



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FABÍOLA AZANHA DE CARVALHO

**BIOCOMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) E BAGAÇO DE
MANDIOCA PRODUZIDOS POR INJEÇÃO
TERMOPLÁSTICA**

Londrina
2019

FABÍOLA AZANHA DE CARVALHO

**BIOCOMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) E BAGAÇO DE
MANDIOCA PRODUZIDOS POR INJEÇÃO
TERMOPLÁSTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, nível doutorado, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção parcial do título de Doutora em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Yamashita

Londrina
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

C331b Carvalho, Fabíola Azanha de.

Biocompósitos de poli (ácido láctico) e bagaço de mandioca produzidos por injeção termoplástica / Fabíola Azanha de Carvalho. - Londrina, 2019. 180 f.

Orientador: Fabio Yamashita.

Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2019.

Inclui bibliografia.

1. Resíduo agroindustrial - Tese. 2. Polímero biodegradável - Tese. 3. Biodegradação - Tese. 4. Tubetes biodegradáveis - Tese. I. Yamashita, Fabio. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. III. Título.

CDU 641.1

FABÍOLA AZANHA DE CARVALHO

**BIOCOMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) E BAGAÇO DE
MANDIOCA PRODUZIDOS POR INJEÇÃO
TERMOPLÁSTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, nível doutorado, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção parcial do título de Doutora em Ciência de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr Fabio Yamashita
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Dr^a Suzana Mali de Oliveira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr André L. M. de Oliveira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Dr^a Gizilene M. de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Dr^a Mônica R. da Silva Scapim
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Londrina, 27 de setembro de 2019.

Dedico este trabalho a Deus, pois sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais Fábio e Lourdes; pelo esforço, dedicação e compreensão, em todos os momentos desta e de outras caminhadas.

As minhas irmãs Daniele e Cristiane; pelo incentivo, cooperação e apoio.

AGRADECIMENTOS

À Deus por estar sempre ao meu lado, me fortalecendo, guiando e iluminando o caminho, me dando paciência e serenidade para persistir.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fábio Yamashita, por ter me guiado neste novo desafio profissional, pela sua amizade, profissionalismo e pela confiança em mim depositada.

Aos professores, funcionários e alunos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos pelos ensinamentos durante esta etapa da minha vida.

Aos Professores Dr André L. M. de Oliveira , Dr^a Suzana Mali de Oliveira, Dr^a Gizilene M. de Carvalho, Dr Alexandre Urbano e Dr^a Renata Stolf Moreira pelas contribuições dadas ao trabalho.

Aos amigos Adriana, Bruno, Amanda e Maria pelas conversas e apoio nos momentos bons e ruins, por me incentivarem a continuar.

À minha família, que sempre me apoiou e esteve ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

À todos que, direta ou indiretamente, contribuíram ou não para a realização deste trabalho, aumentando meu conhecimento profissional e me tornando uma pessoa melhor. OBRIGADA!

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes” (Martin Luther King).

CARVALHO, Fabíola A. **Biocompósitos de poli (ácido láctico) e bagaço de mandioca produzidos por injeção termoplástica**. 2019. 180 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar materiais biodegradáveis produzidos por injeção termoplástica e aplicá-los no setor agrícola, com o intuito de contribuir com a preservação do meio ambiente, reduzindo o consumo dos plásticos convencionais. Foram desenvolvidos materiais biodegradáveis por injeção termoplástica a partir de compósitos de bagaço de mandioca (BM), um resíduo do processamento da mandioca que normalmente ou é descartado em terrenos próximos às feccularias ou utilizado na alimentação animal, e poli (ácido láctico) (PLA), um polímero biodegradável obtido a partir de fontes renováveis, em diferentes proporções BM/ PLA (0 a 0,75 kg de BM + glicerol (30/ 70 glicerol/ BM m/m)/ 1kg. O BM apresentou elevado percentual de amido (52,6%) e de fibras (31,9%), com 25,4% de celulose, que é uma característica interessante para ser utilizado como reforço. Para a produção dos compósitos foram testados dois tipos de PLA (REVOKE[®] 201 e 101) e os compósitos apresentaram boa processabilidade mesmo com elevado teor de BM. O aumento do teor de BM nos compósitos produziu materiais mais densos, mais estáveis dimensionalmente e com aparência de material reciclado. Por outro lado, a solubilidade aumentou, a resistência mecânica e a estabilidade térmica diminuíram. Devido à maior solubilidade, menor resistência mecânica e estabilidade térmica, os compósitos com PLA 201 foram selecionados para estudos de biodegradabilidade e produção de tubetes. Amostras dos tubetes de PLA 201 foram enterradas em solo simulado e a biodegradação foi avaliada após 90 e 180 dias. As amostras com maior teor de BM apresentaram biodegradação mais intensa, com maior perda de massa (43%), aumento de fissuras e colônias microbianas e alterações estruturais no material. O teor de fósforo do solo simulado com as amostras com BM aumentou após 180 dias, provavelmente devido à ação microbiana que liberou fósforo imobilizado, e observou-se uma redução do teor de carbono orgânico e matéria orgânica que foram utilizados como nutrientes pelos microrganismos. Tubetes biodegradáveis de PLA 201/BM foram produzidos por injeção termoplástica para serem utilizados no plantio de mudas de ciclo curto e ciclo longo em viveiro. As mudas selecionadas foram de tomate (*Solanum lycopersicum* L.) e de jangadeiro (*Heliocarpus popayanensis*), que se desenvolveram muito bem nos tubetes biodegradáveis de PLA puro. Estes tubetes não apresentaram deformações ao longo do tempo e as mudas produzidas apresentaram qualidade similar ao tubete convencional, porém o PLA é um polímero com custo mais elevado e se decompõe em cerca de 24 meses, dependendo das condições ambientais, o que torna inviável seu uso no campo, mas não nos viveiros. A adição do BM ao PLA, além de reduzir custos e agregar valor à um resíduo agroindustrial, reduz o tempo de decomposição do PLA no solo e as mudas poderiam ser plantadas sem a remoção do recipiente, reduzindo o uso de plásticos convencionais na agricultura.

Palavras-chave: Resíduo agroindustrial. Polímero biodegradável. Biodegradação. Tubetes biodegradáveis.

CARVALHO, Fabíola A. **Poly (lactic acid) and cassava bagasse biocomposites produced by thermoplastic injection**. 2019. 180 p. Thesis (Doctor's Degree in Food Science) – State University of Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

The objective of this work was to develop and characterize biodegradable materials produced by thermoplastic injection and apply them in the agricultural sector, in order to contribute to the preservation of the environment, reducing the consumption of conventional plastics. Biodegradable materials by thermoplastic injection have been developed from cassava bagasse (CB) composites, a waste from cassava processing that is usually either disposed of on land near the industry or used for animal feed, and poly (lactic acid) (PLA), a biodegradable polymer obtained from renewable sources, in different CB / PLA ratios (0 to 0.75 kg CB + glycerol (30/70 glycerol / CB w/w) / 1kg. CB showed a high percentage of starch (52.6%) and fiber (31.9%), with 25.4% cellulose, which is an interesting feature to be used as reinforcement. For the production of composites, two types of PLA (REVODE® 201 and 101) were tested and the composites presented good processability even with high CB content. Increasing CB content in the composites produced denser, more dimensionally stable materials with the appearance of recycled material. On the other hand, solubility increased, mechanical strength and thermal stability decreased. Due to their higher solubility, lower mechanical strength, and thermal stability, PLA 201 composites were selected for biodegradability studies and tubes production. Samples of PLA 201 tubes were buried in simulated soil, and biodegradation was evaluated after 90 and 180 days. Samples with higher CB content showed more intense biodegradation, with greater mass loss (43%), increased fissures and microbial colonies, and structural changes in the material. The phosphorus content in the simulated soil with CB samples increased after 180 days, probably due to the microbial action that released immobilized phosphorus, and there was a reduction in the organic carbon and organic matter content that were used as nutrients by the microorganisms. PLA 201/CB biodegradable tubes were produced by thermoplastic injection to be used for planting short and long cycle seedlings in nursery. The seedlings selected were tomato (*Solanum lycopersicum* L.) and raft (*Heliocarpus popayanensis*), which developed very well in pure PLA biodegradable tubes. These tubes showed no deformation over time, and the seedlings produced were of similar quality to the conventional tubes, but PLA is a higher cost polymer and decomposes in about 24 months, depending on environmental conditions, which makes its use impracticable in the field, but not in the nurseries. The addition of CB to the PLA, besides reducing costs and adding value to an agro-industrial residue, reduces PLA decomposition time in the soil, and seedlings could be planted without removal of the container, reducing the use of conventional plastics in agriculture.

Key words: Agro-industrial waste. Biodegradable polymer. Biodegradation. Biodegradable tubes.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

FIGURA 1 - MODELO LINEAR DE PRODUÇÃO E CONSUMO.....	25
FIGURA 2 - MODELO CIRCULAR DE PRODUÇÃO E CONSUMO.	27
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA EXTRUSORA MONORROSCA.....	32
FIGURA 4 - ESQUEMA DE UMA ROSCA COM 3 ZONAS.....	33
FIGURA 5 - PRINCIPAIS COMPONENTES DE UMA INJETORA TERMOPLÁSTICA CONVENCIONAL. ..	36
FIGURA 6 - ESQUEMA DE UM CICLO DE INJEÇÃO COMPLETO.	37
FIGURA 7 - CICLO DE VIDA DE POLÍMEROS DE PLA.	39
FIGURA 8 - SÍNTESE DE PLA A PARTIR DE L- E D- ÁCIDO LÁCTICO.	41
FIGURA 9 - ESTEREOISÔMEROS DE LACTÍDEOS.	42
FIGURA 10 - TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA DO PLA (T _G , °C) PARA DIFERENTES COMPOSIÇÕES DO ISÔMERO L-, EM FUNÇÃO DA MASSA NUMÉRICA MÉDIA (M _n).....	45
FIGURA 11 - PICOS DA TEMPERATURA DE FUSÃO COMO UMA FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE MESO- LACTÍDEO.	46
FIGURA 12 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO AMIDO, DESTACANDO A GERAÇÃO DO BAGAÇO DE MANDIOCA.	53
FIGURA 13 - ESTRUTURA DO GRÂNULO DE AMIDO INDICANDO AS REGIÕES AMORFAS E CRISTALINAS.	57
FIGURA 14 – ESTRUTURA QUÍMICA DA AMIOSE (A) E AMILOPECTINA (B).	58

Capítulo 2: BIOCOSMOSITES BASED ON POLY (LACTIC ACID) AND CASSAVA BAGASSE: PRODUCTION BY THERMOPLASTIC INJECTION

FIGURE 1 – SCANNING ELECTRON MICROSCOPY OF PLA 201 / CB BIOCOSMOSITES.	89
FIGURE 2 - SCANNING ELECTRON MICROSCOPY OF PLA 101 / CB BIOCOSMOSITES.	91
FIGURE 3 - XRD OF RAW MATERIALS (PLA 201, 101 AND CB)	93
FIGURE 4 - DENSITY OF PLA / CB BIOCOSMOSITES	94
FIGURE 5 – WEIGHT LOSS IN WATER OF PLA / CB BIOCOSMOSITES	95
FIGURE 6 - SHRINKAGE OR ILC OF PLA / CB BIOCOSMOSITES	96
FIGURE 7 - COLOR EVALUATION OF PLA 201 / CB BIOCOSMOSITES.....	101
FIGURE 8 - COLOR EVALUATION OF PLA 101 / CB BIOCOSMOSITES.....	102
FIGURE 9 - FTIR OF RAW MATERIALS (PLA 201, PLA 101 AND CB)	103
FIGURE 10 - FTIR OF PURE PLA 201 AND 201/ CB BIOCOSMOSITES	104
FIGURE 11 - FTIR OF PURE PLA 101 AND 101/ CB BIOCOSMOSITES	105
FIGURE 12 – THERMAL STABILITY (TGA AND DTGA) OF RAW MATERIALS AND PLA/CB BIOCOSMOSITES: (A) RAW MATERIALS; (B) PLA 201 BIOCOSMOSITES AND (C) PLA 101 BIOCOSMOSITES.....	106

Capítulo 3: BIODEGRADAÇÃO EM SOLO SIMULADO DE COMPÓSITOS À BASE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) REVODE® 201 E BAGAÇO DE MANDIOCA PRODUZIDOS POR INJEÇÃO

FIGURA 1 – CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NO ESTUDO DE BIODEGRADAÇÃO	120
FIGURA 2 – BANDEJAS PLÁSTICAS UTILIZADAS NO ESTUDO DE BIODEGRADAÇÃO	121
FIGURA 3 – PARÂMETROS QUÍMICOS DO SOLO ANTES E APÓS PERÍODO DE BIODEGRADAÇÃO DOS TUBETES BIODEGRADÁVEIS NO SOLO SIMULADO	123
FIGURA 4 – MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS DE PLA PURO E DOS COMPÓSITOS SUBMETIDOS À BIODEGRADAÇÃO – SUPERFÍCIE.....	127
FIGURA 5 – MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS DE PLA PURO E DOS COMPÓSITOS SUBMETIDOS À BIODEGRADAÇÃO – FRATURA	128
FIGURA 6 – FTIR DOS MATERIAIS ANTES E APÓS BIODEGRADAÇÃO EM SOLO SIMULADO, (A) PLA PURO, (B) PLA/ BM (75/25 M/M) E (C) PLA/ BM (50/50 M/M).	130

Capítulo 4: PRODUÇÃO DE TUBETES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) REVODE® 201 E BAGAÇO DE MANDIOCA POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA E APLICAÇÃO NO CULTIVO DE MUDAS EM VIVEIRO

FIGURA 1 – TUBETES BIODEGRADÁVEIS DE PLA E BM.	139
FIGURA 2 – PRÉ-GERMINAÇÃO DAS SEMENTES DE TOMATE E JANGADEIRO.	140
FIGURA 3 – TUBETES BIODEGRADÁVEIS COM AS MUDAS EM VIVEIRO.....	141
FIGURA 4 – MORFOLOGIA DOS TUBETES BIODEGRADÁVEIS DE PLA PURO (F0)	148
FIGURA 5 – MORFOLOGIA DOS TUBETES BIODEGRADÁVEIS DE PLA/ BM (F25)	149
FIGURA 6 – MORFOLOGIA DOS TUBETES BIODEGRADÁVEIS DE PLA/ BM (F50)	150
FIGURA 7 – DIFRAÇÕES DE RAIOS – X DOS TUBETES BIODEGRADÁVEIS ANTES E APÓS 40 E 90 DIAS EM VIVEIRO, (A) PLA PURO, (B) PLA/ BM (75/25 M/M) E (C) PLA/ BM (50/50 M/M)	151
FIGURA 8 – FTIR DOS TUBETES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE PLA 201 E BAGAÇO DE MANDIOCA, (A) PLA PURO, (B) PLA/ BM (75/25 M/M) E (C) PLA/ BM (50/50 M/M).	155
FIGURA 9 – TGA E DTGA DOS TUBETES BIODEGRADÁVEIS, (A) PLA PURO, (B) PLA/ BM (75/25 M/M) E (C) PLA/ BM (50/50 M/M).	157

Capítulo 5: CULTIVO DE MUDAS DE CICLO CURTO (TOMATE) E CICLO LONGO (JANGADEIRO) EM TUBETES PLÁSTICOS E BIODEGRADÁVEIS À BASE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) REVODE® 201 E BAGAÇO DE MANDIOCA

FIGURA 1 – MUDAS DE TOMATE EM TUBETES APÓS 40 D EM VIVEIRO, TPE – POLIETILENO, F0 – PLA PURO, TF25 - PLA/ BM (75/25 M/M) E TF50 - PLA/ BM (50/50 M/M).	167
FIGURA 2 – MUDAS DE JANGADEIRO EM TUBETES APÓS 90 D EM VIVEIRO, TPE – POLIETILENO, F0 – PLA PURO, TF25 - PLA/ BM (75/25 M/M) E TF50 - PLA/ BM (50/50 M/M).	171

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

TABELA 1 - PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO DE RESINAS DE PLA COMERCIAIS.....	35
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BAGAÇO DE MANDIOCA (G 100 G⁻¹ PESO SECO). 54	54
TABELA 3 – TEORES DE AMIOSE E AMILOPECTINA EM AMIDOS NATURAIS.....	57

Capítulo 2: BIOCOSMÉTICOS BASED ON POLY (LACTIC ACID) AND CASSAVA BAGASSE: PRODUCTION BY THERMOPLASTIC INJECTION

TABLE 1 - PROPERTIES OF POLY (LACTIC ACID) RESIN REVODE® 201 AND REVODE® 101. 81	81
TABLE 2 - TEMPERATURE PROFILE IN THE EXTRUSION PROCESS.....	83
TABLE 3 - TEMPERATURE PROFILE IN THE INJECTION PROCESS.....	83
TABLE 4 - CHEMICAL COMPOSITION OF CASSAVA BAGASSE (G 100 G⁻¹ DRY WEIGHT).	87
TABLE 5 - MECHANICAL PROPERTIES OF BIOCOSMÉTICOS: σ (MPA), ϵ (%) E E (MPA).....	98
TABLE 6 - TGA/DTGA PEAK DATA FOR CB, PURE PLAS AND PLA/CB BIOCOSMÉTICOS.	107

Capítulo 3: BIODEGRADAÇÃO EM SOLO SIMULADO DE COMPÓSITOS À BASE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) REVODE® 201 E BAGAÇO DE MANDIOCA PRODUZIDOS POR INJEÇÃO

TABELA 1 – PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DE TUBETES BIODEGRADÁVEIS DURANTE BIODEGRADAÇÃO EM SOLO SIMULADO.....	124
---	------------

Capítulo 4: PRODUÇÃO DE TUBETES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) REVODE® 201 E BAGAÇO DE MANDIOCA POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA E APLICAÇÃO NO CULTIVO DE MUDAS EM VIVEIRO

TABELA 1 – PERDA DE MASSA DOS TUBETES BIODEGRADÁVEIS.	146
TABELA 2 – DENSIDADE E ESPESSURA DOS TUBETES BIODEGRADÁVEIS.	147
TABELA 3 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS TUBETES BIODEGRADÁVEIS DE PLA E BM – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPA).....	152
TABELA 4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS TUBETES BIODEGRADÁVEIS DE PLA E BM – DEFORMAÇÃO (%)	153
TABELA 5 - DADOS DE TEMPERATURAS E MASSA RESIDUAL DOS TUBETES BIODEGRADÁVEIS	158

Capítulo 5: CULTIVO DE MUDAS DE CICLO CURTO (TOMATE) E CICLO LONGO (JANGADEIRO) EM TUBETES PLÁSTICOS E BIODEGRADÁVEIS À BASE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) REVODE® 201 E BAGAÇO DE MANDIOCA

TABELA 1 – PARÂMETROS FITOMÉTRICOS DAS MUDAS DE TOMATE PROVENIENTES DOS TUBETES DE POLIETILENO (TPE) E DOS BIODEGRADÁVEIS (TF0, TF25 E TF50).....	168
TABELA 2 – PARÂMETROS FITOMÉTRICOS DA PARTE AÉREA E DO SISTEMA RADICULAR DAS MUDAS DE TOMATE NOS TUBETES DE POLIETILENO (TPE) E NOS BIODEGRADÁVEIS (F0, F25 E F50).	168
TABELA 3 – PARÂMETROS FITOMÉTRICOS DAS MUDAS DE JANGADEIRO PROVENIENTES DOS TUBETES DE POLIETILENO (TPE) E DOS BIODEGRADÁVEIS F0, F25 E F50	171
TABELA 4 – PARÂMETROS FITOMÉTRICOS DA PARTE AÉREA E DO SISTEMA RADICULAR DAS MUDAS DE JANGADEIRO NOS TUBETES DE POLIETILENO (TPE) E NOS BIODEGRADÁVEIS (F0, F25 E F50).	173

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADF – acid detergent fiber

AOAC - Association of Official Analytical Chemists

ASTM – American Society Testing and Materials

BAV – Biologia Animal e Vegetal

°C – grau Celsius

CH₄ – metano

cm³ – centímetro cúbico

CO – monóxido de carbono / **CO** – carbono orgânico

CO₂ – dióxido de carbono

d - dias

Da – Daltons

DTGA – derivada da análise termogravimétrica

et al. – termo latim “e colaboradores”

g - gramas

h – horas

ha – hectare

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

N – Newton ou nitrogênio

V – volts

l – litro

mg – miligramas

min – minutos

Minerais: **H + Al** – acidez potencial / **Ca** – cálcio / **Mg** – magnésio / **Al** – alumínio /

P – fósforo

mL – mililitros

mm – milímetros

m/m – massa/massa

MM ou Mn – massa molar viscosimétrica média

MO – matéria orgânica

MPa – mega Pascal

NDF – neutral detergent fiber

ONU – Organização das Nações Unidas

PCDI - polycarbodiimide
PE – polietileno
PET – poliésteres / tereftalato de polietileno
PHB – polihidroxibutirato
PLA – poli (ácido láctico)
PP – polipropileno
PPI – polipropileno isotático
PS - poliestireno
p/v – peso/volume
PVA – álcool polivinílico
PVC – policloreto de vinila
RH – relative humidity
rpm – rotação por minuto
Tg – temperatura de transição vítrea
TGA – análise termogravimétrica
Tm – temperatura de fusão
TNPP - tris (nonyphenyl) phosphite
t ou ton - tonelada
UR – umidade relativa
vol – volume
WWF – World Wide Fund
β - beta
θ - theta

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	21
OBJETIVOS	23
OBJETIVO GERAL	23
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
ESTRUTURA DA TESE	24
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
1. ECONOMIA CIRCULAR	25
2. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	30
2.1. Extrusão	31
2.2. Injeção Termoplástica.....	35
2.3. Poli (Ácido Lático) (PLA).....	38
3. FIBRAS NATURAIS COMO MATERIAL DE REFORÇO	48
3.1. Bagaço de Mandioca (BM).....	52
3.2. Amido Termoplástico (ATp)	56
4. VIAS DE DEGRADAÇÃO DO PLA / BAGAÇO DE MANDIOCA (AMIDO / CELULOSE)	61
4.1. Degradação do PLA.....	62
4.2. Degradação do bagaço de mandioca.....	63
REFERÊNCIAS	65
CAPÍTULO 2 – BIOCOSMÉTICOS BASED ON POLY (LACTIC ACID) AND CASSAVA BAGASSE: PRODUCTION BY THERMOPLASTIC INJECTION	78
1. INTRODUCTION	79
2. EXPERIMENTAL	81
2.1 Materials	81
2.2 Characterization of cassava bagasse.....	81
2.3 Determination of viscosity molecular weight of PLA 201 and 101.....	82
2.4 PLA/CB biocomposites	82
2.5 Characterization of biocomposites	84
2.5.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)	84
2.5.2 X-ray diffraction (XRD)	84
2.5.3 Density.....	85
2.5.4 Weight loss in water (WLW).....	85
2.5.5 Index of linear contraction (ILC)	85
2.5.6 Mechanical properties	86
2.5.7 Color evaluation	86
2.5.8 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).....	86
2.5.9 Thermogravimetric analysis (TGA).....	86
2.6 Statistical Analysis	87
3. RESULTS AND DISCUSSION	87
3.1 Characterization of cassava bagasse.....	87
3.2 Subjective analysis of biocomposites processing.....	88
3.3 Characterization of biocomposites	89

3.3.1 Scanning Electron Microscopy	89
3.3.2 X-ray diffraction	92
3.3.3 Density	94
3.3.4 Weight loss in water (WLW)	95
3.3.5 Index of linear contraction (ILC)	96
3.3.6 Mechanical Properties	98
3.3.7 Color evaluation	101
3.3.8 Fourier Transform Infrared Spectroscopy	103
3.3.9 Thermogravimetric analysis	105
4. CONCLUSIONS	108
REFERENCES	110

CAPÍTULO 3 – BIODEGRADAÇÃO EM SOLO SIMULADO DE COMPÓSITOS À BASE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) REVODE® 201 E BAGAÇO DE MANDIOCA PRODUZIDOS POR INJEÇÃO.....	116
1. INTRODUÇÃO	117
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	119
2.1 Processamento dos materiais	119
2.2 Ensaio de biodegradação em solo simulado	120
2.2.1 Composição química do solo simulado	121
2.2.2 Perda de massa	121
2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	122
2.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	122
2.3 Análise estatística	122
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	122
3.1 Composição química do solo	122
3.2 Perda de massa.....	124
3.3 Microscopia eletrônica de varredura	126
3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	130
4. CONCLUSÕES	131
REFERÊNCIAS	133

CAPÍTULO 4 – PRODUÇÃO DE TUBETES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) REVODE® 201 E BAGAÇO DE MANDIOCA POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA E APLICAÇÃO NO CULTIVO DE MUDAS EM VIVEIRO.	136
1. INTRODUÇÃO	137
2. EXPERIMENTAL.....	138
2.1 Materiais	138
2.2 Tubetes biodegradáveis de PLA e bagaço de mandioca termoplástico (BMT).....	138
2.3 Processamento dos tubetes biodegradáveis – Análise Subjetiva.....	139
2.4 Aplicação dos tubetes no plantio de mudas de ciclo curto e ciclo longo.....	139
2.5 Caracterização dos tubetes biodegradáveis.....	142
2.5.1 Análise Subjetiva dos tubetes após retirada das mudas.....	142
2.5.2 Análise gravimétrica	142
2.5.3 Densidade e espessura.....	142
2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	143
2.5.5 Difração de Raios – X (DRX).....	143

2.5.6 Propriedades Mecânicas.....	143
2.5.7 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	144
2.5.8 Análise Termogravimétrica (TGA)	144
2.6 Análise estatística	144
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	144
3.1 Análise Subjetiva do processamento dos tubetes biodegradáveis	144
3.2 Análise Subjetiva dos tubetes após o período de viveiro.....	145
3.3 Perda de massa.....	146
3.4 Densidade e espessura	146
3.5 Microscopia eletrônica de varredura	147
3.6 Difração de Raios - X.....	150
3.7 Propriedades Mecânicas.....	152
3.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	154
3.9 Análise Termogravimétrica	156
4. CONCLUSÕES	158
REFERÊNCIAS	160

CAPÍTULO 5 – CULTIVO DE MUDAS DE CICLO CURTO (TOMATE) E CICLO LONGO (JANGADEIRO) EM TUBETES PLÁSTICOS E BIODEGRADÁVEIS À BASE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) REVODE® 201 E BAGAÇO DE MANDIOCA. .162

1. INTRODUÇÃO	163
2. MATERIAL E MÉTODOS	165
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	167
3.1 Mudanças de tomate (<i>Solanum lycopersicum</i> L.)	167
3.2 Mudanças de jangadeiro (<i>Heliocarpus popayanensis</i>).....	170
4. CONCLUSÕES	174
REFERÊNCIAS	176

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

1. CONCLUSÕES	179
2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	180

INTRODUÇÃO GERAL

Após a Revolução Industrial surgiram as inovações tecnológicas, que aumentaram substancialmente a produtividade e o volume total de bens de consumo produzidos, o que tornou os impactos causados pelo processo produtivo muito mais intensos no ambiente. O modelo de produção predominante desde o fenômeno da industrialização é linear, ou seja, as empresas extraem matéria-prima e a transformam em produtos, gerando resíduos ao longo do processo, e os consumidores descartam esses produtos após o uso. Com isso, resíduos e rejeitos são gerados e há dissipação de energia ao longo do processo produtivo. Tal modelo de produção pressupõe a escassez contínua de recursos naturais e também se caracteriza pelo descarte acelerado e precoce dos bens consumidos (FOSTER; ROBERTO; IGARI, 2016).

No Brasil são gerados diariamente quase 215 mil toneladas de lixo e, em 2017, 59,1% do montante anual foi encaminhado para aterros sanitários e os outros 40% dos resíduos foram descartados em unidades inadequadas como lixões e aterros controlados, ainda presentes em todas as regiões do país, que receberam mais de 80 mil toneladas de resíduos por dia, com elevado potencial de poluição ambiental e impactos negativos à saúde (ABRELPE, 2017).

As destinações atuais não são capazes de solucionar satisfatoriamente os problemas ambientais relacionados aos resíduos sólidos. Uma das soluções que visa a reestruturação do modelo produtivo é a Economia Circular que propõe, em linhas gerais, a reinserção dos materiais no ciclo produtivo, visando minimizar a deposição no ambiente e conseqüentemente evitar a geração de impactos ambientais negativos. Segundo a Confederação Nacional da Indústria (CNI) 76,4% das empresas adotam alguma prática de economia circular no Brasil, 60% avaliam que a prática pode gerar empregos e 75,9% a percebem como relevante para evitar desperdícios.

Outra forma de minimizar os impactos ao meio ambiente é desenvolver embalagens a partir de materiais obtidos de fontes ambientalmente corretas, com tecnologias limpas de produção, que possam ser recuperadas após a utilização, além de serem fabricadas, transportadas e recicladas utilizando energia renovável (LANDIM et al., 2016).

O poli (ácido láctico) (PLA) é produzido através da fermentação de carboidratos de fontes renováveis com alto rendimento. É um poliéster alifático, biodegradável, hidrofóbico e compostável, sendo uma alternativa promissora para reduzir o problema de descarte de resíduos sólidos, além de possuir baixa toxicidade, tornando-o um material adequado para embalagens de alimentos e produtos de consumo (LIM; AURAS; RUBINO, 2008; PEREIRA, 2010; GOSWAMI et al., 2013). O PLA tem muitas propriedades desejáveis para diversas aplicações, mas possui algumas limitações, como qualquer polímero. As pesquisas com o PLA em blendas com diversas resinas biodegradáveis e/ou em combinação com materiais de enchimento como fibras e micro- e nanopartículas vem expandido cada vez mais (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016).

A aplicação de fibras vegetais como materiais de reforço para compósitos biodegradáveis tem sido bastante estudada (SALGADO et al., 2008; CHIELLINI; CINELLI; ILIEVA, 2009; MALI et al., 2010; POLETTO et al., 2011), pois elas ajudam na fragmentação dos compostos poliméricos descartados, reduzem a quantidade de material polimérico utilizado, e portanto reduzem custos, além de muitas serem provenientes de resíduos industriais (SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009; LEMOS; MARTINS, 2014).

O bagaço de mandioca (BM) é um destes resíduos sólidos, sendo composto pelo material fibroso da raiz e amido, que não foi possível extrair no processamento. Nas fecularias, para cada tonelada de raiz processada são produzidos cerca de 930 kg de BM com 85% de umidade e, após seco, este resíduo apresenta em média 75% de amido e 11,5% de fibras. Pela elevada capacidade do BM em reter água, o processo de secagem ou transporte desse resíduo representa alto custo, não motivando os produtores a aproveitar esse material para outros fins. Uma solução imediata, mas indevida, é o depósito do bagaço em terrenos próximos às indústrias, representando um problema ambiental, além de um desperdício de uma matéria-prima que poderia ser melhor aproveitada (MARTINEZ; FEIDEN, 2017).

Diante do exposto acima, o presente trabalho tem como proposta desenvolver um material biodegradável, à base de poli (ácido láctico) e bagaço de mandioca, que possa ser reciclado ou biodegradado, para minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado das embalagens convencionais.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar materiais biodegradáveis produzidos por injeção termoplástica utilizando biocompósitos de poli (ácido láctico), bagaço de mandioca e glicerol.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o bagaço de mandioca antes do uso nas formulações;
- Analisar a massa molar viscosimétrica dos poli (ácido lácticos);
- Produzir biocompósitos à base de dois tipos de poli (ácido láctico), bagaço de mandioca e glicerol, e caracterizar os materiais;
- Avaliar as possíveis utilizações dos biocompósitos em embalagens para a indústria alimentícia e para o setor agrícola;
- Estudar a biodegradabilidade dos biocompósitos do setor agrícola em solo simulado;
- Produzir tubetes de poli (ácido láctico) REVODE[®] 201, bagaço de mandioca e glicerol para uso no plantio de mudas em viveiro;
- Aplicar os tubetes biodegradáveis no plantio de mudas de ciclo curto (tomate) e ciclo longo (jangadeiro) em viveiro e caracterizá-los após os períodos determinados;
- Avaliar o desenvolvimento das mudas de ciclo curto (tomate) e ciclo longo (jangadeiro) comparando com tubetes plásticos convencionais, após 40 dias e 90 dias em viveiro.

ESTRUTURA DA TESE

A presente tese está dividida em cinco capítulos para melhor entendimento do trabalho realizado como um todo:

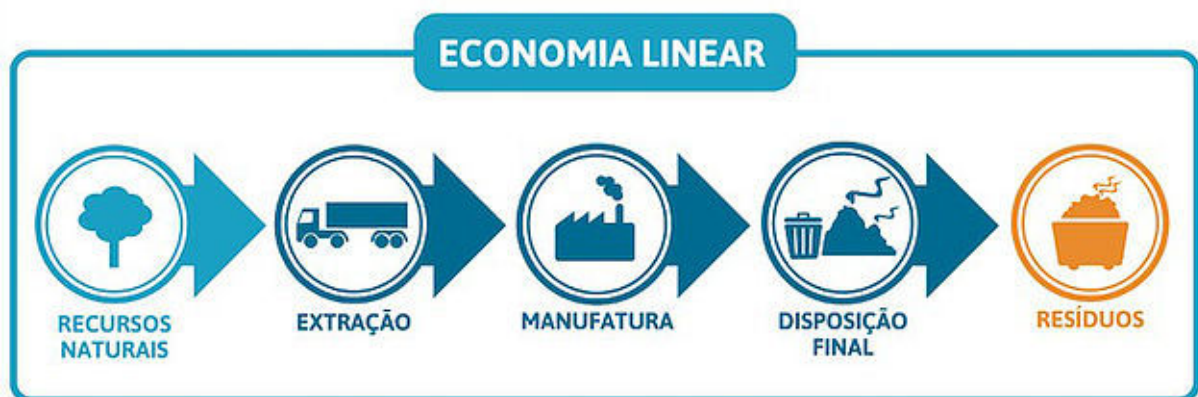
- **Capítulo 1:** Revisão Bibliográfica;
- **Capítulo 2:** Biocomposites based on poly (lactic acid) and cassava bagasse: production by thermoplastic injection;
- **Capítulo 3:** Biodegradação em solo simulado de compósitos à base de poli (ácido láctico) REVODE[®] 201 e bagaço de mandioca produzidos por injeção;
- **Capítulo 4:** Produção de tubetes biodegradáveis à base de poli (ácido láctico) REVODE[®] 201 e bagaço de mandioca por injeção termoplástica e aplicação no cultivo de mudas de ciclo curto e ciclo longo em viveiro;
- **Capítulo 5:** Cultivo de mudas de ciclo curto (tomate) e ciclo longo (jangadeiro) em tubetes plásticos e biodegradáveis à base de poli (ácido láctico) REVODE[®] 201 e bagaço de mandioca;
- **Capítulo 6:** Conclusões gerais e sugestões.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. ECONOMIA CIRCULAR

O processo produtivo interage com o meio ambiente, sobretudo, durante as entradas e saídas de matéria e energia. Até meados do século XVIII, a produção de bens de consumo era realizada artesanalmente ou em manufaturas, desta forma, a produção era lenta, pouco intensiva e com baixo volume. Com as inovações tecnológicas, que surgiram após a Revolução Industrial, a produtividade e o volume total produzido aumentaram substancialmente, o que tornou os impactos causados pelo processo produtivo muito mais intensos no ambiente (FOSTER; ROBERTO; IGARI, 2016). O modelo de produção predominante desde o fenômeno da industrialização é linear (Figura 1), ou seja, as empresas extraem matéria-prima e a transformam em produtos, gerando resíduos ao longo do processo, e os consumidores descartam esses produtos após o uso. Com isso, resíduos e rejeitos são gerados e há dissipação de energia ao longo do processo produtivo. Tal modelo de produção pressupõe a escassez contínua de recursos naturais e também se caracteriza pelo descarte acelerado e precoce dos bens consumidos (FOSTER; ROBERTO; IGARI, 2016).

Figura 1 - Modelo linear de produção e consumo.



Fonte: o próprio autor, 2019.

