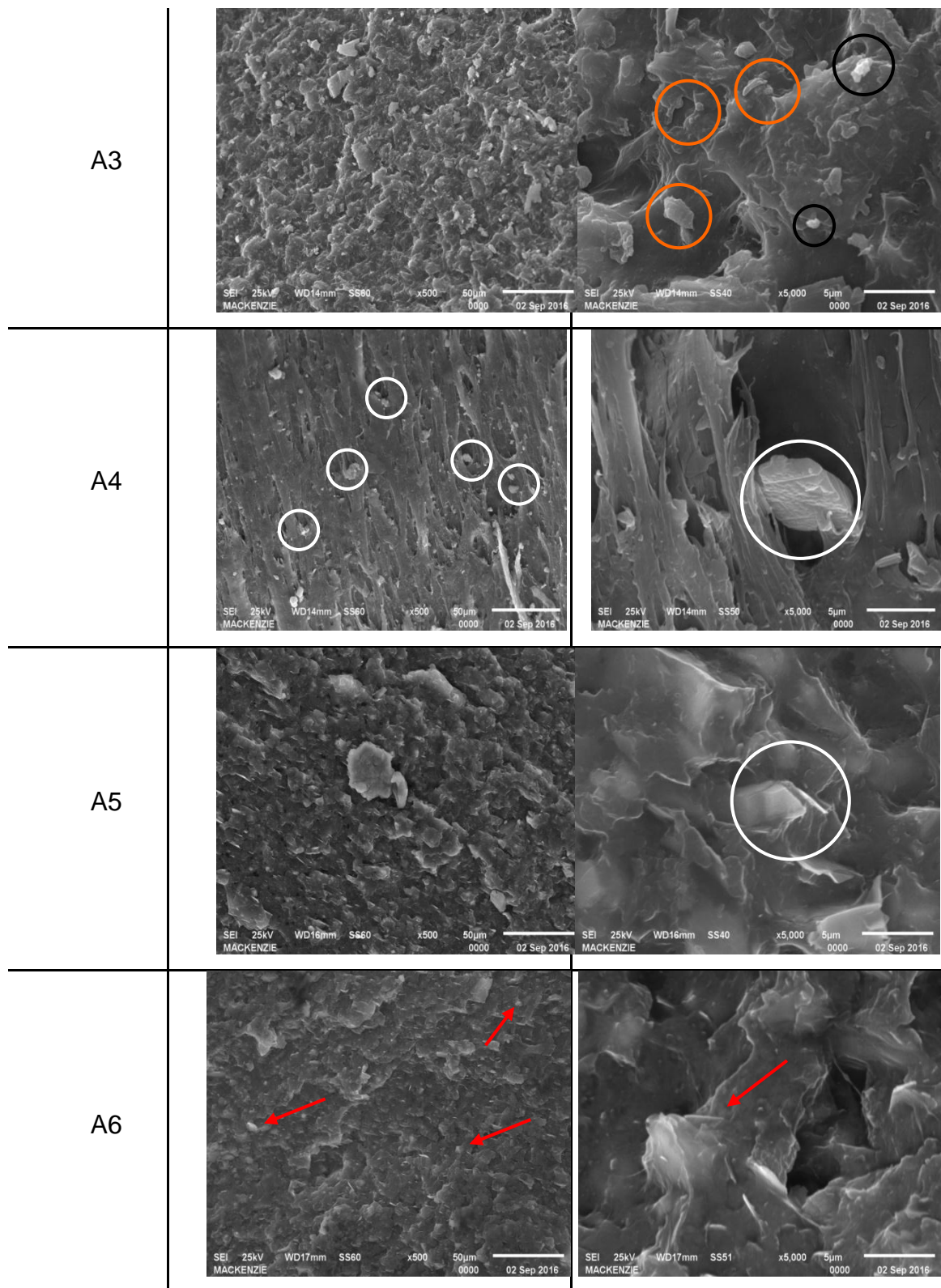
Observa-se que a cristalinidade dos compósitos apresentou pequenas alterações com a presença dos aditivos. No caso da amostra A1, houve um pequeno aumento na cristalinidade, o que pode ter sido provocado pela presença do NF, que pode atuar como um agente nucleante. No entanto ao se adicionar o COrg (A2 e A3) em maiores teores é possível verificar a redução na cristalinidade do compósito. Esse resultado é compatível com a menor cristalinidade que ele apresenta conforme observado na Tabela 7.9 e é um indicativo de baixa interação do COrg com a matriz polimérica. Ao se adicionar CCA (A4 e A5), observa-se um aumento na cristalinidade, que é decorrente da estrutura de sílica, que possui estrutura cristalina mais ordenada que as demais amostras. Para os compósitos contendo todos os aditivos (A6, A7 e A8), verifica-se uma diminuição considerável da cristalinidade para o sistema. Esse resultado pode ser decorrente da presença considerável de COrg nesses sistemas e que conforme observado anteriormente, é responsável por diminuir a cristalinidade da blenda.

7.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

7.11.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias apresentadas na Figura 7.21 com ampliações de 500x e 5000x evidenciam os comportamentos dos filmes produzidos com as adições dos diferentes reforços utilizados.

Amostra	Aumento 500x	Aumento 5000x
A0		
A1		
A2		



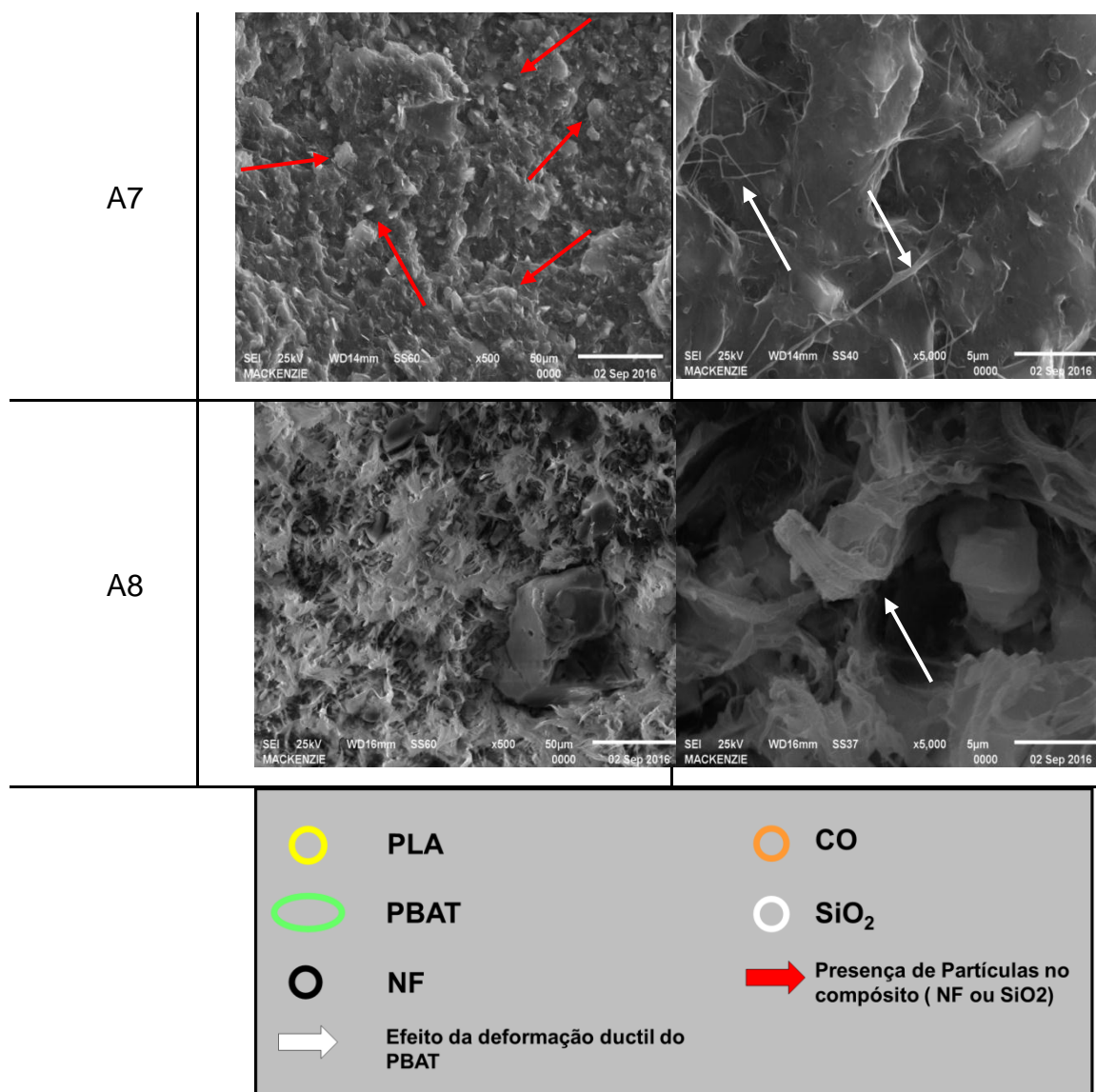


Figura 7.21 Ilustração das fotomicrografias das amostras A0, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, com ampliações de 500x e 5000x.

Para a amostra A0 é possível identificar, isoladamente, as fases da blenda. Para os aumentos observados (ampliações de 500x e 5000x) o PBAT e o PLA, que naturalmente são imiscíveis como descrito por ROCHA et al. (2018), aparecem separados e apresentam uma característica de distribuição irregular do PLA em uma “matriz” de PBAT. A superfície apresenta diversas deformações resultantes do processo de fratura criogênica. Caso o valor de temperatura não esteja muito abaixo da T_g do PBAT (- 50 °C) pode ocorrer uma pequena deformação plástica, de característica dúctil, que se torna mais evidente com a baixa interação do PBAT e PLA, rígido nesta temperatura.

A amostra A1 apresenta uma menor separação entre os polímeros da matriz, com a predominância do PBAT na amostra. Há uma aparente boa dispersão das estruturas do negro de fumo (NF). No Aumento de 5000 vezes é possível identificar um aglomerado de negro de fumo (NF) de aproximadamente 10 μm de diâmetro, pois este material apresenta diâmetros próximos 1 μm .

Para as amostras A2 e A3 é possível verificar uma grande quantidade de espaços vazios na superfície da matriz, que são indicativos de uma baixa compatibilidade entre o reforço de composto orgânico (COrg) e a matriz. Para a amostra A2, em que a concentração é próxima à do negro de fumo (NF), é possível identificar, para o aumento de 5000 vezes, ambas as estruturas presentes no material, sendo que tanto o negro de fumo (NF) como o composto orgânico (COrg) apresentam formatos semelhantes, que se aproximam de partículas esféricas, porém com grandes irregularidades na superfície. Verifica-se, ainda, tonalidades diferentes, com o negro de fumo (NF) apresentando uma tonalidade mais clara. Já na amostra A3 a presença das partículas de composto orgânico (COrg) é visivelmente maior, com estas mesmas dispersas por toda a matriz apresentando um diâmetro entre 1 e 2 μm .

As amostras A4 e A5 representam os filmes compósitos produzidos com o reforço de cinza da casca de arroz (CCA); nas imagens é possível perceber a presença de partículas bem dispersas em ambas as amostras. As partículas de reforço não apresentaram boa compatibilidade com a matriz e tenderam a formar aglomerados (VENKATESAN e RAJESWARI, 2016). Isto fica evidente com a separação entre as fases; quando ocorre a deformação no processo de fratura a matriz se deforma ao redor das partículas tornando ainda mais evidente a baixa compatibilidade, como demonstrado para o aumento de 5000 vezes da amostra A4. Este efeito também foi observado por NUNES et al. (2017), porém com a utilização de outro material inorgânico, carbonato de cálcio, como reforço. Para a amostra A5, como era esperado, ocorreu o aparecimento de um maior número de partículas, que neste caso se apresentaram recobertas pela matriz no local da fratura; porém a baixa compatibilidade foi comprovada pelo grande número de poros observados no aumento de 500 vezes, indicando que o reforço foi removido no processo de fratura.

As amostras A6, A7 e A8 são os compósitos que apresentam mistura dos diferentes reforços, nas quais existe uma maior concentração de composto orgânico

(COrg) do que cinza da casca de arroz (CCA). Para a amostra A6 é possível verificar a superfície irregular da matriz, como observado para a amostra A0. Para o aumento de 500 vezes é possível verificar partículas dispersas de forma irregular pela matriz; para o aumento de 5000 vezes é possível verificar que estas partículas estão recobertas pela matriz e apenas poucos pontos, de aproximadamente 1 μm , estão aparentes na superfície. Na amostra A7, que possui a mesma proporção entre os dois reforços, os aglomerados de partícula se tornam mais evidentes gerando um grande número de irregularidades na superfície, sendo possível identificar a presença dos reforços devido à diferença das tonalidades. O aumento de 5000 vezes evidencia a presença de partículas de tamanhos menores que 1 μm recobertas, e também é possível identificar uma pequena rede de filamentos, como resultado do processo de deformação na fratura. Já a amostra A8, que apresenta uma concentração de composto orgânico superior, a superfície apresentada é irregular, com a grande formação de estruturas provenientes da deformação plástica da matriz. Nas deformações é possível verificar a presença de algumas partículas de reforço, que estão dispersas por toda a matriz, no aumento de 5000 vezes é possível identificar uma partícula de (COrg) semi recoberta pela matriz.

7.11.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise de EDS foi realizada para caracterizar, de maneira qualitativa, a composição dos compósitos e as diferenças que cada reforço possui; a fim de facilitar a visualização dos picos correspondentes aos elementos presentes, foram selecionadas as composições com maior concentração de reforço em cada tipo de compósito produzido.

Na Figura 7.22 (a) está representado o espectro para a amostra A1, com a matriz e o negro de fumo; o espectro apresenta picos de emissão $K\alpha$ para o carbono e o oxigênio, em pequenas concentrações, que podem estar relacionadas a contaminações de íons metálicos de alumínio (provenientes da embalagem da amostra) e cálcio (oriundo de contaminação do COrg). A Figura 7.22 (b) apresenta o espectro do composto A3, com reforço de composto orgânico (COrg), e neste caso é possível verificar a presença de átomos de silício, magnésio, alumínio e cálcio. Estes átomos estão presentes no reforço devido ao processo de compostagem ao qual o mesmo foi submetido (JIANG et al., 2006). Já a Figura 7.22 (c) apresenta o espectro do reforço de cinza da casca de arroz (CCA) (compósito A5) e, neste caso, há um leve aumento no

pico referente à emissão $K\alpha$ do silício, assim como do material do composto orgânico (COrg). A presença de átomos de magnésio e cálcio e outros compostos presentes tem origem nas cinzas de diversos materiais orgânicos dos compostos orgânicos (FUKUSHIMA et al., 2013).

A Figura 7.22 (d) apresenta o espectro do compósito A7, com a mistura dos reforços; nele é possível identificar uma composição mista entre os picos, com um pico mais proeminente de $K\alpha$ de silício e a presença dos mesmos átomos de magnésio e cálcio citados nas amostras anteriores.

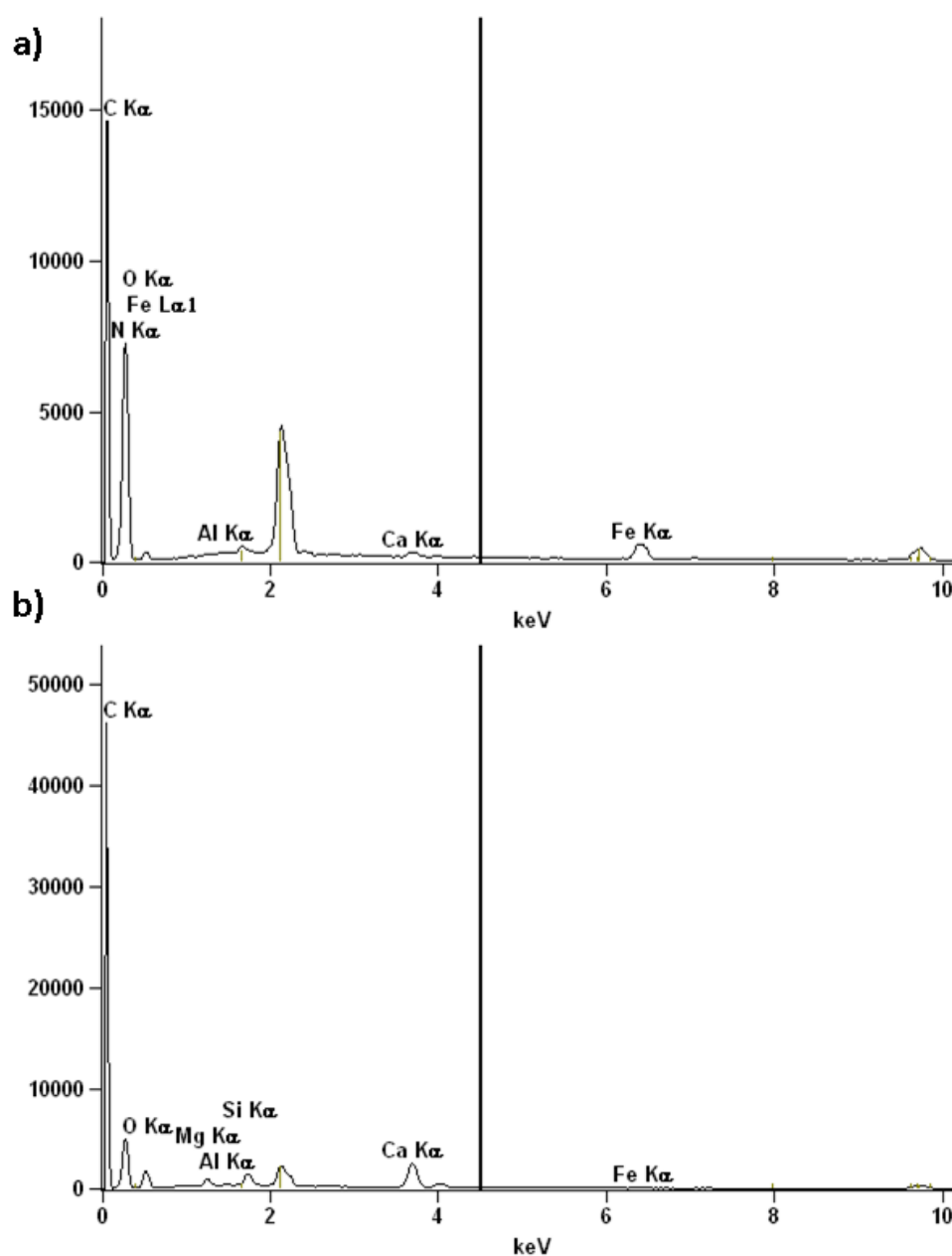


Figura 7. 22 Resultados obtidos por ensaio de EDS: (a) amostra A1, (b) compósito A3.

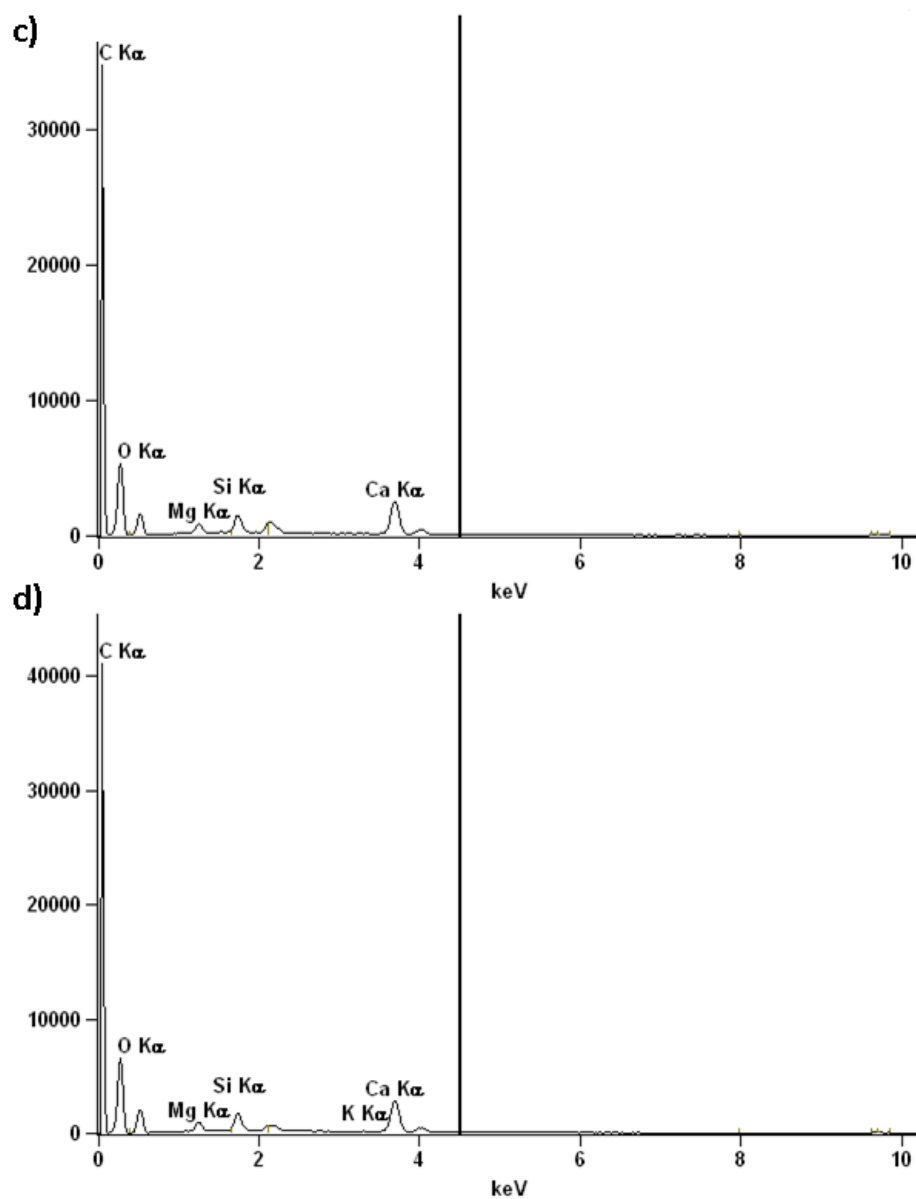


Figura 7. 22 Resultados obtidos por ensaio de EDS: (c) compósito A5, (d) compósito A7.

Figura 7. 22 Resultados obtidos por ensaio de EDS:(a) amostra A1, (b) compósito A3, (c) compósito A5, (d) compósito A7.

7.12 Biodegradação - avaliação da biodegradação

7.12.1 Condições para avaliação do solo simulado

A Tabela 7.10 apresenta os parâmetros para condições do solo simulado

utilizado nos testes, tais como Teor de Umidade, Teor de Matéria Orgânica, Teor de Carbono, Teor de Nitrogênio e a Relação C/N.

Tabela 7.11 Média e desvio padrão dos resultados da análise do solo simulado, quanto ao Teor de Umidade, Teor de Matéria Orgânica, Teor de Carbono, Teor de Nitrogênio e a Relação C/N.

Teor de Umidade (%)	Teor de Matéria Orgânica (%)	Teor de Carbono (%)	Teor de Nitrogênio (%)	Relação C/N
34,5 ± 0,1	15,3 ± 0,1	8,3 ± 0,1	26,1 ± 0,1	0,4 ± 0,2

Um dos parâmetros mais relevantes para o processo de biodegradação é a relação C/N. De acordo com a ASTM D5988-12, a relação C/N ideal para que o processo biodegradativo ocorra de maneira satisfatória é 10/40; o valor descrito na Tabela 7.10 (ver item 7.13.1) apresenta-se próximo a este valor (RODRIGUES et al., 2015).

7.12.2 Biodegradação em solo simulado

Para fins de compreensão do processo biodegradativo em solo simulado, o ensaio monitorou a perda/ganho de massa durante o ensaio. A temperatura média do solo durante os ensaios foi de 27±1°C e o teor de umidade do solo foi de 35±2%.

O processo de biodegradação para a blenda de PLA/PBAT (A0) ocorre primeiramente com o aumento da massa inicial da amostra, sendo caracterizado pelo intumescimento do polímero, para que posteriormente ocorra o processo de hidrólise (processo abiótico) e de fato o processo biótico possa ocorrer, fato constatado por meio do percentual de perda de massa. Com o intuito de avaliar a biodegradabilidade de um padrão negativo, os filmes de polietileno, que geralmente são aplicados como *mushing films*, ou seja, que não biodegradam, são expressos na Figura 7.23. Neste ensaio foram avaliados os resultados de biodegradação das amostras A0, A1 e PE durante 330 dias, comprovando que, dado o elevado grau de cristalinidade do polietileno e pela inexistência de grupos funcionais reativos, não há biodegradabilidade, pois, os microrganismos não conseguem assimilar as macromoléculas poliméricas (MARTÍNEZ-ROMO et al., 2015; KAPANEN et al., 2008).

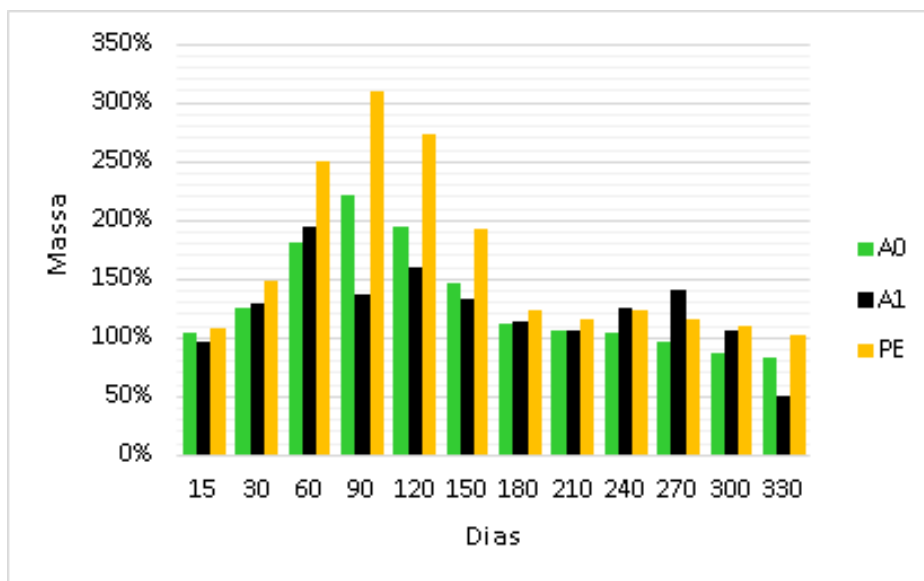


Figura 7.23 Avaliação dos resultados de biodegradação das amostras A0, A1 e PE, durante os 330 dias de ensaio.

A perda de massa para os compósitos com adição de composto orgânico (COrg), (A2 e A3), adição da cinza da casca de arroz (CCA), (A4 e A5) e adição com composto orgânico (COrg) e cinza da casca de arroz (CCA) combinados, (A6, A7 e A8) são apresentados nas Figuras 7.24 (a), (b) e (c).