No Brasil são gerados diariamente quase 215 mil toneladas de lixo e em 2017, cerca de 70% dos municípios brasileiros apresentaram alguma iniciativa

de coleta seletiva dos resíduos sólidos, mas em muitos municípios as atividades de coleta seletiva não abrangem a totalidade de sua área urbana (ABRELPE, 2017). A disposição final dos resíduos sólidos urbanos em 2017 registrou um índice de 59,1% do montante anual encaminhado para aterros sanitários, praticamente o mesmo de 2016 (59%). Os outros 40% dos resíduos foram descartados em unidades inadequadas como lixões e aterros controlados, ainda presentes em todas as regiões do país, que receberam mais de 80 mil toneladas de resíduos por dia, com elevado potencial de poluição ambiental e impactos negativos à saúde (ABRELPE, 2017).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei Federal 12.305/2010, tem diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, abrangendo a prevenção e a redução na geração de resíduos, tendo como proposta a prática de hábitos de consumo sustentável e um conjunto de instrumentos para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos (aquilo que tem valor econômico e pode ser reciclado ou reaproveitado) e a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos (aquilo que não pode ser reciclado ou reutilizado) (BRASIL: MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018; SOUSA, 2012a).

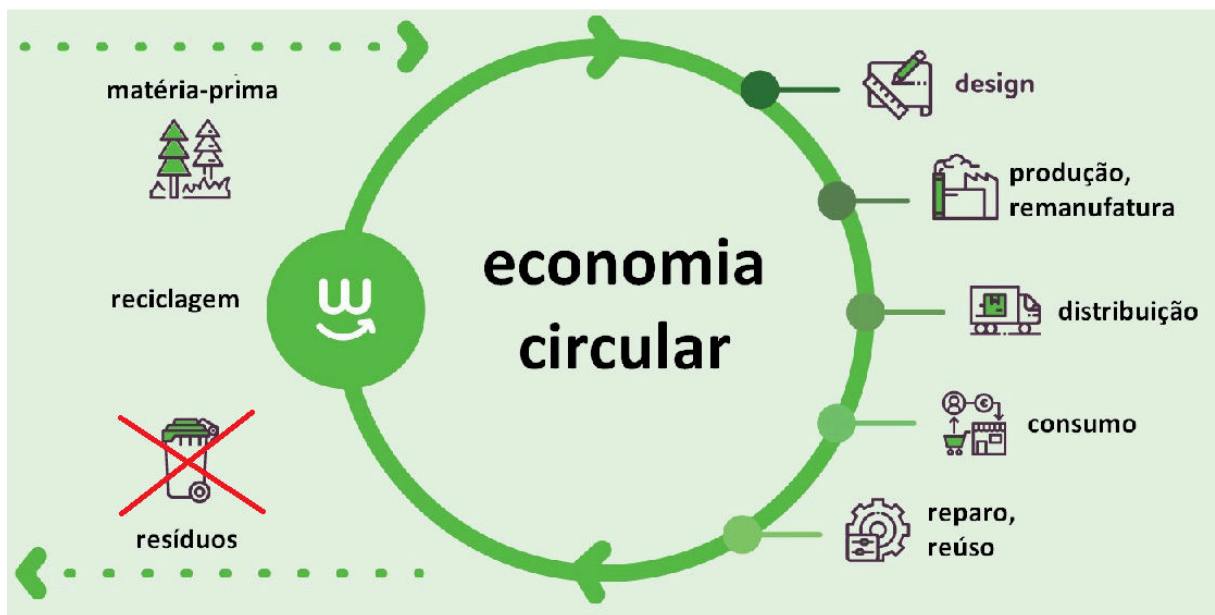
A PNRS institui a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida do produto e a logística reversa dos geradores de resíduos e também dos outros participantes da cadeia: importadores, distribuidores, comerciantes, consumidores e poder público responsável pelos serviços de limpeza urbana e manejo de resíduos; determina que os resíduos sólidos sejam tratados e recuperados por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, antes de sua disposição final, como por exemplo, compostagem, recuperação energética, reciclagem e disposição em aterros sanitários, e também cria metas importantes para contribuir com a eliminação dos lixões (BRASIL: MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018; ABRELPE, 2017).

As destinações atuais não são capazes de solucionar satisfatoriamente os problemas ambientais relacionados aos resíduos sólidos e há necessidade de encontrar não apenas alternativas de disposição final, mas opções que considerem o problema dos resíduos de forma sistêmica e que englobem o modelo produtivo como um todo. Uma das soluções que visa a reestruturação do

modelo produtivo é a Economia Circular (Figura 2) que propõe, em linhas gerais, a reinserção dos materiais no ciclo produtivo, visando minimizar a deposição no ambiente e consequentemente evitar a geração de impactos ambientais negativos.

A Economia Circular permeia todas as atividades produtivas. Os processos, serviços e produtos devem ser desenhados de forma que sejam mais duráveis, reparáveis e atualizáveis, para permitir a remanufatura e a reciclagem pela mesma indústria ou por outras. Assim, a diferença fundamental entre a economia circular e a linear consiste no fato que na economia circular, produtos, serviços e processos industriais são projetados e concebidos de forma que permitam um ciclo de vida mais longo e a possibilidade de serem reparados, atualizados ou restaurados. Além disso, na fase de design de produtos e serviços deve-se levar em conta que quando seu ciclo de vida acabar, eles serão recursos produtivos para outras indústrias (BONCIU, 2014).

Figura 2 - Modelo circular de produção e consumo.



Fonte: o próprio autor, 2019.

Segundo pesquisa da Confederação Nacional da Indústria (CNI) 76,4% das empresas adotam alguma prática de economia circular no Brasil, 60% avaliam que a prática pode gerar empregos e 75,9% a percebem como relevante para evitar desperdícios. Para que o setor produtivo consiga superar o modelo linear

e adotar a economia circular é necessário estabelecer políticas públicas e educar o consumidor para que a logística reversa seja eficaz.

Portanto, a fase de mudanças necessárias para deixar o processo linear para trás e de fato alcançar a Economia Circular, exige colaboração entre todos os elos da cadeia produtiva estendida do plástico, por exemplo – transformadores, recicladores, indústria de bens de consumo, cooperativas, varejo, petroquímicas e gestores de resíduo – envolvendo também consumidores e poder público a fim de minimizar gradualmente os desafios até eliminá-los. Desafios estes que não envolvem somente o plástico em si, mas toda a estrutura de gerenciamento de resíduos abordando saneamento básico, coleta seletiva, consumo consciente e descarte ambientalmente adequado (ABIPLAST, 2018).

O projeto Mares Limpos da ONU Meio Ambiente chegou ao Brasil em setembro de 2017 com objetivo de reduzir os impactos dos plásticos descartados nos oceanos. Ele tem duração de 5 anos e prevê ações capazes de contribuir para um cenário diferente da estimativa de que em 30 anos vamos ter mais plástico do que peixes nos oceanos. A campanha quer mobilizar governos, ativistas, empresas e a sociedade civil para fortalecer a conscientização da necessidade de reduzir drasticamente os plásticos descartáveis e banir as microesferas em produtos de higiene e cosméticos, além de apoiar o Plano Nacional de Combate ao Lixo no Mar do Ministério do Meio Ambiente. Nos últimos 70 anos foram produzidas mais de 8 bilhões de toneladas de plástico virgem e 80% viraram lixo, e deste lixo, apenas 9% foi reciclado. Esse plástico todo acaba sendo descartado em aterros sanitários e nos oceanos (ONU MEIO AMBIENTE/ MARES LIMPOS, 2019).

Estima-se que, globalmente, 8 milhões de toneladas de plástico está indo para os oceanos anualmente, o que equivale a um caminhão de lixo cheio de plástico sendo despejado nos oceanos a cada minuto. Cerca de 2,5 milhões de toneladas por ano de plástico chega aos oceanos através dos rios e não somente das regiões costeiras. Estes plásticos inteiros prejudicam os animais, mas quando se degradam geram os microplásticos, que causam um prejuízo muito maior. Os microplásticos, menores que 1 cm², são considerados a forma mais abundante de poluição que existe, pois impacta desde os menores organismos no oceano até as grandes baleias, pois acabam sendo confundidos com os plânctons que está na base da cadeia alimentar de vários animais marinhos (ONU MEIO AMBIENTE/

MARES LIMPOS, 2019).

Em expedições realizadas nos oceanos, observaram-se grandes concentrações de plásticos em diversos pontos avaliados, indicando que o plástico realmente está em todos os lugares. Estima-se que para cada 1 kg de plâncton há 6 kg de plástico. Outra preocupação é que estes plásticos possam absorver, se ligar aos contaminantes e estes possam ser transferidos para os tecidos dos animais, através da corrente sanguínea, até os órgãos, e podem se bioacumular em toda a cadeia alimentar. Ainda não se sabe ao certo o que pode ocorrer, mas sabe-se que isso é um grande problema que precisa urgente de estudos e de solução (ONU MEIO AMBIENTE/ MARES LIMPOS, 2019).

Os resíduos da atividade essencialmente agrícola são os gerados pelas criações em sistema intensivo (resíduos orgânicos de granjas e confinamentos), pela mecanização das lavouras com cada vez maior dependência de novas tecnologias (pneus velhos, óleo lubrificante, estopas, óleo de aplicação hidráulica, graxas e embalagens vazias, água do sistema de arrefecimento, solução de baterias) e pelo cultivo (embalagens de sementes, adubos e restos de mangueiras e bicos pulverizadores) (ROSSOL et al., 2012).

Verifica-se que os resíduos gerados pela atividade agrícola, quando observadas as questões técnicas, educacionais, legais e de bom senso não se restringem aos defensivos, que têm normatização para seu descarte. Comunidades agrícolas geram os mesmos resíduos que as urbanas ainda que em menor escala, mas não possuem as mesmas formas de coleta e técnicas de descarte. A reciclagem, reutilização e deposição ainda precisam ser melhor avaliadas e uma noção da periculosidade da não observância desses fatores pode se tornar uma questão de relevância ambiental (ROSSOL et al., 2012).

Como não existe uma legislação específica para a gestão dos resíduos na agricultura, toma-se como base para a disponibilização desses materiais a Lei Federal nº 6938, de 31 de agosto de 1981, que trata da política nacional do meio ambiente. Através do Sistema Campo Limpo, as embalagens vazias de agrotóxicos são recicladas. Em 2017 quase 45 mil toneladas de embalagens foram destinadas de forma ambientalmente corretas no país, onde 91% foram recicladas e 9% incineradas. Esse volume representa 94% do total das embalagens primárias comercializadas (ABRELPE, 2017).

Para contribuir positivamente com a sustentabilidade, as embalagens devem ser fabricadas a partir de materiais oriundos de fontes ambientalmente corretas, com tecnologias limpas de produção, serem recuperáveis após a utilização, além de serem fabricadas, transportadas e recicladas utilizando energia renovável. A sustentabilidade de um produto/embalagem também depende do consumidor, uma vez que se não for corretamente utilizado ou descartado, a sua sustentabilidade é inexistente (LANDIM et al., 2016).

2. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polímeros biodegradáveis, segundo a ASTM D6400-04, são definidos como plásticos que são degradados a partir da ação de microrganismos naturais, como bactérias, fungos e algas. Porém, para que a biodegradação ocorra devem existir condições adequadas para o crescimento dos microrganismos, tais como temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio. A velocidade com a qual o material será biodegradado depende da velocidade de crescimento dos microrganismos (DE PAOLI, 2008). Alguns estudos mostraram que até mesmo materiais altamente biodegradáveis, como carnes, legumes e papel podem apresentar pequena degradação mesmo após 20 anos em aterros sanitários, devido à ausência de água e oxigênio (MORELLI, 2014).

Estes polímeros podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como cana-de-açúcar, batata, milho, celulose, ou serem sintetizados por bactérias a partir de monômeros, como o ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato – PHB e ao polihidroxibutirato-co-valerato – PHB-HV, respectivamente, ou os biotecnológicos, como o poli (ácido lático) (PLA) e até mesmo os derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas. Outros polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes fósseis, petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo com as policaprolactonas – PCL, as poliésteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos (BRITO et al., 2011).

Dentre os polímeros biodegradáveis, os que têm atraído mais atenção são os obtidos a partir de fontes renováveis, ou biopolímeros, devido ao menor impacto ambiental causado com relação a sua origem, o balanço positivo de

dióxido de carbono (CO₂) após compostagem e a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado (BRITO et al., 2011).

Os biopolímeros geralmente são biodegradáveis ou compostáveis, no entanto, os polímeros verdes também são biopolímeros, mas não são biodegradáveis e sim sustentáveis. O termo polímero verde é atribuído aos polímeros que antes eram sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes fósseis, mas que, devido a avanços tecnológicos, passaram também a ser sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes renováveis. Exemplos de polímeros verdes são o polietileno verde (PE verde) e o policloreto de vinila verde (PVC verde), os quais mantêm as mesmas características dos obtidos de fontes fósseis. Nem o PE nem o PVC verde são biodegradáveis, entretanto, pelo fato de serem provenientes de fontes renováveis, são classificados como biopolímeros (BRITO et al., 2011; LANDIM et al., 2016).

A produção dos polímeros verdes absorve CO₂ da atmosfera, além de reduzir a dependência de matérias-primas de origem fóssil para fabricação de produtos plásticos, e isso tem impulsionado a demanda no mercado por plásticos de origem vegetal. O PE e o PVC verde podem também contribuir significativamente para a redução do efeito estufa (BRITO et al., 2011).

Após o final de sua vida útil, os produtos verdes podem ser reutilizados, reciclados ou enviados para sistemas de reciclagem energética, com a principal vantagem de gerar emissão neutra de carbono onde o CO₂ liberado na atmosfera é novamente capturado pela próxima safra (BRITO et al., 2011; LANDIM et al., 2016).

Várias técnicas de moldagem são utilizadas para os materiais plásticos. A maioria consiste em fundir a resina por meio de elevadas temperaturas e transportá-la através de uma rosca até um molde/matriz com o formato do produto a ser fabricado. A técnica mais utilizada é a extrusão (65%) seguida da injeção (33%) (ABIPLAST, 2018).

2.1 Extrusão

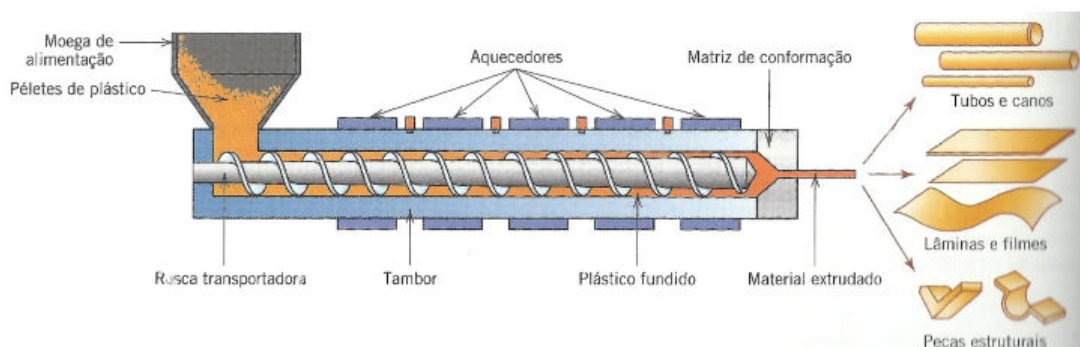
A extrusão termoplástica é uma tecnologia contínua de produção, versátil, de baixo custo operacional e menor espaço por unidade de operação (SHIRAI, 2013). É um processo térmico, que pela combinação de calor, umidade e

trabalho mecânico provoca mudanças substanciais nas matérias-primas, alterando suas formas, estruturas e características funcionais. Possui ampla aplicação, sendo utilizada no processamento de materiais poliméricos como plásticos, e também no processamento de alimentos como *snacks* e cereais matinais, alimentos instantâneos, processamento de rações animais e na modificação de amidos para diferentes fins (SOUSA, 2012b).

Segundo Manrich (2005), durante o processo de extrusão ocorre a mistura e o transporte do material por meio de uma rosca sem-fim, com aquecimento contínuo. O movimento da rosca é capaz de fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero. É devido ao movimento, e conseqüentemente ao cisalhamento sobre o material, que a rosca única (extrusora monorrosca) gera cerca de 80% da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros, sendo que o restante da energia é obtido por meio de aquecedores externos. O processo ocorre sem a utilização de grande quantidade de água, apresentando a vantagem de não gerar efluentes, sendo considerado de baixo impacto ambiental (SCAPIM, 2009).

Uma extrusora monorrosca (Figura 3) é um equipamento constituído basicamente de um alimentador, um canhão ou cilindro encamisado, uma rosca sem-fim, uma matriz de saída do material e um sistema de corte (BILCK, 2010; SOUSA, 2012b).

Figura 3 - Representação esquemática de uma extrusora monorrosca.



Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2012.

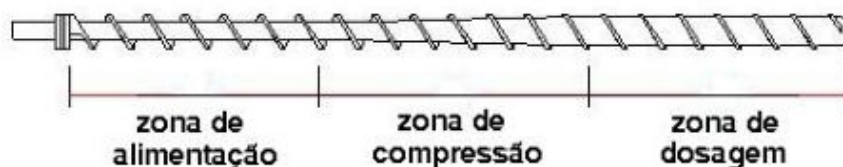
O alimentador deve ser equipado com um agitador ou rosca para manter um fluxo contínuo de alimentação e permitir um bom funcionamento, evitando flutuações de temperatura e das características dos produtos extrudados. A

rosca é a parte central e principal do equipamento e sua geometria influencia diretamente no processo. A composição da matéria-prima, as variáveis do processo como temperatura, configuração e velocidade da rosca, e o tamanho e forma da matriz, podem ser controlados com o objetivo de submeter o material a diferentes condições de pressão e cisalhamento (SOUSA, 2012b).

O material a ser processado, que pode ser na forma de pó, grânulo ou pellet, é introduzido na extrusora pelo alimentador. O canhão e a rosca são responsáveis pela homogeneização e a transferência de calor para o material a ser processado, devendo os mesmos possuir tamanho adequado para possibilitar a completa fusão do material; o aquecimento externo complementar do polímero é feito por meio de resistências elétricas fixadas na parte externa do cilindro. A rosca é a responsável pelo cisalhamento, compressão e homogeneização do polímero, sendo que há várias configurações de roscas dependendo do tipo de material e do objetivo final.

Segundo Mervier (1994), o tipo de rosca mais utilizada é o sistema de três zonas que é apresentado esquematicamente na Figura 4.

Figura 4 - Esquema de uma rosca com 3 zonas.



Fonte: RODA, 2015.

Segundo Oréfice (2012), cada uma das três zonas de uma rosca tem uma função:

- **zona de alimentação:** região da extrusora onde o polímero é introduzido, geralmente em forma de pellet, e promove o aquecimento e transporte do material para as outras zonas; em geral o sulco da rosca é constante;

- **zona de compressão:** nessa região da rosca a profundidade do canal tende a ser reduzida ao longo do parafuso; sua função é retirar o ar entre os

pellets, aumentar a condução térmica, já que o contato aumenta entre o material e a parede, e a compressão do material (aumento da pressão);

- **zona de dosagem:** o sulco do parafuso tem uma profundidade constante; sua função é a de homogeneizar a massa polimérica fundida e manter o material em condições de temperatura e pressão constantes.

Ao final da rosca é necessário que haja uma restrição para gerar pressão, podendo ser a própria matriz ou uma grelha, com ou sem telas filtrantes, para evitar que o material saia distorcido ou espiralado, devido ao movimento da rosca (SOUSA, 2012b). No cabeçote (conjunto que fica à frente da rosca) se encontra a matriz, que é responsável pelo perfil do extrudado. A ação da passagem do material em estado fundido pela matriz, em conjunto com o trabalho da linha de acabamento (tracionadores, bobinas e injeção de ar comprimido) são fatores importantes para as formas e propriedades do produto final (ZANELA, 2016).

A extrusão do PLA, por exemplo, é o primeiro passo antes de qualquer outro processamento, como a injeção, termoformagem ou fiação (“spinning”). A relação L/D usada é 24-30 e é recomendado utilizar extrusoras regularmente usadas para poliésteres ou poliestirenos. A taxa de compressão para processamento de PLA é de 2-3; para garantir que todo o domínio cristalino do PLA seja fundido, e para alcançar uma viscosidade de fusão ótima para processamento, os aquecedores são geralmente iniciados com temperaturas de 40 a 50 °C mais altas que a temperatura de fusão (T_m) (CASTRO-AGUIRE et al., 2016).

As propriedades reológicas do PLA desempenham um papel importante em como o polímero fluirá durante a extrusão. A extrusão do PLA em altas temperaturas pode causar degradação térmica, sendo assim, o perfil de temperatura durante a extrusão do PLA deve ser fortemente controlado. Dependendo da velocidade da reação de degradação, podem ser produzidos acetaldeído ou lactídeos, e a formação de lactídeos durante a extrusão pode afetar a pureza ótica do produto final, reduzir a viscosidade de fusão, produzir vapores de lactídeos que podem condensar na superfície do equipamento. A Tabela 1 mostra temperaturas de processamento recomendadas para algumas resinas de PLA da NatureWorks LLC (CASTRO-AGUIRE et al., 2016).

Tabela 1 - Parâmetros de processamento de resinas de PLA comerciais.

Tipos de PLA	Ingeo™ 2500 HP	Ingeo™ 3001 D
Aplicação	Extrusão	Injeção
Gravidade específica, ASTM D792	1,24	1,24
MFR /10 min (210 °C, 2.16 kg) ^b	8	22
Temperatura de fusão (°C)	210	200
Temperatura de alimentação (°C)	190	150/165 ^a
Seção de compressão (°C)	200	195
Seção de dosagem (°C)	210	205
Bico (°C)	N/A	205
Adaptador / Fonte (°C)	210	N/A
Matriz (°C)	210	N/A
Molde (°C)	N/A	25
Velocidade da rosca (rpm)	20-150	100-175
Pressão de recalque (MPa)	N/A	0,345-0,689

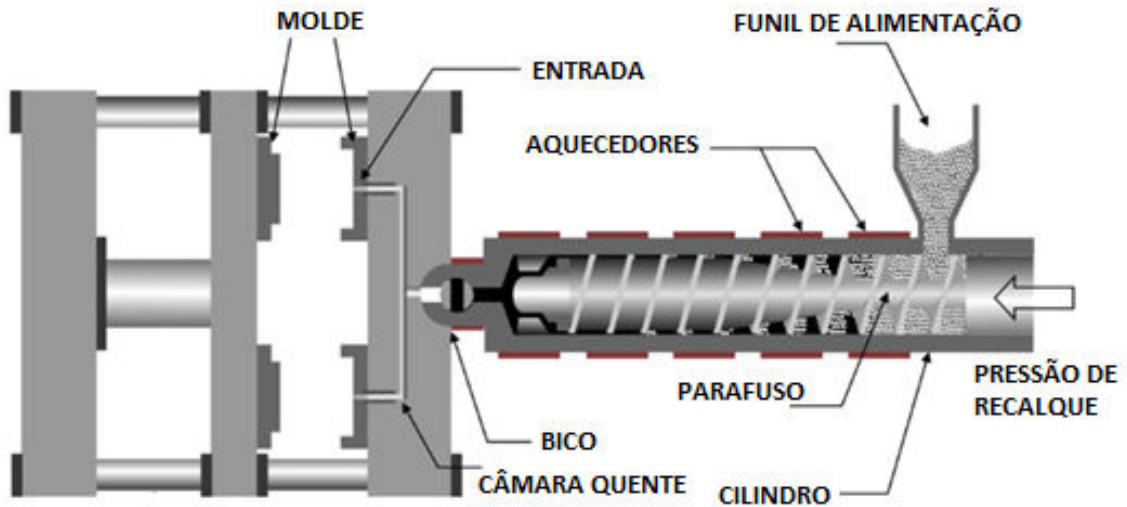
N/A – não acessível / ^a 150 °C amorfo - 165 °C cristalino / ^b ASTM D1238

2.2 Injeção Termoplástica

A moldagem por injeção é o processo de conversão mais amplamente usado para peças termoplásticas, especialmente para aquelas que são complexas na forma e requerem alta precisão dimensional (LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

De acordo com Askeland e Phulé (2008), a moldagem por injeção consiste no aquecimento do material termoplástico acima da sua temperatura de fusão por meio de uma extrusora e na injeção sob pressão em uma matriz para a produção de uma peça moldada; um pistão a ar ou um mecanismo de rosca pressiona o polímero em estado fundido para dentro da matriz. A Figura 5 apresenta um esquema de uma injetora de termoplásticos, onde é possível visualizar suas principais partes.

Figura 5 - Principais componentes de uma injetora termoplástica convencional.



Fonte: CASTRO-AGUIRRE et al., 2016.

Segundo Callister e Rethwisch (2012), uma característica dessa técnica é a alta velocidade na qual as peças podem ser produzidas; para os materiais termoplásticos, a solidificação da carga injetada é quase imediata, conseqüentemente os tempos de ciclo são curtos (na ordem de 10 a 30 segundos).

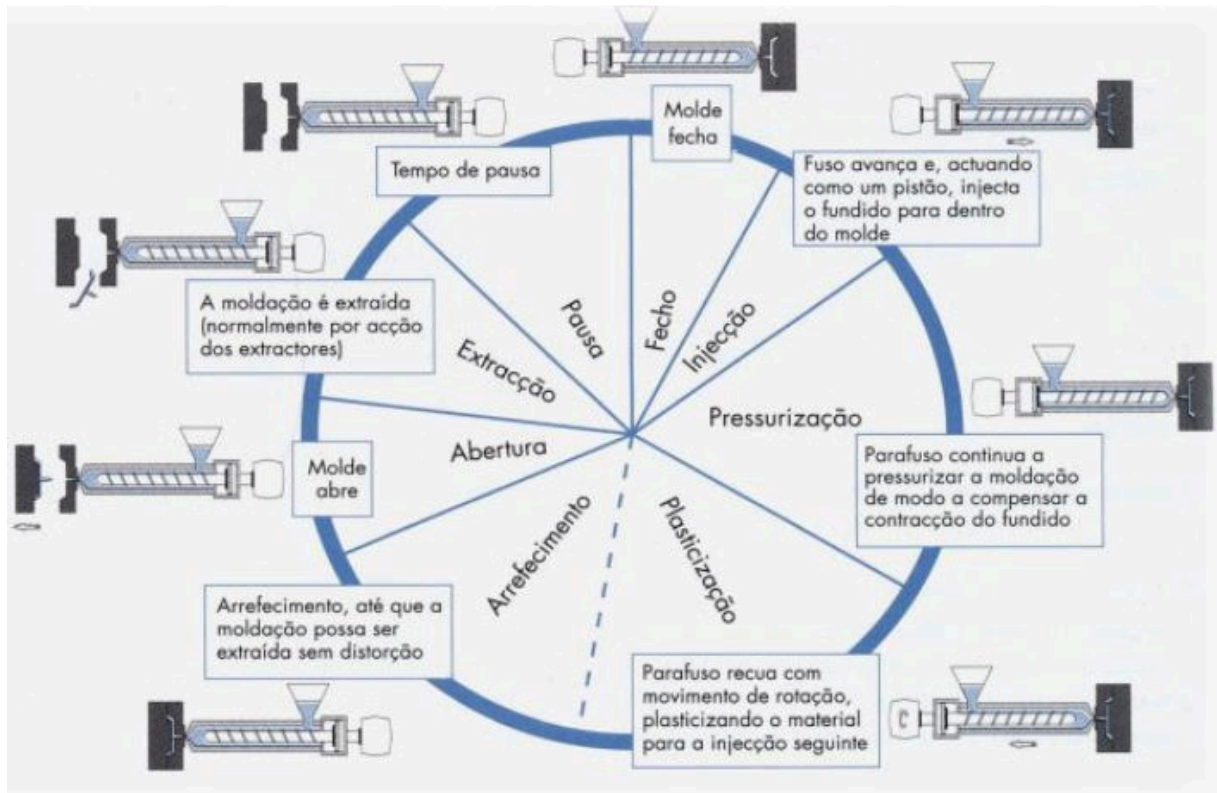
Oréface (2012) cita algumas vantagens da moldagem por injeção, como alta velocidade e volume de produção, baixo custo com mão-de-obra por unidade, possibilidade de utilizar automação nos equipamentos, produção de peças com tamanhos e formas variadas. Como desvantagens do método cita o custo elevado dos moldes e equipamentos de injeção, e o controle de processo e qualidade dos produtos finais, que é dependente de capacitação técnica.

Uma diferença do processamento por sopro em balão ou calandragem quando comparados com o processo de injeção é devido ao fato de que o processo de injeção é cíclico e não contínuo como os outros dois processos mencionados.

Um ciclo completo de injeção é apresentado na Figura 6. O ciclo se inicia com o fechamento do molde vazio que irá receber o polímero fundido. Imediatamente após o molde se fechar, a rosca atua como um pistão e se move para frente, injetando o polímero fundido, já preparado na quantidade correta, na cavidade do molde através de um bico de injeção. Esta fase, chamada de etapa de injeção, é finalizada quando todas as cavidades do molde estiverem preenchidas e

devidamente pressurizadas. A pressurização é obtida pela aplicação de uma pressão superior à pressão necessária para preencher todo o molde. Essa pressão é conhecida como pressão de injeção ou pressão de pressurização (LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

Figura 6 - Esquema de um ciclo de injeção completo.



Fonte: CUNHA, 2003.

Terminada a fase de injeção, a rosca deve permanecer certo tempo em posição avançada, mantendo uma pressão igual ou menor que a pressão de injeção. Esta etapa é chamada de recalque. O tempo de aplicação da pressão de recalque não deve ser superior ao tempo de congelamento do polímero no ponto de injeção na entrada das cavidades. Após esta fase inicia-se a de preparação do material para o próximo ciclo, chamada de etapa de dosagem. Na dosagem, a rosca de injeção gira, conduzindo o material do funil para dentro do cilindro (canhão) e é levado até a frente da ponta da rosca, ocupando o espaço entre o bico do canhão da unidade de injeção e a ponta da rosca. Realizada a etapa de dosagem, o molde só irá abrir para a extração da peça moldada quando esta adquirir rigidez suficiente

para poder ser extraída sem comprometer sua forma. A etapa de consolidação da peça é chamada de etapa de resfriamento. Adquirida rigidez suficiente, o molde será aberto, a peça expulsa da cavidade e o ciclo finalizado (HARADA; UEKI, 2012; LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

O tempo do ciclo é um importante parâmetro do processo que é frequentemente minimizado para otimizar o rendimento de produção. Para reduzir o tempo é muito comum transferir a peça moldada e parcialmente resfriada para um dispositivo de resfriamento, para que ocorra um resfriamento prolongado da peça fora do molde, ou por contato direto com a superfície resfriada ou por ar forçado; também pode ser reduzido minimizando a duração de eventos como abertura do molde, injeção e fechamento do molde (LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

Para controlar o encolhimento das peças de PLA moldadas por injeção, o tempo do ciclo é extremamente importante, porque estas peças são geralmente quebradiças devido ao envelhecimento físico acelerado do PLA, que é atribuído à sua baixa temperatura de transição vítrea (T_g) (55 a 65 °C). Peças de PLA produzidas com baixa massa molar estão sujeitas a um envelhecimento mais rápido. Da mesma forma, peças de PLA moldadas por injeção podem exibir baixa cristalinidade devido à lenta taxa de cristalização do PLA. Para evitar encolhimento excessivo, alguns parâmetros de processo devem ser devidamente controlados, como temperatura do molde, pressão de empacotamento, taxa de resfriamento e tratamento de resfriamento pós-molde (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016).

2.3 Poli (Ácido Lático) (PLA)

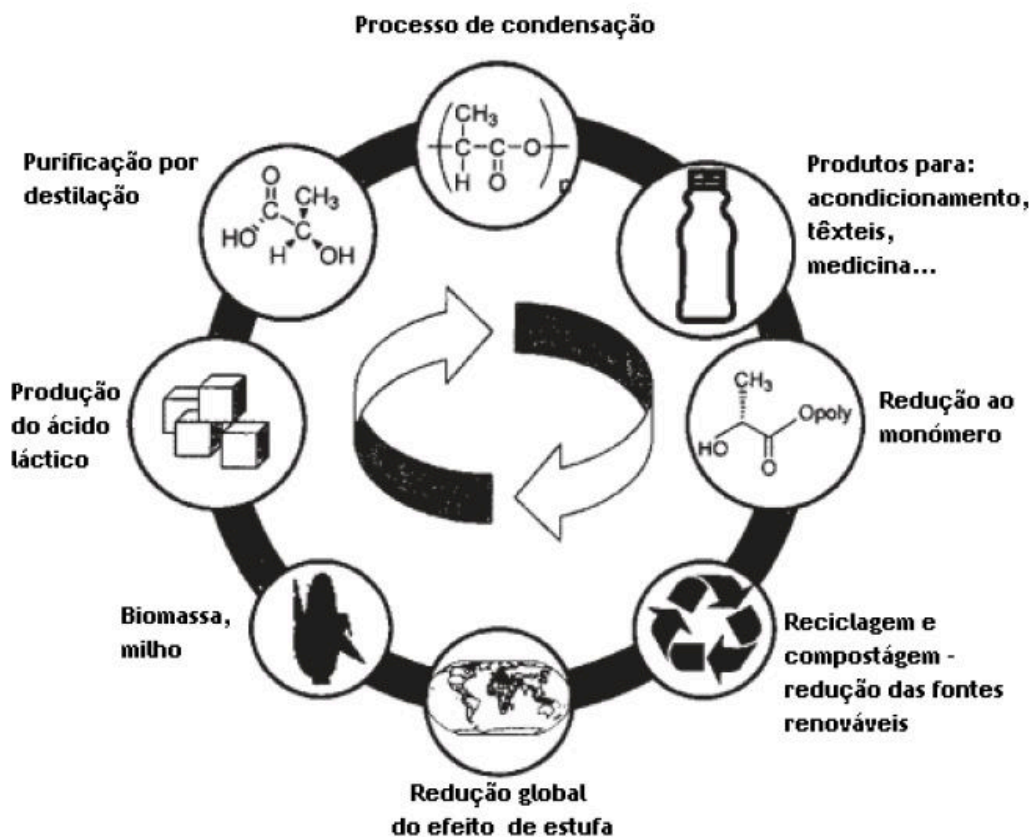
O poli (ácido lático) (PLA) é um poliéster alifático, biodegradável, hidrofóbico e compostável, sendo uma alternativa promissora para reduzir o problema de descarte de resíduos sólidos, além de possuir baixa toxicidade, tornando-o um material adequado para embalagens de alimentos e produtos de consumo. Devido à sua transparência e compostabilidade é um dos polímeros biodegradáveis mais cotados para aplicação em embalagens e produtos descartáveis.

Foi o primeiro polímero biodegradável que obteve aprovação do FDA (Food and Drug Administration) para aplicações médicas (suturas, *stents* cardiovasculares e enxerto ósseo), pois degrada no ambiente fisiológico tanto por via

enzimática quanto não-enzimática em ácido láctico, e é considerado um produto GRAS (Generally Recognized as Safe), mas é um polímero suscetível a hidrólise e possui um custo elevado quando comparado aos polímeros convencionais utilizados em embalagens (LIM; AURAS; RUBINO, 2008; GOSWAMI et al., 2013). A Figura 7 mostra um modelo do ciclo de vida de polímeros de PLA.

Bischoff e Walden (1893) foram os primeiros a produzir o PLA e Carothers et al. (1932) produziram o PLA de baixa massa molar pelo aquecimento do ácido láctico sob vácuo. Testes em escala comercial confirmam a facilidade de processamento do material, que acontece em temperaturas próximas das poliolefinas (aproximadamente 220 °C), resultando em produtos finais com propriedades similares as dos poliésteres (PACHEKOSKI; DALMOLIN; AGNELLI, 2014; RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010).

Figura 7 - Ciclo de vida de polímeros de PLA.



Fonte: Adaptado de AURAS; HARTE; SELKE, 2004.