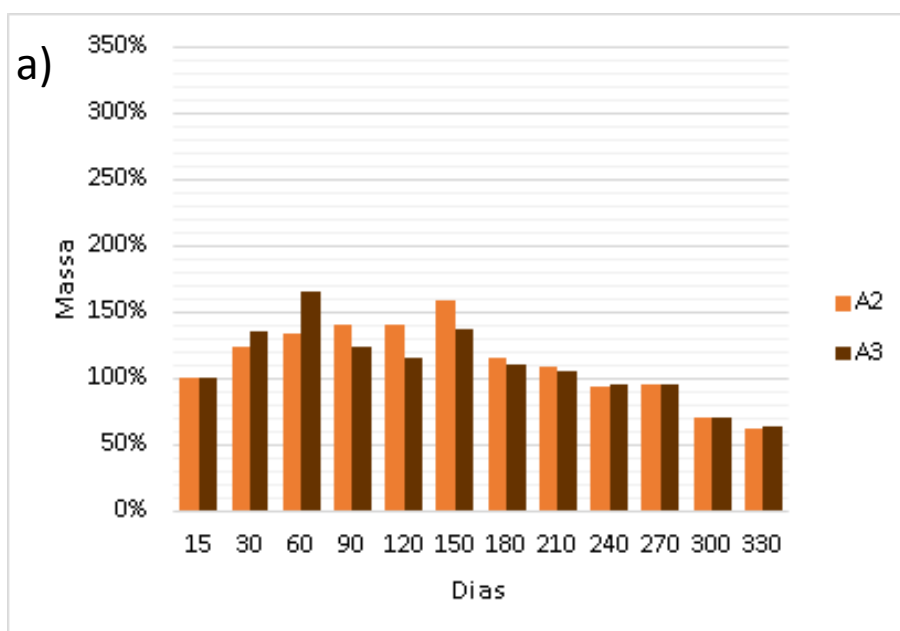


Figura 7.24. (a) Resultados de variação de massa durante a biodegradação para amostras A2, A3.

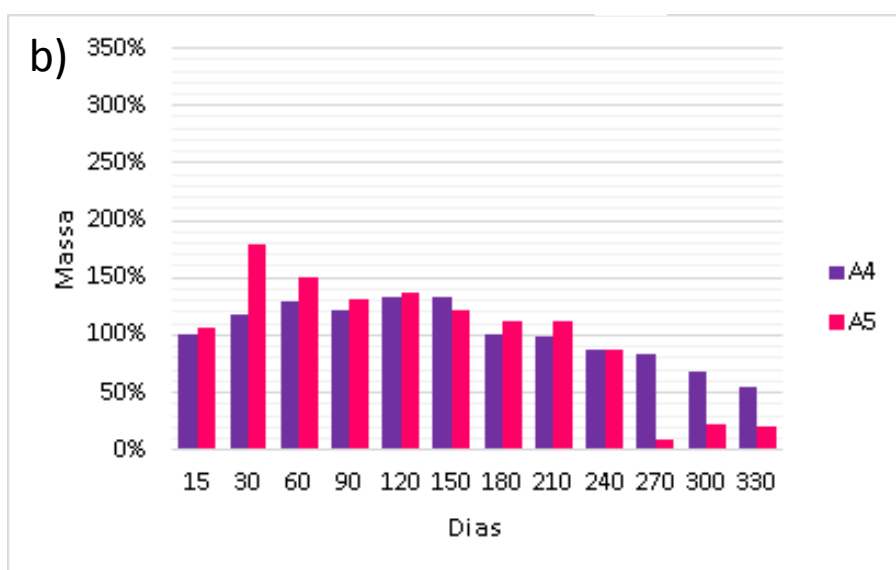


Figura 7.24. (b) Resultados de variação de massa durante a biodegradação para amostras A4, A5.

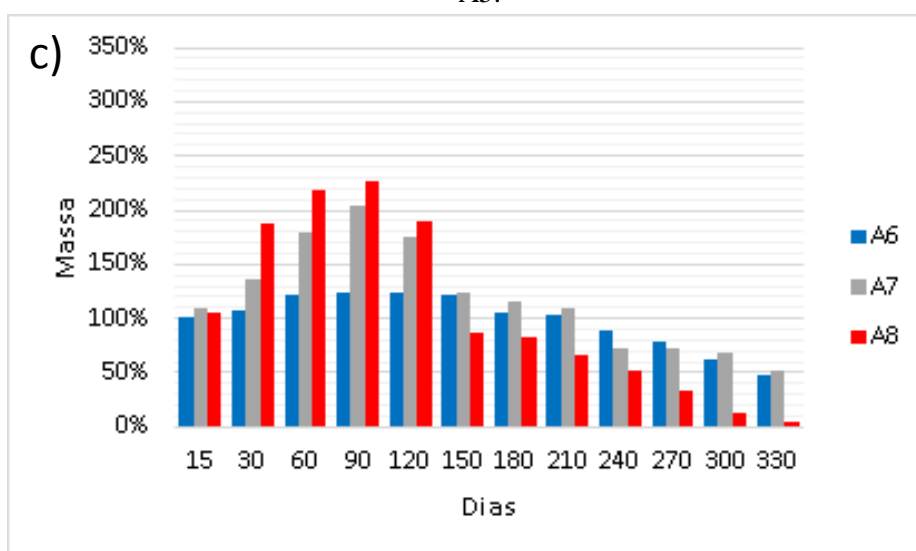


Figura 7.24. (c) Resultados de variação de massa durante a biodegradação para amostras A6, A7 e A8.

Na Figura 7.24 (a), observa-se um aumento no percentual de massa para as amostras com composto orgânico, onde seu pico máximo ocorre por volta de 150 dias, sendo que para a amostra A3, o ganho de massa não foi muito diferente, comparada à amostra A2. Contudo, após este período do ensaio, as amostras apresentaram o mesmo comportamento, sendo que em 330 dias de ensaio A2 e A3 apresentaram $62,3 \pm 0,1$ e $63,6 \pm 0,3$, respectivamente. Logo, este resultado mostra que os filmes de PLA/PBAT

com composto orgânico possuem um tempo de vida útil maior que o filme de PLA/PBAT, assim estendendo suas aplicações em *mulching films* biodegradáveis. Este composto orgânico interfere na biodegradação, pois o mesmo possui um tempo de bioassimilação maior, assim aumentando a vida útil dos filmes.

Na Figura 7.24 (b), representando o ensaio em 60 dias, houve o pico máximo de ganho de massa para as amostras de PLA/PBAT com cinza da casca de arroz (A4 e A5), diferentemente das amostras com composto orgânico, possivelmente pela melhor interação da cinza da casca de arroz com o PBAT (DIL et al., 2015). Conforme o aumento do percentual de cinza da casca de arroz na blenda de PLA/PBAT, em 330 dias, a perda de massa para A4 e A5 é de $53,9 \pm 0,3$ e $20,7 \pm 0,3$ respectivamente, o que possivelmente ocorre pela presença de interação entre a cinza da casca de arroz (sílica) e o grupo éster presente na estrutura do PLA, promovendo hidrofiliabilidade do filme, que por sua vez interfere diretamente no processo abiótico (LI, Y. et al., 2013; RODRIGUES et al., 2015).

Já na Figura 7.24 (c), onde apresenta-se a biodegradação para a blenda de PLA/PBAT com composto orgânico e cinza da casca de arroz combinados (A6, A7 e A8), as amostras apresentaram maiores valores de ganho de massa, com posterior perda de maneira mais atenuada do que as amostras contendo somente cinza da casca de arroz ou compostos orgânicos. Possivelmente isto ocorre pelo sinergismo entre a cinza da casca de arroz, que traz a contribuição da hidrofiliabilidade, pela presença de interação entre grupos polares entre a cinza da casca de arroz (sílica) e o grupo éster e o composto orgânico, que contribui pelo possível aumento da parte amorfa do polímero que se torna, desta forma, mais suscetível ao processo de biodegradação.

Assim a Figura 7.25 ilustra a variação de massa para todas as amostras no final dos testes (330 dias).

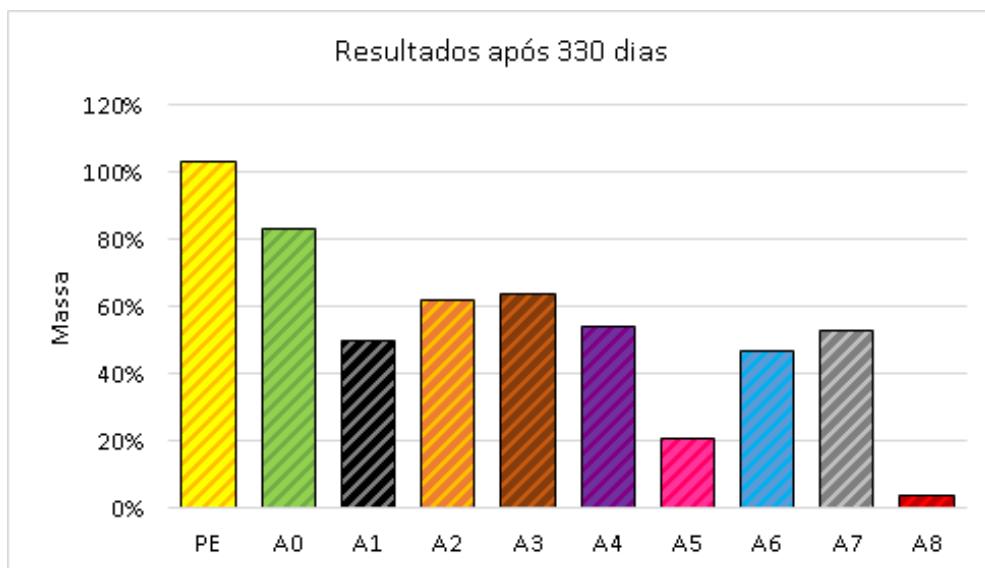


Figura 7.25 Ilustração dos resultados da variação de massa durante a biodegradação para todas as amostras, final dos testes (330 dias).

7.13 Ecotoxicidade do solo após a biodegradação dos filmes

Durante o processo de biodegradação, os polímeros, quando se degradam no solo, podem liberar substâncias oriundas do processo degradativo, que podem afetar a germinação e o crescimento de plantas, de acordo com as normas ASTM D6954-04 e ASTM E1598 (1994). Portanto este teste foi proposto para também, possivelmente, simular a aplicabilidade destes materiais como *mushing films* (BALAGUER et al., 2016).

A Figura 7.26 ilustra a germinação do plantio das sementes de alface e feijão em bandejas de plantio para mudas (testes), sendo que após dois dias as sementes da alface não germinaram, por serem uma espécie de germinação mais lenta, enquanto as sementes de feijão já tinham iniciado a sua germinação.

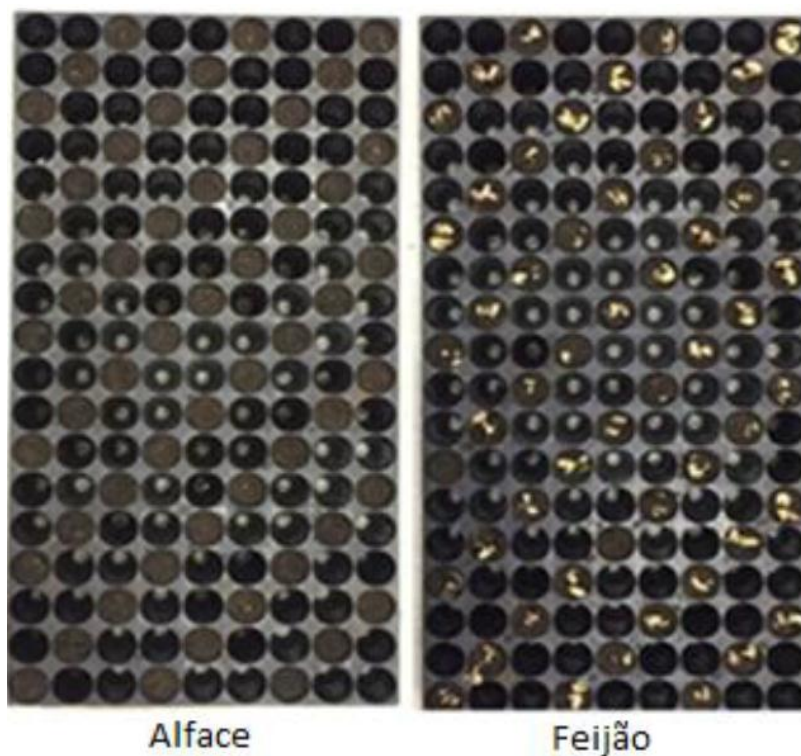


Figura 7.26 Ilustração da germinação das sementes da alface e do feijão em bandejas de testes, após 2 dias.

7.13.1 Análise eco toxicológica do comportamento da germinação e crescimento para a Alface

A Figura 7.27 (a) ilustra o crescimento das sementes de alface na segunda semana pós plantio (número de amostras = 4) e a Figura 7.27 (b) apresenta a taxa de germinação das sementes após duas semanas de germinação (expressas em percentagem).

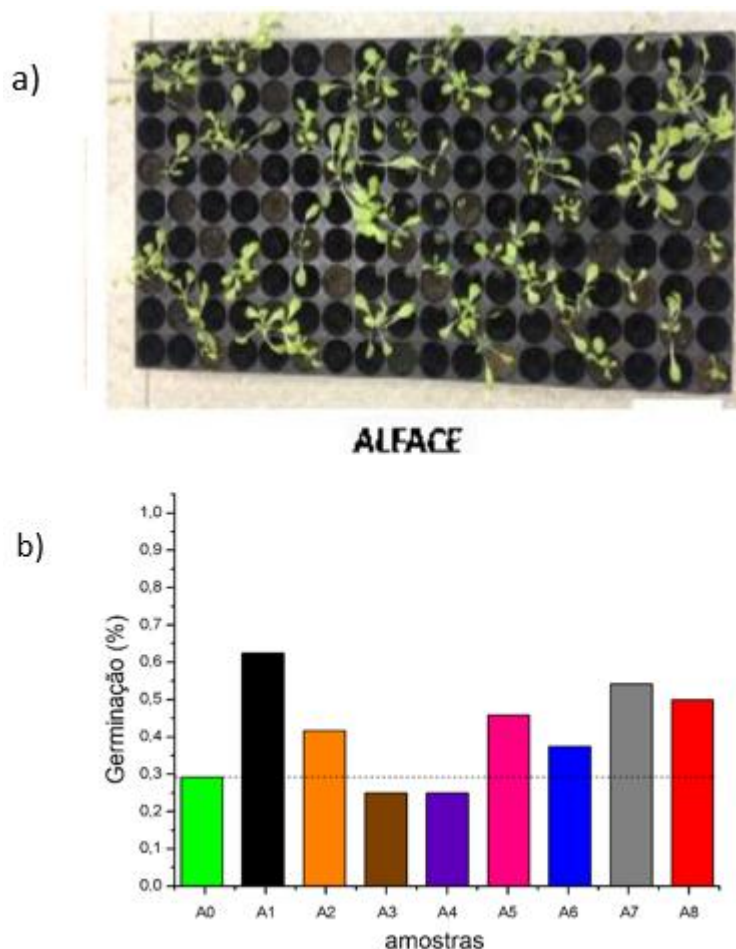


Figura 7.27 Ilustração do crescimento das sementes de alface: (a) na segunda semana pós plantio e (b) Ilustração da taxa de germinação das sementes de alface (em %) até a segunda semana pós plantio.

A taxa de germinação da alface após duas semanas (atingindo o percentual de 60%) teve crescimento para as amostras com composto orgânico e cinza da casca de arroz, e na quinta semana a germinação atingiu 100%, ou seja, não houve problemas de germinação ocasionados pela presença dos produtos gerados após o processo degradativo dos filmes; contudo, ocorreu um “atraso natural” na germinação e no crescimento da alface.

A Tabela 7.12 fornece os resultados para ilustrar os gráficos das Figuras 7.28 (a) apresentando a massa (g) e 7.28 (b) o aspecto visual das alfaces desidratadas após a quinta semana da "colheita", da blenda e dos compósitos, com 100% de germinação.

Tabela 7.12 Resultado da massa de alface desidratada (g) após a quinta semana

Amostra	Peso (g)
A0	0,08
A1	0,36
A2	0,19
A3	0,10
A4	0,10
A5	0,30
A6	0,17
A7	0,27
A8	0,23

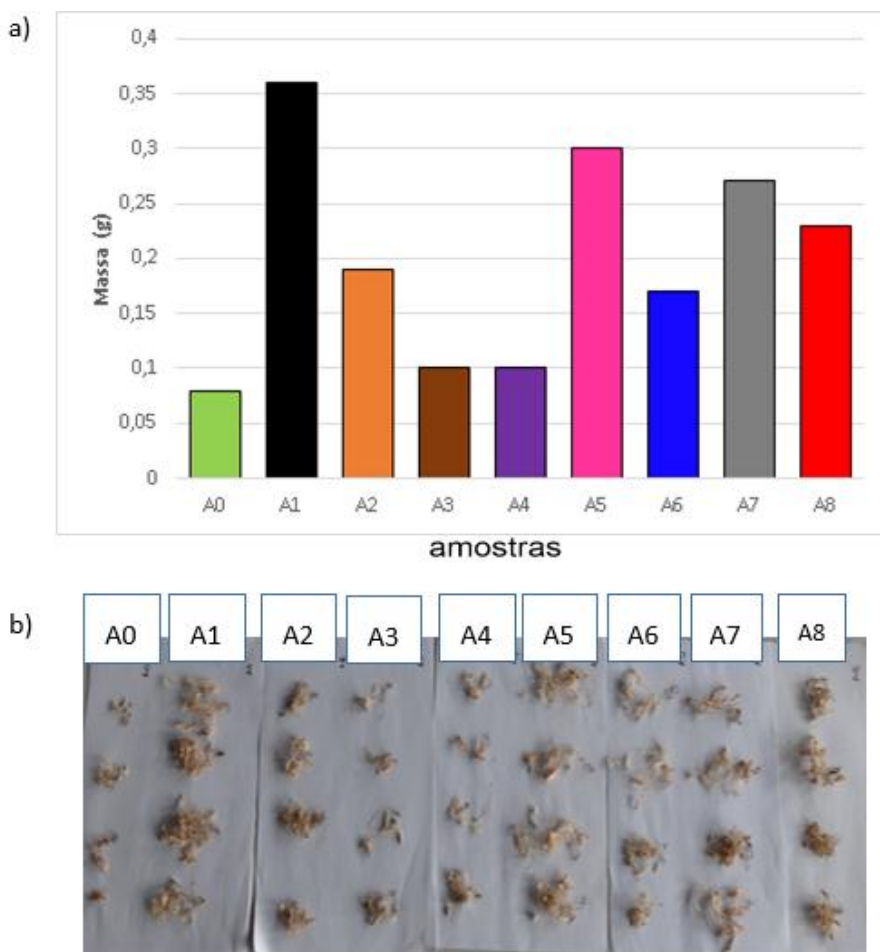


Figura 7.28 Resultados da ecotoxicidade ilustrando: (a) as massas das mudas de alface desidratadas após a quinta semana de plantio e b) a aparência das mudas de alface desidratadas (pós colheita, com 100% de germinação).

De acordo com os resultados obtidos pode-se afirmar que houve interferência na germinação das sementes e crescimento das mesmas. A carga de CCA (A5) é mais

vantajosa do que os compósitos com carga de COrg e os demais, com CCA e COrg combinados, uma vez que a germinação e crescimento da alface é muito sensível à qualidade do solo.

7.13.2 Análise eco toxicológica do comportamento da germinação e crescimento para o Feijão

A Tabela 7.13 apresenta os resultados da taxa de germinação das sementes do feijão pós plantio até a primeira semana (número de amostras = 6).

Tabela 7.13 Resultados da taxa de germinação das sementes do feijão pós plantio até a primeira semana

	Germinação	N° Total							Semeado
A0	92%	11	2	1	2	2	2	2	12
A1	100%	12	2	2	2	2	2	2	12
A2	100%	12	2	2	2	2	2	2	12
A3	92%	11	2	2	2	1	2	2	12
A4	100%	12	2	2	2	2	2	2	12
A5	100%	12	2	2	2	2	2	2	12
A6	67%	8	2	0	2	1	1	2	12
A7	92%	11	2	2	1	2	2	2	12
A8	92%	11	2	2	2	2	1	2	12

De acordo com os dados da Tabela 7.13, não houve diferenças significativas relevantes à taxa de germinação para a maioria das amostras, com exceção para a amostra A6, onde houve uma diminuição no percentual de germinação das sementes de feijão.

A Figura 7.29 (a) ilustra a germinação e o crescimento das sementes de feijão até a primeira semana pós plantio e (b) apresenta os valores da taxa de germinação das sementes de feijão pós plantio até a primeira semana.

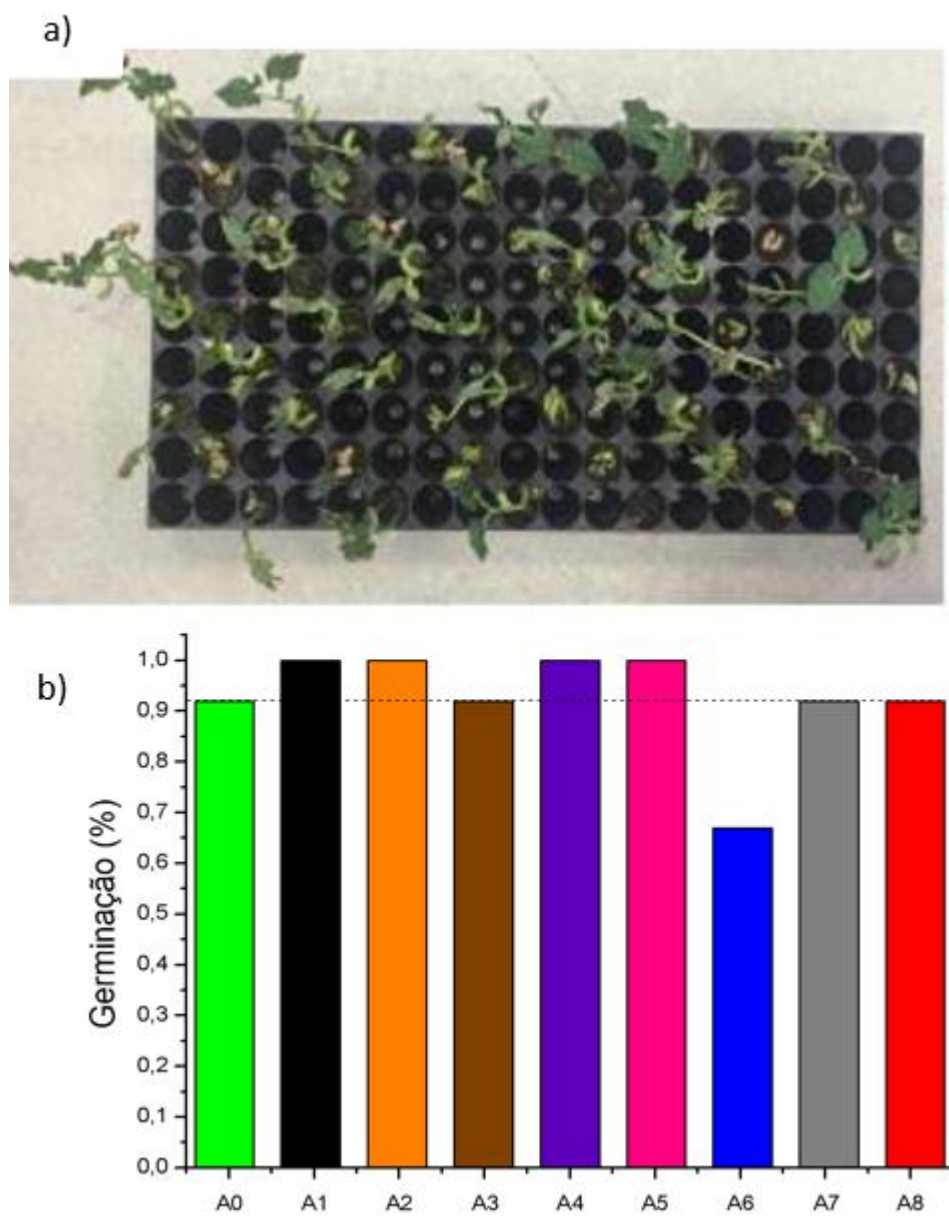


Figura 7.29 Resultados obtidos de eco toxicidade (a) ilustra a germinação das sementes de feijão até a primeira semana pós plantio e (b) ilustra os valores da taxa de germinação das sementes de feijão pós plantio até a primeira semana.

Na germinação do feijão, não houve diferenças significativas, após a primeira semana, mantendo um crescimento constante e tendo sido observado um pequeno aumento no percentual de germinação para os compostos somente com composto orgânico ou cinza da casa de arroz (A2, A3, A4 e A5).

A Figura 7.30 (a) apresenta os resultados após duas semanas de ensaio referente ao crescimento (expresso em centímetros) dos pés de feijão pós plantio e a Figura 7.30

(b) apresenta os resultados após duas semanas de ensaio referentes à massa (expressa em gramas) dos pés de feijão pós plantio.

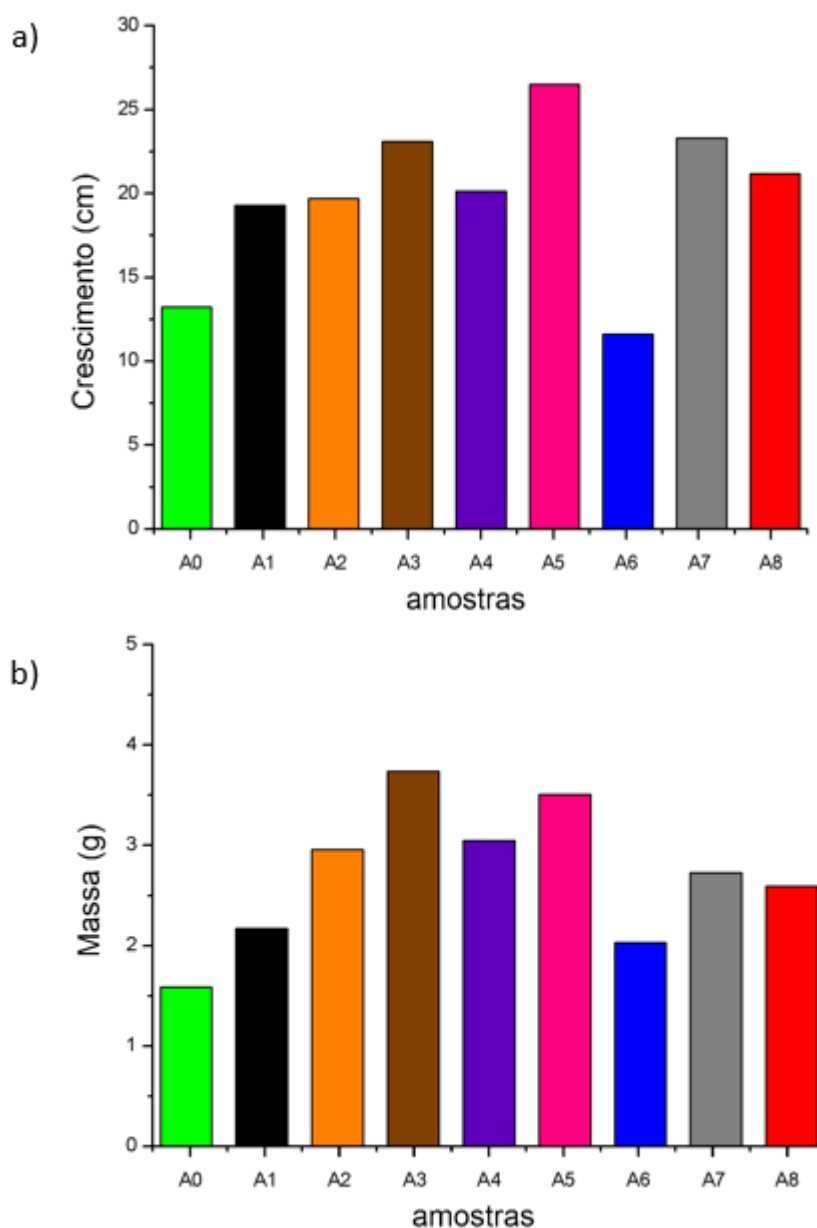


Figura 7.30 (a) ilustra o crescimento (cm) dos pés do feijão pós plantio após duas semanas e (b) a massa (g) dos pés do feijão após duas semanas pós plantio e desidratação.