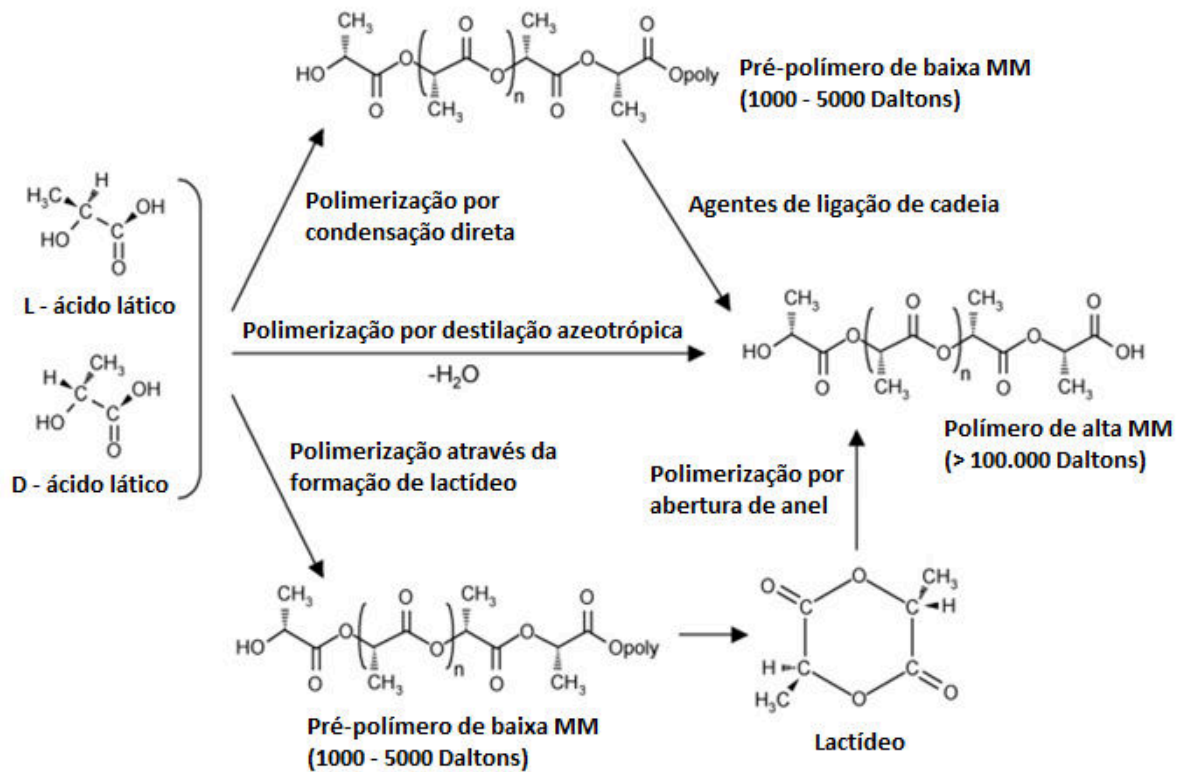
O PLA é produzido por polimerização dos monômeros de ácido

lático, que é um ácido orgânico produzido por animais, plantas e pelos microrganismos na natureza. Através da fermentação de carboidratos de fontes renováveis (como o milho, cana-de-açúcar, trigo, arroz e batata) este ácido é facilmente preparado e com alto rendimento. Atualmente a forma mais popular de se obter o ácido lático é por fermentação de D-glucose de milho utilizando bactérias otimizadas do gênero *Lactobacillus*, que resulta em um ácido lático consideravelmente mais barato do que os produzidos por síntese química de produtos derivados de petróleo (PEREIRA, 2010).

A fermentação bacteriana pode ser classificada em homo e heterofermentativa, dependendo da bactéria utilizada. A homofermentativa é a mais usada na indústria devido ao alto rendimento de produção e baixa geração de subprodutos. O ácido láctico de proveniência biológica produzido por fermentação bacteriana é exclusivamente o isômero L- (> 99,5%) (RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010; PEREIRA, 2010; MORELLI, 2014). A produção por fermentação bacteriana tem a vantagem de utilizar fontes renováveis agrícolas, de consumir dióxido de carbono e assegurar um gasto de energia econômico.

A existência de grupos hidroxila e carbonila na molécula de ácido lático permitem que este seja diretamente convertido em poliéster pela reação de policondensação. O PLA de alta massa molar (> 100.000 Da) tem valor comercial nas indústrias de embalagens, têxteis, na plasticultura e fibras; e o de baixa massa molar é utilizado na preparação de dispositivos de liberação controlada de drogas (MAMOUCZELOS et al., 2002). Existem três principais métodos para produzir PLA de alta massa molar a partir do ácido lático: a) polimerização por condensação direta; b) polimerização por destilação azeotrópica e c) polimerização de adição através da abertura do anel de lactídeo (*ring opening polymerization* – ROP), conforme Figura 9 (LIM; AURAS; RUBINO, 2008; RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010; SHIRAI, 2013; CASTRO-AGUIRRE et al., 2016).

Figura 8 - Síntese de PLA a partir de L- e D- ácido láctico.



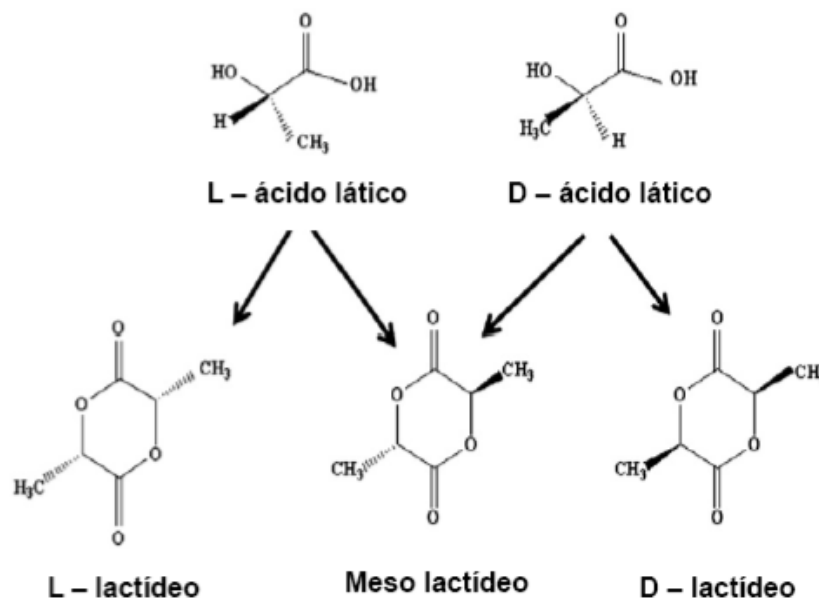
Fonte: LIM; AURAS; RUBINO, 2008.

O processo ROP se inicia com uma reação de condensação do ácido láctico (remove água) para produzir o PLA de baixa massa molar, denominado de pré-polímero (1.000 a 5.000 Da). Em seguida este pré-polímero é cataliticamente despolimerizado, formando um dímero, conhecido como lactídeo. A mistura de lactídeos é purificada por destilação a vácuo, criando um lactídeo "grau polimerizável". Este lactídeo é então polimerizado por abertura do anel produzindo PLA de alta massa molar. Eventuais monômeros residuais são removidos a vácuo e enviados para o início do processo (FINOTTI, 2014; SHIRAI, 2013).

Os ácidos lácticos existem como estereoisômeros, L- e D- ácido láctico e a mistura racêmica. O isômero L- roda o plano da luz polarizada no sentido horário, o isômero D- roda no sentido anti-horário e a mistura racêmica é opticamente inativa. O isômero L- está presente nos mamíferos, ambos os isômeros L- e D- podem ser encontrados em sistemas bacterianos e na síntese química é obtida uma mistura opticamente inativa de 50/50 das formas L e D. A síntese química apresenta muitas limitações, como capacidade de produção limitada, incapacidade de produzir somente o isômero L- e altos custos de fabricação (DATTA; HENRY, 2006).

Devido à atividade ótica do ácido láctico, o lactídeo pode ser encontrado em três estereoisômeros: (D,D-) lactídeo; (L,L-) lactídeo e (D, L-) lactídeo (*meso*-lactídeo) (Figura 10). A composição estereoquímica dos monômeros de lactídeos determinam as propriedades finais do polímero (RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010) e essas propriedades são diretamente dependentes da sua estrutura molecular, que por sua vez, é ditada pela combinação de isômeros óticos utilizada em seu processo de polimerização. Altos teores de (L,L-) lactídeo (> 90%) levam à formação de polímeros cristalinos, enquanto polímeros obtidos a partir de altos teores de (D,D-) lactídeo (> 20%) são amorfos (PEREIRA, 2010; MORELLI, 2014).

Figura 9 - Estereoisômeros de lactídeos.



Fonte: SHIRAI, 2013.

Todas as propriedades do PLA estão dependentes da razão e da distribuição dos dois estereoisômeros; o isômero L- ácido láctico confere polímeros com alta resistência mecânica, mas é a quantidade do isômero D- que tem influência dominante na cristalização e propriedades mecânicas. Geralmente, PLAs comerciais são copolímeros de poli (L- ácido láctico) (PLLA) e poli (D,L- ácido láctico) (PDLLA), que são produzidos a partir de L-lactídeos e *meso*-lactídeos (D,L- lactídeos) (CARRASCO et al., 2010).

A produção de *meso*-lactídeo é considerada indesejável e

frequentemente está associada com impurezas, sendo possível industrialmente refinar este monômero e utilizar este subproduto como intermediário químico em surfactantes, revestimentos e copolímeros. A quantidade elevada de *meso*-lactídeo no PLA contribui com algumas vantagens, como facilidade de processamento e produção de PLA amorfo, mas compromete a estabilidade térmica do polímero para diversas aplicações (GROOT et al., 2010; CASTRO-AGUIRRE et al., 2016), e também pode causar mudanças na cristalinidade, temperatura de fusão, propriedades mecânicas e de biodegradação desses materiais (CARRASCO et al., 2010; RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010).

O poli (L- ácido láctico) (PLLA) possui cristalinidade em torno de 37%, temperatura de transição vítrea entre 50 – 80 °C e temperatura de fusão entre 173 – 178 °C. O polímero com conteúdo de L- isômero maior que 90% tende a ser cristalino, enquanto aqueles com pureza ótica menor são amorfos. Além disso, temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e cristalinidade diminuem com o decréscimo do conteúdo de L- isômero. Portanto, peças de PLA que requerem propriedade de resistência ao calor, podem ser moldadas por injeção usando resinas de PLA com menos de 1% de D- isômero. Uma alternativa é adicionar agentes de nucleação para desenvolver a cristalinidade sob ciclos de moldagem relativamente curtos. Já resinas de PLA com alto conteúdo de D- isômero (4-8%) são mais apropriadas para produtos termoformados, extrudados e moldados por sopro, pois são mais fáceis de processar quando a cristalinidade é baixa (LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

A cristalinidade é uma propriedade importante que irá afetar as propriedades mecânicas, a permeabilidade, o comportamento frente ao processo térmico e a taxa de biodegradação do PLA em ambiente de compostagem (SHIRAI, 2013). Outros fatores como tamanho da partícula e forma do polímero, porcentagem de isômeros D-, concentração de ácido láctico residual e impurezas metálicas vindas de catalisadores também podem afetar a taxa de degradação do PLA (JAMSHIDIAN et al., 2010).

Kolstad (1996) observou um aumento de 40% na cristalização para cada 1% de aumento do conteúdo de *meso*-lactídeo. Também observou que a adição de 15% ou mais de *meso*-lactídeo renderia um polímero significativamente não cristalizável. Huang et al. (1998) observaram que a temperatura de fusão

diminuiu com o aumento do conteúdo de *meso*-lactídeo e Reese et al. (1994) também relataram um comportamento similar, onde o ponto de fusão reduziu de 180 para 138 °C com o percentual de unidades de repetição L- diminuindo de 100 para 92%, reduzindo significativamente a cristalinidade.

Perego, Cella e Bastioli (1996) estudaram o efeito da massa molar (MM) e cristalinidade nas propriedades mecânicas do PLA moldados por injeção. As peças de PLA apresentaram-se amorfas, após a injeção, devido a lenta cinética de cristalização deste polímero, mas através do anelamento (recozimento) das peças a 105 °C por 90 minutos sob nitrogênio, a cristalinidade aumentou de acordo com a massa molar. O poli (L- lactídeo) (PLLA) amorfo, com MM 23-66 kDa, e o poli (D, L- lactídeo) (PDLLA), com MM 47,5-114 kDa, apresentaram pequenas alterações na resistência à ruptura, que variou de 55 a 59 MPa para o PLLA amorfo e de 40 a 44 MPa para o PDLLA, nestas faixas de massa molar. O PLLA anelado mostrou uma variação mais clara, onde a resistência à ruptura variou de 47 a 66 MPa na mesma variação de massa molar, evidenciando que a fração cristalina do PLA é mais influenciada pelo incremento de massa molar. Também foi observado que o módulo de elasticidade de tensão e flexão, a resistência ao impacto Izod e a resistência ao calor (medida da resistência do polímero à distorção sob uma determinada carga, em temperaturas elevadas) aumentaram com a cristalinidade.

Park et al. (2006) observaram, em placas de PLA, que a resistência ao calor do PLA aumentou com a cristalinidade e filmes de PLA amorfos cristalizaram rapidamente sob tensão (orientação biaxial) acima de sua temperatura de transição vítrea (80 °C).

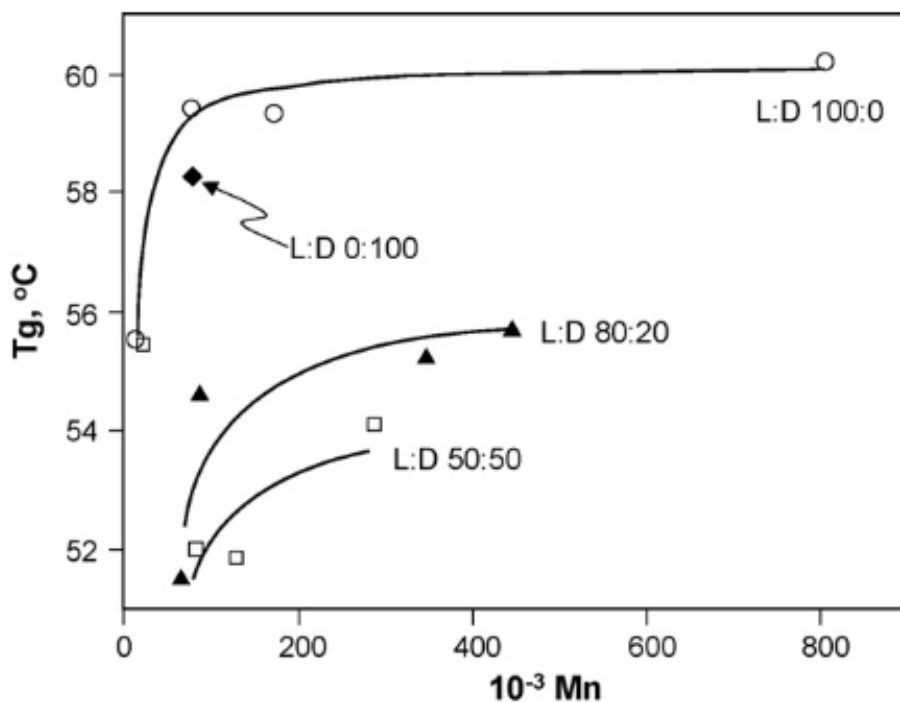
Rasal, Janorkar e Hirt (2010) observaram que uma mistura 1:1 de poli (D-lactídeo) e poli (L-lactídeo) produziu um gel insolúvel devido a estereocomplexação dos dois polímeros durante a cristalização ou polimerização, e este estereocomplexo apresentou propriedades mecânicas maiores que a dos polímeros puros. Quando foi utilizado PLA de baixa massa molar, a mistura 1:1 apresentou resistência à tração final de 50 MPa enquanto no poli (L-lactídeo) puro foi de 31 MPa.

Quando o PLA é exposto a elevadas temperaturas, o polímero sofre degradação térmica, levando a formação de lactídeos. Os lactídeos podem sofrer racemização e formar *meso*-lactídeos, que podem impactar na pureza ótica e nas

propriedades do PLA resultante. Tsukegi, Motoyama e Shirai (2007) relataram que em temperaturas menores que 200 °C, a conversão de PLLA em *meso*-lactídeo e oligômeros foi mínima. Entretanto acima desta temperatura, a formação de *meso*-lactídeo tornou-se muito significativa (4,5% a 200 °C e 38,7% a 300 °C por 120 minutos de aquecimento). A formação de oligômeros foi observada em temperaturas maiores que 230 °C.

O PLA semicristalino em temperaturas acima da T_g (~ 58 °C) é elástico e abaixo da T_g se torna vítreo, sendo ainda capaz de se deformar até a temperatura de transição β de resfriamento (~ - 45 °C), e abaixo desta temperatura se comporta como um polímero quebradiço (DORGAN; JANSEN; CLAYTON, 2005). Comparando T_g e T_m do PLA com outros polímeros termoplásticos, observa-se que o PLA tem alta T_g e baixa T_m . A temperatura de transição vítrea do PLA (T_g) é dependente da MM e da pureza ótica do polímero (Figura 11). PLA com alto conteúdo de L- lactídeo tem maiores valores de T_g que o mesmo polímero com a mesma quantidade de D- lactídeo. Relações similares foram reportadas por Tsuji e Ikada (1996).

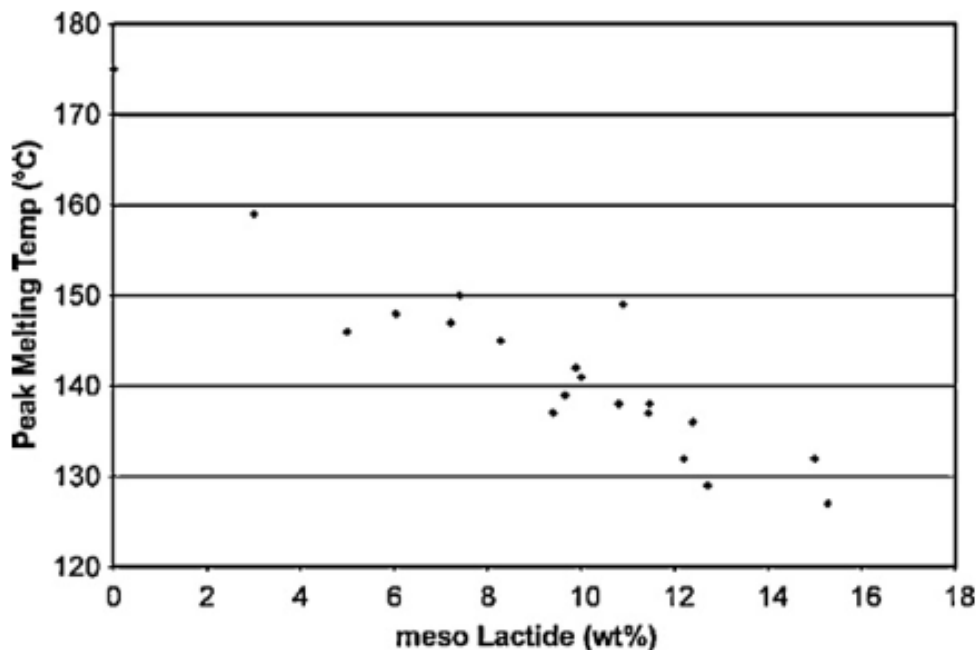
Figura 10 - Temperaturas de transição vítrea do PLA (T_g , °C) para diferentes composições do isômero L-, em função da massa numérica média (Mn).



Fonte: LIM; AURAS; RUBINO, 2008.

O comportamento da temperatura de transição vítrea do PLA também é dependente da história térmica do polímero. A temperatura do polímero a partir da fusão a uma taxa de resfriamento alta ($> 500 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, como durante a moldagem por injeção) resultará em um polímero altamente amorfo. A temperatura de fusão também é função da pureza ótica; a T_m máxima obtida na prática para um PLA estereoquimicamente puro (L ou D) está em torno de $180 \text{ }^\circ\text{C}$, a presença de *meso*-lactídeo na estrutura pode reduzir a T_m em $50 \text{ }^\circ\text{C}$, dependendo da quantidade de D- lactídeo incorporado no polímero (Figura 12). Uma mistura 1:1 de poli (D- lactídeo) e poli (L- lactídeo) apresenta uma elevada temperatura de fusão ($230 \text{ }^\circ\text{C}$) (RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010).

Figura 11 - Picos da temperatura de fusão como uma função do conteúdo de meso-lactídeo.



Fonte: RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010.

Um dos maiores inconvenientes no processamento do PLA é sua tendência em sofrer degradação térmica, que pode ocorrer devido à temperatura de processamento ou devido ao tempo de residência na extrusora ou em tubulações/canais quentes. A degradação térmica é um processo complexo e vários mecanismos têm sido postulados, incluindo reações radicais e não-radicaais, hidrólise por traços de água, despolimerização, cisão aleatória da cadeia principal,

transesterificação intermolecular e intramolecular, degradação oxidativa e eliminação pirolítica (SÖDERGARD; STOLT, 2002; CARRASCO et al., 2010).

Kopinke et al. (1996) propuseram que acima de 200 °C, o PLA pode degradar através de mudança éster inter- e intramolecular, eliminação *cis* e reações combinadas de radicais e não-*radicais*. Em temperaturas superiores a 270 °C pode ocorrer homólise da cadeia principal e a formação de acetaldeído aumenta com a temperatura do processo devido ao aumento da velocidade das reações de degradação.

McNeil e Leiper (1985) avaliaram a faixa de temperatura de 230 – 440 °C e observaram que o acetaldeído é formado em maior proporção a 230 °C e acentuadamente reduzido a 440 °C, provavelmente causado pela degradação térmica do acetaldeído, envolvendo uma reação de cadeia complexa para formar metano e monóxido de carbono em elevadas temperaturas.

Aoyagi, Yamashita e Doi (2002) e Abe et al. (2004) observaram que o PLA não segue somente um mecanismo de degradação térmica durante a pirólise, que o processo envolve mais que duas vias, como cisão aleatória, despolimerização e transesterificação intermolecular.

A degradação térmica do PLA é um fenômeno complexo que leva ao aparecimento de diferentes compostos, resultando na formação de CO, CO₂, acetaldeído e metilcetona, e também é influenciada por diversos fatores como umidade inicial na resina e resíduo de catalisadores de polimerização (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016).

O acetaldeído, apesar de ser atóxico e estar naturalmente presente em muitos alimentos, deve ser minimizado durante o processo do PLA, especialmente se o PLA convertido (ex.: garrafas, recipientes e filmes) for usado em embalagens de alimentos. A migração do acetaldeído para o alimento pode resultar em *off-flavor* que impactará nas propriedades sensoriais e na aceitação do produto pelo consumidor (BASHIR et al., 2002).

Melhorando a estabilidade térmica do PLA evita-se a degradação do polímero durante processamento e isso vem ocorrendo pelo estudo da via de proteção da extremidade, por um processo de acetilação, e do uso de extensores de cadeia, como TNPP (tris (nonyphenyl) phosphite) e PCDI (polycarbodiimide) e Joncryl® (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016).

A solubilidade dos polímeros à base de ácido láctico é altamente dependente da massa molar, do grau de cristalinidade e de outras unidades de monômeros presentes no polímero. Alguns bons solventes para os enantiômeros de PLA puro são os solventes orgânicos clorados ou fluorados, os dioxanos, dioxolanos e furanos. Polímeros racêmicos e *meso*-lactídeo são também solúveis em solventes orgânicos como a acetona, piridina, lactato de etilo, tetrahidrofurano, xileno, acetato de etilo, dimetilsulfóxido N,N-dimetilformamida, e metiletilcetona. Os não-solventes típicos para os polímeros à base de ácido láctico são água, álcool (metanol, etanol, propileno glicol) e hidrocarbonetos (com o hexano, heptano, etc.) (SÖDERGÅRD; STOLT, 2002).

Embora o PLA tenha muitas propriedades desejáveis para diversas aplicações, há algumas limitações para outros propósitos, como ocorre com qualquer polímero. Pesquisadores vêm expandindo o uso do PLA e suas aplicações através de blendas do polímero com diversas resinas biodegradáveis e/ou pela combinação de PLA com materiais de enchimento como fibras e micro- e nanopartículas (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016).

3. FIBRAS NATURAIS COMO MATERIAL DE REFORÇO

De acordo com Neto e Pardini (2006) os materiais que constituem o compósito são chamados de fases, sendo que uma delas é descontínua, denominada de reforço, sendo responsável por fornecer resistência ao esforço e a outra fase é contínua, chamada de matriz, correspondendo ao meio de transferência desse esforço. Dessa forma, as propriedades dos compósitos são influenciadas pelas propriedades dos materiais das fases constituintes, pela distribuição e interação entre o reforço e a matriz. Assim, a finalidade da combinação dos materiais é promover características específicas para o compósito dependendo da aplicação.

A aplicação de fibras naturais como materiais de reforço para compósitos biodegradáveis tem sido bastante estudada (SALGADO et al., 2008; CHIELLINI; CINELLI; ILIEVA, 2009; MALI et al., 2010; POLETTTO et al., 2011; CALEGARI; OLIVEIRA, 2016), pois elas, além de ajudar na fragmentação dos compostos poliméricos descartados, reduz a quantidade de material polimérico utilizado na fabricação dos mesmos, proporciona melhorias na resistência mecânica e estabilidade térmica e reduz custos, uma vez que muitas são provenientes de

resíduos industriais (SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009; LEMOS; MARTINS, 2014).

As fibras naturais podem ser classificadas com base na sua origem, que pode ser: vegetal, animal ou mineral. As fibras vegetais são as mais utilizadas como reforços em compósitos podendo ser provenientes da madeira ou não, sendo seus principais componentes a celulose, a hemicelulose, a lignina, as pectinas e as ceras. As fibras de madeira podem ser extraídas de madeiras macias ou duras ou ainda podem ser recicladas. As fibras não derivadas de madeira podem ser extraídas de diversas partes das plantas (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015), como as oriundas de produtos agrícolas como palha de trigo, arroz, caules e sabugos de milho e de outras espécies, de baixo custo devido à grande disponibilidade desses resíduos agrícolas (PANTHAPULAKKAL; ZERESHKIAN; SAIN, 2006).

A utilização de subprodutos agrícolas, como uma fonte de fibras naturais, ajuda na preservação da terra e dos recursos naturais necessários para o cultivo de novas fibras, assim, é benéfica para a agricultura e contribui para solucionar o problema da eliminação dos resíduos agrícolas. Conforme Machado et al. (2010), no Brasil, há uma grande variedade de fibras vegetais devido à biodiversidade existente no território do País, como: sisal, coco, juta, curauá, fibra de bagaço de cana-de-açúcar, do bagaço de mandioca e outras, com diferentes propriedades químicas e físicas.

Na seleção de fibras para reforço, é imprescindível considerar vários fatores como: custo e disponibilidade, efeito sobre as características de fluidez do polímero, propriedades físicas, estabilidade térmica, resistência química, abrasividade ou desgaste, biodegradabilidade, toxicidade, reciclabilidade, molhabilidade e compatibilidade com a matriz polimérica. Deve-se considerar também a possibilidade de ocorrência de incompatibilidade entre a matriz polimérica e a fibra, haja vista que a interação interfacial é, em muitos casos, muito fraca. Para materiais biodegradáveis é interessante que as fibras também sejam biodegradáveis, para que se tornem uma alternativa ambientalmente mais correta e se mantenha a biodegradabilidade do material (GIRONÈS et al., 2012).

Para Ishizaki et al. (2006) nos compósitos de polímeros com fibras celulósicas, a distribuição da tensão aplicada ao compósito é realizada pela matriz

polimérica. Os autores ainda afirmam que a escolha das fibras é limitada devido à temperatura necessária para o processamento, pois fibras lignocelulósicas sofrem degradação em temperaturas elevadas.

Quando fibras naturais são utilizadas em uma matriz de amido termoplástico, é esperado um aumento das propriedades mecânicas do compósito resultante, isso se deve à similaridade química entre o amido e as fibras que contêm alto conteúdo celulósico, promovendo assim, uma boa compatibilidade entre o amido e a fibra (MA; YU; KENNEDY, 2005).

Muitos fatores influenciam no desempenho de fibras naturais utilizadas como reforço em compósitos, como a fração de volume das fibras, a razão de aspecto (comprimento da fibra dividido pelo seu diâmetro), adesão da fibra na matriz, interface de transferência de tensão e orientação das fibras na matriz. Entre as propriedades do compósito obtido, a tensão na ruptura do material depende principalmente da matriz polimérica, enquanto que o módulo de Young depende das propriedades da fibra empregada na produção do compósito (KU et al., 2011; NABI SAHEB; JOG, 1999).

Diversos autores produziram materiais contendo fibras naturais como reforço em matriz de amido e álcool polivinílico (PVA), ou em outros polímeros utilizando diferentes técnicas de produção. Müller, Laurindo e Yamashita (2009) adicionaram fibras celulósicas em filmes de amido produzidos por *casting*; a adição de fibras promoveu um aumento na tensão de ruptura e no módulo de Young e reduziu a elongação.

Mali et al. (2010) produziram compósitos biodegradáveis de amido de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar e PVA por extrusão e observaram que a adição da fibra em níveis baixos melhorou a resistência a água, mas em níveis elevados (40%) resultou em um material denso, compacto e com aspecto amarelado.

Cinelli, Chiellini e Imam (2008) produziram laminados termoformados baseados em PVA/amido/glicerol com a adição de fibras de bagaço de laranja e maçã e de cana-de-açúcar. Os autores observaram uma ampla variação nas propriedades mecânicas com relação à fonte de fibras utilizada, sendo que as fibras oriundas dos bagaços de maçã e de cana-de-açúcar apresentaram os maiores

valores das propriedades mecânicas. De acordo com os autores, essa variação foi devida ao formato e a composição das fibras.

Além das características intrínsecas de cada tipo de fibra, as propriedades dos materiais obtidos podem estar diretamente relacionadas ao processo de produção dos materiais. Chiellini et al. (2001) utilizaram as mesmas fibras e matrizes poliméricas estudadas por Cinelli, Chiellini e Imam (2008), mas produziram os filmes pelo método de *casting*. Os resultados foram significativamente diferentes quando comparados os trabalhos, sendo que as fibras oriundas de bagaço de laranja apresentaram as melhores propriedades mecânicas.

Cinelli et al. (2006) observaram que compósitos contendo PVA, amido de milho e fibras de milho apresentaram boa processabilidade na presença de plastificantes adequados durante o processo de injeção, mas a adição de amido levou a uma pequena redução das propriedades do material, porém reduziu significativamente o custo total. Isso demonstra que o uso de fibras naturais como reforço em materiais biodegradáveis é viável, porém é dependente de várias condições, sendo a forma de processamento e a fonte ou características da fibra muito importantes na definição das propriedades finais dos materiais obtidos.

Jandas, Mohanty e Nayak (2012) produziram biocompósitos de PLA/ fibra de bananeira utilizando moldagem por compressão das lâminas. Os autores observaram que quanto maior a concentração das fibras (10 a 30%) nas formulações melhores as propriedades mecânicas, chegando a um aumento de 136% da resistência à tração, porém a capacidade de absorção de água também aumentou devido à natureza altamente hidrofílica da fibra.

Islam et al. (2017) produziram biocompósitos de fibras de kenaf/ cascas de frutos de palma/ PLA utilizando prensa hidráulica aquecida e observaram que a resistência à tração reduziu drasticamente com a adição das fibras naturais e que o PLA puro apresentou maior resistência à tração.

Dong et al. (2014) produziram biocompósitos laminados (prensa hidráulica) de PLA/ fibras de coco e observaram que a resistência à tração e o alongamento na ruptura foram consistentemente mais baixos que o PLA puro, exceto para a adição de 30% de fibras. No geral, as fibras de coco apresentaram elevado alongamento na ruptura (15 – 40%) quando comparadas com outras fibras naturais típicas, como a juta e o sisal, com valores de alongamento menores: 1,16 –

1,5% e 3,0 a 7,0%, respectivamente. Tal característica da fibra de coco implica no aumento do alongamento na ruptura dos biocompósitos com 30% da fibra, o que pode ser atribuído à existência de excessivos feixes de fibra desatados, que facilitaram a posterior deformação longitudinal de biocompósitos sob carga de tração.

Reddy, Misra e Mohanty (2013) produziram biocompósitos de polipropileno (PP)/ PLA/ casca de aveia, sem e com um compatibilizante, por moldagem por injeção. Os autores observaram que, sem o compatibilizante, a resistência à tração diminuiu com a adição da fibra aos polímeros, e com o compatibilizante a resistência foi maior que do PP puro. As micrografias confirmaram que o uso do compatibilizante melhorou a adesão interfacial entre as fibras e a matriz, resultando em uma maior resistência à tração do material produzido.

3.1. Bagaço de Mandioca (BM)

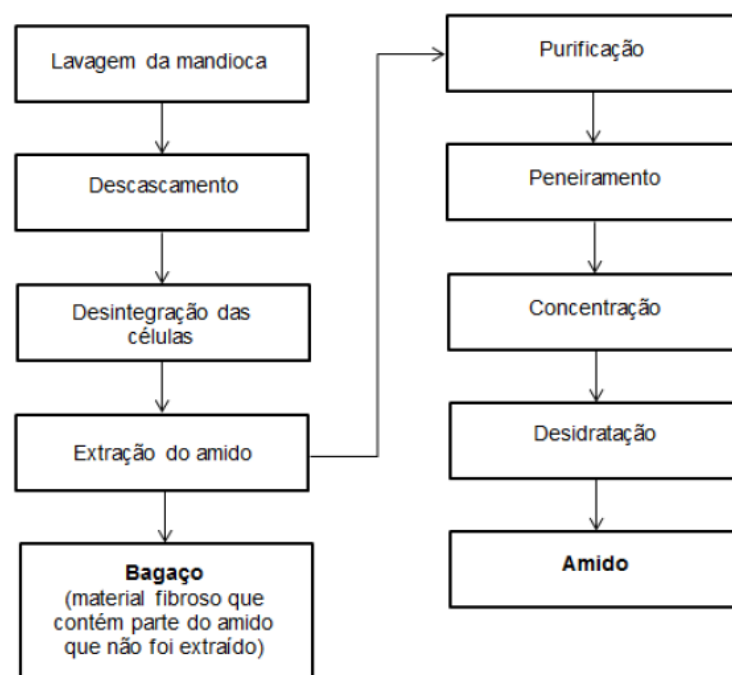
Um produto agrícola abundante é a mandioca (*Manihot esculenta* Cranz) e esta é uma das mais importantes culturas alimentares nos trópicos úmidos e adapta-se, particularmente, em ambientes de baixa disponibilidade de água e nutrientes. Devido ao fato de a mandioca apresentar uma série de vantagens em relação a outras culturas e ser um alimento de extrema importância para a população, principalmente de países tropicais, onde sua produção é mais elevada, sua industrialização vem ganhando destaque na economia, sendo utilizada como matéria-prima para diversos produtos, como a fécula e seus derivados (FIORDA et al., 2013).

A produção brasileira de mandioca atingiu cerca de 20 milhões de toneladas em 2018, com uma área colhida de aproximadamente 1,5 milhões de hectares. Em 2017 a produção foi de 20,61 milhões de toneladas, 13% inferior devido à redução da área plantada observada na maioria dos estados brasileiros. Os principais estados produtores de fécula em 2017 foram o Pará com 20,55%, seguido pelo Paraná com 14,79% e pelo estado da Bahia na 3ª colocação com 10,09%. Produção mais modesta é apresentada pelo estado do Maranhão, com apenas 6,38% ocupando a 4ª colocação no ranking nacional. Os demais estados da Federação Brasileira, juntos, detém pouco mais de 48% da produção nacional de mandioca (CONAB, 2019; IBGE, 2019; EMPRAPA, 2019).

À semelhança do que acontece nas regiões Norte e Nordeste, somente os estados do Pará, Bahia, Maranhão, Acre e Amazonas respondem por 46,4% da produção nacional de mandioca (t) em aproximadamente 54,29% das áreas plantadas (ha) de mandioca no Brasil. Todavia, apresentam baixa produtividade com rendimentos abaixo da média nacional. Por sua vez, o estado do Paraná, com pouco mais de 8,9% de área plantada, responde sozinho por 14,79% da produção brasileira de mandioca, com uma produtividade de 24.234,95 kg/ha, contra 14.347,90 kg/ha do estado do Pará, o maior produtor nacional (CONAB, 2019; IBGE, 2019; EMPRAPA, 2019).