Após duas semanas de pós plantio, a germinação e massa dos pés de feijão foram superiores para os compósitos contendo cinza da casa de arroz (CCA), em função de um possível enrijecimento do caule da planta e crescimento mais uniforme da semente de feijão, proporcionado pelo reforço (BALAGUER et al., 2016); contudo, a

grande quantidade de composto orgânico (4% de COrg) e de cinza da casa de arroz (2% de CCA), na amostra A6, interferiu no crescimento do feijão.

Na avaliação dos resultados da germinação das sementes de feijão e alface a utilização dos compósitos com cinza da casa de arroz (CCA), negro de fumo (NF) e composto orgânico (COrg) podem ser consideradas adequadas.

A massa orgânica do feijão plantado nas bandejas A6, A7 e A8 com cinza da casca de arroz (CCA) e composto orgânico (COrg), combinados, foram menores do que nas bandejas com a sílica e o composto orgânico isoladas, A2, A3, A4 e A5, e maior do que a blenda A0 e blenda com negro de fumo (NF), bandeja A1.

A influência da presença da cinza da casca de arroz (CCA) no crescimento do pé de feijão observou-se um caule mais rígido (A4 e A5). A cinza da casca de arroz (CCA) tem o componente SiO_2 , que pode alterar o tempo de biodegradação dos filmes pois deve funcionar como um refletor dos raios solares e não como absorvente dos mesmos, melhorando o crescimento e qualidade da planta, pois poderá haver melhor dispersão da luz quando aplicado externamente.

A influência da maior presença do composto orgânico, nas amostras A2 e A3, foi a obtenção de uma maior massa orgânica no crescimento do pé de feijão.

8. COMENTÁRIOS FINAIS

Inicialmente, a blenda PBAT/PLA (A0) apresentou comportamento distinto dos polímeros base (PBAT e PLA) para algumas propriedades. A sua fluidez atingiu o valor máximo de 25,0 g/10min., atribuído à exposição ao cisalhamento durante o processamento. Ainda, apresentou alta deformação à tração (cerca de 250%), porém com baixa resistência à tração e impacto. Quanto à degradação, a blenda A0 apresentou baixa absorção de água (120%), alta histerese e uma rápida perda de massa (100% em massa, entre 60 e 180 dias) quando comparado com as demais composições. Porém, esta composição apresentou alta eco toxicidade, representada por uma baixa germinação dos cultivos testados (cerca de 30% para alface e 80% para feijão) e, adicionalmente, mudas de feijão com pouco desenvolvimento (15 cm/muda e 1,5 g/muda). Apesar destas propriedades avaliadas em laboratório (aplicação e biodegradação), um balanço com os demais resultados obtidos apontou não apenas para a viabilidade da sua aplicação em larga escala, quando comparado com o PE, como também superou certas limitações desta alternativa convencional para *mulching* filmes.

Em relação à adição das cargas propostas, pode-se concluir que a adição de NF (2% em massa), composição A1, modificou significativamente o comportamento da blenda A0, tanto para algumas das propriedades avaliadas para aplicação (elongação na ruptura, resistências à tração e impacto e estabilidade térmica), como também para algumas análises de biodegradação (absorção de água, perda de massa e eco toxicidade). Pode-se destacar o efeito do NF para $\epsilon_{\text{máx}}$ (400%), e para a resistência ao impacto (A1 é 8 vezes maior do que A0), atribuído à estrutura lamelar do NF e seu poder de nucleação. Paralelamente, destaca-se o seu efeito para o aumento da estabilidade no solo (50% de massa residual em quase 330 dias de biodegradação) e, posteriormente, a sua degradação total, com um melhor desempenho de eco toxicidade devido ao aumento da taxa de germinação dos cultivos.

Com relação à adição da carga de composto orgânico (COrg), (2% e 4% em massa) nas amostras A2 e A3, pode-se concluir que houve novas alterações em relação à blenda A0 e também em relação ao compósito A1. Ainda, o aumento dos teores de COrg modificou de maneira constante os resultados observados para as suas composições (A2 e A3). Para o efeito de fluidez a adição de COrg tende a aumentar o

valor do índice de fluidez, quanto maior for a adição desta carga. Destaca-se que o COrg elevou significativamente a resistência à tração σ (escoamento e ruptura), sem elevar o alongamento. Contudo, diminuiu drasticamente a resistência ao impacto após aumento do teor incorporado (caindo de 140 para 40 kgf). Quanto à estabilidade térmica, o composto orgânico (COrg) diminuiu a temperatura de início de degradação e estas composições, A2 e A3, apresentaram os menores valores (347 °C e 351 °C), evento justificado pela presença de maior umidade do COrg. Para os fatores de biodegradação, o composto orgânico aumentou o ângulo de contato. Estes resultados foram relacionados à composição do COrg e influenciaram para tornar a degradação em solo mais lenta (70% de massa residual em quase 330 dias). Por fim, notou-se um efeito positivo do composto orgânico (COrg) para a eco toxicidade, que foi superior ao do NF, acarretando em maiores valores da massa final dos cultivos (cerca de 4,0 g/ muda).

As conclusões em relação à adição da cinza da casca de arroz (CCA) (1% e 2% em massa) mostraram que as diferenças de teores (1 e 2%) promoveram pouca variação dos resultados de suas amostras (A4 e A5), diferentemente do observado para os teores de COrg. Em termos de fluidez, a CCA reduziu notoriamente os valores do índice de fluidez comparados com a blenda A0, devido à sua composição ser um material inorgânico e estável. Esta carga mais inerte, também auxiliou para um aumento significativo da resistência à tração (σ entre 90 e 120 MPa) e manteve uma alta resistência ao impacto (entre 160 e 140 kgf). Quanto à temperatura de início de degradação, as composições A4 e A5 apresentaram aumento da estabilidade, chegando a 358 °C. Já para os fatores de influência para biodegradação, estas composições apresentam menor absorção de água, maior ângulo de contato e menor energia de superfície. Este comportamento influenciou para que as adições de CCA favorecessem a biodegradação em solo (entre 20 e 50% de massa residual em quase 330 dias). Por último, sua ecotoxicidade foi positiva, sendo que a adição de CCA se destaca pela germinação elevada e proporcionar um maior crescimento para cultivos de leguminosas, como o feijão (cerca de 25 cm/muda).

Por fim, a adição conjunta de NF, COrg e CCA, nas composições A6, A7 e A8, promoveu diferenças de comportamento dependendo da relação COrg/CCA e do seu teor total. Pode-se concluir que a fluidez manteve-se alta (20 a 25 g/min), bem como a alongação máxima (300 a 400%). Ainda que a resistência à tração tenha diminuído, os

valores de resistência ao impacto foram elevados (sendo a amostra A6 a mais resistente dentre todas as dez). Observou-se também para este grupo de composições a maior estabilidade térmica, chegando a 362 °C. Já para a biodegradação, o grupo apresentou absorção variável, maior que a blenda A0. Conclui-se que estes resultados foram decisivos para seu comportamento no solo. A composição A6, a mais resistente, degradou de forma lenta e com pouca absorção de água e formação do biofilme, apresentando no final pouca germinação/desenvolvimento das mudas. A composição A7, com os maiores teores de COrg e CCA, mostrou degradação lenta com alta absorção de água e formação do biofilme, apresentando no fim a maior germinação/desenvolvimento das mudas. Já a composição A8, com teores intermediários, mostrou rápida degradação com a maior absorção de água e formação do biofilme (135%), apresentando na final germinação/desenvolvimento das mudas também elevados. Novas formulações com diferentes teores de NF, COrg e CCA poderão e deverão ser analisadas em função da especificidade de cada cultura.

Levando em consideração que, em termos de propriedades e biodegradabilidade os resultados obtidos foram relevantes, o custo e a qualidade dos filmes compósitos deverão ser levados em conta devido a sua elevada influência para a aceitação comercial dos filmes, pois existe grande possibilidade para automatização da aplicação dos filmes em campo. A aplicação é viável tanto com relação à utilização de COrg quanto de CCA, embora diminuam a resistência à tração, a resistência ao impacto, a estabilidade térmica e o aumento da elongação. O custo final dos filmes a ser analisado deve ser levado em consideração o ciclo completo da cultura e não somente o custo da produção dos mesmos. O custo do ciclo completo de aplicação é composto das matérias primas, das cargas selecionadas envolvidas e suas possíveis combinações (gramatura g/m^2), da mão de obra e/ou automatização para aplicação dos filmes no campo, da logística envolvida, do custo da retirada ou não do filme pós uso, os tempos de cada cultivo e quantas safras podem ser consideradas no uso dos filmes biodegradáveis, do rendimento em massa das culturas, a especificidade dos tipos de micronutrientes para determinado solo e cultura, da análise dos efeitos ambientais que possam ocorrer.

9. CONCLUSÃO

Neste trabalho, os materiais analisados e utilizados para preparação de filmes *mulching* foram: PBAT, PLA, composto orgânico (COrg), cinzas da casca de arroz (CCA) e negro de fumo (NF), que já são disponíveis no mercado separadamente. Todavia, as conclusões dos resultados mostraram que pode haver diferentes composições possíveis entre as matrizes poliméricas e cargas empregadas, que atendam a essa área de aplicação agrícola. Assim, pode-se verificar que foi importante avaliar tanto a escolha dos teores das cargas propostas, NF (2%)/COrg (2, 3 e 4%)/CCA (1 e 2%), como também, os efeitos decorrentes da adição conjunta destas cargas numa blenda biodegradável de PBAT/PLA, focando em dois pontos: aplicação e biodegradação. Considerando apenas a blenda PBAT/PLA, verificou-se que a mesma possui potencial para substituição dos atuais filmes de PE devido ao seu comportamento mecânico e biodegradável, além da processabilidade.

Verificou-se a plausibilidade no processamento a partir das tecnologias existentes e dos equipamentos disponíveis, para produção em escala dos filmes compósitos. Pequenos ajustes de formulações e incorporações com algum tipo de compatibilizante poderão e deverão ser estudados em função dos interesses de aplicações. Ajustes de processo também deverão ser analisados em função do equipamento selecionado e das proporções dos compósitos a serem utilizados.

Considerando as alternativas estudadas no presente trabalho, duas amostras merecem destaque: primeiro a que contempla a adição conjunta de COrg e CCA (A7), apresentando características físicas adequadas porem com degradação lenta e boa ecotoxicidade e, em segundo, a alternativa que considera a adição conjunta de COrg e CCA (A8) e que apresenta as características físicas adequadas, com degradação rápida e boa ecotoxicidade. Dessa forma, verificou-se que as amostras atingem os resultados esperados e possuem grande potencial tecnológico e comercial.

10. SUGESTÕES

As coberturas de plásticos biodegradáveis (CPBios) são uma alternativa promissora para substituir as coberturas de filmes plásticos de PE. No entanto, existem lacunas consideráveis em nossa compreensão de como o uso a longo prazo dos CPBios afetará os ecossistemas do solo, que são críticos para a produtividade das culturas. Os efeitos das coberturas de PE convencionais no microclima do solo, nas comunidades microbianas e na biogeoquímica fornecem informações sobre como os CPBios podem influenciar indiretamente a cultura microbiana do solo. Como uma barreira de superfície, as coberturas de plástico podem alterar a composição e o funcionamento da comunidade microbiana do solo em termos da ciclagem de carbono e nitrogênio via modificação do microclima, embora a natureza dessas alterações tenha variado entre os estudos pesquisados.

Além disso, há uma falta de conhecimento sobre as consequências ecológicas dos produtos de degradação do CPBios (LAMBERT e WAGNER, 2017). O cultivo continuado de CPBios, com a deposição de seus fragmentos, pode alterar o ambiente físico do solo e atuar como uma nova fonte de carbono para os microrganismos. A este respeito, os efeitos dos CPBios nos solos serão únicos em comparação com outros plásticos.

A escassez de pesquisas comparando diretamente os CPBios ao PE torna difícil concluir se os CPBios terão um impacto sobre os microrganismos e a atividade microbiana no solo, comparado ao que seria esperado de um filme plástico de PE. Os poucos estudos comparativos disponíveis mostram que a atividade microbiana é melhorada com os CPBios. Isso sugere que, apesar do fato do carbono total proveniente dos CPBios ser relativamente muito pequeno, um efeito estimulador da atividade microbiana pode contribuir para a biomassa microbiana do solo, ou seja, para a matéria orgânica do solo.

Várias lacunas importantes permanecem desconhecidas a respeito dos CPBios e seus impactos nos ecossistemas do solo. Os estudos até o momento têm se concentrado em efeitos de curto prazo, geralmente de uma ou duas estações de crescimento, ou na toxicidade aguda, portanto os efeitos a longo prazo são desconhecidos.

A relação entre composição do polímero e respostas microbianas precisam ser exploradas, uma vez que diferentes tipos de plásticos biodegradáveis provavelmente

afetarão diferencialmente os microrganismos do solo, com base na composição do polímero original e dos produtos gerados durante a degradação. Foi demonstrado também que os aditivos utilizados migram dos plásticos e afetam as plantas, mas seus efeitos nos microrganismos do solo ainda são desconhecidos.

Vários estudos indicaram que os CPBios podem estimular a decomposição; no entanto, os efeitos sobre a biogeoquímica de nutrientes ainda não foram explorados. Sugere-se continuar e estimular pesquisas sobre o rendimento de massa orgânica e do rendimento de crescimento das plantas.

A incorporação de novos tipos de cargas, oriundas de fontes renováveis e biodegradáveis devem ser analisadas, bem como os impactos que podem causar às plantas e ao meio ambiente (microclima). Sugere-se analisar a utilização de novos e atuais agentes compatibilizantes, seus prós e contras na biodegradação e conduzir uma avaliação do ciclo de vida destes novos filmes plásticos biodegradáveis. Para abordar essas lacunas de conhecimento, serão necessários estudos de longo prazo para avaliar impactos na saúde e na sustentabilidade, particularmente no que diz respeito aos efeitos do carbono do solo e/ou de uma possível toxicidade crônica.

Além disso, os estudos devem incluir uma comparação direta entre PE e CPBios para determinar se os CPBios afetam os solos de maneira diferente das coberturas plásticas convencionais.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZA, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, p. 1898-1914, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM 5338-15 Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM 6400-12 Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities, 2012

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D1238-13 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D1709-16a Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastic Film by the Free-Falling Dart Method

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D5271 - 93 Standard Test Method for Determining the Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in an Activated-Sludge-Wastewater-Treatment System

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D5271-02 Standard Test Method for Determining the Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in an Activated-Sludge-Wastewater-Treatment System (Withdrawn 2011)

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D5511-18 Standard Test Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials Under High-Solids Anaerobic-Digestion Conditions

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D5988-12: Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil. v.08.03, p.1–6. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D6003-96 (Withdrawn Version) Standard Test Method for Determining Weight Loss From Plastic Materials Exposed to Simulated Municipal Solid-Waste (MSW) Aerobic Compost Environment (Withdrawn 2005)

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D638-14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D6400-04-99: Standard Specification for Compostable Plastics. Philadelphia. Annual Book of

ASTM Standards, v. 08.03,1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D6691-17 Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Marine Environment by a Defined Microbial Consortium or Natural Sea Water Inoculum

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D6692-01 Standard Test Method for Determining the Biodegradability of Radiolabeled Polymeric Plastic Materials in Seawater (Withdrawn 2010)

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D6868-17 Standard Specification for Labeling of End Items that Incorporate Plastics and Polymers as Coatings or Additives with Paper and Other Substrates Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities, 2017

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D6954-04 Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and Biodegradation, v.08.03, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D6954-18 Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and Biodegradation

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D7021-14 Standard Performance Specification for Bathrobe, Dressing Gown, Negligee, Nightgown, and Pajama Fabrics

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D7081-05 (Withdrawn Version) Standard Specification for Non-Floating Biodegradable Plastics in the Marine Environment (Withdrawn 2014)

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM E1598 Standard Practice for Conducting Early Seedling Growth Tests. ASTM International, 1994.

ARDISSON, G. B.; TOSIN, M.; BARBALE, M.; DEGLI-INNOCENTI, F. Biodegradation of plastics in soil and effects on nitrification activity. A laboratory approach. *Front. Microbiol.* 5:710. doi: 10.3389/fmicb.2014.00710, 2014.

ARRIAGA, H.; NUNEZ-ZOFIO, M.; LARREGLA, S.; MERINO, P. Gaseous emissions from soil bio disinfection by animal manure on a greenhouse pepper crop. *Crop Prot.*, v.30, p.412–419; doi: 10.1016/j.cropro.2010.12.012, 2011.

ARRUDA, L.C.; THIRÉ, R.M.S.M. MAGATON, M.; BRETAS, R.E.S; UEKI, M.M. Estudo da ação de extensor de cadeia sobre o poli (butileno-adipato-co-tereftalato) por reometria de torque. In: 20 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Joinville – SC, 2012.

ARRUDA, L. C.; MAGATON, M; BRETAS, R. E. S.; UEKI M. M. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *Journal Polymer Testing* 43 (2015) 27e37

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST), 2016. Perfil 2016: Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/links/2015/perfil_abiplast_2014_web.pdf>. Acessado em 20 de julho de 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2017. NBR-13370:2017 Não tecido – Terminologia

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 15448-2 Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 2: Biodegradação e compostagem - Requisitos e métodos de ensaio, 2008

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, v.56, p.111-122, 2004.

BALAGUER, M. P., ALIAGA, C., FITO, C., HORTAL, M. Compostability assessment of nano-reinforced poly (lactic acid) films. *Waste Management*, v.48, 143-155, 2016.

BARRAGÁN, D.; PELACHO, A.; MARTIN-CLOSAS, L. Degradation of agricultural biodegradable plastics in the soil under laboratory conditions. *Soil Res.* 54, 216–224. doi: 10.1071/SR15034, 2016.

BASF. Ficha de produtos: Ecoflex. *Plastics Brochure, Ecoflex Biodegradable Plastics*. Disponível em: <www.basf.com.br/ecoflex>. Acesso em 04 julho de 2015.

BILCK A. P. Desenvolvimento de filmes biodegradáveis para cobertura de solo, ensacamento de frutos e sacos para mudas, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Londrina UEL, PR, 2010(a).

BILCK, A.P.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. *Polymer Testing* 29, p. 471-476, 2010(b).

BREULMANN, M.; KUNKEL, A.; PHILIPP, S.; REIMER, V.; SIEGENTHALER, K.O.; SKUPIN, G.; YAMAMOTO, M.; BASF. *Polymers, Biodegradable, ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY*, Ed. Wiley-VCH, 2009.

BRIASSOULIS, D.; BABOU, E.; HISKAKIS, M.; AND KYRIKOU, I. Analysis of long term degradation behaviour of polyethylene mulching films with pro-oxidants under real cultivation and soil burial conditions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* v.22, p.2584–2598, doi: 10.1007/s11356-014-3464-9, 2015.

BRODHAGEN, M.; PEYRON, M.; MILES, C.; INGLIS, D. A. Biodegradable plastic agricultural mulches and key features of microbial degradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* v.99, p.1039–1056, doi: 10.1007/s00253-014-6267-5, 2015.

CHANDRA R.; RUSTGI R. Biodegradable Polymers. Department of Polymer Technology and Applied Chemistry, Delhi College of Engineering, Delhi-110006, India, 1998.

CHEN, H.; LIU, J.; ZHANG, A.; CHEN, J; CHENG, G.; SUN, B., et al. Effects of straw and plastic film mulching on greenhouse gas emissions in Loess Plateau, China: a field study of 2 consecutive wheat-maize rotation cycles. *Sci. Total Environ.* v.579, p.814–824. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.022, 2017(a).

CHEN, N., SHUAI, W., HAO, X., ZHANG, H., ZHOU, D., AND GAO, J. Contamination of phthalate esters in vegetable agriculture and human cumulative risk assessment. *Pedosphere* v.27, p.439–451. doi: 10.1016/S1002- 0160(17)60340-0, 2017(b).

CHEN, X., MAO, X., LU, Q., LIAO, Z., AND HE, Z. Characteristics and mechanisms of acrylate polymer damage to maize seedlings. *Eco-toxicol. Environ. Saf.*, v.129 (Suppl. C), p.228–234, doi: 10.1016/j.ecoenv.2016. 03.018, 2016.

COBAN O.; BORA M. E.; KUTLUK T.; EOZKOC G.; Mechanical and Thermal Properties of Volcanic Particle Filled PLA/PBAT Composites, *POLYMER COMPOSITES*—2017, Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). VC 2017 Society of Plastics Engineers DOI 10.1002/pc

COSTA C.Z., ALBUQUERQUE M.C. C., BRUMB M.C. e CASTRO A.M, Degradação microbiológica e enzimática de polímeros: uma revisão, *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 2, 259-267, 2015 Revisão <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140293> 2015.

CUELLO, J. P.; HWANG, H. Y.; GUTIERREZ, J.; KIM, S. Y.; KIM, P. J. Impact of plastic film mulching on increasing greenhouse gas emissions in temperate upland soil during maize cultivation. *Appl. Soil Ecol.*, v.91, p.48–57. doi: 10.1016/j.apsoil.2015.02.007, 2015.

DAVIS, G.; SONG, J.H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Industrial Crops and Products*, v.23, p.147-161, 2006.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (DIN), 2003. DIN 38412-30:1989-03 German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; bio-assays (group L); determining the tolerance of *Daphnia* to the toxicity of waste water by way of a dilution series (L 30)

DIL, E. J. and FAVIS, B. D. Localization of micro- and nano-silica particles in heterophase poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Polymer*, v.76, p.295-306, 2015.

DUIS, K.; COORS, A. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environ. Sci. Eur.*, v.28:2, doi: 10.1186/s12302-015-0069-y, 2016.

ELETRO PLASTIC. Disponível em:<www.eletoelastic.com.br>. Acesso em 05 de maio de 2010.

EUROPÄISCHEN NORMEN (EN). EN 13432:2000 – Packaging: requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation, 2000

EUROPÄISCHEN NORMEN (EN). EN 14995:2006 Plastics - Evaluation of compostability - Test scheme and specifications, 2006

FARMER, J.; ZHANG, B.; JIN, X. X.; ZHANG, P.; WANG, J. K. Long-term effect of plastic film mulching and fertilization on bacterial communities in a brown soil revealed by high through-put sequencing. *Arch. Agron. Soil Sci.*, v.63, p.230–241, doi: 10.1080/03650340.2016.1193667, 2017.

FERRO W.; WIEBECK H. - Uso da cinza da casca de arroz como carga em carga em matriz de poliamida 6 e Poliamida 6.6. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 3, p. 240-243, 2007.

FERRO, W. Utilização da cinza da casca de arroz como carga em matriz de poliamida 6 submetida à radiação ionizante. Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações. IPEN 2009.

FRANÇA, A. A. et al. Rice Husk Ash as Raw Material for the Synthesis of Silicon and Potassium Slow-Release Fertilizer. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, n. 11, p. 2211-2217, 2017.

FU, X.; DU, Q. Uptake of di-(2-ethylhexyl) phthalate of vegetables from plastic film greenhouses. *J. Agric. Food Chem.* v.59, p.11585–11588. doi: 10.1021/ jf203502e, 2011.

FUKUSHIIMA, K.; RASYIDA, A.; YANG, M.C. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites. *Applied Clay Science*, v. 80–81, p. 291–298, 2013.

FUKUSHIMA, K.; WU, M.H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M.C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. *Materials Science and Engineering*, v. C 32, p. 1331–1351, 2012.

GASMI S.; HASSAN, M. K. A.; LUYT S. Crystallization and dielectric behavior of PLA and PHBV in PLA/PHBV blends and PLA/PHBV/TiO₂ nanocomposites *EXPRESS Polymer Letters Vol.13, No.2 (2019) 199–212 Available online at www.expresspolymlett.com <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.16>*

GOLDBERGER, J. R.; JONES, R. E.; MILES, C. A.; WALLACE, R. W.; INGLIS, D. A. Barriers and bridges to the adoption of biodegradable plastic mulches for US specialty crop production. *Renew. Agric. Food Syst*, v.30, p.143–153. doi: 10.1017/S1742170513000276, 2015.

GRISON, É. C.; BECKER, E. J.; SARTORI, A. F. Borrachas e seus aditivos: componentes, influências e segredos. Porto Alegre: Suliani Letra e Vida, 206 p., 2010.

GU, S.Y.; ZHANG, K.; RENA, J.; ZHAN, H. Melt rheology of polylactide/ poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. Carbohydrate Polymers, v. 74, p. 79–85, 2008.

HAJIGHASEMI, M.; NOCEK, B. P.; TCHIGVINTSEV, A.; BROWN, G.; FLICK, R.; XU, X., et al. Biochemical and structural insights into enzymatic depolymerization of polylactic acid and other polyesters by microbial carboxyl esterases. Biomacromolecules. v.17, p.2027–2039, doi: 10.1021/acs.biomac.6b00223, 2016.

HALIMATON, HAMDAN. 29 Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolites. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 211, n. 1-2, p. 126-131, 1997.

HE, L.; GIELEN, G.; BOLAN, N. S.; ZHANG, X.; QIN, H.; HUANG, H., et al. Contamination and remediation of phthalic acid esters in agricultural soils in China: a review. Agron. Sustain. Dev. v.35, p.519–534. doi: 10.1007/s13593-014- 0270-1, 2015

HUERTA LWANGA, E.; GERTSEN, H.; GOOREN, H; PETERS, P.; SALÁNKI, T.; VAN DER PLOEG, M., et al. Microplastics in the terrestrial ecosystem: implications for Lumbricus terrestris (Oligochaeta, Lumbricidae). Environ. Sci. Technol. v.50, p.2685–2691. doi: 10.1021/acs.est.5b05478, 2016.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 1999. ISO 14851:1999 Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium -- Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2007. ISO 11348-3:2007 Water quality -- Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) - Part 3: Method using freeze-dried bacteria

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2012. ISO 17088:2012 Specifications for compostable plastics

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2012. ISO 11269-2:2012 Soil quality - Determination of the effects of pollutants on soil flora - Part 2: Effects of contaminated soil on the emergence and early growth of higher plants

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2012. ISO 14238:2012 Soil quality -- Biological methods - Determination of nitrogen mineralization and nitrification in soils and the influence of chemicals on these processes

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2013. ISO 16929:2013(en) Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials under defined composting conditions in a pilot-scale test

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2014. ISO 16387:2014 Soil quality -- Effects of contaminants on Enchytraeidae (Enchytraeus sp.) -
- Determination of effects on reproduction

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2014. ISO 15985:2014(en) Plastics — Determination of the ultimate anaerobic biodegradation under high-solids anaerobic-digestion conditions — Method by analysis of released biogas

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2018. ISO 14852:2018 Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium - Method by analysis of evolved carbon dioxide

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO), 2018. ISO 14855-2:2018 Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions -- Method by analysis of evolved carbon dioxide -- Part 2: Gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test

JIANG, L.; MOLCOTT, M.P.; ZHANG, J. Study of Biodegradable Polylactides/Poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Bio macromolecules*, v.7, p. 199-207, 2006.