A utilização visando o benefício industrial da mandioca gera uma série de resíduos cujo impacto no meio ambiente pode ser extremamente danoso, pois, mesmo as pequenas unidades fabris, como as casas de farinha e polvilheiras, podem gerar quantidades significativas de resíduos sólidos (casca e bagaço) e líquidos (manipueira e água de extração de fécula) (MARTINEZ; FEIDEN, 2017). Um dos resíduos sólidos, o bagaço de mandioca, também conhecido como massa ou farelo, é composto pelo material fibroso da raiz e parte do amido que não foi possível extrair no processamento (Figura 12).

Figura 12 - Fluxograma do processo de obtenção do amido, destacando a geração do bagaço de mandioca.



Fonte: CARVALHO, 2018.

A composição do bagaço varia principalmente quanto ao teor de amido, que tem uma relação direta com a variedade de mandioca e com a eficiência do processo de extração. Na Tabela 2 apresentam-se diferentes composições do bagaço de mandioca determinadas por alguns autores.

Tabela 2 - Composição físico-química do bagaço de mandioca (g 100 g⁻¹ peso seco).

COMPOSIÇÃO	Jasko et al. (2011)	Fiorda et al. (2013)	Farias et al. (2014)
Umidade	11,5	9,0	7,2
Proteínas	1,9	2,0	1,9
Lipídeos	0,1	2,3	0,1
Fibras	31,6	56,8	42,9
Cinzas	1,9	1,8	2,4
Carboidratos	53,0	28,0	45,4

Fonte: JASKO et al., 2011; FIORDA et al., 2013; FARIAS et al., 2014.

Nas fecularias para cada tonelada de raiz processada são produzidos cerca de 930 kg de bagaço com 85% de umidade e, após seco, este resíduo apresenta em média 75% de amido e 11,5% de fibras. Este material é gerado na etapa de separação da fécula e, por ser intumescido de água, apresenta teor de umidade maior que a própria matéria-prima (RODRIGUES; CALIARI; ASQUIERI, 2011). Devido ao elevado teor de umidade, o processo de secagem ou transporte desse resíduo representa alto custo, não motivando os produtores a aproveitar esse material para outros fins e com frequência, uma solução imediata é dispor o bagaço em valas por grande parte das fecularias.

O descarte indevido desse material representa um problema ambiental, além de um desperdício de uma matéria-prima que poderia ser melhor aproveitada. Muitas vezes os produtores de fécula doam o bagaço para ser utilizado na ração para bovinos, mas ele acaba sendo um material pouco atrativo para essa finalidade devido ao seu baixo teor de proteínas. Para contornar esse problema, alguns autores recomendam a mistura de bagaço com farelo de algodão, como complementação proteica (MARTINEZ; FEIDEN, 2017).

Nos últimos anos, pesquisas vêm sendo realizadas na tentativa de agregar valor aos resíduos gerados pela agroindústria. Pandey et al. (2000), utilizaram o bagaço de mandioca como substrato para processos microbianos, obtendo produtos com maior valor agregado, como compostos aromáticos e ácidos orgânicos. Entre os vários compostos produzidos, o ácido cítrico merece especial atenção por ser um produto utilizado em diversos setores em indústrias alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos. A utilização do bagaço de mandioca como substrato na produção de ácido cítrico foi considerada excelente, dando 13,64 g de ácido cítrico para cada 100 g de substrato seco, o que equivale a um rendimento de 41,78%. Em condições ótimas de fermentação, o rendimento pode chegar até 70%.

O bagaço de mandioca possui elevado teor de amido (acima de 60% em peso seco) (CONTRERAS et al., 2017) e a recuperação deste amido residual por tratamento físico ou biológico tem sido objeto de pesquisas visando à melhoria dos processos, com o objetivo de agregar valor à matéria-prima (NIGAM; SINGH, 2011).

Existem alguns grupos de pesquisa que desenvolvem embalagens utilizando como matérias-primas a fécula e o bagaço de mandioca, com o objetivo de substituir as embalagens confeccionadas a partir de polímeros derivados do petróleo. Por ser uma fonte natural renovável, a mandioca só agrega benefícios à produção de embalagens, permitindo a redução do impacto ambiental causado pelo descarte inadequado de materiais derivados do petróleo.

Carr et al. (2006) produziram bandejas biodegradáveis de amido com fibras de mandioca e trigo, separadamente, nas proporções de 1, 2 e 3 %, pelo processo de termoformagem. O aumento da concentração de fibras resultou em compósitos com maior densidade e menor flexibilidade, provavelmente devido à baixa homogeneidade entre as fibras e a matriz polimérica.

Matsui et al. (2003) produziram bandejas de polpa moldada a partir de bagaço de mandioca e papel Kraft. As massas foram preparadas individualmente, misturadas e as bandejas foram preparadas em um molde formado por telas de aço. A utilização de 10% de papel Kraft ao bagaço permitiu a formação de um compósito com características semelhantes à polpa moldada comercial. Estas bandejas são uma alternativa para a utilização do bagaço de mandioca e elas foram resistentes o suficiente para permitir sua utilização no acondicionamento de frutas e legumes.

Debiagi (2013) produziu bandejas de amido e bagaço de mandioca por termoformagem e observou que a incorporação do bagaço às matrizes de amido não resultou em melhorias significativas, no entanto a bandeja produzida exclusivamente de bagaço de mandioca apresentou as melhores propriedades mecânicas e o menor custo de produção. Com a incorporação do PVA (álcool polivinílico) às matrizes de bagaço de mandioca observou-se um aumento da resistência mecânica e da flexibilidade das bandejas e uma redução da capacidade de absorção de água, nas proporções de 2,5 e 5,0% de PVA utilizada (DEBIAGI; MARIM; MALI, 2014).

Gross e Pinto (2014) utilizaram polipropileno isotático (PPi) e bagaço de mandioca para produzirem compósitos por extrusão e moldagem por injeção. Os autores observaram que o resíduo agregado ao PPi, alterou suas propriedades, resultando em materiais com menor resistência à tração que o polímero puro.

3.2. Amido Termoplástico (ATp)

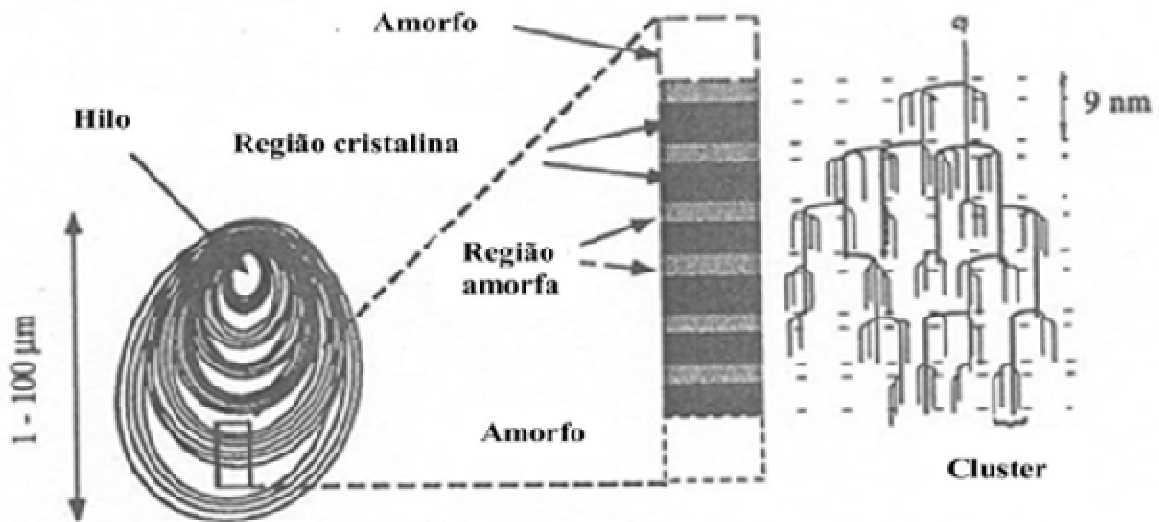
O amido é um carboidrato de reserva dos vegetais superiores, abundante, amplamente distribuído na forma de grânulos, cuja forma, tamanho, associações e composição (glicosídeos, umidade, lipídeos, proteínas e minerais) são dependentes de sua origem botânica, mas também são afetados por outros fatores como modificações químicas, composição do sistema, pH e força iônica do meio. As principais fontes comerciais de amido para fins alimentícios e industriais são os cereais, como milho, arroz e trigo, os tubérculos, como a batata, e as raízes, como a mandioca (BILCK, 2010; SOUSA, 2012b; OLIVATO, 2013).

Segundo Xie et al. (2013), os grânulos de amido são bem conhecidos por apresentar estrutura multicamadas em escala molecular, isto é, os grânulos (<1 a 100 μm) apresentam camadas alternadas de estrutura cristalina (mais densas) e amorfa (menos densas) com certa organização molecular, o que lhes confere uma arquitetura concêntrica tridimensional a partir do hilo (centro), com graus de cristalinidade que variam de 15 a 45%, dependendo da fonte botânica (Figura 13).

Quando visto em luz polarizada, o grânulo de amido é birrefringente, devido à orientação regular das regiões amorfas e cristalinas, resultando no modelo físico típico de “Cruz de Malta” (XIE et al., 2013; OLIVATO, 2013).

O amido é um complexo macromolecular contendo dois principais componentes compostos por unidades de D-glicose arranjadas estruturalmente de forma diferente, a amilose e a amilopectina, cujos níveis podem variar de acordo com a sua origem (Tabela 3).

Figura 13 - Estrutura do grânulo de amido indicando as regiões amorfas e cristalinas.



Fonte: SHIRAI, 2013a.

Tabela 3 – Teores de amilose e amilopectina em amidos naturais.

FONTE	AMILOSE (%)	AMILOPECTINA (%)
Milho	25-27	73-75
Batata	18-23	77-82
Trigo	20-24	76-80
Arroz	15-25	75-85
Mandioca	16-20	80-84

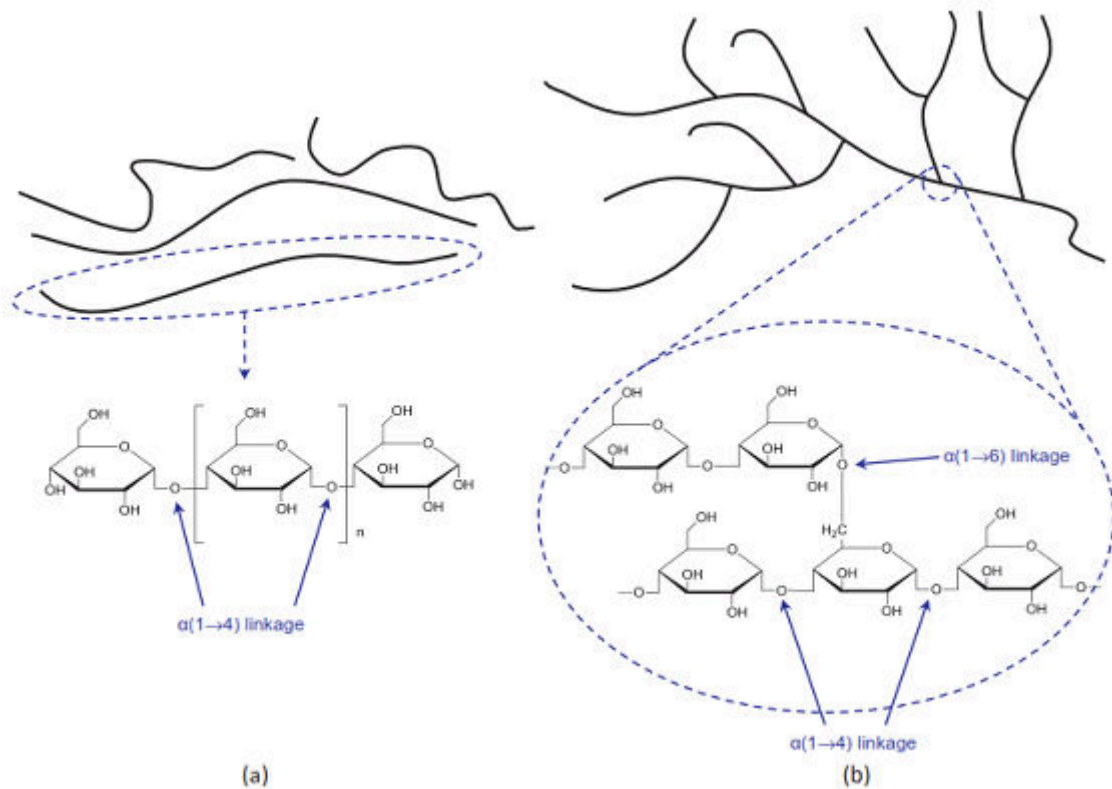
Fonte: MALI, 2002.

A amilose (Figura 14a) é constituída por resíduos de D-glicose ligados em α -(1 \rightarrow 4), com grau de polimerização alto (600) e massa molecular de 105 a 106 Da. É um polímero com estrutura predominantemente linear, mas pode apresentar um pequeno número de ramificações. Além disso, a sequência de ligações tipo α faz com que este polímero possuía uma conformação helicoidal, cujo

interior apresenta forte caráter hidrofóbico e a parte externa expõe numerosos grupos hidroxilas (BILCK, 2010).

A amilopectina (Figura 14b) é um polímero altamente ramificado com massa molecular de 107 a 109 Da. É constituída por unidades de D-glicose ligadas em α -(1 \rightarrow 4) (cerca de 95%) e α -(1 \rightarrow 6) (cerca de 5%), com pontos de ramificação localizados a cada 22 a 25 unidades de glicose e com cadeias pendentes de grau de polimerização em torno de 15, que são responsáveis pela cristalinidade do material (XIE et al., 2013). A parte linear da amilopectina também forma uma estrutura helicoidal, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, e as ramificações ficam expostas na parte externa, formando uma estrutura arborescente (BILCK, 2010).

Figura 14 – Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b).



Fonte: XIE et al., 2013.

As propriedades do amido variam de acordo com a razão entre amilose e amilopectina. A amilopectina, especificamente, tem grande efeito nas propriedades físicas e biológicas. Novas técnicas de melhoramento genético foram desenvolvidas para modificar o teor de amilose e amilopectina em amidos de

cereais, com teores de amilopectina acima de 80% (amido ceroso), e de amilose variando de 50 a 70%; nestes casos, representando menos de 1% da produção total de cereais. Estas modificações provocam alterações morfológicas dos grânulos de amido, mudanças na temperatura de gelatinização, e no aumento da resistência à hidrólise ácida e enzimática (HUNG et al., 2008; JIANG et al., 2010).

Vários tipos de estrutura cristalina podem ser encontrados nos grânulos de amido, tipos A, B e C, que diferem entre si principalmente pela densidade do empacotamento das duplas hélices, sendo que os amidos do tipo A são mais densos. Além desta característica, a diferença também está associada com o conteúdo de água e o tamanho da cadeia de amilopectina. O amido tipo B apresenta conteúdo de água maior e as cadeias longas de amilopectina são mais numerosas quando se compara aos amidos tipo A (SHIRAI, 2013a).

A cristalinidade do tipo A é característica de amido de cereais como milho, trigo e aveia, e a do tipo B é característica de tubérculos (batata e mandioca) e amido rico em amilose. A cristalinidade do tipo C compreende uma mistura dos tipos A e B, encontrado em amidos provenientes de leguminosas e também em cereais cultivados em condições específicas de hidratação e temperatura. O tipo C pode ainda ser classificado como Ca, Cb ou Cc de acordo com sua proximidade com as estruturas tipo A ou B (BULÉON et al., 1998; CORRADINI et al., 2005; SHIRAI, 2013a).

Muitas das propriedades funcionais do amido são exibidas somente após a ruptura da sua estrutura, que ocorre por aquecimento em meio aquoso (STEENEKEN; WOORTMAN, 2009). O aquecimento em meio aquoso provoca o inchamento dos grânulos até seu rompimento, onde as ligações de hidrogênio da região amorfa são rompidas. Ocorre a lixiviação de moléculas de amilose e amilopectina para fora do grânulo, provocando destruição da ordem molecular e mudanças irreversíveis nas suas propriedades, como na cristalinidade. A temperatura na qual ocorre este tipo de transformação é chamada de temperatura de gelatinização (SOUZA; ANDRADE, 2000).

Os fenômenos que possibilitam a destruição da organização dos grânulos de amido são a gelatinização e a fusão. O processo de gelatinização pode ser definido como um fenômeno irreversível que inclui a perda da estrutura cristalina do amido promovendo a sua solubilização, onde há a transição dos grânulos de

amido a partir de um estado ordenado para um estado desordenado (GIROTO, 2013). Quando uma suspensão aquosa de amido é aquecida, as ligações de hidrogênio são rompidas e as moléculas de água se ligam aos grupos hidroxilas na molécula de amido. Durante esse tempo, todas as duplas hélices da amilopectina desassociam-se, resultando em maior intumescimento dos grânulos e dissolução dos cristais. No entanto, quando a destruição da estrutura cristalina ocorre em meios com baixa quantidade de água esse fenômeno é conhecido como fusão e requer temperatura bem mais elevada do que a gelatinização (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010b).

Após a gelatinização, as moléculas de amido podem começar a se reassociar através de ligações de hidrogênio, favorecendo a formação de uma estrutura mais ordenada que, sob condições favoráveis, pode formar uma estrutura novamente cristalina; a este conjunto de alterações dá-se o nome de retrogradação ou recristalização. A recristalização é o mais importante fenômeno que leva ao envelhecimento dos filmes de amido, tornando-os mais rígidos e quebradiços. As condições de armazenamento de uma forma geral afetam a velocidade de recristalização, mas pode-se ressaltar o fenômeno da transição vítrea, como um importante parâmetro na determinação da velocidade de recristalização do amido (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010b).

O amido tem sido estudado como matéria-prima na produção de materiais biodegradáveis por extrusão, pois é possível transformar o amido nativo em amido termoplástico (ATp). O amido não é um polímero termoplástico verdadeiro, mas na presença de plastificante (água, glicerol, sorbitol e outros), altas temperaturas (90-180 °C) e cisalhamento (extrusão), ele funde e flui, permitindo seu uso em equipamentos de injeção e sopro, igualmente como ocorrem nos plásticos sintéticos. Durante a obtenção do material termoplástico, a estrutura granular semicristalina do amido é destruída para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa (AVÉROUS, 2001; AVÉROUS; BOQUILLON, 2004; LIU et al., 2009; SHIRAI, 2013a).

O amido é utilizado em blendas com outros polímeros devido ao fato de ter um baixo custo e uma grande disponibilidade no mercado (GOODSHIP, 2009). Já foi inserido com diferentes graus de sucesso em blendas com diversos polímeros biodegradáveis, como o poli (ácido lático) (PLA) (SHIRAI et al., 2013b;

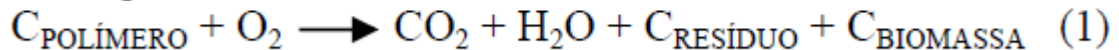
SHIRAI; ZANELA; YAMASHITA, 2014), poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) (REIS et al., 2014; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; OLIVATO et al., 2012; NOBREGA et al., 2013), poli (succinato co-adipato de butileno) (PBSA) (SAKANAKA, 2007; BOCCHINI; BATTEGAZZORE; FRACHE, 2010), policaprolactona (PCL) (ROSA et al., 2004; AVELLA et al., 2000) e poli (vinil álcool) (PVA) (ZANELA et al., 2015a; ZANELA et al., 2015b; BRANDELERO et al., 2015).

4. VIAS DE DEGRADAÇÃO DO PLA / BAGAÇO DE MANDIOCA (AMIDO / CELULOSE)

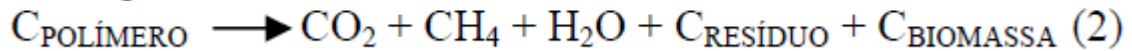
A degradação pode ser definida como qualquer fenômeno que provoque uma mudança química na cadeia polimérica, normalmente com redução da massa molar e, conseqüentemente, queda nas propriedades físico-mecânicas. Ocorre modificação química destrutiva com a quebra de ligações covalentes e formação de novas ligações. As reações de degradação dos materiais poliméricos estão relacionadas com as condições em que são expostos (MENDES, 2013).

A biodegradação é a degradação de um material causada por atividade biológica, principalmente pela ação enzimática de microrganismos (bactérias, fungo, algas). O processo inclui dois passos essenciais: a despolimerização das cadeias, que normalmente ocorre através de enzimas extracelulares e a mineralização, que é a conversão do polímero em biomassa, minerais, água, dióxido de carbono e metano. Este processo normalmente é intracelular. As enzimas rompem ligações químicas da cadeia principal do polímero, sendo necessárias condições favoráveis de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio, para a atuação dos microrganismos (BASTIOLI, 2005; DE PAOLI, 2008). A biodegradação pode ocorrer tanto na presença como na ausência de oxigênio, biodegradação aeróbica e anaeróbica respectivamente. Estes processos são representados pelas reações 1 e 2.

Biodegradação Aeróbica:



Biodegradação Anaeróbica:



A biodegradação também é afetada pela estrutura química e física dos materiais. Desta forma, a primeira exigência é que o polímero contenha ligações químicas que sejam susceptíveis de hidrolisar enzimaticamente. Fatores que afetam negativamente a degradação enzimática são a ramificação, hidrofobicidade, elevadas massas moleculares e cristalinidade (MENDES, 2013).

Existem diversos métodos de avaliar a biodegradação descritos na literatura. Basicamente os métodos se baseiam em monitorar o crescimento de microrganismos, o consumo do substrato (polímero), a liberação de CO₂ e mudanças nas propriedades do polímero (BASTIOLI, 2005). Alguns deles avaliam a velocidade de crescimento da colônia de microrganismos em contato direto com o polímero (FUKUSHIMA et al., 2009), outros medem a velocidade de liberação de CO₂ (BRITO et al., 2011) e tem o método onde o polímero é enterrado em condições controladas de temperatura, pH, umidade e disponibilidade de oxigênio, e em intervalos de tempo pré-determinados, amostras do polímero são retiradas e analisadas (microscopia, ensaios mecânicos, FTIR, variação massa) para detectar a evolução da biodegradação no tempo (FUKUSHIMA et al., 2009).

4.1. Degradação do PLA

O principal mecanismo de degradação do PLA é a hidrólise química seguida da biodegradação. O PLA de alta massa molar é hidrofóbico e com a diminuição da massa molar devido a hidrólise química, ele se torna hidrofílico. A hidrólise química é afetada pela temperatura e difusão de água na matriz polimérica (inicialmente nas regiões amorfas) (MENDES, 2013).

Em geral, a cisão da cadeia principal do PLA ocorre na região das ligações éster, levando a formação de oligômeros. O número de oligômeros irá depender do número de ligações éster presentes na cadeia principal. Normalmente

a biodegradação ocorre em três etapas: 1º a despolimerização, 2º o PLA produz ácido lático e por último o ácido lático se decompõe em CO₂ e H₂O na presença de uma enzima produzida pelos microrganismos. Dimensões da peça, cristalinidade e misturas (blendas, compósitos, nanocompósitos) afetarão a taxa de degradação. Produtos de PLA se degradam rapidamente tanto em condições aeróbicas como em condições anaeróbicas de compostagem. Sob condições normais de uso, o PLA é muito estável e mantém a sua massa molecular e propriedades físicas durante anos (LIM; AURAS; RUBINO, 2008; CALABIA et al., 2010; BRITO et al., 2011).

A biodegradabilidade do PLA tem sido estudada em solo, compostagem e em condições aquáticas. Alguns trabalhos realizados:

- estudo em solo por 6 semanas do PLLA e observaram que não houve nenhuma perda de massa (OHKITA; LEE, 2006);
- amostras de filmes rígidos (espessura de 0,3 mm), sob condições de compostagem e observaram a desintegração das amostras e a formação de produtos ácidos de degradação solúveis em água após 70 dias (temperatura de até 59 °C) (SIKORSKA et al., 2015);
- utensílios de PLA para alimentos perderam 34% de massa durante a compostagem e degradaram em pequenos fragmentos após 7 semanas expostos a 65 °C (MULBRY; REEVES; MILLNER, 2012);
- perda de massa do PLA de 2,5% foi observada em um ambiente marinho simulado após 600 dias (PELEGRINI et al., 2016);
- material de embalagem de PLA, em compostagem simulada, não mostrou evidência visual de degradação microbiana e observou-se perda de massa < 5% após 180 dias (SONG et al., 2009).

4.2. Degradação do bagaço de mandioca

A complexidade física e química dos resíduos orgânicos desfavorece a ocorrência de um processo degradativo biologicamente simples. As paredes das células vegetais, por exemplo, são compostas de uma intrincada rede de fibras de celulose juntamente com a pectina heteropolimérica, hemicelulose e, em tecidos maduros, lignina. Além disso, os tecidos vegetais frequentemente possuem uma cutícula protetora de gomas e ceras, podendo conter ainda compostos

antimicrobianos que podem inibir a ação de certas enzimas degradativas (TAUK, 1990).

Entre 50% e 80% da matéria seca dos vegetais é carboidrato, enquanto os microrganismos contêm até 60% de C orgânico. A quantidade e proporção deste elemento na célula, tecidos ou organismos inteiros são determinadas pelas espécies e idade dos indivíduos. Por exemplo, embora os carboidratos solúveis em água possam predominar em plantas jovens, as maduras têm maior porcentagem de celulose, hemicelulose e lignina. A decomposição de material vegetal exógeno envolve pelo menos quatro grupos distintos de microrganismos: celulolíticos, hemicelulolíticos, pectinolíticos e ligninolíticos (TAUK, 1990).

As principais causas associadas ao mecanismo de degradação dos polissacarídeos são a desidratação e despolimerização, sendo a água o principal produto da decomposição do amido, formada por condensação intermolecular ou intramolecular das hidroxilas do amido (BRITO et al., 2011).

A adição de amido aos polímeros é considerada uma alternativa viável para acelerar o ataque de microrganismos e garantir pelo menos uma biodegradação parcial. Os microrganismos consomem o amido circundante e o polímero perde sua integridade estrutural. Esse processo faz com que haja deterioração das propriedades mecânicas, facilitando a quebra do material por outros mecanismos de degradação. O consumo do amido pelos microrganismos aumenta a porosidade e a razão superfície/volume da blenda, o que resulta na perda da integridade da matriz polimérica, aumentando sua biodegradabilidade (SCHLEMMER, 2007).

Diante do exposto acima, o presente trabalho tem como proposta desenvolver um material biodegradável, à base de poli (ácido lático) e bagaço de mandioca, que possa ser reciclado ou biodegradado, para minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado das embalagens convencionais.

REFERÊNCIAS

ABE, H.; TAKAHASHI, N.; KIM, K. J.; MOCHIZUKI, M.; DOI, Y. Thermal degradation processes of end-capped poly(L-lactide) s in the presence and absence of residual zinc catalyst. **Biomacromolecules**. v. 5, p. 1606–1614, 2004. doi:10.1021/bm0497872

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Disponível em: http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/08/PERFIL_2018_Versa%CC%83o_Web.pdf Acesso em 25 jul. 2019.

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Disponível em: <http://abrelpe.org.br/download-panorama-2017/> Acesso em 24 jul. 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard specification for compostable plastics – D6400-04. **Annual Book of ASTM Standards**: Philadelphia: ASTM, 2004.

AOYAGI, Y.; YAMASHITA, K.; DOI, Y. Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ε-caprolactone], and poly[(S)-lactide]. **Polymer Degradation and Stability**. v. 76, p. 53–59, 2002. doi: 10.1016/S0141-3910(01)00265-8

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular Bioscience**. v. 4, n. 9, p. 835-864, 2004. doi: 10.1002/mabi.200400043

AVELLA, M.; ERRICO, M. E.; LAURIENZO, P.; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M.; RIMEDIO, R. Preparation and characterization of compatibilised polycaprolactone/starch composites. **Polymer**. v. 41, n. 10, p. 3875–3881, 2000. doi:10.1016/S0032-3861(99)00663-1

AVÉROUS, O. M. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. **Polymer**. v. 42, p. 6209–6219, 2001.

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

BASHIR, Z.; AL-URAINI, A-A.; JAMJOOM, M.; AL-KHALID, A.; AL-HAFEZ, M.; ALI, S. Acetaldehyde generation in poly(ethylene terephthalate) resins for water bottles.

Journal of Macromolecular Science. v. A39, p. 1407–1433, 2002. doi: 10.1081/MA-120016044

BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers.** Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.

BILCK, A. P. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis para cobertura de solo, ensacamento de frutos e sacos para mudas.** 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2010.

BISCHOFF, C. A.; WALDEN, P. Ueber das glycolid und seine homologen. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.** v. 26, n. 1, p. 262-265, 1893. doi: 10.1002/cber.18930260158

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm Acesso em 29 jul. 2019.

BOCCHINI, S.; BATTEGAZZORE, D.; FRACHE, A. Poly (butylensuccinate co-adipate) - thermoplastic starch nanocomposite blends. **Carbohydrate Polymers.** v. 82, n. 3, p. 802–808, 2010. doi:10.1016/j.carbpol.2010.05.056

BONCIU, F. The European Economy: From a Linear to a Circular Economy. **Romanian Journal of European Affairs.** v. 14, n. 4, p. 78-91, 2014.

BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers.** v. 82, p. 1102-1109, 2010.

BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; ZANELA, J.; BRANDELERO, E. M.; CAETANO, J. G. Mixture design applied to evaluating the effects of polyvinyl alcohol (PVOH) and alginate on the properties of starch-based films. **Starch – Stärke.** v. 67, p. 191–199, 2015. doi:10.1002/star.201400119

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos.** v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 23, p. 85–112, 1998.

CALEGARI, E. P.; OLIVEIRA, B. F. Composites from renewable sources as an alternative for product development. **Sustentabilidade em Debate - Brasília**. v. 7, n. 1, p. 140 - 155, 2016.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CALABIA, B. P.; TOKIWA, Y.; UGWU, C. U.; AIBA, S. Biodegradation. **in**: Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2010.

CARR, L. G.; PARRA, D. F.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B.; BUCHLER, P. M. Influence of fibers on the mechanical properties of cassava starch foams. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 14, p. 179-183, 2006. doi: 10.1007/s10924-006-0008-5

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH, M. L. Processing of poly (lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**. v. 95, p. 116-125, 2010. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045

CARVALHO, G. R. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas poliméricas empregando-se resíduos da indústria de amido de mandioca**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2018.

CASTRO-AGUIRRE, E.; IÑIGUEZ-FRANCO, F.; SAMSUDIN, H.; FANG, X.; AURAS, R. Poly (lactic acid) – Mass production, processing, industrial applications and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**. v.107, p. 333-366, 2016. doi: 10.1016/j.addr.2016.03.010

CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; ILIEVA, V. I. Environmentally compatible foamed articles based on potato starch, corn fiber, and poly (vinyl alcohol). **Journal of Cellular Plastics**. v. 45, n. 1, p. 17-32, 2009. doi: 10.1177/0021955X08099932

CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; IMAM, S. H.; MAO, L. Composite films based on biorelated agro-industrial waste and poly(vinyl alcohol). Preparation and mechanical properties characterization. **Biomacromolecules**. v. 2, n. 3, p. 1029–1037, 2001.

CINELLI, P.; CHIELLINI, E.; IMAM, S. H. Hybrid composite based on poly (vinyl alcohol) and fillers from renewable resources. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 109, n. 3, p. 1684–1691, 2008. doi: 10.1002/app.28300

CINELLI, P.; CHIELLINI, E.; LAWTON, J. W.; IMAM, S. H. Properties of injection molded composites containing corn fiber and poly(vinyl alcohol). **Journal of Polymer Research**. v. 13, n. 2, p. 107–113, 2006. doi: 10.1007/s10965-005-9012-z

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuário-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-mandioca/item/10996-mandioca-analise-mensal-dezembro-2018> Acesso em 11 out 2019.

CONTRERAS, A. P.; MENDOZA, J. S.; LOZANO, K. C.; PATERNINA, M. G. Characterization and desorption isotherm modeling of cassava bagasse (*Manihot esculenta* Crantz). **Starch**. v. 69, n. 3-4, p. 1-8, 2017. doi: 10.1002/star.201600020

CORRADINI, E.; LOTTI C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n.4, p. 268-273, 2005.

CUNHA, A. **Manual do Projectista para Moldes de Injeção de Plástico**. Marinha Grande: Edição Centimfe, v. 2, 2003.

DATTA, R.; HENRY, M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies—a review, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 81, n. 7, p. 1119–1129, 2006. doi: 10.1002/jctb.1486

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2ª versão on line (revisada). Editora Chemkeys, 2008.

DEBIAGI, F. **Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis de amido, bagaço de mandioca e álcool polivinílico com a incorporação de agentes antimicrobianos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2013.

DEBIAGI, F.; MARIM, B. M.; MALI, S. Properties of cassava bagasse and poly vinyl alcohol biodegradable foams. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 23, n. 2, p. 269-276, 2014. doi: 10.1007/s10924-014-0705-4

DONG, Y.; GHA0TAURA, A.; TAKAGI, H.; HAROOSH, H. J.; NAKAGAITO, A. N.; LAU, K-T. Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. v. 63, p. 76-84, 2014. doi: 10.1016/j.compositesa.2014.04.003

DORGAN, J. R.; JANSEN, J.; CLAYTON, M. P. Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid). **Journal of Rheology**. v. 49, n. 3, p. 607–619, 2005. doi:

10.1122/1.1896957

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Mandioca em números**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/congresso-de-mandioca-2018/mandioca-em-numeros> Acesso em 24 jul. 2019.

FARIAS, F. O.; JASKO, A. C.; COLMAN, A. D.; PINHEIRO, L. A.; SCHNITZLER, E.; BARANA, A. C.; DEMIATE, I. M. Characterisation of cassava bagasse and composites prepared by blending with low-density polyethylene. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v. 57, n. 6, p. 821-830, 2014. doi: 10.1590/S1516-8913201402506

FINOTTI, P. F. M. **Estudo do comportamento mecânico e biocompatibilidade de blendas PLA/PCL compatibilizadas e não-compatibilizadas**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2014.

FIORDA, F. A.; SOARES JR, M.; SILVA, F. A.; SOUTO, L. R. F.; GROSSMANN, M. V. E. Cassava bagasse flour: by product utilization and comparison with cassava starch. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia. v. 43, n. 4, p. 408-416, 2013. doi: 10.1590/S1983-40632013000400005

FOSTER, A.; ROBERTO, S. S.; IGARI, A. T. Economia Circular e Resíduos Sólidos: uma revisão sistemática sobre a eficiência ambiental e econômica. **Engema**. 2016.

FUKUSHIMA, K.; ABBATE, C.; TABUANI, D.; GENNARI, M.; CAMINO, G. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. v.94, n.10, 2009.

GIRONÈS, J.; LÓPEZ, J. P.; MUTJÉ, P.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; VILASECA, F. Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. **Composites Science and Technology**. v. 72, n. 7, p. 858–863, 2012. doi: 10.1016/j.compscitech.2012.02.019

GIROTO, A. S. **Nanocompósitos para a liberação controlada de compostos triazínicos aplicados como defensivos agrícolas**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2013.

GOSWAMI, J.; BHATNAGAR, N.; MOHANTY, S.; GHOSH, A. K. Processing and characterization of poly (lactic acid) based bioactive composites for biomedical scaffold application. **Express Polymer Letters**. v. 7, n. 7, p. 767-777, 2013. doi: 10.3144/expresspolymlett.2013.74

GROOT, W.; KRIEKEN, J. V.; SLIEKERSL, O.; DE VOS, S. Production and purification of lactic acid and lactide, **in**: Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H.

(Eds.), Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, p. 3–16, 2010. doi: 10.1002/9780470649848.ch1

GROSS, F.; PINTO, L. J. F. **Análise de compósitos poliméricos com reforço de agregados**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Gestão Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira. 2014.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites: Part A**. v.77, p. 1–25, 2015.

HARADA, J.; UEKI, M. M. **Injeção de Termoplásticos: produtividade com qualidade**. 1 ed. São Paulo: Artliber Editora, 2012.

HUANG J.; LISOWSKI, M. S.; RUNT, J. P.; HALL E.S.; KEAN, R. T.; BUEHLER N. Crystallization and microstructure of poly(L-lactide-co-mesolactide) copolymers. **Macromolecules**. v. 31, p. 2593–2599, 1998. doi: 10.1021/ma9714629

HUNG, P. H.; MAEDA, T.; MISKELLY, D.; TSUMORI, R.; MORITA, N. Physicochemical characteristics and fine structure of high-amylose wheat starches isolated from Australian wheat cultivars. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 656-663, 2008.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistemico-da-producao-agricola.html?=&t=o-que-e> Acesso em 29 jul. 2019.

ISHIZAKI, M. H.; VISCONTE, L. L. Y.; FURTADO, C. R. G.; LEITE, M. C. A.; LEBLANC, J. L. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: Influência do teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 16, n. 3, p. 182-186, 2006. doi: 10.1590/S0104-14282006000300006

ISLAM, M. S.; RAMLI, I. B.; HASAN, M. R.; ISLAM, M. M.; ISLAM, K. N.; HASAN, M.; HARMAEN, A. S. Effect of kenaf and EFB fiber hybridization on physical and thermo-mechanical properties of PLA biocomposites. **Fibers and Polymers**. v. 18, n. 1, p. 116-121, 2017. doi: 10.1007/s12221-017-6208-x

JAMSHIDIAM, M.; TEHRANY, E. A.; IMRAN, M.; JACQUOT, M.; DESOBRY, S. Poly (lactic acid): production, applications, nanocomposites and release studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. v. 9, p. 552-571, 2010. doi: 10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x

JANDAS, P. J.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Renewable resource-based

biocomposites of various surface treated banana fiber and poly lactic acid: characterization and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 20, p. 583-595, 2012. doi: 10.1007/s10924-012-0415-8

JASKO, A. C.; ANDRADE, J.; CAMPOS, P. F.; PADILHA, L.; PAULI, R. B.; QUAST, L. B.; SCHNITZLER, E.; DEMIATE, I. M. Physicochemical characterization of cassava bagasse *in natura* and after hydrolytic treatment. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**. v. 5, p. 427-441, 2011. doi: 10.3895/S1981-36862011000100006S1

JIANG, L.; WOLCOTT, M. P.; ZHANG, J. Study of biodegradable polylactide/ poly (butylenes adipate-co-terephthalate) blends. **Biomacromolecules**. v. 7, n. 1, p. 199–207, 2006.

KOLSTAD, J. J. Crystallization kinetics of poly (L-lactide-co-mesolactide). **Journal of Applied Polymers Science**. v. 62, p. 1079–1091, 1996. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19961114)62:7<1079::AID-APP14>3.0.CO;2-1

KOPINKE, F. D.; REMMLER, M.; MACKENZIE, K.; MODER, M.; WACHSEN, O. Thermal decomposition of biodegradable polyesters. II. Poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**. v. 53, p. 329–342, 1996. doi: 10.1016/0141-3910(96)00102-4

KU, H.; WANG, H.; PATTARACHAIYAKOOP, N.; TRADA, M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. **Composites Part B: Engineering**. v. 42, n. 4, p. 856–873, 2011. doi:10.1016/j.compositesb.2011.01.010

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; MELO, N. R. Sustainability concerning food packaging in Brazil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 26, p. 82-92, 2016. doi: 10.1590/0104-1428.1897

LE MOS, A. L.; MARTINS, R. M. Development and Characterization of Polymeric Composites Based on Poly (Lactic Acid) and Natural Fibers. **Polímeros**. v. 24, n. 2, p. 190-197, 2014. doi: 10.4322/polimeros.2014.047

LIM, L. -T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly (lactic acid). **Progress in Polymer Science**. v. 33, p. 820-852, 2008. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004

LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**. v. 34, p. 1348-1368, 2009.

MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J. F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**. v. 62, n. 1, p. 19–24, 2005. doi:10.1016/j.carbpol.2005.07.015

MACHADO, M. L. C. et al. Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxi-butirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 65-71, 2010.

MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis à base de amido de cará**. 2002. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar. 2010. doi: 10.5433/1679-0359.2010v31n1p137

MALI, S.; DEBIAGI, F.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch, sugarcane bagasse fibres and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. **Industrial Crops and Products**. v. 32, p. 353–359, 2010. doi: 10.1016/j.indcrop.2010.05.014

MAMOUZELOS, N. J.; PROIKAKIS, C. S.; TARANTILI, P. A.; ANDREOPOULOS, A. G. Release of propranolol and diclofenac from low Mw DL-Poly (lactic acid). **Journal of Biomaterials Applications**. v. 16, p. 177-190, 2002. doi.org/10.1177/0885328202016003174

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

MARTINEZ, D. G.; FEIDEN, A. Potencial do resíduo do processamento da mandioca para a produção de etanol de segunda geração. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**. v. 6, n. 2, p. 141-148, 2017. doi: 10.5380/rber.v6i2.45811

MATSUI, K. N.; LAROTONDA, F. D. S.; LUIZ, D. B.; PIRES, A. T. N.; LAURINDO, J. B. Utilização do resíduo de mandioca na produção de bandejas descartáveis. **Ceres**. v. 50, n. 292, p. 727-736, 2003.

MENDES, B. S. S. N. **Síntese de poli (ácido láctico) por policondensação direta utilizando um planejamento fatorial**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2013.

McNEILL, I. C.; LEIPER, H. A. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates - 2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. **Polymer Degradation and Stability**. v. 11, p. 309–326, 1985. doi: 10.1016/0141-3910(85)90035-7

MERVIER, C. Coment aborder La cussion-extrusion. In: Collona, P.; Valle, G.D. **La cuisson – extrusion**. Paris: Technique & Documentation, p. 3 – 11, 1994.

MORELLI, C. L. **Processamento e estudo das propriedades de filmes e peças injetadas de nanobiocompósitos de nanocristais de celulose e matrizes biodegradáveis**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2014.

MULBRY, W.; REEVES, J. B.; MILLNER, P. Use of mid- and near-infrared spectroscopy to track degradation of bio-based eating utensils during composting. **Bioresource Technology**. v. 109, p. 93–97, 2012. doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.029

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**. v. 77, n. 2, p. 293–299, 2009. doi:10.1016/j.carbpol.2008.12.030

NABI SAHEB, D.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites : A Review. **Advances in Polymer Technology**. v. 18, n. 14, p. 351–363, 1999. doi:10.1002/(SICI)10982329(199924)18

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais. Ciência e Tecnologia**. Ed. Edgard Blücher, 2006.

NIGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 37, p. 52-68, 2011. doi: 10.1016/j.pecs.2010.01.003

NOBREGA, M. M.; OLIVATO, J. B.; MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F. Addition of saturated fatty acids to biodegradable films: effect on the crystallinity and viscoelastic characteristics. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 21, p. 166–171, 2013. doi:10.1007/s10924-012-0477-7

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; BILCK, A. P.; YAMASHITA, F. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**. v. 90, n. 1, p. 159–164, 2012. doi:10.1016/j.carbpol.2012.05.009

OLIVATO, J. B. **Blendas de amido termoplástico e poliéster: estudo da influência de compatibilizantes e agentes de reforço**. 2013. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

ONU MEIO AMBIENTE – Organização das Nações Unidas Brasil – Desenvolvimento Sustentável: Campanha MARES LIMPOS. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/lancamento-nacional-da-campanha-mares-limpos-e-destaque-da-semana-mundial-do-meio-ambiente/> e <https://www.menos1lixo.com.br/mares-limpos> Acesso em 24 jul. 2019.

ORÉFICE, R. L. Materiais poliméricos – ciência e aplicação como biomateriais. In: Oréfice, R. L.; Pereira, M. M.; Mansur, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, p. 87 – 155, 2012.

OHKITA, T.; LEE, S. -H. Thermal degradation and biodegradability of poli (lactic acid) / corn starch biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 100, n. 4, p 3009–3017, 2006. doi: 10.1002/app.23425

PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J, A. M. Biodegradable polymeric blends of PHB and PLA for film production. **Polímeros**. v. 24, n. 4, p. 501-507, 2014. doi: 10.1590/0104-1428.1489

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MOHAN, R. Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. **Bioresource Technology**. v.74, p. 81-87, 2000. doi: 10.1016/S0960-8524(99)00143-1

PANTHAPULAKKAL, S.; ZERESHKIAN, A.; SAIN, M. Preparation and characterization of wheat straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites. **Bioresource Technology**. v. 97, n. 2, p. 265–272, 2006. doi:10.1016/j.biortech.2005.02.043

PARK, S. D.; TODO, M.; ARAKAWA, K.; KOGANEMARU, M. Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid). **Polymer**. v. 47, p. 1357–1363, 2006. doi: org/10.1016/j.polymer.2005.12.046

PELEGRINI, K.; DONAZZOLO, I., BRAMBILLA, V.; GRISA, A. M. C.; PIAZZA, D.; ZATTERA, A. J.; BRANDALISE, R. N. Degradation of PLA and PLA in composites with triacetin and buriti fiber after 600 days in a simulated marine environment. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 133, n. 15, 2016. doi: 10.1002/app.43290

PEREGO, G.; CELLA, G. D.; BASTIOLI, C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. **Journal of Applied Polymers Science**. v. 59, p. 37–43, 1996. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960103)59:1<37::AID-APP6>3.0.CO;2-N

PEREIRA, I. **Estudo da degradação de compósitos reforçados com fibras biodegradáveis para aplicações biomédicas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal. 2010.

POLETTI, M.; DETTENBORN, J.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour. **Waste Management**. v. 31, p.779–784, 2011. doi: 10.1016/j.wasman.2010.10.027

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly (lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science**. v. 35, p. 338-356, 2010. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003

REDDY, J. P.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Injection moulded biocomposites from oat hull and polypropylene/ polylactide blend: Fabrication and performance evaluation. **Advances in Mechanical Engineering**. v. 5, p. 1-8, 2013. doi: 10.1155/2013/761840

REESE, M. S.; McCARTHY, S. P.; DOWNEY, M. J.; GROSS, R.A. Polylactide stereochemistry: effect on enzymatic degradability. **Macromolecules**. v. 27, p. 825–831, 1994. doi: 10.1021/ma00081a030

REIS, M. O.; ZANELA, J.; OLIVATO, J.; GARCIA, P. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Microcrystalline cellulose as reinforcement in thermoplastic starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate) films. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 22, p. 545–552, 2014. doi:10.1007/s10924-014-0674-7

RODRIGUES, J. P. M.; CALIARI, M.; ASQUIERI, E. R. Caracterização e análise sensorial de biscoitos de polvilho elaborados com diferentes níveis de farelo de mandioca. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 41, n. 12, p. 2196-2202, 2011. doi: 10.1590/S0103-84782011001200025

ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F.; PEDROSO, A. G.; CALIL, M. R. The influence of starch gelatinization on the rheological, thermal, and morphological properties of poly (ϵ -caprolactone) with corn starch blends. **Materials Science and Engineering: C**. v. 24, n. 5, p. 663–670, 2004. doi:10.1016/j.msec.2004.08.045

ROSSOL, C. D.; SCALON FILHO, H.; BERTÉ, L. N.; JANDREY, P. E.; SCHWANTES, D.; GONÇALVES JR, A. C. Caracterização, classificação e destinação de resíduos da agricultura. **Scientia Agraria Paranaensis**. v. 11, n. 4, p. 33-43, 2012.

SAKANAKA, L.S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SALGADO, P. R.; SCHMIDT, V. C. R.; ORTIZ, S. E. M.; MAURI, A. N.; LAURINDO, J. B. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 3, p. 435–443, 2008. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2007.08.005

SATYANARAYANA, K.G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. **Progress in Polymer Science**. v. 34, p. 982–1021, 2009. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002

SCAPIM, M. R. S. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli (butileno adipato co-tereftalato) produzidos por extrusão.** 2009. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2009.

SCHLEMMER, D. **Preparação, caracterização e degradação de blendas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) como plastificantes.** 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília. 2007.

SHIRAI, M. A. **Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a base de amido e poli (ácido láctico) produzidos por extrusão termoplástica.** 2013. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2013.

SHIRAI, M. A.; OLIVATO, J. B.; GARCIA, P. S.; MULLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Thermoplastic starch/polyester films: Effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 4112-4117, 2013.

SHIRAI, M. A.; ZANELA, J.; YAMASHITA, F. Mechanical properties of starch and poly (lactic acid) biodegradable sheets added of carboxylic acids. **Revista Brasileira de Pesquisa Em Alimentos**, v. 5, n. 2, p. 26–31, 2014. doi:10.14685/rebrapa.v5i2.164

SIKORSKA, W.; MUSIOL, M.; NOWAK, B.; PAJAK, J.; LABUZEK, S.; KOWALCZUK, M.; ADAMUS, G. Degradability of polylactide and its blend with poly[R,S]-3-hidroxybutyrate] in industrial composting and compost extract. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 101, p. 32–41, 2015. doi: 10.1016/j.ibiod.2015.03.021

SÖDERGÅRD, A.; STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. **Progress in Polymer Science**. v. 27, n. 6, p.1123-1163, 2002. doi: 10.1016/S0079-6700(02)00012-6

SONG, J. H.; MURPHY, R. J.; NARAYAN, R.; DAVIES, G. B. H. Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**. v. 364, n. 1526, p. 2127–2139, 2009. doi: 10.1098/rstb.2008.0289

SOUSA, C. O. M. **A Política Nacional dos Resíduos Sólidos: avanços e desafios.** 2012. Monografia (Pós Graduação Lato Sensu) – Faculdade de Direito da Fundação Armando Álvares Penteado, São Paulo. 2012a.

SOUSA, G. M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos e aplicação na conservação de massa alimentícia fresca**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2012b.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.10, n.1, p. 24-30, 2000.

STEENEKEN; P. A. M.; WOORTMAN; A. J. J.; Superheated starch: A novel approach towards spreadable particle gels. **Food Hydrocolloids**. v. 23, p. 394–405, 2009.

TAUK, S. M. Biodegradação de resíduos orgânicos no solo. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 20, p. 299-301, 1990.

TSUJI, H.; IKADA, Y. Crystallization from the melt of PLA with different optical purities and their blends. **Macromolecular Chemistry and Physics**. v. 197, p. 3483–3499, 1996. doi: 10.1002/macp.1996.021971033

TSUKEGI, T.; MOTOYAMA, T.; SHIRAI, Y. Racemization behavior of L,L-lactide during heating. **Polymer Degradation and Stability**. v. 92, p. 552–559, 2007. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.009

XIE, F.; POLLET, E.; HALLEY, P. J.; AVÉROUS, L. Starch-based nano-biocomposites. **Progress in Polymer Science**. v. 38, p. 1590-1628, 2013.

ZANELA, J.; REIS, M. O.; DIAS, A. P.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Laminados biodegradáveis de blendas de amido de mandioca e poli (vinil álcool): efeito da formulação sobre a cor e opacidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 25, n. 3, p. 326–329, 2015a. doi:10.1590/0104-1428.1468

ZANELA, J.; SHIRAI, M. A.; REIS, M. O.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Mixture design to develop biodegradable sheets with high levels of starch and polyvinyl alcohol. **Starch – Stärke**. v. 67, n. 11-12, p. 1011–1019, 2015b. doi:10.1002/star.201500094

ZANELA, J. **Blendas poliméricas de amido e poli (vinil álcool) – PVA: efeitos do tipo de PVA, amidos modificados e uso de fibras no desenvolvimento de materiais biodegradáveis**. 2016. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2016.

CAPÍTULO 2 – BIOCOSMÉTICOS BASED ON POLY (LACTIC ACID) AND CASSAVA BAGASSE: PRODUCTION BY THERMOPLASTIC INJECTION

Abstract

The objective of this work was to develop biodegradable materials based on two types of poly (lactic acid) (REVODE[®] PLA 201 and 101) and cassava bagasse (CB) (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, w/w) by thermoplastic injection. These materials presented excellent processability, even with a high percentage of CB. The addition of cassava bagasse to the polymer matrix improved some parameters but impaired others. Increasing CB content, the composites became denser, more dimensionally stable, showed no changes in chemical composition, and presented brown color, typical of recycled material. On the other hand, CB increased the weight loss in water of the composites, reduced the tensile strength of the material (5 and 8 times lower than pure PLA – 201 and 101 respectively), and became more brittle, besides reducing its thermal stability. The best results were observed with the addition of 25 and 50% CB, reducing the amount of PLA and, consequently, reducing costs. PLA 201 composites showed a good interaction with CB, and due to the characteristics presented by the composites, such as higher weight loss in water (36%), lower thermal stability and lower percentage of mechanical properties reduction with the addition of fibers (almost 80% loss of tensile strength compared to pure PLA), these biocomposites could be used in the development of materials to be used in sustainable agriculture, to minimize the use of conventional plastics in this sector.

Keywords: biodegradable materials, agricultural materials, sustainability.

1. INTRODUCTION

The predominant production model since the industrialization phenomenon is linear, that is, companies extract raw material and turn it into products, generating waste throughout the process, and consumers discard these products after use. With this, waste and tailings are generated, and there is energy dissipation throughout the production process. Such production model assumes the continuous scarcity of natural resources and is also characterized by the accelerated and early disposal of consumed goods (FOSTER; ROBERTO; IGARI, 2016). One of the solutions that aim to restructure the production model is the Circular Economy, which proposes, in general, the reinsertion of materials in the production cycle, aiming to minimize the deposition in the environment and consequently avoid the generation of adverse environmental impacts.

Circular Economy permeates all productive activities. Processes, services, and products must be designed to be more durable, repairable, and upgradeable to enable remanufacturing and recycling by the same industry or others. Thus, the fundamental difference between Circular and Linear Economy is that in a Circular Economy, industrial products, services, and processes are designed and designed to allow for a longer life cycle and the possibility of being repaired, upgraded, or restored. Moreover, in the design phase of products and services, it should be taken into account that when their life cycle ends, they will be producing resources for other industries (BONCIU, 2014).

Poly (lactic acid) (PLA) is produced by carbohydrates fermentation from renewable sources (such as maize, sugar cane, wheat, rice, and potatoes) with high yield (PEREIRA, 2010). It is an aliphatic, biodegradable, hydrophobic and compostable polyester and is a promising alternative to reduce the problem of solid waste disposal, as well as having low toxicity, making it a suitable material for food and consumer packaging (LIM; AURAS; RUBINO, 2008; GOSWAMI et al., 2013; LAMBERT; WAGNER, 2017). Although PLA has many desirable properties for many applications, as with any polymer it has some limitations, and for this reason studies have been carried out by producing polymer blends with various biodegradable resins and / or by combining PLA with fillers materials such as fibers and micro- and nanoparticles (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016).

Cassava bagasse (CB) is composed of the fibrous material of the root and starch that could not be extracted by the starch production processing. The amount of bagasse produced in starch industries is high, with approximately 930 kg of bagasse with 85% moisture for each ton of processed root, and after drying, this residue has, on average, 75% starch and 11.5% fiber. The high capacity to retain water, the drying process, or transport of this waste represents high cost, not motivating producers to use this material for other purposes. Often an immediate solution is to dispose of this bagasse on land close to the industry. The improper disposal of this material represents an environmental problem, besides being a loss of raw material that could be better used (MARTINEZ; FEIDEN, 2017).

Several works describe the production of biocomposites of PLA, starch, polyvinyl alcohol, and other biodegradable polymers, using natural fibers (orange and apple by-products, sugar cane bagasse, corn, kenaf and coir fibers, cellulose fibers of Eucalyptus, and others) as a reinforcer. The addition of fibers can improve or worsen the mechanical properties, depend on the material but, in general, they reduce the total cost (CINELLI et al., 2006; CINELLI; CHIPELLINI; IMAM, 2008; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009; TAWAKKAL et al., 2012; REDDY; MISRA; MOHANTY, 2013; DONG et al., 2014; ISLAM et al., 2017).

Jandas, Mohanty, and Nayak (2012) produced PLA / banana fiber biocomposites using compression molding. The higher the fiber concentration (10 to 30%) in the formulations, the better the mechanical properties, leading to a 136% increase in tensile strength, but the water absorption capacity also increased due to the highly hydrophilic nature of the fibers.

Injection molding is the most widely used conversion process for thermoplastic parts, especially for those that are complex in shape and require high dimensional precision (LIM; AURAS; RUBINO, 2008). According to Callister and Rethwisch (2012), a characteristic of this technique is the high speed in which the pieces can be produced. For the thermoplastic materials, the solidification of the injected charge is almost immediate; therefore, the cycle times are short (in the order of 10 to 30 seconds).

The objective of this work was to produce materials based on two types of PLA (REVODE[®] 201 e REVODE[®] 101) and cassava bagasse by thermoplastic injection and characterize these biocomposites. These materials are

biodegradable and may be an alternative to reduce the use of conventional plastics and consequently reduce environmental impacts.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Two types of poly (lactic acid) (PLA), REVODE[®] 201 and REVODE[®] 101 (Zhejiang Hisun Biomaterials Co, China), which properties are in Table 1, and cassava bagasse (CB) (General Mills Brasil Alimentos Ltda, Brazil) ground with a particle size between 0.15 and 0.30 mm, were used to produce the biocomposites. Commercial glycerol (Dinâmica Ltda, Brazil), technical grade, was used as a plasticizer.

Table 1 - Properties of poly (lactic acid) resin REVODE[®] 201 and REVODE[®] 101.

Physical Property	REVODE [®] 201	REVODE [®] 101
Density (g cm ⁻³)	1.25 ±0.05	1.25±0.05
Melt flow index, g/10min (190°C/2.16Kg)	10-30	2-10
Melting point (°C)	135-150	140-155
Glass transition temperature (°C)	54-60	56-60
Mv (kDa)*	10.2	14.3

* viscosity molecular weight (Mv) calculated using a single-point determination and Mark-Houwink equation (Kaavessina et al., 2016).

Source: Zhejiang Hisun Biomaterials Co, China, 2018

2.2 Characterization of cassava bagasse

The composition of the cassava bagasse (proteins, lipids, moisture, ash, starch, total dietary fiber, and soluble and insoluble fractions) was determined according to the Association of Official Analytical Chemists (AOAC) methods (1994). The insoluble lignin in the solid fraction was determined according to the methodology of Gouveia et al. (2009) with modifications and determination of neutral detergent fiber (NDF) and acid detergent (ADF) was performed according to Souza et al. (1999) with modifications. The hemicellulose content is calculated by (% NDF - %

ADF), and the cellulose content by (% ADF - % Lignin). All determinations were made in triplicate.

2.3 Determination of viscosity molecular weight of PLA 201 and 101

The determination of viscosity was measured using a viscometer Cannon-Fenske n° 50 (Paragon Scientific Ltd, United Kingdom). The intrinsic viscosity $[\eta]$ was determined in chloroform at 25 °C and calculated using a single-point determination, as presented in equation (1):

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c} \quad (1)$$

Where $\eta_r = t/t_0$ and $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ are the relative and the specific viscosity, respectively. t is the solution flow time and t_0 is the chloroform flow time in the viscometer and c is the concentration of poly (lactic acid) ($c = 1 \text{ g dL}^{-1}$). Further, the viscosity molecular weight (M_v) of poly (lactic acid) was calculated using Mark-Houwink-Sakurada relation as presented in equation (2):

$$[\eta] = K M_v^\alpha \quad (2)$$

Where K ($5.45 \cdot 10^{-4} \text{ dl/g}$) is the parameter related to the stiffness of the chain, and α (0.73) is representing the type of polymer, solvent, and temperature (KAAVESSINA et al., 2016).

2.4 PLA/CB biocomposites

Biocomposites with four different proportions of PLA/ CB (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, w/w) were produced, and the ratio of glycerol to cassava bagasse was 30/70 (w/w). The components were mixed and extruded in a pilot single-screw extruder (BGM, model EL-25, Brazil) with a screw diameter of 25 mm ($L/D = 30$) and a screw speed of 35 rpm. Table 2 shows the temperature profile from the feeder (Z_1) to die zone (Z_4), using a two-hole cylindrical die (2 mm) for production.

Table 2 - Temperature profile in the extrusion process.

FORMULATIONS	Zone 1 (°C)	Zone 2 (°C)	Zone 3 (°C)	Zone 4 (°C)
201CB0	-	-	-	-
201CB25	100	150	150	100
201CB50	90	150	150	100
201CB75	90	150	150	150
101CB0	-	-	-	-
101CB25	90	150	150	100
101CB50	90	150	150	130
101CB75	90	150	150	130

* 0; 25; 50; 75 are proportions of CB

Materials were pelletized and stored in sealed packaging. Before injection, all formulations (pellets) were dried at 60 °C for 1 h to avoid problems with the humidity (CASTRO-AGUIRRE et al., 2016) and then were processed in a lab-scale injection molding machine AX16 II (AX-Plastics, Brazil) with a screw speed of 100 rpm and repression pressure of 0.35 to 0.69 MPa. Table 3 shows the temperature profile from the feeder (Z_1) to the injection nozzle. The mold was maintained at room temperature (~ 25 °C). Biocomposites were molded in specimens according to ASTM D638-10 (2010). The formulations 201CB0 and 101CB0 were not extruded, only injected.

Table 3 - Temperature profile in the injection process.

FORMULATIONS	Nozzle (°C)	Zone 1 (°C)	Zone 2 (°C)
201CB0	170	125	170
201CB25	175	135	175
201CB50	170	125	170
201CB75	170	130	170
101CB0	180	140	180
101CB25	180	135	180
101CB50	180	150	180
101CB75	185	150	185

* 0; 25; 50; 75 are proportions of CB

2.5 Characterization of biocomposites

2.5.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The micrographs of the surface and the fracture of the biocomposites specimens were recorded using a scanning electron microscope (FEI Quanta 200, USA). Samples were fractured in liquid nitrogen (cryogenic fracture), conditioned in a desiccator under 0% RH for 7 d at 25 °C. Then, they were attached to aluminum supports and coated with gold (Sputter Coater BAL-TEC SCD 050, Germany) (40-50 nm in thickness) at 25 °C under a pressure of 2,105 Torr and 180 s. The samples were analyzed using a 30 kV accelerator voltage.

2.5.2 X-ray diffraction (XRD)

The biocomposites specimens were grounded and conditioned in a desiccator under 0% RH for 7 d at 25 °C. The analysis was performed with a Panalytical X'Pert PRO MRD diffractometer (Netherlands) using copper K α radiation ($\lambda = 1.5418$ angstrom), a voltage of 30 kV, and an operating current of 20 mA. The diffraction intensity measurements were performed between $2\theta = 5$ to 60° , at room temperature, with 0.05° step and 1° min^{-1} speed.

The relative crystallinity index (RCI) was performed according to the amorphous halo subtraction method, where a baseline adjustment was applied to the amorphous material spectrum using Origin Pro 8.0 software. Thus, after subtracting the amorphous or vitreous spectrum from the original spectrum, no part of the resulting spectrum contains a negative signal. The RCI is calculated by the ratio between the area of the crystalline region (CR) and the sum of crystalline (CR) and amorphous regions (AR), the total area, according to the equation 3 (KÖKSEL; SAHBAZ; ÖZBOY, 1993; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011).

$$\text{RCI (\%)} = \frac{\text{CR}}{(\text{CR} + \text{AR})} \times 100 \quad (3)$$

2.5.3 Density

The density of the specimens was calculated based on ASTM D1895-96 (2010). Ten specimens from each formulation were previously conditioned in desiccators under 0% and 53% RH for 7 d at 25 °C, and they were measured with a digital caliper (0.01 mm resolution, Starrett, Brazil).

2.5.4 Weight loss in water (WLW)

The weight loss in water was determined following the method of Shojaee-Aliabadi et al. (2013) with modifications. Specimens of each formulation were dried in desiccators under 0% RH for 7 d at 25 °C; then, they were weighed (initial mass - M_i) and immersed in distilled water, maintaining a ratio of 30:1 (water: sample), for 48 h at 25 °C. The specimens were dried at 105 °C for 4 h to determine the final mass of the material (final mass - M_f). The analysis was performed in triplicate.

The weight loss in water (%) was calculated according to Equation 4:

$$WLW (\%) = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \times 100 \quad (4)$$

2.5.5 Index of linear contraction (ILC)

Ten specimens from each formulation were measured after 7 d; they have been conditioned in desiccators under 53% RH at 25 °C, using a digital caliper (0.01 mm resolution, Starrett, Brazil). The linear contraction of the specimens was determined according to Equation 5 (ASTM D955-00 (2001)).

$$ILC (\%) = \left(\frac{L_{cm} - L_{cp}}{L_{cm}} \right) \times 100 \quad (5)$$

where L_{cm} is the length of the mold cavity (theoretical) and L_{cp} the length of the specimen (after conditioning).

2.5.6 Mechanical properties

The mechanical properties (tensile strength, elongation at break and Young's modulus) of the biocomposites specimens were analyzed according to ASTM D638-10 (2010) using a universal testing machine (model DL2000, Instron, Brazil). Ten specimens from each formulation were conditioned in desiccators under 53% RH for 7 d at 25 °C before being analyzed. The load cells used were 5 kN and 20 kN, with an initial distance between the grips of 60 mm and a crosshead speed of 50 mm.s⁻¹. Average tensile strength (MPa), elongation at break (%) and Young's modulus (MPa) were calculated from the resulting stress-strain curves. Biocomposites produced with PLA 201 had an average thickness of 3.69 ± 0.08 and those produced with PLA101 3.58 ± 0.10.

2.5.7 Color evaluation

The color of the biocomposites specimens was measured according to ASTM D2244-09b (2010), using a Minolta CR 400 (Japan) colorimeter, with an illuminant D65 (daylight) and a visual angle of 10°. The specimens were placed on a white standard plate, and the CIELab coordinates L*, a*, and b* was recorded of five specimens for each formulation.

2.5.8 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

The biocomposites specimens were grounded, conditioned in a desiccator under 0% RH for 7 d at 25 °C and compressed into tablets with potassium bromide. The analyses were performed with a Fourier transform infrared spectrophotometer (IR Prestige-21, Shimadzu, Japan), from 4000 to 400 cm⁻¹ wavenumber and a spectral resolution of 2 cm⁻¹.

2.5.9 Thermogravimetric analysis (TGA)

The biocomposites specimens were grounded, conditioned in a desiccator under 0% RH for 7 d at 25 °C and analyzed on a Shimadzu equipment, model TGA-50 (Japan). The samples were heated from 30 to 600 °C at 10 °C min⁻¹

under a nitrogen atmosphere (20 mL min⁻¹). The thermal stability of the specimens was evaluated from the curves of TGA and DTGA.

2.6 Statistical Analysis

The data were analyzed using the Statistica 7.0 software (StatSoft, USA), with the analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test at a 5 % significance level ($p \leq 0.05$).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization of cassava bagasse

Table 4 shows the composition of the cassava bagasse and other results determined by selected authors. The results were similar to other authors, and the variation was due to the differences between cultivar, climate, harvest time, production region, and processing conditions.

Table 4 - Chemical composition of cassava bagasse (g 100 g⁻¹ dry weight).

COMPOSITION	THIS WORK	CONTRERAS (2017)	TRAVALINI (2015)	JASKO (2011)
Moisture	8.8	12.7	7.9	11.5
Ash	2.0	2.6	2.1	1.9
Lipid	2.8	3.7	0.3	0.1
Protein	2.6	0.1	2.9	1.9
Starch	52.6	41.2	49.2	42.0
Total dietary fiber	31.9	58.2	41.9	31.6
Soluble dietary fiber	3.8	-	3.0	-
Insoluble dietary fiber	28.2	-	38.9	-
Cellulose	25.4	-	26.1	-
Hemicelullose	31.5	-	16.9	-
Lignin	10.5	-	7.4	-

Source: CONTRERAS et al., 2017; TRAVALINI, 2015; JASKO et al., 2011

The cassava bagasse presented high fiber and starch contents and low protein content that makes it unattractive as animal feedstock, but it has excellent

characteristics as reinforcer or filler for biocomposites because of its high fiber content (reinforcer) and starch (biopolymer). CB presents advantages in comparison to other crop residues like wheat and rice straws, which have high ash contents, 11.0 %, and 17.5%, respectively, which can damage the extruder by abrasion, and CB can be biodegraded without any pretreatment (PANDEY et al., 2000).

Cellulose and lignin contents were 25.4 and 10.5%, respectively, and because they are responsible for the thermal and mechanical characteristics of the materials, the determination of the quantities of each of these components present in the fiber is of fundamental importance (BENINE, 2011; REIS et al., 2011). The amount of each of these components present in cassava bagasse varies according to the type of fiber (coconut peel, bagasse, jute, sisal, among others) and the maturation time of the plant and soil where it was grown (WALLENBERGER; WESTON, 2004).

3.2 Subjective analysis of biocomposites processing

The processes of extrusion and thermoplastic injection of the biocomposites were evaluated during the production of the specimens. In order to evaluate the mixing of the components before extrusion, it was observed that, regardless of the percentage of PLA or CB, they presented good homogeneity, even with high CB content, for both types of PLAs. The pellets presented a uniform homogeneity due to size disparity, independent of the formulations and PLAs.

Regarding the processability of the biocomposites during extrusion, the formulations with PLA 201 were the most difficult to process than PLA 101, especially when the PLA 201 content was higher, probably due to the melt flow index (Table 1) of this polymer is greater than the PLA 101, which caused the expansion of the mixture.

During the thermoplastic injection, the PLA 201 biocomposites presented better processability than with PLA 101, but for both, the processability was poor with high CB content because the melted blend had difficult to flow and to fill the mold.