JIANG, L.; ZHANG, J. Biodegradable and biobased polymers. In: *Applied Plastics Engineering Handbook – Processing and Materials*. Elsevier, Oxford, U.K., p. 145-158. 2011.

KADER, M. A.; SENGE, M.; MOJID, M. A.; ITO, K. Recent advances in mulching materials and methods for modifying soil environment. *Soil Tillage Res.* v.168, p.155–166, doi: 10.1016/j.still.2017.01.001, 2017.

KAPANEN, A.; SCHETTINI, E.; VOX, G.; ITÄVAARA, M. Performance and environmental impact of biodegradable films in agriculture: a field study on protected cultivation. *J. Polym. Environ.* v.16, p.109–122. doi: 10.1007/s10924-008- 0091-x, 2008.

KASIRAJAN, S.; NGOUAJIO, M. Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review. *Agron. Sustain. Dev.* v.32, p.501–529. doi: 10.1007/s13593-011-0068-3, 2012.

KIJCHAVENGKUL T., and AURAS R., Perspective Compostability of polymers, *Polymer International*, Polym Int 57:793–804 School of Packaging, Michigan State University, East Lansing, MI 48824-1223, USA, 2008(a)

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, p. 2641-2647, 2010(b).

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, T. Assessment of aliphatic–aromatic co polyester biodegradable mulch films. Part I: Field study. *Chemosphere*, v. 71, p. 942 – 953, 2008(b).

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; ALVARADO, E.; MONTERO, J.R.C.; ROSALES, J.M. Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films. *Polymer Degradation and Stability* v. 95, p. 99-107, 2010(a).

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; GOUAJIO, M. FERNANDEZ, R.T.; KIM, H.S., KIM, H.J. Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and bio-composites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, p. 1544–1553, 2008(c).

KOITABASHI, M.; NOGUCHI, M. T.; SAMESHIMA-YAMASHITA, Y.; HIRADATE, S.; SUZUKI, K.; YOSHIDA, S., et al. Degradation of biodegradable plastic mulch films in soil environment by phylloplane fungi isolated from gramineous plants. *AMB Express* 2:40. doi: 10.1186/2191-0855-2-40, 2012.

KONG, S.; JI, Y.; LIU, L.; CHEN, L.; ZHAO, X.; WANG, J., et al. Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China. *Environ. Pollut.* v.170, p.161–168, doi: 10.1016/j.envpol.2012.06.017, 2012.

LAMBERT, S.; WAGNER, M. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead. *Chem. Soc. Rev.* v.46, p.6855–6871. doi: 10.1039/c7cs00149e, 2017.

LEBLANC, J. L. Rubber–filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, v. 27, n. 4, p. 627-687, 2002.

LI, C.; MOORE-KUCERA, J.; LEE, J.; CORBIN, A.; BRODHAGEN, M.; MILES, C., et al. Effects of biodegradable mulch on soil quality. *Appl. Soil Ecol.*, v.79, p.59–69. doi: 10.1016/j.apsoil.2014.02.012, 2014(a).

LI, C.; MOORE-KUCERA, J.; MILES, C.; LEONAS, K.; LEE, J.; CORBIN, A., et al. Degradation of potentially biodegradable plastic mulch films at three diverse US locations. *Agroecol. Sustain. Food Syst.* v.38, p.861–889, doi: 10.1080/21683565.2014.884515, 2014(b).

LI, Y. W.; CAI, Q. Y.; MO, C. H.; ZENG, Q. Y.; LÜ, H.; LI, Q. S., et al. Plant uptake and enhanced dissipation of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in spiked soils by different plant species. *Int. J. Phytoremediation*, v.16, p.609–620, 2014(c).

LI, Y.; CHANGYU, H.; ZHANG, X.; BIAN, J.; HAN, L. Rheology, Mechanical Properties, and Biodegradation of Poly(ε-caprolactone)/Silica Nanocomposites. *Polymer Composites*, p. 1620-1628, doi: 10.1002/pc.22562, 2013.

- LI, Z.; ZHANG, R.; WANG, X.; CHEN, F.; LAI, D.; TIAN, C. Effects of plastic film mulching with drip irrigation on N₂O and CH₄ emissions from cotton fields in arid land. *J. Agric. Sci.*, v.152, p.534–542. doi: 10.1017/S0021859613000701, 2014(d).
- LI, Z. Q., LU, C. J., XIA, Z. P., ZHOU, Y., & LUO, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon*, v. 45, n. 8, p. 1686-1695, 2007.
- LIU, E. K.; HE, W. Q.; YAN, C. R. ‘White revolution’ to ‘white pollution’- agricultural plastic film mulch in China. *Environ. Res. Lett.*, v.9:3. doi: 10.1088/1748-9326/9/9/091001, 2014(a).
- LIU, J. L.; ZHU, L.; LUO, S. S.; BU, L. D.; CHEN, X. P.; YUE, S. C., et al. Response of nitrous oxide emission to soil mulching and nitrogen fertilization in semiarid farmland. *Agric. Ecosyst. Environ.*, v.188, p.20–28. doi: 10.1016/j.agee.2014.02.010, 2014(b).
- LIU, J.; ZHAN, A.; CHEN, H.; LUO, S.; BU, L.; CHEN, X., et al. Response of nitrogen use efficiency and soil nitrate dynamics to soil mulching in dry land maize (*Zea mays* L.) fields. *Nutr. Cycling Agroecosyst.* 101, 271–283. doi: 10.1007/s10705-015-9678-5, 2015.
- LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J.-E. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques– A review. *Chemosphere*, v.73, p.429–442. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064, 2008.
- MA, Z. F.; MA, Y. B.; QIN, L. Z.; LIU, J. X.; SU, H. J. Preparation and characteristics of biodegradable mulching films based on fermentation industry wastes. *Int. Biodeterior. Biodegradation*, v.111, p.54–61. doi: 10.1016/j.ibiod.2016.04.024, 2016.
- MAGDOULI, S.; DAGHRIR, R.; BRAR, S. K.; DROGUI, P.; TYAGI, R. D. Di 2-ethyl hexylphtalate in the aquatic and terrestrial environment: a critical review. *J. Environ. Manage.*, v.127, p.36–49, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.04.013, 2013.
- MARTIN-CLOSAS, L.; BOTET, R.; PELACHO, A. An in vitro crop plant ecotoxicity test for agricultural bioplastic constituents. *Polym. Degrad. Stab.*, v.108, p.250–256, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.037, 2014.
- MARTÍN-CLOSAS, L.; COSTA, J.; PELACHO, A. M. Agronomic effects of biodegradable films on crop and field environment. In: MALINCONICO, M. *Soil Degradable Bioplastics for a Sustainable Modern Agriculture*, Berlin: Springer, 2017. p.67–104, doi: 10.1007/978-3-662-54130-2_4.
- MARTÍNEZ-ROMO, A.; GONZÁLEZ-MOTA, R.; SOTO-BERNAL, J. J.; ROSALES-CANDELAS, I. Investigating the Degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-EXO Films under UV-B Radiation. *Journal of Spectroscopy*, doi: 10.1155/2015/586514, 2015.

- MAUL, J. E.; BUYER, J. S.; LEHMAN, R. M.; CULMAN, S.; BLACKWOOD, C. B.; ROBERTS, D. P., et al. Microbial community structure and abundance in the rhizosphere and bulk soil of a tomato cropping system that includes cover crops. *Appl. Soil Ecol.*, v.77, p.42–50, doi: 10.1016/j.apsoil.2014.01.002, 2014.
- MILES, C.; DEVETTER, L.; GHIMIRE, S.; HAYES, D. G. Suitability of biodegradable plastic mulches for organic and sustainable agricultural production systems. *HortScience*, v.52, p.10–15, doi: 10.21273/HORTSCI11249-16, 2017.
- MORENO, M. M.; MORENO, A. Effect of different biodegradable and polyethylene mulches on soil properties and production in a tomato crop. *Sci. Hortic.*, v.116, p.256–263. doi: 10.1016/j.scienta.2008.01.007, 2008.
- MU, L.; FANG, L.; LIANG, Y. Temporal and spatial variation of soil respiration under mulching in a greenhouse cucumber cultivation. *Pesquisa. Agropecuária. Bras.*, v.51, p.869–87, doi: 10.1590/S0100-204X2016000700010, 2016.
- MU, L.; LIANG, Y.; ZHANG, C.; WANG, K.; SHI, G. Soil respiration of hot pepper (*Capsicum annuum* L.) under different mulching practices in a greenhouse, including controlling factors in China. *Acta Agric. Scand. B Soil Plant Sci.*, v.64, p.85–95. doi: 10.1080/09064710.2014.887141, 2014.
- MUNOZ, K.; BUCHMANN, C.; MEYER, M.; SCHMIDT-HEYDT, M.; STEINMETZ, Z.; DIEHL, D., et al. Physicochemical and microbial soil quality indicators as affected by the agricultural management system in strawberry cultivation using straw or black polyethylene mulching. *Appl. Soil Ecol.*, v.113, p.36–44, doi: 10.1016/j.apsoil.2017.01.014, 2017.
- MUNOZ, K.; SCHMIDT-HEYDT, M.; STOLL, D.; DIEHL, D.; ZIEGLER, J., GEISEN, R., et al. Effect of plastic mulching on mycotoxin occurrence and microbiome abundance in soil samples from asparagus crops. *Mycotoxin Res.*, v.31, p.191–201, doi: 10.1007/s12550-015-0231-9, 2015.
- MUROI, F.; TACHIBANA, Y.; KOBAYASHI, Y.; SAKURAI, T.; KASUYA, K. Influences of poly (butylene adipate-co-terephthalate) on soil microbiota and plant growth. *Polym. Degrad. Stab.*, v.129, p.338–346, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.018, 2016.
- NAN, W. G.; YUE, S. C.; HUANG, H. Z.; LI, S. Q.; SHEN, Y. F. Effects of plastic film mulching on soil greenhouse gases (CO₂, CH₄ and N₂O) concentration within soil profiles in maize fields on the Loess Plateau, China. *J. Integr. Agric.*, v.15, p.451–464, doi: 10.1016/S2095-3119(15)61106-6, 2016.
- NARAYAN R. Michigan State University, www.msu.edu/~narayan, 2014.
- NISHIMURA, S.; KOMADA, M.; TAKEBE, M.; YONEMURA, S.; KATO, N. Nitrous oxide evolved from soil covered with plastic mulch film in horticultural field. *Biol. Fertil. Soils*, v.48, p.787–795, doi: 10.1007/s00374-012-0672-7, 2012.

NUNES, E. C. D.; SOUZA, A. G.; COIADO, R. D. S.; MOURA, E. A. B.; ROSA, D. S. Evaluation of the poly (lactic acid) and calcium carbonate effects on the mechanical and morphological properties in PBAT blends and composites. *IJSET*, v.4, n.6, 2017.

NÚÑEZ-ZOFÍO, M.; LARREGLA, S.; GARBISU, C. Application of organic amendments followed by soil plastic mulching reduces the incidence of *Phytophthora capsici* in pepper crops under temperate climate. *Crop Prot.*, v.30, p.1563–1572, doi: 10.1016/j.cropro.2011.08.020, 2011.

OECD. Test No. 208: Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, OECD Publishing, Paris ,<https://doi.org/10.1787/9789264070066-en>., 2006

OKUDA, H.; NODA, K.; SAWAMOTO, T.; TSURUTA, H.; HIRABAYASHI, T.; YONEMOTO, J. Y., et al. Emission of N₂O and CO₂ and uptake of CH₄ in soil from a satsuma mandarin orchard under mulching cultivation in central Japan. *J. Jpn. Soc. Hortic. Sci.*, v.76, p.279–287, doi: 10.2503/jjshs.76.279, 2007.

PACHEKOSKI W.L. DALMOLIN C., AGNELLI. J.A.M. Blendas Poliméricas Biodegradáveis de PHB e PLA para Fabricação de Filmes. *Revista Polímeros*, vol. 24, n. 4, p. 501-507, 2014

PALSIKOWSKI, P. A., Estudo do comportamento da biodegradação em solo de blendas compatibilizadas de PLA/PBAT e seus efeitos genotóxicos e mutagênicos, Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2015.

PAULA, J.R. Mineralização de resíduos orgânicos no solo em condições de campo, Tese de doutorado, Universidade Federal de Viçosa, MG, 2012.

QIN, W.; HU, C. S.; OENEMA, O. Soil mulching significantly enhances yields and water and nitrogen use efficiencies of maize and wheat: a meta-analysis. *Sci. Rep.*, v.5, n.16210, doi: 10.1038/srep16210, 2015.

RAMOS, L.; BERENSTEIN, G.; HUGHES, E. A.; ZALTS, A.; MONTSERRAT, J. M. Polyethylene film incorporation into the horticultural soil of small periurban production units in Argentina. *Sci. Total Environ.*, v.523, p.74–81, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.03.142, 2015.

REZENDE M. L. Avaliação da influência da pró-oxidação nas propriedades de PCL, PEBD e suas blendas sob envelhecimento térmico. Tese de Mestrado, Universidade São Francisco, Itatiba (SP). Engenharia e Ciência dos Materiais (2007)

RILLIG, M. C. Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? Washington, DC: ACS Publications, 2012.

ROCHA, D. B.; SOUZA DE CARVALHO, J.; DE OLIVEIRA, S. A.; DOS SANTOS ROSA, D. A new approach for flexible PBAT/PLA/CaCO₃ films into agriculture.

Journal of Applied Polymer Science, v. 135, n. 35, p. 46660, 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.46660>>.