3.3 Characterization of biocomposites

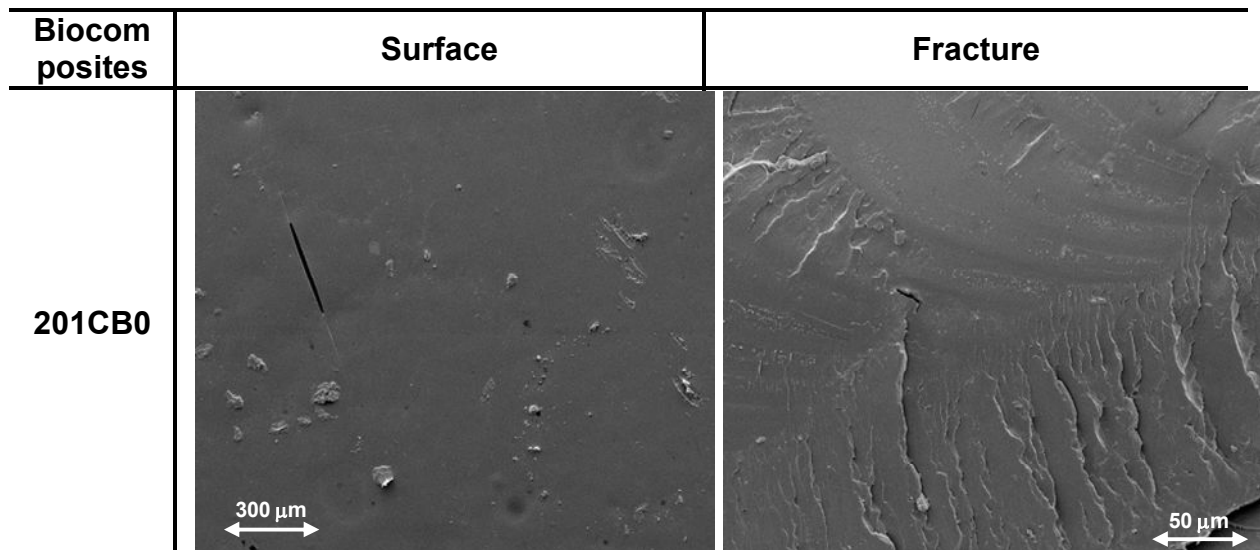
3.3.1 Scanning Electron Microscopy

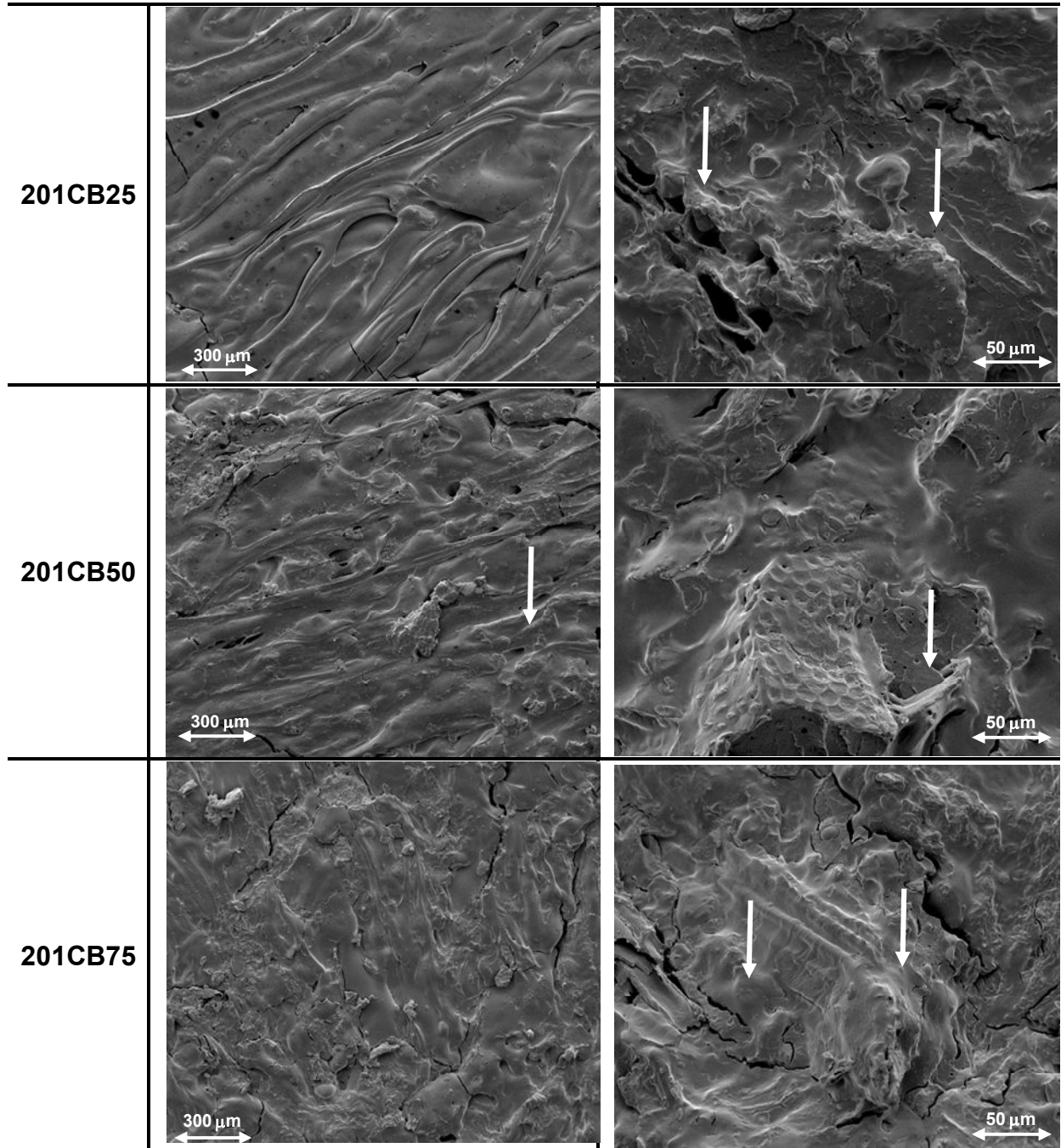
The scanning electron microscopy (SEM) micrographs of the surfaces and fractures of the biocomposites are shown in Figures 1 and 2.

The samples of pure PLA (201 and 101) presented smooth surfaces and fractures. All biocomposites showed rough surfaces and fractures, and with the increase of cassava bagasse content in the formulations, it was observed rougher surfaces and fractures and the presence of voids spaces in the fractures for both types of PLA (201 and 101).

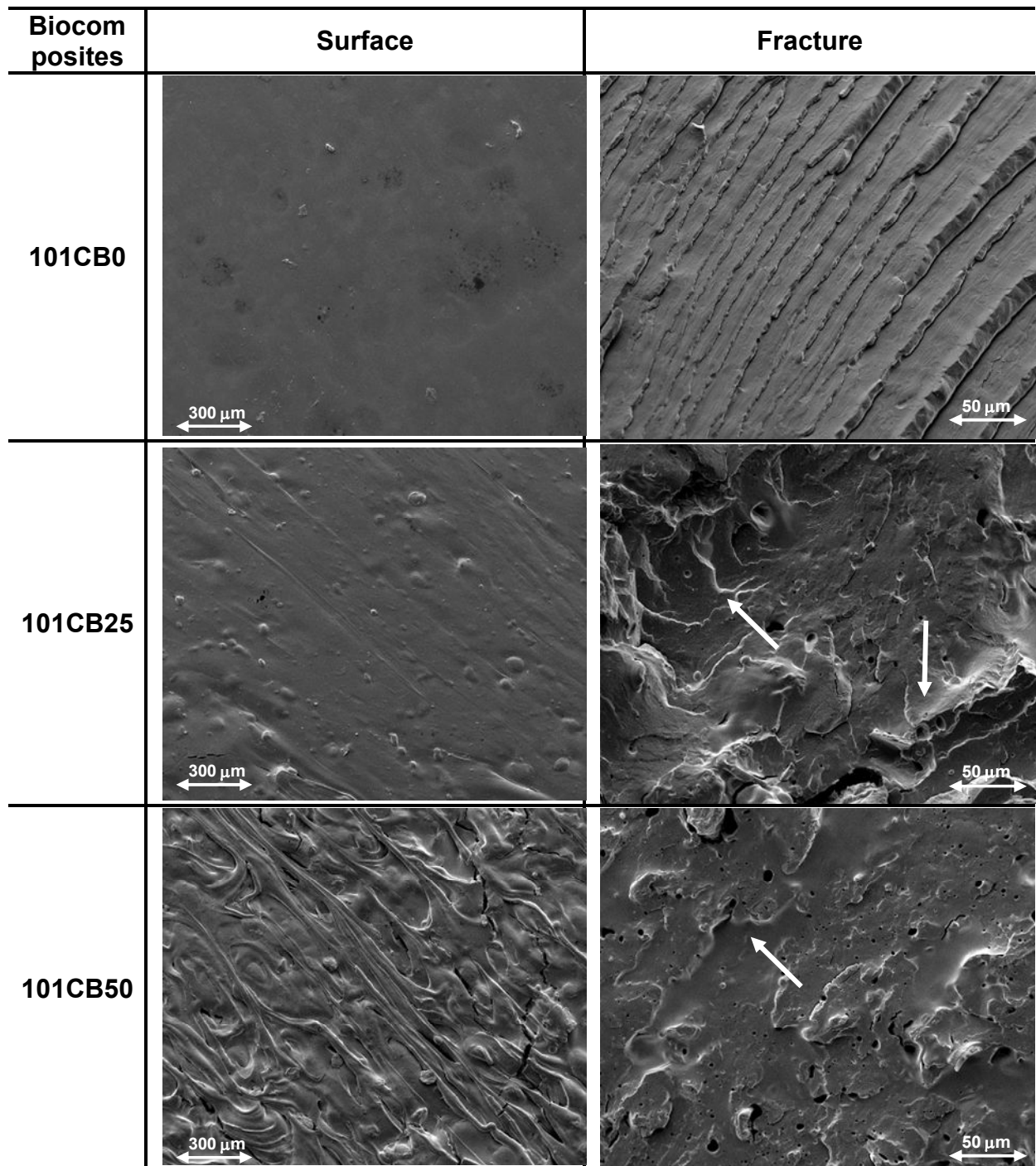
The addition of fibers to the polymer matrix causes changes in structure due to the dispersion of the material. Depending on the amount of cassava bagasse added, the fibers do not homogenize the polymer matrix, leaving rough surfaces and fractures and the presence of voids.

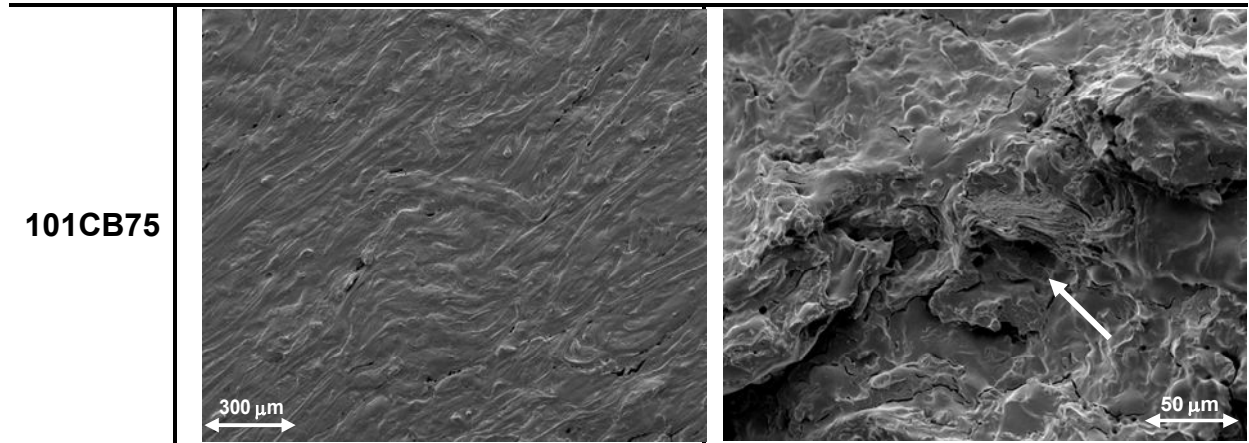
Figure 1 – Scanning Electron Microscopy of PLA 201 / CB biocomposites.





*arrows = voids spaces and rough surfaces and fractures.

Figure 2 - Scanning Electron Microscopy of PLA 101 / CB biocomposites.



*arrows = voids spaces and rough surfaces and fractures.

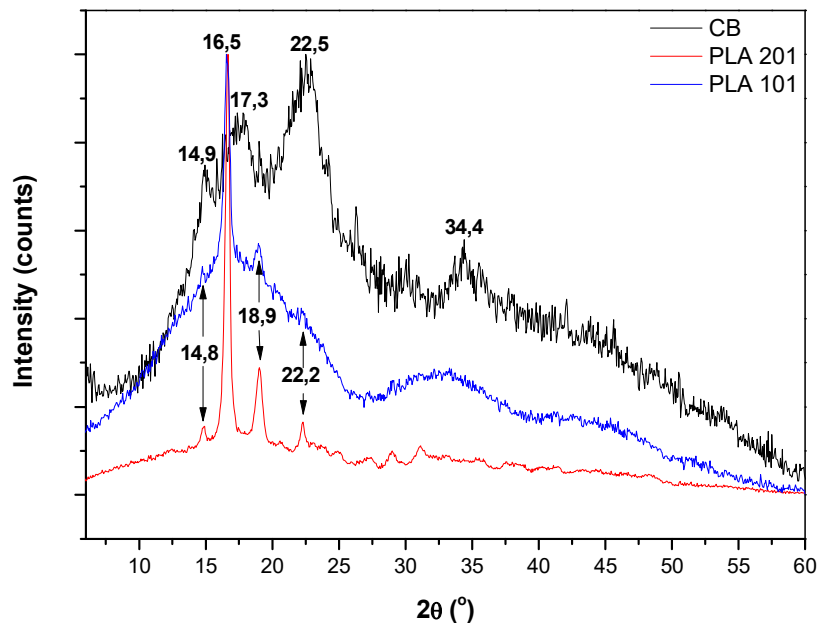
Peixoto (2017) produced biocomposites of PLA/ starch/ oat hull by injection molding and observed rough surfaces, voids, and fiber fragments due to the weak interaction/adhesion between matrix and fiber. Voids spaces were also observed in the fractures.

Zafar et al. (2016) produced willow-fiber reinforced PLA based composites by injection molding, and the micrographs revealed a uniform distribution of the fibers in both composites: PLA/willow-fiber (80/20) and (70/30). They observed many voids between willow-fiber and polymer matrix due to insufficient bonding between the surface of the willow-fiber and PLA matrix.

3.3.2 X-ray diffraction

X-ray diffraction (XRD) patterns of cassava bagasse and PLAs (201 and 101) are represented in Figure 3, and all of them showed a semi-crystalline structure. CB showed characteristic peaks at $2\theta = 14.9^\circ$; 17.3° ; 22.5° and one weak peak at $2\theta = 34.4^\circ$. These peaks are related to native cassava starch, described as C-type, and related to cellulose type I, both present in the bagasse (DEBIAGI; MARIM; MALI, 2014; FORD et al., 2010). Pure PLA (201 and 101) showed two characteristics peaks at $2\theta = 16.5^\circ$ and 18.9° and two weak peaks at $2\theta = 14.8^\circ$ and 22.2° , which were consistent with the results of others authors (EAYSMINE et al., 2015; RAHMAN et al., 2014; SANTOS; TAVARES, 2013).

Figure 3 - XRD of raw materials (PLA 201, 101 and CB)



The relative crystallinities of CB, PLA 201 and PLA 101 were calculated as 17.6%, 28.8%, and 11.1%, respectively. Debiagi, Marim, and Mali (2014) observed CB with a relative crystallinity of 21.1%, and Travalini (2015) obtained RCI 23.3%. According to Travalini (2015), the lower the relative crystallinity of cassava bagasse, the less cellulose along the fiber.

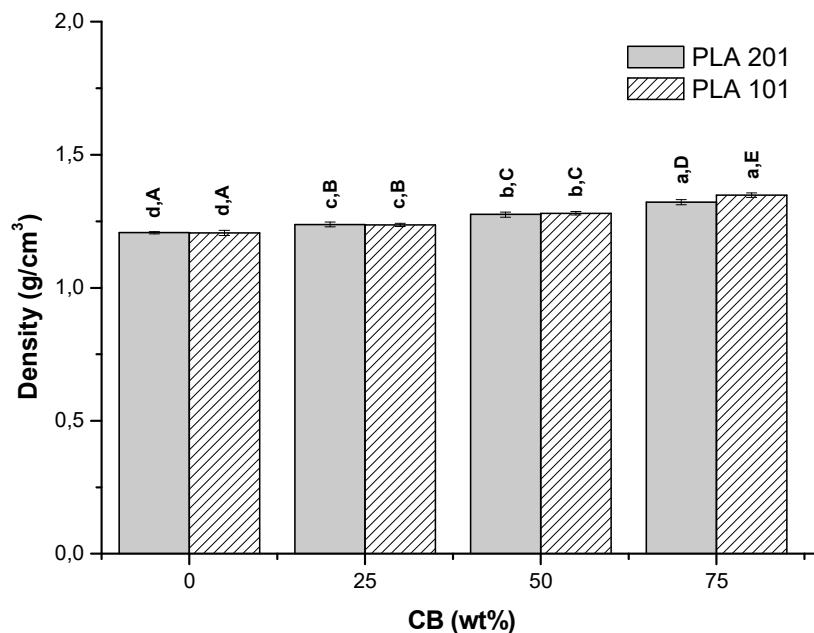
The relative crystallinity for pure PLA can reach up to 35% (FAMBRI; MIGLIARESI, 2010; KALB; PENNING, 1980) and other authors have observed relative crystallinity ranging from 16 to 30% (CORREIA, 2015; SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014; SANTOS; TAVARES, 2013).

The granular structure of native starch was entirely or partially destroyed during extrusion and injection, resulting in an amorphous matrix (FARIAS et al., 2014; DEBIAGI; MARIM; MALI, 2014). After the injection molding, all the biocomposites and pure PLAs lost their crystallinity and showed an amorphous structure (data in the appendix), probably due to the rapid cooling of the injected specimen that inhibited the orderly arrangement of the polymer chains and thus the crystallinity (SANTOS; TAVARES, 2013).

3.3.3 Density

The density of the biocomposites specimens increased with the increase of the CB content in all formulations and ranged from 1.24 to 1.35 g cm⁻³. The composite containing the highest CB content (75%) was denser than the both pure PLA 201 and 101 (1.21 g cm⁻³). There was no significant difference between pure PLAs (201 and 101) and biocomposites with 25% and 50% CB, except when the highest-fiber percentage was used (75%) as shown in Figure 4.

Figure 4 - Density of PLA / CB biocomposites



^{a,b} lowercase letters indicate a significant difference (Tukey's test $p \leq 0.05$) for the same type of PLA.

^{A,B} uppercase letters indicate a significant difference (Tukey test $p \leq 0.05$) for different types of PLAs.

The density of cassava bagasse (1.40 - 1.52 g cm⁻³) was higher than the PLA (1.25 g cm⁻³), and these composites have advantageous properties, such as being a fully sustainable material and exhibiting reduced PLA content in the final product.

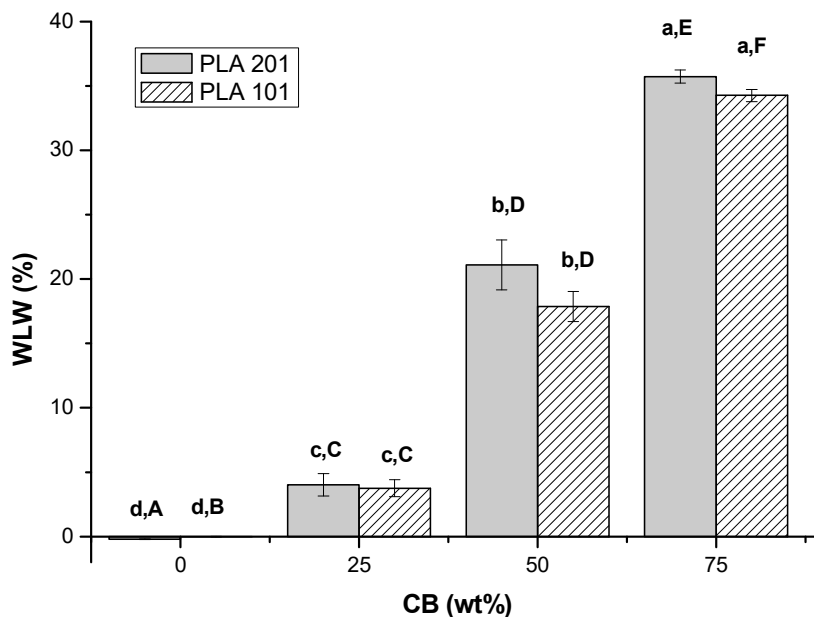
Tawakkal et al. (2012) produced composites of PLA (2002D) and kenaf fibers by compression molding and observed an increase of the density with the increase of the fiber content (1.27 to 1.41 g cm⁻³).

The conditioning parameters (0% and 53% RH for 7 d at 25 °C) of the specimens did not influence the density (data not shown), probably because the material had low hygroscopicity, and 7 d at 53 % of RH was not sufficient to the material alter its weight and dimensions.

3.3.4 Weight loss in water (WLW)

Figure 5 presents the weight loss in water of the biocomposites with different formulations.

Figure 5 – Weight loss in water of PLA / CB biocomposites



^{a,b} lowercase letters indicate a significant difference (Tukey's test $p \leq 0.05$) for the same type of PLA.

^{A,B} uppercase letters indicate a significant difference (Tukey test $p \leq 0.05$) for different types of PLAs.

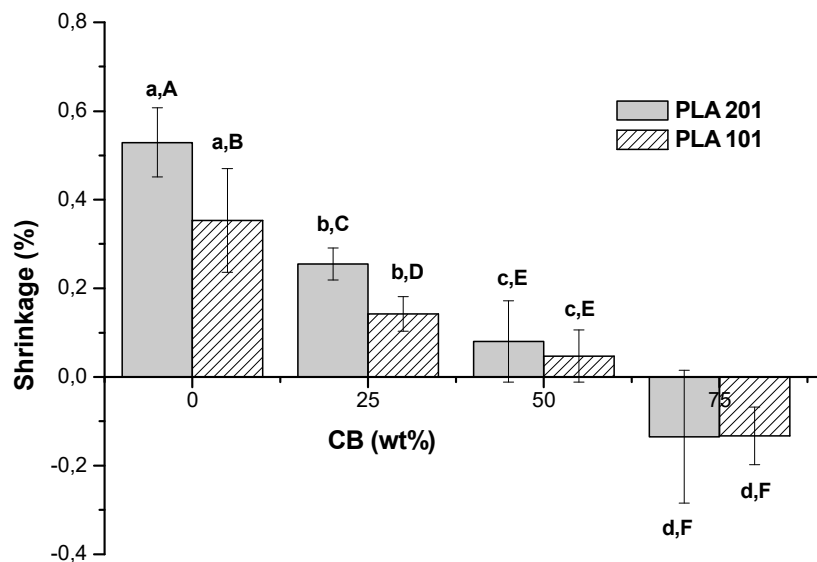
The higher the CB content, the higher the WLW due to the high starch content (52% w/w) present in cassava bagasse, which becomes hydrophilic and water-soluble after extrusion (thermoplastic starch). This starch solubilized faster than the loss of material solids during the analysis time. The pure PLA materials (101 and 201) did not present WLW during the experimental conditions (48 h in water at 25 °C).

PLA 101 composites with the highest CB content showed lower weight loss in water probably due to the polymeric matrix showed lower relative crystallinity, which may have caused more bonds of the amorphous part with the starch structure, reducing the solubility of the material.

3.3.5 Index of linear contraction (ILC)

The results of the index of linear contraction or shrinkage of the biocomposites are shown in Figure 6.

Figure 6 - Shrinkage or ILC of PLA / CB biocomposites



^{a,b} lowercase letters indicate a significant difference (Tukey's test $p \leq 0.05$) for the same type of PLA.

^{A,B} uppercase letters indicate a significant difference (Tukey test $p \leq 0.05$) for different types of PLAs.

The addition of cassava bagasse to the polymer matrix resulted in reduced shrinkage of the composites with 25 to 50% CB because the reinforcing material is an amorphous material that exhibits dimensional stability. Biocomposites with 75% CB had dilation, probably due to the high fiber content that increased the specific volume of the material.

In materials with 100% PLA, the shrinkage of the parts was higher because PLA is a semi-crystalline polymer, and the higher the relative crystallinity, the greater the shrinkage of the parts, as observed with PLA 201 (Figure 3).

Thermoplastic materials are classified as semi-crystalline and amorphous. In general, semi-crystalline materials have a greater contraction than amorphous ones because, in cooling, the chains of the semi-crystalline materials are better ordered to form another phase, the crystalline phase (HARADA; UEKI, 2012). The non-crystalline polymers maintain the amorphous structure even at very low temperatures. Due to this fact results in a much smaller general contraction in these materials when compared to semi-crystalline, and consequently decrease in specific volume (HARADA; UEKI, 2012).

The dimensional shrinkage of a thermoplastic is a typical phenomenon in injection molding, caused by volumetric shrinkage during and after the molding cycle (LATI, 2008). There are generally three stages of shrinkage in an injection molded product: shrinkage in the mold (shrinkage during cooling), shrinkage after mold opening, and post shrinkage (caused by physical aging, recrystallization) (HASSAN et al., 2010).

Semi-crystalline polymers have a shrinkage rate that can range from 1.2 to 2.5% (when pure); they orient themselves during injection molding causing differential shrinkage. Amorphous polymers, which do not have oriented molecular arrangements, have lower shrinkage values, ranging from 0.4 to 1.0%, thus having better dimensional stability (LATI, 2008).

Similar results were observed by Peixoto (2017) that produced biocomposites of PLA/ starch/ oat hull by injection molding and found that shrinkage decreased with the increase oat hull contents added to the PLA matrix.

Müller et al. (2014) produced thermoplastic starch (TPS) / wood composites by injection molding and evaluated the shrinkage after 345 days under silica gel desiccator storage. The authors observed that the shrinkage of pure TPS

samples was substantial, around 10% and that the shrinkage decreased considerably with 15-20% vol of wood, which gave the composites excellent dimensional stability.

3.3.6 Mechanical Properties

The CB decreased the tensile strength of the material for both PLA (5 and 8 times lower than pure PLA – 201 and 101, respectively) (Table 5). Pure PLA 101 had higher tensile strength than PLA 201, and the addition of cassava bagasse drastically reduced the strength in biocomposites, but they were still more resistant than those produced with PLA 201.

Table 5 - Mechanical Properties of biocomposites: σ (MPa), ε (%) e E (MPa).

FORMULATIONS	σ (MPa)	ε (%)	E (MPa)
201CB0	29.42 ^{a, B} (\pm 5.86)	4.68 ^{a, B} (\pm 0.62)	386.61 ^{b, A} (\pm 38.92)
201CB25	19.16 ^{b, D} (\pm 1.57)	3.24 ^{b, D} (\pm 0.37)	465.02 ^{a, B} (\pm 103.40)
201CB50	11.32 ^{c, F} (\pm 0.54)	3.34 ^{b, E} (\pm 0.28)	343.09 ^{b, D} (\pm 19.09)
201CB75	5.74 ^{d, H} (\pm 0.34)	3.24 ^{b, G} (\pm 0.22)	189.77 ^{c, E} (\pm 7.48)
101CB0	52.64 ^{a, A} (\pm 2.01)	6.42 ^{a, A} (\pm 0.61)	389.69 ^{a, A} (\pm 52.07)
101CB25	23.16 ^{b, C} (\pm 2.40)	3.69 ^{b, c, C} (\pm 0.39)	445.32 ^{a, B} (\pm 94.91)
101CB50	14.16 ^{c, E} (\pm 0.65)	3.43 ^{c, E} (\pm 0.20)	439.47 ^{a, C} (\pm 20.84)
101CB75	6.86 ^{d, G} (\pm 0.29)	4.14 ^{b, F} (\pm 0.34)	199.99 ^{b, E} (\pm 17.66)

^{a, b} lowercase letters indicate a significant difference (Tukey's test $p \leq 0.05$) for the same type of PLA.

^{A, B} uppercase letters indicate a significant difference (Tukey test $p \leq 0.05$) for different types of PLAs.

Data are means of measurements \pm standard deviation. σ (tensile strength), ε (elongation at break), E (Young's modulus).

The dispersed short fibers in the polymeric matrix probably induced discontinuities in the polymeric matrix, interfering on the distribution and transfer of the applied tension and thus reducing the maximum stress supported by the developed biocomposites. Moreover, fiber orientation also influences the properties of the composites, particularly short fibers, because it is impossible to predict the change of orientation. The fiber orientation can change due to the geometric

characteristics of the fiber and viscoelastic behavior of the polymer (LEMOS; MARTINS, 2014).

The major disadvantage of combining natural fibers with polymer is the poor interfacial adhesion between the hydrophilic fiber and some hydrophobic polymer matrix. Several methods have been used to improve the interfacial adhesion, and the most prominent and useful process is a surface modification (physical or chemical treatment) (TAWAKKAL et al., 2010). Another technique to improve the compatibility of natural fiber with the polymer matrix is to use compatibilizer, which can react with the functional groups of both the fiber and matrix (REDDY; MISRA; MOHANTY, 2013).

Similar results were observed by Teixeira et al. (2012), that produced PLA and cassava bagasse composites by extrusion, and the authors noted that tensile strength decreased with increasing fiber content when compared to pure PLA.

Islam et al. (2017) prepared kenaf/ EFB (empty fruit bunches)/ PLA hybrid biocomposites using hot press technique and observed that the tensile strength dramatically decreased with the addition of natural fibers (70% for EFB fiber and 85% for kenaf fiber) and the pure PLA showed the higher tensile strength. Peixoto (2017) produced biocomposites of PLA/ starch/ oat hull by injection molding and observed that the increase in fiber content did not significantly influence the tensile strength.

Reddy, Misra, and Mohanty (2013) produced biocomposites of PP (polypropylene)/ PLA/ oat hull, without and with a compatibilizer, by injection molding. They observed that, without the compatibilizer, the tensile strength decreased with the addition of the fiber to the polymers, and with the compatibilizer, the tensile strength was higher than pure PP. The micrographs confirmed that the use of the compatibilizer improved the interfacial adhesion between the fiber and the matrix, resulting in greater tensile strength of the material.

The elongation at break (ϵ) of biocomposites ranged from 3.24 to 4.14%, and both pure PLA (201 and 101) specimens showed the highest elongation values, 4.68%, and 6.42%, respectively. The CB reduced the elongation for both formulations (30.1% with PLA 201 and 41.5% with PLA 101).

Similar results were observed by Teixeira et al. (2012) that produced PLA and cassava bagasse composites by extrusion, and the authors found a slight

reduction at elongation of composites compared to pure PLA, with increasing fiber content.

Dong et al. (2014) produced PLA/ coir fibers biocomposites laminates (hydraulic press) and observed that elongation at break was consistently lower than pure PLA (almost 70% with 20% of fiber) except to fiber content of 30% which showed a 40% increase in elongation. In general, coir fibers showed higher elongation at break (15–40%) when compared with other typical natural fibers like jute and sisal with relatively small elongation values at 1.16 to 1.5% and 3.0 to 7.0%, respectively. Such different fiber characteristic implies that the enhancement of elongation at break for PLA/coir fiber biocomposites with 30 wt% coir fibers can be ascribed to the existence of excessive unwetted fiber bundles, to facilitate the further longitudinal deformation of biocomposites under tensile loading.

Peixoto (2017) produced biocomposites of PLA/ starch/ oat hull by injection molding and observed that the elongation of the composites decreased compared to the control, and there was no significant difference between the materials with 20 and 30% of fiber.

The Young's modulus (E) of biocomposites increased with the addition of 25% CB, probably due to a balance between the polymer matrix and the cassava bagasse, but with 75% CB the biocomposites became brittle because the content of cassava bagasse was three times greater than the polymer, indicating that there was a change between the matrix (now is the starch present in CB) and the dispersed phase (now is PLA) in the composite. When a relatively large amount of fibers are added to the polymer, there is a discontinuity of the material, decreasing stiffness (ROSA et al., 2011; LEMOS; MARTINS, 2014).





Similar results were observed by Teixeira et al. (2012) that produced PLA and cassava bagasse composites by extrusion, and the authors noted, as expected, Young's modulus of the composites diminished as the fibers content increased.

Peixoto (2017) produced biocomposites of PLA/ starch/ oat hull by injection molding, and the material became stiffer with fiber addition when compared to control, probably due to the high stiffness of the fiber itself, although the other properties decreased. This behavior can be explained by poor fiber dispersion and weak interaction between the fibers and the polymer matrix.

3.3.7 Color evaluation

The color parameters (L^* , a^* and b^*) of the biocomposites are presented in Figures 7 and 8. The luminosity decreased with the increase of the amount of cassava bagasse added to the two types of PLA. This reduction indicates how dark the material became after fiber addition.

Figure 7 - Color evaluation of PLA 201 / CB biocomposites





SAMPLES	201CB0	201CB25	201CB50	201CB75
Visual Aspect				
L^*	$81.40 \pm 2.24^{a,A}$	$30.96 \pm 0.50^{b,B}$	$28.18 \pm 0.43^{b,C}$	$28.86 \pm 2.03^{b,E}$
a^*	$0.1 \pm 0.1^{a,A}$	$4.47 \pm 0.21^{b,C}$	$4.17 \pm 0.18^{b,E}$	$2.77 \pm 0.52^{c,G}$
b^*	$7.0 \pm 0.2^{a,A}$	$6.95 \pm 0.33^{a,C}$	$6.56 \pm 0.32^{a,E}$	$4.72 \pm 0.43^{b,G}$

^{a,b} lowercase letters indicate a significant difference (Tukey's test $p \leq 0.05$) for the same type of PLA.

^{A,B} uppercase letters indicate a significant difference (Tukey test $p \leq 0.05$) for different types of PLAs.

Data are means of measurements \pm standard deviation. L^* (luminosity), $-a/+a$ (greenness to redness), $-b/+b$ (blueness to yellowness).

Figure 8 - Color evaluation of PLA 101 / CB biocomposites

SAMPLES	101CB0	101CB25	101CB50	101CB75
Visual Aspect				
L*	82.14 ± 0.71 ^{a,A}	29.60 ± 1.64 ^{b,B}	25.40 ± 0.77 ^{c,D}	22.91 ± 0.24 ^{d,F}
a*	0.73 ± 0.07 ^{a,B}	3.64 ± 0.24 ^{b,D}	3.3 ± 0.25 ^b	2.32 ± 0.33 ^{c,G}
b*	2.16 ± 0.20 ^{a,B}	5.46 ± 0.50 ^{b,D}	4.9 ± 0.45 ^b	3.84 ± 0.34 ^{c,H}

^{a,b} lowercase letters indicate a significant difference (Tukey's test $p \leq 0.05$) for the same type of PLA.

^{A,B} uppercase letters indicate a significant difference (Tukey test $p \leq 0.05$) for different types of PLAs.

Data are means of measurements ± standard deviation. L* (luminosity), -a/+a (greenness to redness), -b/+b (blueness to yellowness).

Higher CB content did not alter the luminosity (L*) of the composites produced with PLA 201, which ranged from 28.18 to 30.96. For PLA 101, the L* ranged from 22.91 to 29.60, and there was a significant difference between the results obtained with the addition of cassava bagasse.

The results were positive for both a* and b* color parameters, indicating a tendency for reddish and yellowish coloration, and with the addition of 25 and 50% CB, the a* and b* values did not differ significantly, but with 75% CB these values were reduced. Pure PLA 201 presented a more yellowish color than the pure PLA 101.

Similar results were observed by Peixoto (2017) that produced biocomposites of PLA/ starch/ oat hull by injection molding and observed the

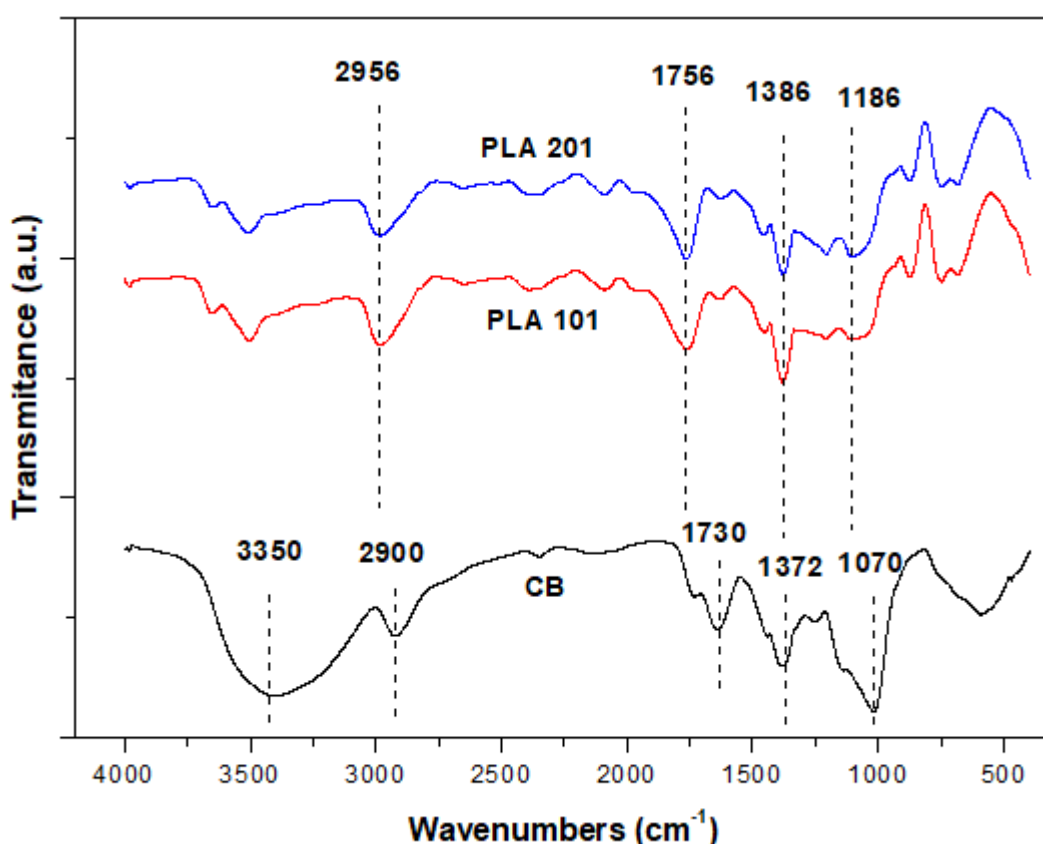
luminosity decreased with the increase of the amount of fiber, and there was no significant difference between the samples with 20 and 30% oat hull.

Diverse reactions like Maillard, caramelization, hydrolysis, pyrolysis, oxidation, and pigment degradation could take place during extrusion and injection molding processes, which could affect the color of the final materials. The used extrusion conditions are known for favoring hydrolysis, caramelization, and oxidation reactions of starch and sugars, which could lead to the formation of colored or discolored compounds (AGUILAR-PALAZUELOS et al., 2007).

3.3.8 Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of raw materials (pure PLA and cassava bagasse) were shown in Figure 9, and their composites were shown in Figures 10 and 11.

Figure 9 - FTIR of raw materials (PLA 201, PLA 101 and CB)



Cassava bagasse FT-IR spectra presented –OH (hydroxyl) stretching (3350 cm^{-1}), and C-H stretching (2900 cm^{-1}), which are abundant in polysaccharides (FARIAS et al., 2014). The carbonyl groups (1730 cm^{-1}) and the angular deformation of bonding C-H (1372 cm^{-1}) are related to the presence of organic acids, probably due to the cassava bagasse fermentation after industrial starch extraction and before drying. The C-O-C stretching (1070 cm^{-1}) is due to the amylose and amylopectin.

Pure PLA (201 and 101) showed an intense band at 1756 cm^{-1} originated from the stretching vibration of carbonyl (C=O), which was due to the hyper-conjugated system generated by the α - hydrogen atoms and a carbonyl group in PLA molecules. The band at 2956 cm^{-1} was because of C-H stretching vibration in the chain. The bands at 1386 and 1186 cm^{-1} represented the C-H deformation and C-O stretch, respectively (GAO et al., 2017; WANG; RHIM, 2016; EAYSMINE et al., 2015).

Figure 10 - FTIR of pure PLA 201 and 201/ CB biocomposites

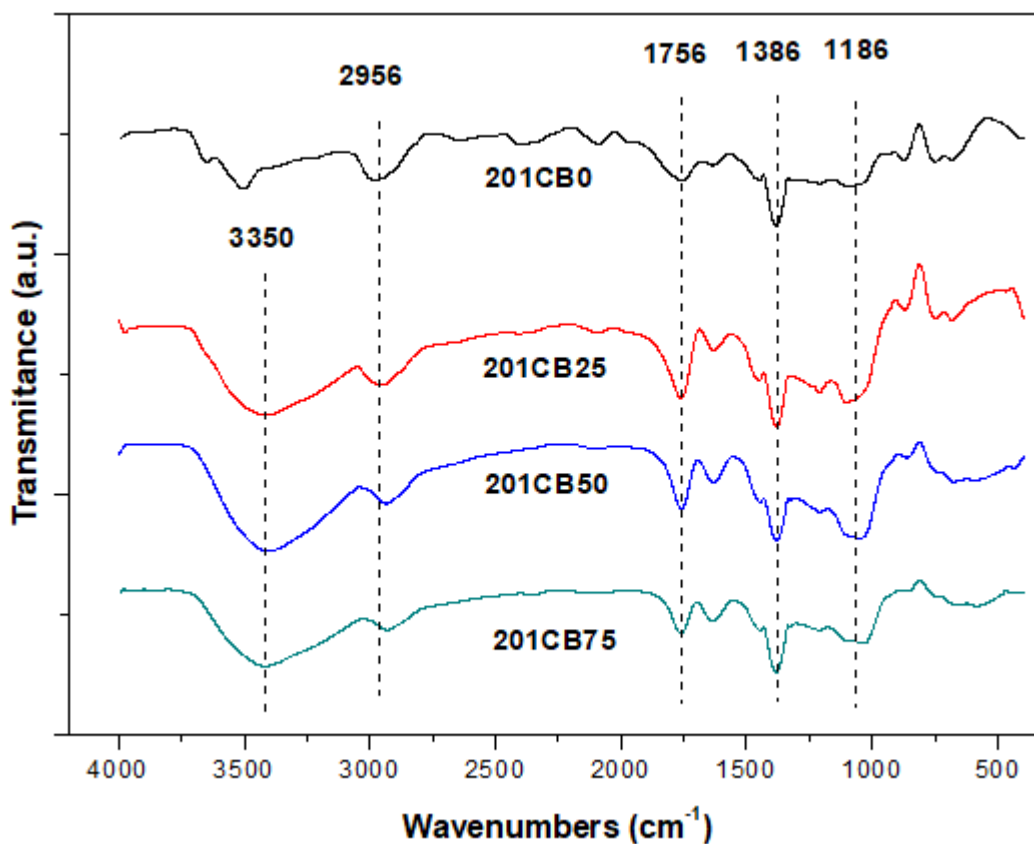
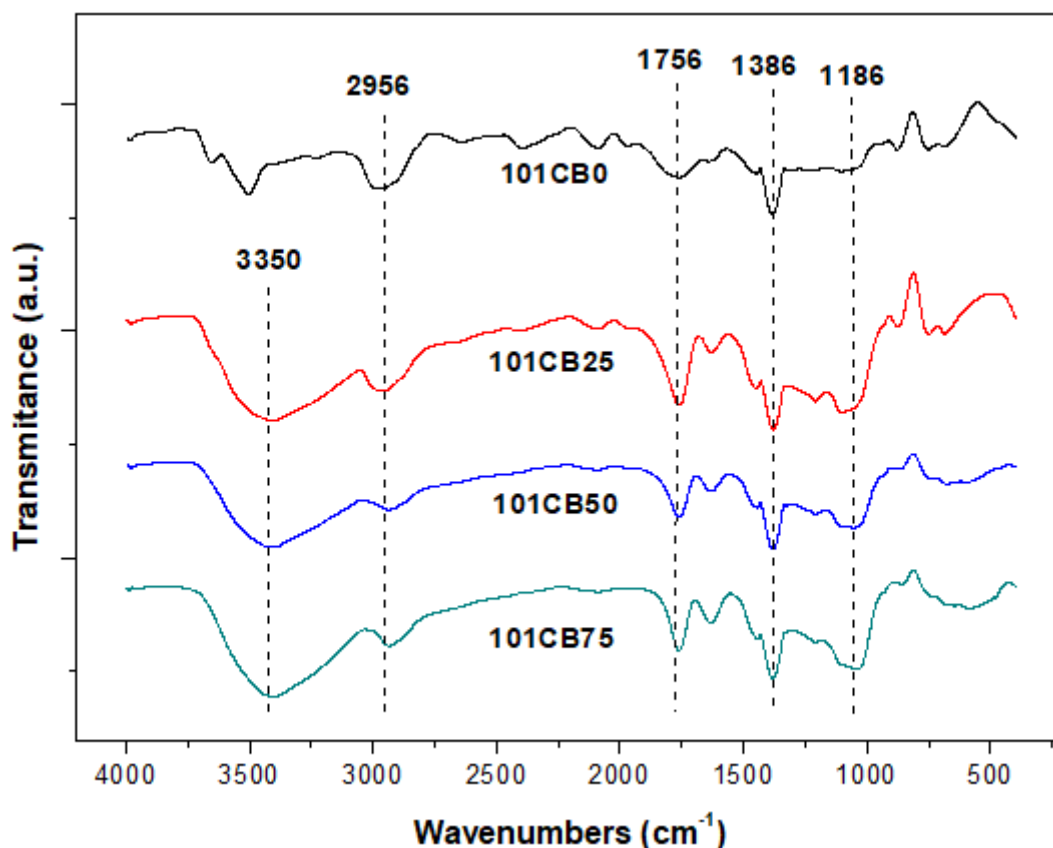


Figure 11 - FTIR of pure PLA 101 and 101/ CB biocomposites

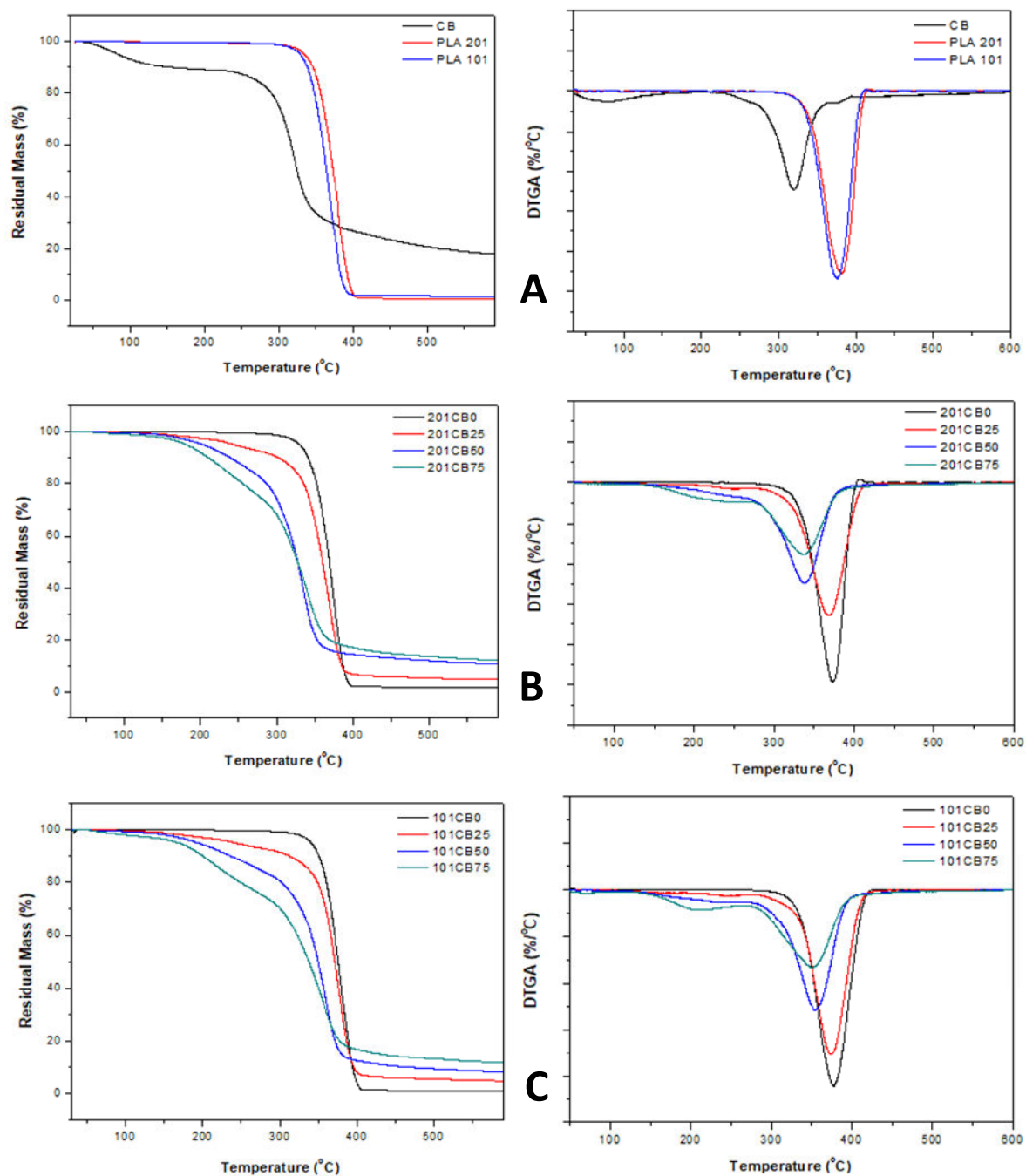


In general, all spectra showed the same band pattern, suggesting that there was no formation of new types of chemical bonds with the addition of fibers (Figures 9 and 10). All composites with cassava bagasse presented a band at 3350 cm^{-1} , which corresponds to hydroxyl stretching that was observed in the raw material.

3.3.9 Thermogravimetric analysis

The results from the TGA and DTGA are presented in Table 7 and Figure 12, which shows the results for raw materials (pure PLAs and cassava bagasse) and PLA/CB biocomposites.

Figure 12 – Thermal stability (TGA and DTGA) of raw materials and PLA/CB biocomposites: (A) raw materials; (B) PLA 201 biocomposites and (C) PLA 101 biocomposites.



CB showed three losses of weight events (Figure 12), the first event, from 40 to 135 °C, is attributed to the evaporation of water. The second occurred from 230 to 360 °C, which corresponds to the hemicellulose (190 to 290 °C), and cellulose degradation (290 to 360 °C) and the beginning of lignin degradation (280 to

500 °C). The third event, from 365 to 395 °C, can be attributed to complete lignin degradation (DONG et al., 2014; SANTOS et al., 2009).

Table 6 - TGA/DTGA peak data for CB, pure PLAs, and PLA/CB biocomposites.

Sample	Degradation Temperature (°C)			Residual
	T _{onset}	T _{max}	T _{offset}	Mass (%)
CB	126	320	384	18.0
PLA 201	343	382	402	0.5
PLA 101	339	376	398	1.7
201CB0	333	373	393	1.8
201CB25	211	369	391	5.0
201CB50	186	338	357	10.8
201CB75	178	337	368	12.1
101CB0	346	377	399	0.9
101CB25	177	374	395	3.2
101CB50	160	355	378	8.1
101CB75	170	350	377	11.6

The pure PLAs, before and after processing, showed thermal stability up to 300 °C (Table 7), and the processing temperature recommended by the manufacturer is 200 °C (Zhejiang Hisun Biomaterials Co, Ltd). The *onset* temperature of CB was 126 °C, and of the biocomposites ranged from 160 to 211 °C, where the smaller temperature was observed at 101CB50. All biocomposites degraded at temperatures lower than that of PLA (before and after processing). The *onset* of thermal decomposition of the biocomposites is lower than pure PLA indicating that introduction of the fibers reduces the thermal stability (LEE et al., 2009).

The maximum degradation temperatures of PLAs 201 and 101 were 382 and 376 °C, respectively. Souza et al. (2014) and Eyasmine et al. (2015) reported maximum degradation temperatures of 363 °C (PLA 4042D) and 373 °C (PLA 3251D) for pure PLA, respectively. The addition of CB shifted the maximum peak to lower temperatures, and the most pronounced effect was observed for the

PLA 201 biocomposites (337 °C with 75% CB). Increasing the fiber content enables the decrease of composite thermal stability owing to the lower degradation temperature of CB. Similar results were observed for PLA biocomposites reinforced with coir fibers (DONG et al., 2014) and phormium fibers (ROSA et al., 2011).

Pure and processed PLAs had around 2%, and CB had 18% of residues (Table 7), probably due to the high lignin content (10.5%). After the addition of CB, the residual weight of the biocomposites increased due to the lignin content of the CB. In summary, the fibers decreased thermal stability and increased residual content (LEE et al., 2009).

4. CONCLUSIONS

Biodegradable materials based on PLA and cassava bagasse produced by thermoplastic injection presented good processability even with a high percentage of cassava bagasse, and PLA 201 biocomposites presented better processability than with PLA 101, probably due to melting flow index was higher.

The addition of cassava bagasse to the polymer matrix improved some parameters but impaired others. Increasing CB content, the composites became denser, more dimensionally stable, showed no changes in chemical composition, and presented brown color, typical of recycled material. On the other hand, CB increased the weight loss in water of the composites, reduced the tensile strength of the material, and made it more brittle, besides reducing its thermal stability.

The best results were observed with the addition of 25 and 50% CB, reducing the amount of PLA and giving a better destination to the cassava bagasse, adding value to the product, and reducing costs and the impact on the environment.

PLA 201 composites showed a good interaction with CB, and due to the characteristics presented by the composites, such as higher weight loss in water, lower thermal stability and lower percentage of mechanical properties reduction with the addition of fibers, these biocomposites could be used in the development of materials to be used in sustainable agriculture, to minimize the use of conventional plastics in this sector.

Acknowledgments

The authors thank the Research Laboratory Multi-User Center (CMLP) of the State University of Londrina, in particular to Laboratory of Microscopy and Microanalysis (LMEM), the Laboratory of Spectroscopy (ESPEC) and the Laboratory of X-Ray (LARX) and CAPES and CNPq – Brazil, for financial support.

REFERENCES

AGUILAR-PALAZUELOS, E.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; JIMÉNEZ-ARÉVALO, O. A.; GALICIA-GARCÍA, T.; DELGADO-TANGEL, J. A. Potentiality of some natural fibres and native starch for making biodegradable materials. In: Klening, T. P. (Ed.). **Food Engineering Research Developments**. NY, USA: Nova Science Publishers, Inc., Chapter 10, p. 279-294, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-10**: Standard test method for tensile properties of plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010. doi: 10.1520/D0638-10

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1895-96**: Standard test methods for apparent density, bulk factor, and pourability of plastic materials. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010. doi: 10.1520/D1895-96R10E01

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D955-00**: Standard test method of measuring shrinkage from mold dimensions of thermoplastics. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2244-09b**: Standard practice for calculation of color tolerances and color differences from instrumentally measured color coordinates. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010. doi: 10.1520/D2244-09B

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. Official methods of Analysis. Washington, D. C., 1994.

BENINE, C. C. C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

BONCIU, F. The European Economy: From a Linear to a Circular Economy. **Romanian Journal of European Affairs**. v. 14, n. 4, p. 78-91, 2014.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CASTRO-AGUIRRE, E.; IÑIGUEZ-FRANCO, F.; SAMSUDIN, H.; FANG, X.; AURAS, R. Poly (lactic acid) – Mass production, processing, industrial applications and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**. v.107, p. 333-366, 2016. doi: 10.1016/j.addr.2016.03.010

CINELLI, P.; CHIELLINI, E.; LAWTON, J. W.; IMAM, S. H. Properties of injection molded composites containing corn fiber and poly(vinyl alcohol). **Journal of Polymer Research**. v. 13, n. 2, p. 107–113, 2006. doi:10.1007/s10965-005-9012-z

CINELLI, P.; CHIELLINI, E.; IMAM, S. H. Hybrid composite based on poly (vinyl alcohol) and fillers from renewable resources. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 109, n. 3, p. 1684–1691, 2008. doi:10.1002/app.28300

CONTRERAS, A. P.; MENDOZA, J. S.; LOZANO, K. C.; PATERNINA, M. G. Characterization and desorption isotherm modeling of cassava bagasse (*Manihot esculenta Crantz*). **Starch/Stärke**. v. 69, p. 1-8, 2017. doi:10.1002/star.201600020

CORREIA, C. A. **Obtenção e caracterização de PLA reforçado com nanocelulose**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

DEBIAGI, F.; MARIM, B. M.; MALI, S. Properties of cassava bagasse and polyvinyl alcohol biodegradable foams. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 23, p. 269-276, 2014. doi: 10.1007/s10924-014-0705-4

DONG, Y.; GHATAURA, A.; TAKAGI, H.; HAROOSH, H. J.; NAKAGAITO, A. N.; LAU, K-T. Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. **Composites: Part A**. v. 63, p. 76-84, 2014.

EAYSMINE, S.; HAQUE, P.; FERDOUS, T.; GAFUR, M. A.; RAHMAN, M. M. Potato starch-reinforced poly (vinyl alcohol) and poly (lactic acid) composites for biomedical applications. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**. v. 28, n.2, p. 1-18, 2015. doi: 10.1177/0892705715569824

FAMBRI, L.; MIGLIARESI, C. Crystallization and thermal properties. In: AURAS, R. et al. (Eds.). **Poly (Lactic Acid)**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., p. 113-124, 2010.

FARIAS, F. O.; JASKO, A. C.; COLMAN, T. A. D.; PINHEIRO, L. A.; SCHNITZLER, E.; BARANA, A. C.; DEMIATE, I. M. Characterization of cassava bagasse and composites prepared by blending with low-density polyethylene. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v.57, n.6, p. 821-830, 2014.

FORD, E. N. J.; MENDON, S. K.; THAMES, S. F.; RAWLINS, J. W. X-ray diffraction of cotton treated with neutralized vegetable oil-based macromolecular crosslinkers. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**. v.5, n.1, p. 10-20, 2010.

FOSTER, A.; ROBERTO, S. S.; IGARI, A. T. Economia Circular e Resíduos Sólidos: uma revisão sistemática sobre a eficiência ambiental e econômica. **Engema**. 2016.

GAO, H.; FANG, X.; CHEN, H.; QIN, Y.; XU, F.; JIN, T. Z. Physicochemical properties and food application of antimicrobial PLA film. **Food Control**. v. 73, Part B, p. 1522-1531, 2017. doi: 10.1016/j.foodcont.2016.11.017

GOSWAMI, J.; BHATNAGAR, N.; MOHANTY, S.; GHOSH, A. K. Processing and characterization of poly (lactic acid) based bioactive composites for biomedical scaffold application. **Express Polymer Letters**. v. 7, n. 7, p. 767-777, 2013. doi: 10.3144/expresspolymlett.2013.74

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**. v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009. doi: 10.1590/S0100-40422009000600026

HARADA, J.; UEKI, M. M. **Injeção de Termoplásticos - Produtividade com Qualidade**. 1º ed. São Paulo: Artliber, 2012.

HASSAN, H.; REGNIER, N.; PUJOS, C.; ARQUIS, E.; DEFAYE, G. Modeling the effect of cooling system on the shrinkage and temperature of the polymer by injection molding. **Applied Thermal Engineering**. v.30, n. 13, p. 1547-1557, 2010. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2010.02.025

ISLAM, Md. S.; RAMLI, I. B.; HASAN, M. R.; ISLAM, Md. M.; ISLAM, Kh. N.; HASAN, M.; HARMAEN, A. S. Effect of kenaf and EFB fiber hybridization on physical and thermo-mechanical properties of PLA biocomposites. **Fibers and Polymers**. v. 18, n. 1, p. 116-121, 2017. doi: 10.1007/s12221-017-6208-x

JANDAS, P. J.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Renewable resource-based biocomposites of various surface treated banana fiber and poly lactic acid: characterization and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 20, p. 583-595, 2012. doi: 10.1007/s10924-012-0415-8

JASKO, A. C.; ANDRADE, J.; CAMPOS, P. F.; PADILHA, L.; PAULI, R. B.; QUAST, L. B.; SCHNITZLER, E.; DEMIATE, I. M. Physicochemical characterization of cassava bagasse *in natura* and after hydrolytic treatment. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**. v. 05, p. 427-441, 2011. doi: 10.3895/s1981-36862011000100006s1

KAAVESSINA, M.; CHAFIDZ, A.; DISTANTINA, S.; AL-ZAHRANI, S. M. Characterization of poly (lactic acid) synthesized via direct polycondensation with different treatments of SnCl₂ as a catalyst. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**. v. 11, n. 16, p. 9992-9998, 2016.

KALB, B.; PENNINGS, A. J. General crystallization behavior of poly (L- lactic acid). **Polymer**. v. 21, p. 607-612, 1980.

KÖKSEL, H.; SAHBAZ, F.; ÖZBOY, O. Influence of wheat-drying temperatures on the birefringence and X-ray diffraction patterns of wet-harvested wheat starch. **Cereal Chemistry Journal**. v. 70, p. 481–483, 1993.

LAMBERT, S.; WAGNER, M. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead. **Chemical Society Reviews**. v. 46, p. 6855-6871, 2017. doi: 10.1039/C7CS00149E

LATI – High Performance Thermoplastics. Dimensional Molding Shrinkages of Thermoplastics Parts. 2008. Disponível em: <https://www.lati.com/wp-content/uploads/dimensional-molding-shrinkages.pdf> Acesso em 10 out. 2018.

LEE, B. H.; KIM, H. S.; LEE, S.; KIM, H. J.; DORGAN, J. R. Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process. **Composites Science and Technology**. v. 69, n. 15, p. 2573-2579, 2009. doi: 10.1016/j.compscitech.2009.07.015

LEMOS, A. L.; MARTINS, R. M. Development and characterization of polymeric composites based on poly (lactic acid) and natural fibers. **Polímeros**. v. 24, n. 2, p. 190-197, 2014. doi: 10.4322/polimeros.2014.047

LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly (lactic acid). **Progress in Polymer Science**. v. 33, p. 820-852, 2008. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004

MARTINEZ, D. G.; FEIDEN, A. Potencial do resíduo do processamento da mandioca para a produção de etanol de segunda geração. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**. v. 6, n. 2, p. 141-148, 2017. doi: 10.5380/rber.v6i2.45811

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**. v. 77, n. 2, p. 293–299, 2009. doi:10.1016/j.carbpol.2008.12.030

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**. v. 33, n. 3, p. 605-610, 2011. doi: 10.1016/j.indcrop.2010.12.021

MÜLLER, P.; RENNER, K.; MÓCZÓ, J.; FEKETE, E.; PUKÁNSZKY, B. Thermoplastic starch/wood composites: Interfacial interactions and functional properties. **Carbohydrate Polymers**. v. 102, n. 2, p. 821-829, 2014. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.10.083

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P.S.; MOHAN, R. Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse. **Bioresource Technology**. v.74, n. 1, p. 81-87, 2000. doi: 10.1016/S0960-8524(99)00143-1

PEIXOTO, T. S. **Compósitos de fibra de aveia com amido e poli (ácido láctico) produzidos por extrusão e injeção**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

PEREIRA, I. **Estudo da degradação de compósitos reforçados com fibras biodegradáveis para aplicações biomédicas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal. 2010.

RAHMAN, M. M.; AFRIN, S.; HAQUE, P.; ISLAM, Md. M.; ISLAM, M. S.; GAFUR, Md. A. Preparation and characterization of jute cellulose crystals-reinforced poly (L-lactic acid) biocomposite for biomedical applications. **International Journal of Chemical Engineering**. p. 1-7, 2014. doi.org/10.1155/2014/842147

REDDY, J. P.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Injection moulded biocomposites from oat hull and polypropylene/ polylactide blend: Fabrication and performance evaluation. **Advances in Mechanical Engineering**. v. 5, p. 1-8, 2013. doi: 10.1155/2013/761840

REIS, L. C. B., BARCELLOS, A. D., MACHADO, B. A. S., DRUZIAN, J. I. Filme biodegradável incorporado com glicerol e aditivos naturais. **Congresso brasileiro de prospecção tecnológica**. v. 4, p. 23–32, 2011.

ROSA, I. M.; IANNONI, A.; KENNY, J. M.; PUGLIA, D.; SANTULLI, C.; SARASINI, F.; TRENZI, A. Poly(lactic acid)/*Phormium tenax* composites: Morphology and thermo-mechanical behavior. **Polymer Composites**. v. 32, n. 9, p. 1362-1368, 2011. doi: 10.1002/pc.21159

SANTOS, F. A.; TAVARES, M. I. B. Preparing films from poly (lactid acid) and microcrystalline cellulose and characterization. **Polímeros**. v. 23, n. 2, p. 229-235, 2013. doi: 10.4322/S0104-14282013005000021

SANTOS, P. A.; SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A. Effect of the processing method and curauá fiber treatment on the properties of polyamide-6 composites. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 19, n. 01, p. 31-39, 2009. doi: 10.1590/S0104-14282009000100010

SHOJAEI-ALIABADI, S.; HOSSEINI, H.; MOHAMMADIFAR, M. A.; MOHAMMADI, A.; GHASEMLOU, M.; OJAGH, S. M.; HOSSEINI, S. M.; KHAKSAR, R. Characterization of antioxidant-antimicrobial k- carrageenan films containing *Satureja*

hortensis essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 52, p. 116–124, 2013. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2012.08.026

SILVA, M. C.; OLIVEIRA, S. V.; ARAÚJO, E. M. Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 9, n. 2, p. 112-117, 2014.

SOUZA, P. M. S.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. I.; MARIN-MORALES, M. A. Study of the influence from organoclays on the biodegradation process of PLA. **Polímeros**. v. 24, n. 1, p. 110-116, 2014. doi: 10.4322/polimeros.2014.058

SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A.; SUMI, L. M.; BATISTA, L. A. R. Método alternativo para a determinação de fibra em detergente neutro e detergente ácido. **Embrapa Pecuária Sudeste, Boletim de Pesquisa** 4. n. 4, 21 p., 1999.

TAWAKKAL, I. S. M. A.; TALIB, R. A.; KHALINA, A.; CHIN, N. L.; IBRAHIM, M. N. Optimisation of processing variables of kenaf derived cellulose reinforced polylactic acid. **Asian Journal of Chemistry**. v. 22, n. 9, p. 6652-6662, 2010.

TAWAKKAL, I. S. M. A.; TALIB, R. A.; ABDAN, K.; LING, C. N. Mechanical and physical properties of kenaf-derived cellulose (KDC)- filled polylactic acid (PLA) composites. **BioResources**. v. 7, n. 2, p. 1643-1655, 2012.

TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; GLENN G. M.; MATTOSO, L. H. C. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). **Industrial Crops and Products**. v. 37, p. 61-68, 2012. doi:10.1016/j.indcrop.2011.11.036

TRAVALINI, A. P. **Extração, modificação e aplicação da fibra do bagaço de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.

WALLENBERG, F. T., WESTON, N. Natural fibers, plastics and composites natural. Texas: **Materials Source Book**. 2004.

WANG, L.-F.; RHIM, J.-W. Grapefruit seed extract incorporated antimicrobial LDPE and PLA films: Effect of type of polymer matrix. **LWT – Food Science and Technology**. v. 74, p. 338-345, 2016. doi: 10.1016/j.lwt.2016.07.066

ZAFAR, M. T.; ZARRINBAKHS, N.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; MAITI, S. N.; GHOSH, A. K. Biocomposites based on poly(lactic acid)/willow-fiber and their injection moulded microcellular foams. **Express Polymer Letters**. v. 10, n. 2, p. 176-186, 2016. doi: 10.3144/expresspolymlett.2016.16

CAPÍTULO 3 – BIODEGRADAÇÃO EM SOLO SIMULADO DE COMPÓSITOS À BASE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) REVODE® 201 E BAGAÇO DE MANDIOCA PRODUZIDOS POR INJEÇÃO.

Resumo

O crescimento populacional e os avanços tecnológicos ocasionaram o aumento do uso de materiais plásticos em diversos segmentos industriais. Estes polímeros são considerados inertes ao ataque imediato de microrganismos, o que faz com que apresentem um maior ciclo de vida útil. O uso do bagaço de mandioca (BM) como elemento de reforço em materiais compósitos biodegradáveis é uma forma de reaproveitamento de um resíduo agrícola e os compósitos produzidos são ecologicamente viáveis. Pellets de compósitos de PLA e BM foram produzidos por extrusão e moldados por injeção na forma de tubetes. Amostras dos tubetes de PLA puro e de seus compósitos com BM (25 e 50%) foram enterrados em solo simulado e a biodegradação destas amostras foi caracterizada através de análises morfológicas, estruturais e de perda de massa após 90 e 180 dias. A degradação das amostras de PLA/ BM influenciou no teor de fósforo do solo, com redução devido à imobilização aos 90 dias e aumento significativo aos 180 dias, provavelmente devido à ação microbiana que liberou fósforo imobilizado no solo e à mineralização da matéria orgânica. As amostras de PLA puro apresentaram menor perda de massa (0,40% em 180 dias), devido às boas propriedades mecânicas que o polímero possui, e os compósitos com 50% de BM (F50) e, portanto, com mais amido na composição, apresentaram maior perda de massa (42,88% em 180 dias), pois os grânulos de amido são hidrolisados facilmente. As imagens demonstraram mudanças na morfologia, principalmente nos compósitos com BM, com aumento de fissuras e colônias microbianas ao longo do período. A incorporação de até 50% (m/m) de BM em compósitos com PLA é interessante, pois além de reduzir custos dos materiais, o BM, um resíduo abundante no Brasil, poderá ter um destino mais adequado, não sendo descartado inadequadamente no solo e poluindo o meio ambiente.

Palavras-chave: biocompósitos, sustentabilidade, degradação, perda de massa.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e os avanços tecnológicos ocasionaram o aumento do uso de materiais plásticos em diversos segmentos industriais. Entretanto, os plásticos convencionais à base de petróleo, tais como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e poli (tereftalato de etileno) (PET), não são biodegradáveis e têm causado sérias preocupações ambientais em todo o planeta. Estes polímeros são considerados inertes ao ataque imediato de microrganismos, o que faz com que apresentem uma maior vida útil (CESARIN et al., 2013). Para superar esses problemas, vários estudos estão em andamento para desenvolver e produzir materiais a partir de fontes renováveis e biodegradáveis, sem gerar resíduos tóxicos ao ambiente. Os polímeros biodegradáveis são uma alternativa promissora e podem ser derivados de matérias-primas renováveis, reduzindo assim as emissões de gases de efeito estufa e alguns podem ser produzidos por processos biotecnológicos fermentativos a partir de produtos agrícolas e microrganismos (TOKIWA et al., 2009).

Um polímero biodegradável pode encontrar uma enorme variedade de ambientes no fim da sua vida útil. Estes ambientes podem diferir em aspectos físicos (temperatura e estrutura mineral), químicos (pH, nutrientes, oxigênio e quantidade de umidade) e biológicos (microrganismos e enzimas). Por este motivo é relativamente difícil medir a sua biodegradabilidade, pois uma pequena variação de fatores pode gerar taxas de biodegradação completamente diferentes (AZEVEDO et al., 2016). Considera-se também que características intrínsecas do polímero, como constituição química, ramificação, hidrofiliabilidade, estereoquímica, massa molar, cristalinidade e área superficial influem também de maneira determinante na sua taxa de biodegradação. O poli (ácido láctico) (PLA) tem a vantagem de não apenas ser biodegradável, mas também renovável, uma vez que sua matéria-prima, o ácido láctico, pode ser gerada por fermentação microbiana. Este polímero pode ser sintetizado a partir de recursos renováveis, através da polimerização de monômeros derivados de recursos agrícolas, como milho, cana-de-açúcar e beterraba (HUDA et al. 2005).

Uma desvantagem dos polímeros biodegradáveis é o custo quando comparado aos convencionais, mas ele se torna viável, pois existe a possibilidade de misturar polímeros de naturezas diferentes, na forma de blendas, ou misturar

polímeros com resíduos agroindustriais, na forma de compósitos, e garantir sua aplicabilidade e melhorar a biodegradabilidade do material resultante (CESARIN et al., 2013). A aplicação de reforços lignocelulósicos tem sido muito estudada (SALGADO et al., 2008; CHIELLINI; CINELLI; ILIEVA, 2009; MALI et al., 2010), pois possuem baixa densidade e baixa abrasividade, podem ser incorporados em elevados teores reduzindo a quantidade de material polimérico usado no processamento e reduzindo custos, uma vez que são resíduos industriais (SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009; LEMOS; MARTINS, 2014).

A degradação polimérica é definida como um processo de natureza físico-química, que provocam cisão de ligações primárias da cadeia principal do polímero e formação de outras, com conseqüente mudança da estrutura química e redução da massa molar (CANEVAROLO; BABETO, 2002). Pode ser causada por diferentes fatores ambientais, sendo os mais comuns: calor, luz solar (ultravioleta), oxigênio, água, poluição, ação mecânica, vento e chuva, microrganismos (bactérias, fungos, algas, etc.), entre outros (BACH et al., 2012; INNOCENTINI-MEI e MARIANI, 2005). Os estudos de biodegradação são realizados geralmente em solo natural e/ou em solos compostos. Ecossistemas complexos, como o solo, permitem alta diversidade microbiana e assim, um aumento no potencial de degradação dos compostos poliméricos (ITÄVAARA; KARJOMAA; SELIN, 2002; SHOGREN et al., 2003; WU, 2005; MARTUCCI; RUSECKAITE, 2009).

Um produto agrícola abundante é a mandioca (*Manihot esculenta* Cranz) e esta é uma das mais importantes culturas alimentares nos trópicos úmidos e adapta-se, particularmente, em ambientes de baixa disponibilidade de água e nutrientes. Devido ao fato de a mandioca apresentar uma série de vantagens em relação a outras culturas e ser um alimento de extrema importância para a população, sua produção e industrialização vem ganhando destaque na economia (FIORDA et al., 2013). A utilização visando o benefício industrial da mandioca gera uma série de resíduos cujo impacto no meio ambiente pode ser extremamente danoso. As quantidades de resíduos sólidos (casca e bagaço) e líquidos (manipueira e água de extração de fécula) são elevadas. Um dos resíduos sólidos, o bagaço de mandioca, também conhecido como massa ou farelo, é composto pelo material fibroso da raiz (32% m/m) e parte do amido que não foi possível extrair no processamento (52% m/m) (MARTINEZ; FEIDEN, 2017).