RODRIGUES, C. A.; TOFANELLO, A.; NANTES, I. L.; ROSA, D. S. Biological Oxidative Mechanisms for Degradation of Poly (lactic acid) Blended with Thermoplastic Starch. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v.3, p.2756-2766,

ROSA, D.S; PANTANO FILHO, R. Biodegradação: um ensaio com polímeros. Bragança Paulista: Moara, 2003.

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

RYCHTER, P.; BICZAK, R.; HERMAN, B.; SMYLLA, A.; KURCOK, P.; ADAMUS, G., et al. Environmental degradation of polyester blends containing atactic poly(3-hydroxybutyrate). Biodegradation in soil and ecotoxicological impact. Biomacromolecules, v.7, p.3125–3131, doi: 10.1021/bm060708r, 2006.

RYCHTER, P.; KAWALEC, M.; SOBOTA, M.; KURCOK, P.; KOWALCZUK, M. Study of aliphatic-aromatic copolyester degradation in sandy soil and its ecotoxicological impact. Biomacromolecules, v.11, p. 839–847, doi: 10.1021/bm901331t, 2011.

SAADI, Z.; CESAR, G.; BEWA, H.; BENGUIGUI, L. Fungal Degradation of Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) in Soil and in Compost. Journal of Polymers and the Environment, v. 21, p. 893–901, 2013.

SFORZINI, S., OLIVERI, L., CHINAGLIA, S.; VIARENGO, A. Application of biotests for the determination of soil ecotoxicity after exposure to biodegradable plastics. Front. Environ. Sci., v.4, n.68, doi: 10.3389/fenvs.2016.00068, 2016.

SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. Biotechnology Advances, v.26, p.246-265, 2008.

SINGH, B.P.N; KULSHRESTHA, S.P. Kinetics of water sorption by soybean and pigeonpea grains. Journal of Food Science, v.52, p.1538-1541, 1544, 1987.

SIVAN, A. New perspectives in plastic biodegradation. Curr. Opin. Biotechnol, v.22, p.422–426, doi: 10.1016/j.copbio.2011.01.013, 2011.

SIWEK, P.; DOMAGALA-SWIATKIEWICZ, I.; KALISZ, A. The influence of degradable polymer mulches on soil properties and cucumber yield. Agrochimica, v.59, p.108–123, 2015.

STEINMETZ, Z.; WOLLMANN, C.; SCHAEFER, M.; BUCHMANN, C.; DAVID, J.; TROGER, J., et al. Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? Sci. Total Environ, v.550, p.690–705, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.153, 2016.

TEUTEN, E. L.; SAQUING, J. M.; KNAPPE, D. R.; BARLAZ, M. A.; JONSSON, S.; BJÖRN, A., et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.*, v.364, p.2027–2045, doi: 10.1098/rstb.2008.0284, 2009.

TOUCHALEAUME, F.; MARTIN-CLOSAS, L.; ANGELLIER-COUSSY, H.; CHEVILLARD, A.; CESAR, G.; GONTARD, N., et al. Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films. *Chemosphere*, n.144, p. 433–439. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.006, 2016.

VENKATESAN, R.; RAJESWARI, N. Preparation, Mechanical and Antimicrobial Properties of SiO₂ / Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Films for Active Food Packaging. *Silicon*, p. 1–7, 2016.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Review – Biodegradable Polymers. *Materials*, v.2, p.307-344, 2009.

WANG, J.; CHEN, G.; CHRISTIE, P.; ZHANG, M.; LUO, Y.; TENG, Y. Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in vegetables and soils of suburban plastic film greenhouses. *Sci. Total Environ.*, v.523, p.129–137, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.101, 2015.

WANG, J.; LUO, Y.; TENG, Y.; MA, W.; CHRISTIE, P.; LI, Z. Soil contamination by phthalate esters in Chinese intensive vegetable production systems with different modes of use of plastic film. *Environ. Pollut.*, v.180, p.265–273, doi: 10.1016/j.envpol.2013.05.036. 2013.

WANG, Y. P.; LI, X. G.; FU, T. T.; WANG, L.; TURNER, N. C.; SIDDIQUE, K. H. M., et al. Multi-site assessment of the effects of plastic-film mulch on the soil organic carbon balance in semiarid areas of China. *Agric. For. Meteorol.*, v.228, p.42–51, doi: 10.1016/j.agrformet.2016.06.016, 2016.

WEBER, C. Biobased Packaging Materials for the Food Industry: Status and Perspectives. Disponível em [http://www.biodeg.net/fichiers/Book%20on%20biopolymers%20\(Eng\).pdf](http://www.biodeg.net/fichiers/Book%20on%20biopolymers%20(Eng).pdf)>. Acesso em: 02 nov 2016.

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

XIAO, H.; LU, W.; YEH, J.-T. Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v.112, p. 3754–3763, 2009.

XIE, Y.; Silane coupling agents used for natural fiber-polymer composites: A review. *Composites: Part A*. v. 41, 2010. p. 806-819.

XIUZHI SUSAN SUN, Overview of Plant Polymers: Resources, Demands, and Sustainability, in Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics, 2013 Elsevier Inc.

YAMAMOTO-TAMURA, K.; HIRADATE, S.; WATANABE, T.; KOITABASHI, M.; SAMESHIMA YAMASHITA, Y.; YARIMIZU, T., et al. Contribution of soil esterase to biodegradation of aliphatic polyester agricultural mulch film in cultivated soils. *AMB Express*, v.5, n.10, doi: 10.1186/s13568-014-0088-x, 2015.

YEO J.C. C.; MUIRURI J.K.; TAN B. H.; THITSARTARN W. ; KONG J. ; ZHANG X.; ZIBIAO LI; HE C.; Biodegradable PHB-Rubber Copolymer Toughened PLA Green Composites with Ultrahigh Extensibility, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Just Accepted Manuscript, DOI: 10.1021/ acssuschemeng.8b03978 • Publication Date (Web): 03 Oct 2018 Downloaded from <http://pubs.acs.org> on October 4, 2018

YU, Y.; ZHAO, C.; STAHR, K.; ZHAO, X.; JIA, H. Plastic mulching increased soil CO₂ concentration and emissions from an oasis cotton field in Central Asia. *Soil Use Manag.*, v.32, p.230–239, doi: 10.1111/sum.12266, 2016.

YUAN, H.; LIU, Z.; REN, J. Preparation, Characterization, and Foaming Behavior of Poly (lactic acid)/Poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) Blend. *Polymer Engineering and Science*, v. 49, p. 1004-1012, 2009.

ZHANG, F.; LI, M.; QI, J. H.; LI, F. M.; SUN, G. J. Plastic film mulching increases soil respiration in ridge-furrow maize management. *Arid Land Res. Manag.*, v.29, p.432–453, doi: 10.1080/15324982.2015.101 8456, 2015.

ZIBIAO L., JING Y. and XIAN J.L., Polyhydroxyalkanoates: opening doors for a sustainable future, Review, *NPG Asia Materials*, 2016.

APÊNDICE 1

Soil culture: Influence of different natural fillers incorporated in biodegradable mulching film☆ Julio Harada, Alana G. de Souza, José R.N. de Macedo, Derval S. Rosa. Journal of Molecular Liquids Journal, 2018. Homepage: www.elsevier.com

Journal of Molecular Liquids 273 (2019) 33–36

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

Soil culture: Influence of different natural fillers incorporated in biodegradable mulching film☆

Julio Harada, Alana G. de Souza, José R.N. de Macedo, Derval S. Rosa *

Department of Engineering and Social Sciences (CEBS), Federal University of ABC, Santo André, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 2 March 2018
Received in revised form 20 September 2018
Accepted 22 September 2018
Available online 24 September 2018

Keywords:
Biodegradation
Mulching
PLA/PBAT
Toxicity

ABSTRACT

The present paper focuses on the study of the incorporation of low levels of natural fillers in mulching films to understand how the fillers can change the mulching degradation capability in soil. This work prepared, biodegraded, and evaluated biodegradable mulching films composed of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly (lactic acid) (PLA), and three natural fillers (carbon black, organic fertilizer, and silica ash) prepared by double-screw extrusion. The films were characterized by wettability, sorption of water, biodegradation in simulated soil and ecotoxicity in bean cultivation. The results show that the addition of natural fillers can increase or decrease wettability, and this behavior is depending on the polarity of the fillers. However, all samples show sorption and biodegradation superior to pure blend, as expected. The fertilizer has contributed more for the accumulation of biomass and SiO_2 to the structural growth of the bean. The least satisfactory performance for germination, growth and biomass of the crop was presented by the blends without addition compatibilizers of these natural fillers.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

During the past two decades there has been great scientific and commercial progress in the area of biodegradable polymers and its composites. The agricultural potential of land crops for food and commodities has been growing with the development of researches in the area. Nevertheless, it is necessary a high volume of inputs, organics fertilizers, and materials applied to supply the current market demand. Cover film technology, mulching, is a viable alternative and has been improved to reduce the amount of plastic waste after its application [1].

Biodegradable mulching films can replace conventional ones when they meet the same required properties. In addition, the researches include the use of biodegradable blends or ecologically correct fillers to achieve these requirements [1–4]. However, biodegradable polymers have limitations such as: lower processing range, greater brittleness, high moisture absorption, low gas barrier, and low thermal and mechanical resistance. One of the most investigated biodegradable polymers, PLA, which is a relatively rigid polymer, can be applied in blends with the poly (butylene adipate-co-terephthalate), PBAT, which is flexible. It promotes the obtainment of a biodegradable blend, stable, tenacious and applicable to mulching cultivation [1,5,6].

However, few studies investigate the effect of the added fillers in these films as providing an increase in the toxicological quality potential in the soil. In species important for nutrition, such as rice and wheat, there is a need for millimolar concentrations of ions that relieve toxicity to the crop. In dicotyledonous leguminous species, such as beans, the same effect may increase the biosynthesis of organic compounds, which may intensify crop growth [7]. Thus, small contents of additives or fillers can be included in the processing of these films and this impact has positively or negatively the performance of the soil for the crop. Fillers such as carbon black, CB, are already processed with these materials and it is known that their effect increases the fraction of total carbon available and accelerate the biodegradation of the plastic cover [8]. However, the effect of biodegradation and soil toxicity on terrestrial crops is not well studied [1,8].

The objective of this study was to process and investigate the changes in the biodegradation, mechanical, morphological, and environmental properties of the PBAT/PLA composites containing carbon black, silicon dioxide obtained from the ash from the burning of the rice husk, and organic fertilizer obtained from the composting plants.

2. Materials and methods

The materials used in this work were biodegradable poly (butylene aliphatic-aromatic copolyester (PBAT), biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and PBAT/PLA blends. It was incorporated nanoparticles of Brazilian carbon black (CB), silica from rice husk ash (SiO_2) and organic fertilizer (OF), all from renewable resources [8].

☆ The article was accepted for publication under the special issue Polymers in Solution and in Liquids – 14th Brazilian Polymer Congress.
* Corresponding author.
E-mail address: dervalrosa@ufabc.edu.br (D.S. Rosa).

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.109>
0167-7322/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

APÊNDICE 2

Publicado em Characterization of Minerals, Metals, and Materials TMS 2016. Julio Harada; José Ricardo N. Macedo; Glauson Aparecido F. Machado; Francisco Valenzuela-Díaz; Esperidiana A. B. Moura; Derval S. Rosa.

EFFECTS OF CARBON BLACK INCORPORATION ON MORPHOLOGICAL, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF BIODEGRADABLE FILMS

Julio Harada^{1,2}; José Ricardo N. Macedo¹; Glauson Aparecido F. Machado²; Francisco Valenzuela-Díaz³; Esperidiana A. B. Moura²; Derval S. Rosa¹

¹Universidade Federal do ABC – UFABC, Av. dos Estados, 5001, São Paulo, SP, 09210-580, Brasil

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP
Av. Prof. L. Prestes, 2242 São Paulo, SP, 05508-000, Brasil

³Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Dep. de Eng. Metalúrgica e de Materiais. Av. Prof. Mello de Moraes, 2463, São Paulo, SP, 05508-030 – Brasil

Keywords: Biodegradable Films, Carbon Black, Mechanical Properties, FE-SEM

Abstract

This work evaluates the effects of carbon black incorporation on morphological, mechanical and thermal properties of biodegradable films. The biodegradable composite films based on PBAT/PLA blend and PBAT/PLA blend containing 2 % wt. of carbon black were prepared by melt extrusion, using a twin screw extruder machine and blown extrusion process. The properties of biodegradable film samples were investigated by tensile tests, XRD, MFI, TGA, DSC and FE-SEM analysis and the correlation between properties was discussed.

1. Introduction

Increasing interest in new materials based on blends of two or more polymers has been observed during the last decades. Conventional thermoplastic polymers have good mechanical properties and thermal stability, much better than the biodegradable ones. Biopolymers have advantages over the conventional polymers; biopolymers are from renewable materials and can be biodegradable. There is also a limitation in the performance and application of biopolymers in comparison to conventional thermoplastics. Therefore, the extensive application of these biopolymers is still challenged by one or more of their possible inherent limitations, such as poor processability, brittleness, hydrophilicity, poor moisture and gas barrier, inferior compatibility, poor electrical, thermal and mechanical properties [1, 2]. Blends of conventional plastics (petroleum-derived polymers) and biopolymer can form a new class of materials with improved mechanical properties compared with those of single components. Polymer blending offers possibility of adjusting the cost-performance balance and tailoring the technology to make products for specific end-use applications; extends engineering resins' performance; improves specific properties or solvent resistance; and provides means for industrial and consumer plastics waste recycling [3].

Combination of polymer blends with micro or nanofillers appears quite promising based on balanced performance of biopolymer, to compare better thermal and mechanical properties, improve service temperature, moisture resistance, gas barrier, and in some cases reduce the cost of biodegradable thermoplastic polymers. Incorporation of nanoparticles into polymer materials