A adição de amido aos polímeros é considerada uma alternativa viável para acelerar o ataque de microrganismos e garantir pelo menos uma biodegradação parcial. Os microrganismos consomem o amido circundante e o polímero perde sua integridade estrutural. Esse processo faz com que haja deterioração das propriedades mecânicas, facilitando a quebra do material por outros mecanismos de degradação. O consumo do amido pelos microrganismos aumenta a porosidade e a razão superfície/volume da blenda, o que resulta na perda da integridade da matriz polimérica, aumentando sua biodegradabilidade (SCHLEMMER, 2007).

O objetivo deste trabalho foi produzir compósitos de PLA REVODE[®] 201 e bagaço de mandioca por injeção termoplástica e estudar a biodegradação de amostras destes biocompósitos em solo simulado. As alterações nos biocompósitos devido à biodegradação foram estudadas através de análises perda de massa, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e foi analisada a composição química dos solos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização do experimento foram preparados tubetes biodegradáveis, por injeção termoplástica, utilizando poli (ácido lático) (PLA) REVODE[®] 201, adquirido da Zhejiang Hisun Biomaterials Co (China), bagaço de mandioca (BM) fornecido pela General Mills Brasil Alimentos Ltda e glicerol adquirido da Dinâmica Ltda (Brasil). O BM continha 52% amido e 32% fibras (m/m) e diferentes proporções de PLA/ BM foram produzidas: 100/0 (F0), 75/25 (F25) e 50/50 (F50) (m/m). O glicerol foi utilizado como plastificante na proporção 70% bagaço de mandioca / 30% glicerol (m/m).

O solo simulado foi preparado com latossolo vermelho (coletado na Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR, Brasil) e areia, previamente secos a 60 °C por 24 h, e misturados em uma proporção de 1:2 (m/m), respectivamente.

2.1 Processamento dos materiais

O PLA, o BM e o glicerol foram misturados manualmente e processados em extrusora monorroscas BGM, modelo EL-25 (Brasil), com velocidade

da rosca de 35 rpm ($D = 25$ mm e $(L/D) = 30$). O perfil de temperatura foi 100/ 150/ 150/ 120 °C. O PLA puro não foi extrudado, somente injetado. As formulações foram peletizadas e secas a 60 °C por 1 h.

Os pellets foram injetados em uma injetora AX16 II (AX-Plásticos, Brasil) com molde para produção dos tubetes. O perfil de temperatura foi de 135/ 180/ 180 °C e o molde foi aquecido a 75 °C. Após um tempo mínimo de 10 dias para completa cristalização, os tubetes foram cortados nos tamanhos: 3,7 cm x 1,6 cm x 1,8 cm x 0,1 cm (altura, diâmetro interno, diâmetro externo e espessura) e estes tubos foram cortados ao meio para produzir os corpos de prova de cada formulação (Figura 1).

Figura 1 – Corpos de prova utilizados no estudo de biodegradação



2.2 Ensaio de biodegradação em solo simulado

Após a secagem do latossolo e da areia, ambos foram peneirados para retirar sujidades, misturados manualmente na proporção 1:2 (m/m) e 0,8 kg do solo foram colocados em bandejas plásticas (Figura 2). As amostras, pesadas e identificadas, foram enterradas horizontalmente a uma profundidade de 3 cm da superfície em um delineamento inteiramente casualizado com três repetições. A umidade do solo foi mantida em 30% e as bandejas foram distribuídas aleatoriamente no laboratório em temperatura ambiente (25 ± 5 °C).

Figura 2 – Bandejas plásticas utilizadas no estudo de biodegradação



Os testes foram realizados com base no método de Kim, Yang e Kim (2005), com modificações. As amostras foram removidas a cada 30 dias por 180 dias. Após removê-las, elas foram lavadas com água destilada e secas em estufa com circulação de ar a 60 °C por 24 h e mantidas em temperatura ambiente por mais 24 h. Os solos foram secos em estufa com circulação de ar a 60 °C por 48 h.

2.2.1 Composição química do solo simulado

O solo preparado para o ensaio de biodegradação foi analisado antes de ser utilizado e após 90 e 180 dias de experimento. As análises foram realizadas conforme metodologia de Pavan et al. (1992).

2.2.2 Perda de massa

Para avaliação da perda de massa foram utilizados os métodos de Cesarin et al. (2013) e Dambrós et al. (2014) com modificações. As amostras foram pesadas inicialmente antes de serem enterradas no solo (massa inicial – M_i) e após o término de cada período (massa final – M_f). A perda de massa (%) foi calculada conforme a Equação (1):

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos corpos de prova foi avaliada antes e após 90 e 180 dias de contato com o solo por meio de um microscópio eletrônico de varredura (FEI Quanta 200, EUA). Os corpos de prova foram fraturados em nitrogênio líquido (fratura criogênica). Todas as amostras foram condicionadas em dessecador com 0% UR por 7 d a 25 °C, posteriormente metalizadas com uma fina camada de ouro em um metalizador (BalTec SCD - 050, Alemanha) e analisadas a uma tensão de aceleração de 30 kV.

2.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As mudanças estruturais dos materiais após 90 e 180 dias de contato com o solo foram investigadas utilizando um espectrofotômetro FTIR (IR Prestige-21, Shimadzu, Japão). As amostras foram moídas, condicionadas em dessecador com 0% UR por 7 d a 25 °C e comprimidas em pastilhas com brometo de potássio (KBr). O equipamento foi operado com número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução espectral de 2 cm^{-1} .

2.3 Análise estatística

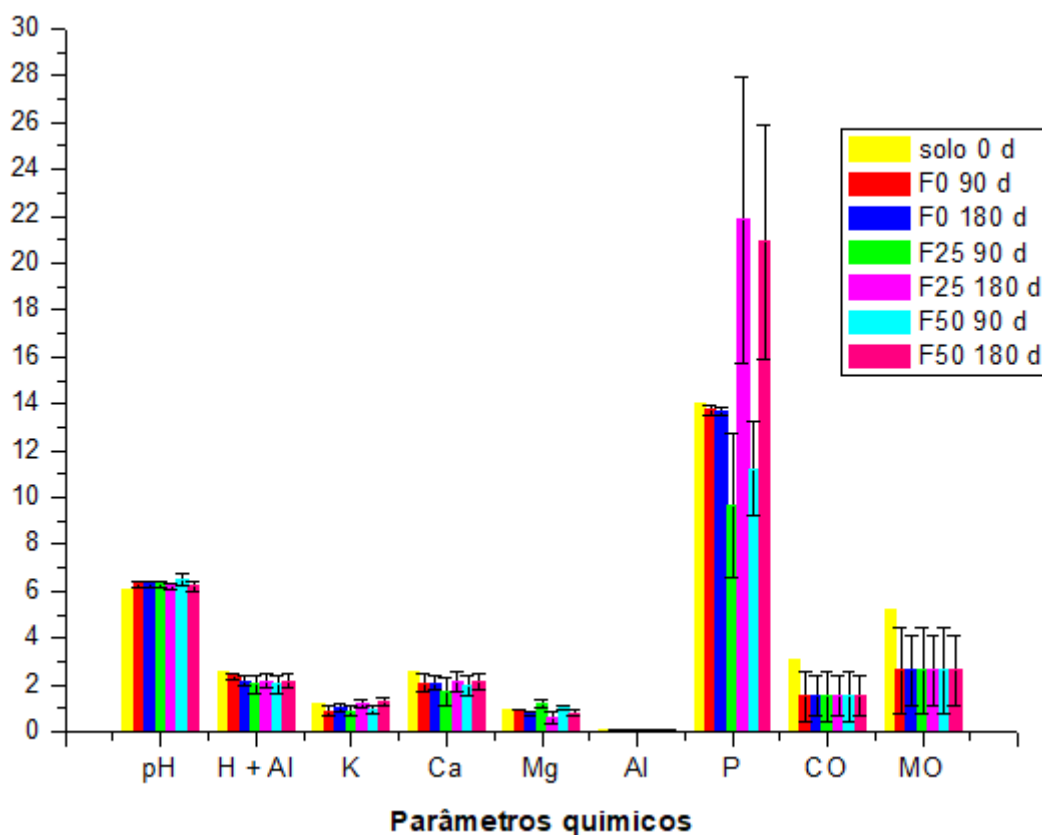
Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey a um nível de 5% de significância ($p \leq 0,05$) utilizando o software Estatística, versão 7.0 (StatSoft, EUA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição química do solo

A Figura 3 mostra os parâmetros químicos do solo antes e após 90 e 180 dias de ensaio em solo simulado.

Figura 3 – Parâmetros químicos do solo antes e após período de biodegradação em solo simulado



*unidades parâmetros: (H+Al), K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} - $cmol_c dm^{-3}$ / P – $mg dm^{-3}$ / CO e MO – $g kg^{-1}$

Alguns parâmetros químicos foram influenciados pela presença e biodegradação dos materiais, como pode ser observado no teor de fósforo (P), que no solo inicial foi de $14,04 mg dm^{-3}$, no solo simulado das amostras de PLA puro houve uma leve redução ($13,74 mg dm^{-3}$ aos 90 d e $13,67 mg dm^{-3}$ aos 180 d) e, nas amostras com BM, o teor de fósforo apresentou uma pequena redução aos 90 dias, devido à imobilização e aos 180 dias houve um aumento significativo, provavelmente devido à ação microbiana que liberou o fósforo imobilizado no solo e à mineralização da matéria orgânica. Os microrganismos, durante o metabolismo, têm capacidade de solubilizar, liberar ou mineralizar fósforos orgânico e inorgânico para o solo, deixando-os mais disponíveis para a planta poder utilizar (MENDES; REIS JR, 2003).

Os teores de carbono orgânico e matéria orgânica diminuíram no período avaliado devido ao consumo pelos microrganismos presentes no solo e os

outros parâmetros químicos não apresentaram alterações significativas em 180 dias de avaliação.

3.2 Perda de massa

A Tabela 1 apresenta a perda de massa das amostras de tubetes biodegradáveis nos ensaios de biodegradação em solo simulado por 90 a 180 dias.

Tabela 1 – Perda de massa das amostras de tubetes biodegradáveis durante biodegradação em solo simulado

AMOSTRAS	PERDA DE MASSA (%)	
	t = 90 d	t = 180 d
F0	0,48 ^{c,A} (± 0,16)	0,40 ^{c,A} (± 0,14)
F25	15,08 ^{b,B} (± 1,30)	24,43 ^{b,A} (± 1,64)
F50	43,08 ^{a,A} (± 2,63)	42,88 ^{a,A} (± 0,46)

^{a,b} letras minúsculas indicam diferença significativa (teste de Tukey $p \leq 0,05$) entre os tipos de tubetes.

^{A,B} letras maiúsculas indicam diferença significativa (teste de Tukey $p \leq 0,05$) do mesmo tipo de tubete em diferentes tempos.

A mudança de massa é uma maneira direta de medir a biodegradabilidade dos compósitos e polímeros. As amostras de PLA puro (F0) apresentaram menor perda de massa (0,40% em 180 dias), devido às boas propriedades mecânicas que o polímero possui, e os compósitos com 50% de bagaço de mandioca (F50), e conseqüentemente com mais amido na composição, apresentaram maior perda de massa (42,88% em 180 dias), porque os grânulos de amido são hidrolisados mais facilmente. Não houve diferença significativa entre 90 e 180 dias para esta amostra (F50). A biodegradação causa microfissuras nos compósitos e por elas há remoção de material e colonização microbiana (Figuras 5 e 6).

Wilfred et al. (2018) produziram compósitos de PLA (Ingeo 2003D) e amido de batata em um mixer Brabender 30EHT e avaliaram a biodegradação destes materiais em solo por 14 dias. Os autores observaram que após 14 dias o compósito com maior teor de amido (90%) apresentou a maior perda de massa (35,2%) e o PLA puro a menor (3,0%), pois os grânulos de amido foram mais

facilmente hidrolisados alterando assim as propriedades mecânicas do PLA.

Pachekoski, Dalmolin e Agnelli (2014) produziram blendas biodegradáveis de poli (hidroxibutirato) (PHB) e PLA (2002D) por extrusão e injeção e avaliaram a biodegradação destes materiais em solo *in natura* durante 6 meses. Os autores observaram que no período avaliado não houve qualquer variação de massa nas amostras analisadas e que visualmente só foi observado algum tipo de modificação significativa nos corpos de prova de PHB, com o aparecimento de uma película branca na superfície a partir do segundo mês, resultante de crescimento microbiano, e de rugosidades na superfície, indicando que a biodegradação se inicia superficialmente e é caracterizada pelo aumento da rugosidade superficial devido à gradativa erosão superficial do polímero (SHARMA; RAY, 1995). Nas blendas e amostras de PLA puro não foi observada biodegradação aparente, o que corrobora com os resultados obtidos por Koyama e Doi (1995) que determina que o tempo mínimo para início da biodegradação do PLA seja 1 ano.

Nascimento (2010) produziu blendas de PLA (2002D) e amido de milho por extrusão e injeção e avaliou a biodegradação destes materiais em solo orgânico por 120 dias. Foi observado que o PLA puro apresentou 0,53% de perda de massa após os 120 dias de experimento e as blendas de PLA e amido apresentaram perda de massa entre 2,02 a 7,33% no período, pois o amido é um polímero biodegradável e apresenta propriedades favoráveis de biodegradação. Observou-se modificações superficiais nas amostras, com o aparecimento de fissuras e presença de colônias de bactérias. Aos 120 dias de experimento, as amostras estavam bem frágeis e rompiam apenas com o manuseio de retirada do solo.

Yaacob, Ismail e Ting (2016) produziram compósitos de PLA (4032D) e palha de arroz por mistura em um reômetro HAAKE e posterior compressão em prensa hidráulica aquecida. Os autores avaliaram a perda de massa dos biocompósitos em solo natural durante 6 meses e observaram que com o aumento do teor de palha de arroz no biocompósito (20%), o percentual de perda de massa aumentou (49,86%). A degradação dos compósitos PLA / palha de arroz foi mais rápida que do PLA puro (2,22% em 6 meses) porque materiais lignocelulósicos são mais fáceis de serem atacados pelos microrganismos, além do aumento da absorção de água devido a hidrofiliabilidade da palha de arroz.

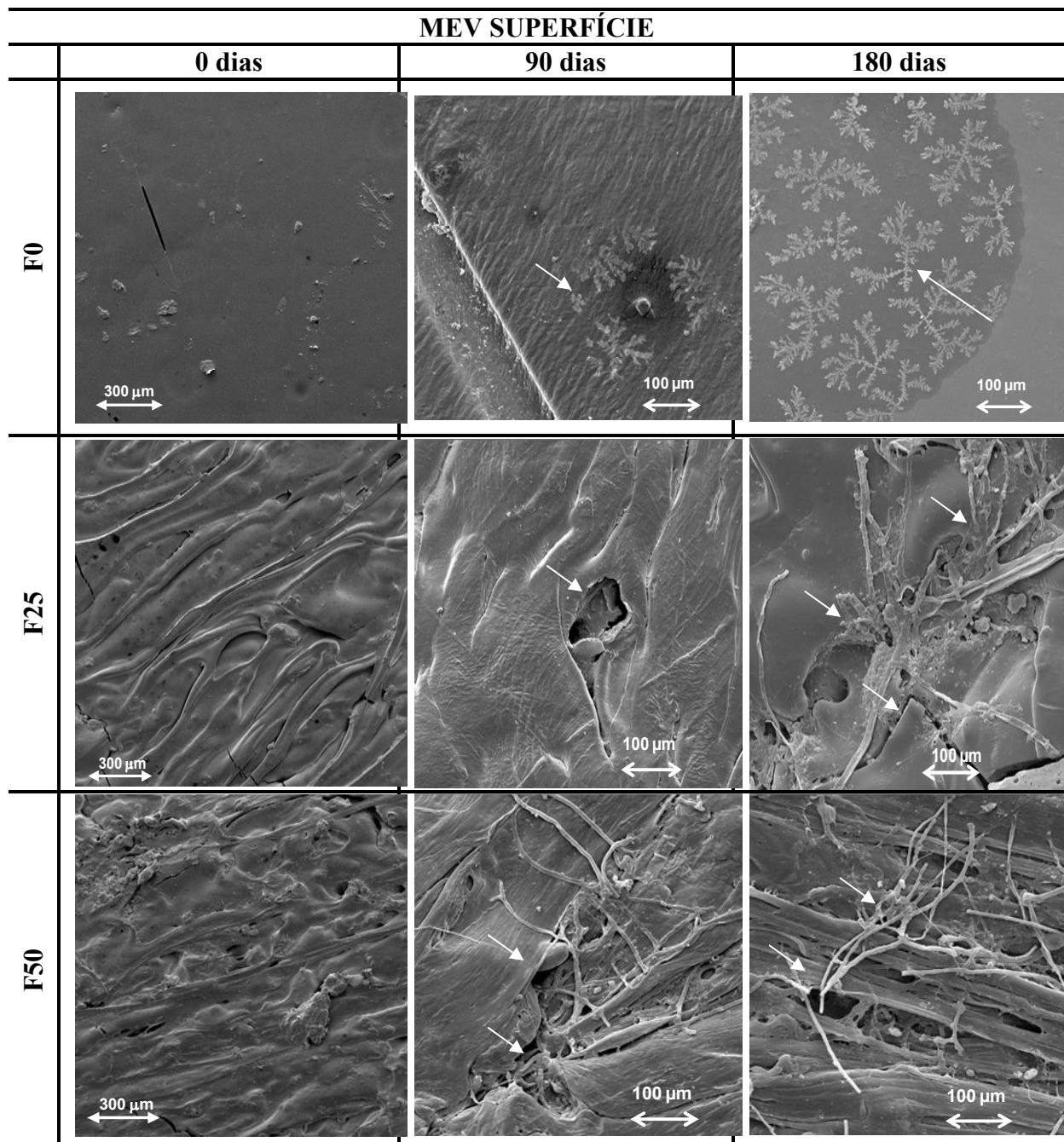
Azevedo et al. (2016) produziram compósitos utilizando como matriz

o Ecobras RD 704 da Basf, uma blenda com 48% de PBAT e 52% de amido, e casca de arroz em um misturador HAAKE Rheomix com posterior prensagem em prensa hidráulica aquecida. A biodegradação foi avaliada pela perda de massa das amostras enterradas em solo simulado durante 180 dias. Os autores observaram que, após 180 dias, a perda de massa foi maior para a blenda PBAT / amido (27%) em relação aos compósitos com casca de arroz (15% de perda de massa com 30% de casca de arroz). Analisando as micrografias, os autores observaram que a biodegradação ocorreu principalmente na blenda PBAT / amido e que com a adição da casca de arroz a perda de massa foi menor, mesmo que tenha havido um aumento da biodegradação.

3.3 Microscopia eletrônica de varredura

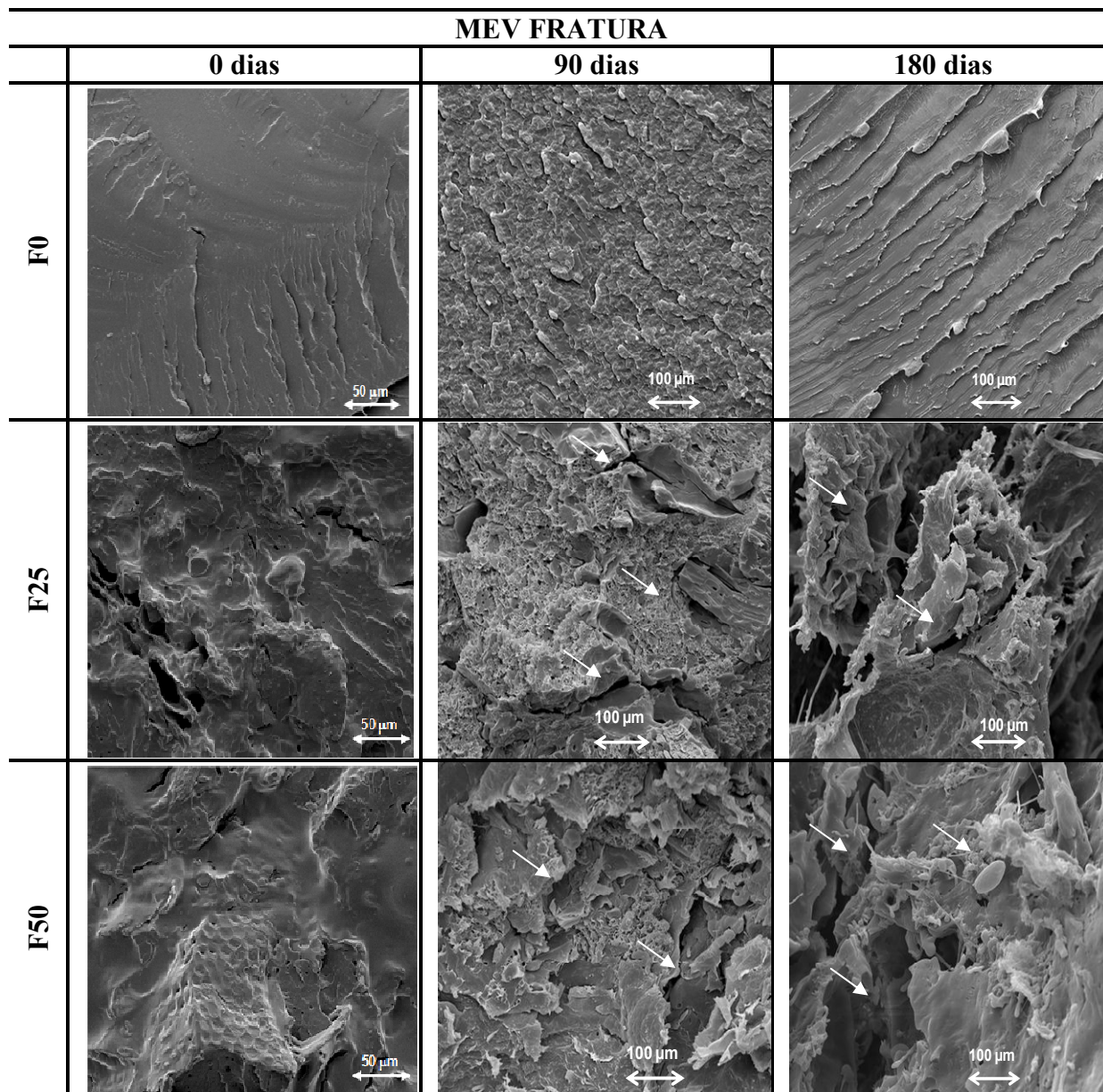
As micrografias das superfícies e das fraturas do PLA e seus compósitos antes e após serem enterrados em solo podem ser visualizadas nas Figuras 4 e 5, respectivamente. As imagens demonstraram mudanças na morfologia, principalmente nos compósitos com bagaço de mandioca.

Figura 4 – Morfologia das amostras de PLA puro e dos compósitos submetidos à biodegradação – superfície



*setas indicam rachaduras, espaços vazios e/ou colônias microbianas.

Figura 5 – Morfologia das amostras de PLA puro e dos compósitos submetidos à biodegradação – fratura



*setas indicam rachaduras, espaços vazios e/ou colônias microbianas.

As amostras de PLA puro (F0) apresentaram superfícies e fraturas lisas no início e após os 90 e 180 dias. Observou-se o aparecimento de colônias microbianas na superfície, mas não nas fraturas, provavelmente devido ao PLA ser um polímero de difícil degradação, devido à sua estrutura química.

As superfícies das amostras F25 e F50 (com a adição de bagaço de mandioca) apresentaram-se rugosas, com presença de espaços vazios e microrganismos aos 90 dias; aos 180 dias as rugosidades e os espaços vazios

aumentaram e foi possível observar a presença mais nítida de colônias de microrganismos nos materiais, indicando colonização microbiana. Também foi observado um aumento das rugosidades nas fraturas e da presença de espaços vazios, indicando maior degradação da estrutura dos materiais, confirmando que a adição do bagaço de mandioca ao PLA aumentou a biodegradabilidade do material, conforme discutido anteriormente. O amido foi degradado a partir da superfície das misturas de PLA, enquanto que a degradação do PLA puro ocorreu através do seu polímero integrado, demorando mais tempo.

Wilfred et al. (2018) produziram compósitos de PLA (Ingeo 2003D) e amido de batata e avaliaram a biodegradação destes materiais em solo por 14 dias. As imagens obtidas por MEV mostraram mudanças na morfologia após estes materiais sofrerem biodegradação. Os autores observaram biodegradação em todas as amostras, sendo mais intensa nos compósitos com amido do que nas amostras de PLA puro, indicando que o amido melhorou a biodegradabilidade do material.

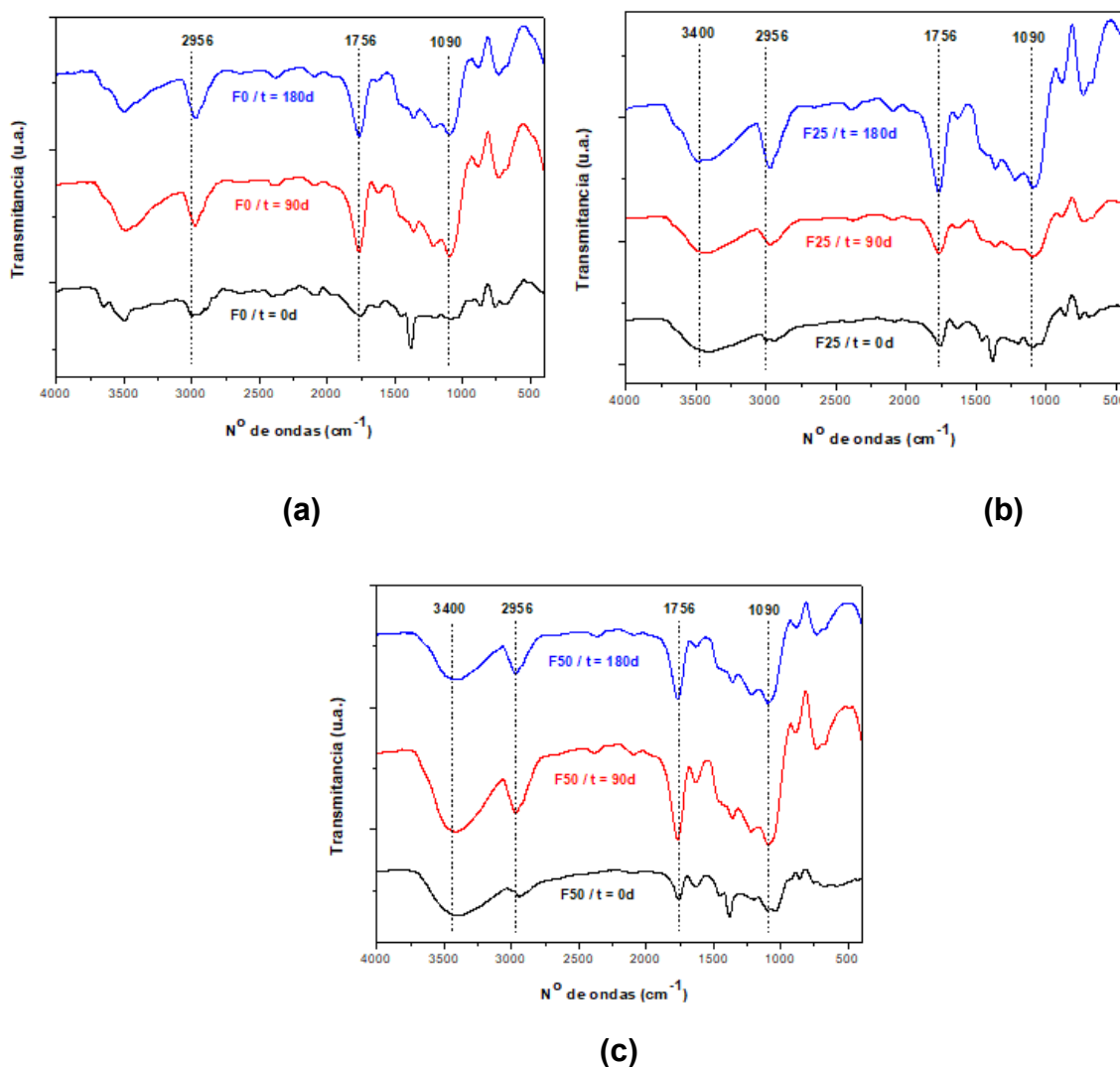
Nascimento (2010) produziu blendas de PLA (2002D) e amido de milho por extrusão e injeção e avaliou a biodegradação destes materiais em solo orgânico por 120 dias. As imagens foram feitas antes e após a biodegradação em solo orgânico e observou-se regiões mais esbranquiçadas com presença de fissuras e colonização microbiana. Nos locais onde havia grãos de amido antes do experimento observou-se a presença de espaços vazios após 120 dias, indicando a biodegradação do amido de milho.

Yaacob, Ismail e Ting (2016) produziram compósitos de PLA (4032D) e palha de arroz por extrusão e compressão em prensa hidráulica aquecida. Os autores avaliaram a biodegradabilidade dos biocompósitos em solo natural durante 6 meses. As micrografias mostraram que após 1 mês de ensaio a superfície do PLA puro estava lisa, sem fissuras e colonização de microrganismos. Já os biocompósitos apresentaram fissuras ou poros e microrganismos e estes foram aumentando com o aumento do teor de palha de arroz. Com 6 meses de biodegradação o PLA puro apresentou pequenas fissuras, e o número de colônias de microrganismos e o tamanho dos poros dos biocompósitos aumentaram neste período.

3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

As mudanças estruturais do PLA puro e dos biocompósitos de PLA/BM, antes e após o ensaio de biodegradação, estão apresentadas na Figura 6. Os diferentes espectros obtidos ao longo do tempo foram plotados de maneira estratificada, para facilitar a comparação.

Figura 6 – FTIR dos materiais antes e após biodegradação em solo simulado, (a) PLA puro, (b) PLA/ BM (75/25 m/m) e (c) PLA/ BM (50/50 m/m).



Analisando os espectros das amostras de PLA puro (Figura 6a), verificou-se algumas bandas características: na região 1756 cm^{-1} , relacionada ao estiramento do grupo carbonila ($-\text{C}=\text{O}$); na região de 1090 cm^{-1} , relacionada ao estiramento do grupo $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$, que são bandas características do grupo éster; e na

região 2956 cm^{-1} , que é referente ao estiramento do grupo C-H na cadeia. Após os 90 e 180 dias de biodegradação observou-se que não houve desaparecimento de nenhuma banda característica, pelo contrário, elas aumentaram, provavelmente devido à formação de compostos por meio da clivagem enzimática da cadeia polimérica.

Os espectros dos biocompósitos de PLA/ BM (Figuras 6b e 6c) apresentam o mesmo perfil do espectro do PLA puro, e a presença de uma banda na região 3400 cm^{-1} , referente à deformação axial do grupo hidroxila (-OH), está relacionada à presença de amido no bagaço de mandioca. Após o período avaliado de biodegradação, observou-se comportamento similar ao espectro do PLA puro, onde não houve desaparecimento de nenhuma banda característica.

As amostras não apresentaram modificações estruturais sensíveis a análise de FTIR, e vale ressaltar que o não desaparecimento das bandas não significa que as amostras não sofreram degradação, apenas que essa degradação não gerou alterações que pudessem ser identificadas por meio do FTIR, ou ainda que a degradação, pelo contrário, foi responsável pela liberação de novos compostos, possivelmente monômeros, o que refletiu no surgimento de novas bandas ao longo da biodegradação.

Wilfred et al. (2018) produziram compósitos de PLA (Ingeo 2003D) e amido de batata em um mixer Brabender 30EHT e avaliaram a biodegradação destes materiais em solo por 14 dias. Os autores observaram que o espectro do PLA e de seus compósitos exibiram bandas de absorção nas mesmas regiões, e as bandas na região $1751 - 1760\text{ cm}^{-1}$ eram fortes. Após serem enterradas as amostras apresentaram um leve deslocamento da banda do grupo carbonila ($1756-1759\text{ cm}^{-1}$).

Yaacob, Ismail e Ting (2016) produziram compósitos de PLA (4032D) e palha de arroz por extrusão e compressão em prensa hidráulica aquecida. Os autores avaliaram as mudanças estruturais dos biocompósitos em solo natural após 6 meses e observaram que a biodegradação ocorreu devido ao aumento de intensidade de bandas do grupo carbonila e geração do grupo hidroxila.

4. CONCLUSÕES

A degradação das amostras de PLA/ BM influenciou no teor de fósforo do solo. Após 90 dias de biodegradação, houve uma redução do teor devido

à imobilização e após 180 dias houve um aumento significativo, provavelmente devido à ação microbiana que liberou o fósforo imobilizado no solo e à mineralização da matéria orgânica. Os teores de carbono orgânico e matéria orgânica diminuíram no período avaliado devido ao consumo pelos microrganismos presentes no solo e os outros parâmetros químicos não apresentaram alterações significativas em 180 dias de avaliação.

As amostras de PLA puro apresentaram menor perda de massa (0,40% em 180 dias), devido às boas propriedades mecânicas que o polímero possui, e os compósitos com 50% de bagaço de mandioca (F50), e conseqüentemente com mais amido na composição, apresentaram maior perda de massa (42,88% em 180 dias), porque os grânulos de amido são hidrolisados mais facilmente. Não houve diferença significativa entre 90 e 180 dias para esta amostra (F50). As imagens demonstraram mudanças na morfologia, principalmente nos compósitos com bagaço de mandioca.

A incorporação de até 50% (m/m) de bagaço de mandioca em compósitos com PLA é interessante, pois além da redução do custo dos compósitos produzidos, o bagaço de mandioca, um resíduo abundante no Brasil, poderá ter um destino mais adequado, não sendo descartado inadequadamente no solo e poluindo o meio ambiente.

Agradecimentos

A Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL (CMLP), em particular ao Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMEM) e ao Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) e ao Laboratório de Solos da Agronomia da UEL. A CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; BARBOSA, J. D. V.; SILVA, M. W. S. Avaliação da biodegradação em compósitos com fibras naturais através de perda de massa e produção de CO₂. **Revista Virtual de Química**. v. 8, n. 4, p. 1115-1129, 2016. doi: 10.21577/1984-6835.20160080
- BACH, C.; DAUCHY, X.; CHAGNON, M.C.; ETIENNE, S. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. **Water Research**., v.46, p.571–583, 2012. doi: 10.1016/j.watres.2011.11.062
- CANEVAROLO, S.V.; BABETO, A.C. Effect of the screw element type in the degradation of polypropylene upon multiple extrusions. **Advances in Polymer Technology**. v. 21, n. 4, p. 243-249, 2002. doi: 10.1002/adv.10028
- CESARIN, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/copoliésteres biodegradáveis – biodegradação em solo. **Polímeros**. v.23, n. 1, p. 115-122, 2013. doi: 10.1590/S0104-14282013005000003
- CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; ILIEVA, V. I. Environmentally compatible foamed articles based on potato starch, corn fiber, and poly (vinyl alcohol). **Journal of Cellular Plastics**. v.45, n. 1, p. 17-32, 2009
- DAMBRÓS, P.; CAPPELARI, K. P.; POFFO, C.; WISBECK, E. Evaluation of polymer biodegradation by *Pleurotus djamor*. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**. n. 31, p. 21-29, mar/2014.
- FIORDA, F. A.; SOARES JR, M.; SILVA, F. A.; SOUTO, L. R. F.; GROSSMANN, M. V. E. Cassava bagasse flour: byproduct utilization and comparison with cassava starch. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia. v. 43, n. 4, p. 408-416, 2013.
- HUDA, M. S.; DRZAL, L. T.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K.; WILLIAMS, K.; MIELEWSKI, D. F. A study on biocomposites from recycled newspaper fiber and poly (lactic acid). **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 44, n. 15, p. 5593-5601, 2005. doi: 10.1021/ie0488849
- INNOCENTINI-MEI, L.H.; MARIANI, P.D.S.C. **Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente biodegradáveis (PADs)**. Campinas: Editora UNICAMP, 2005, 27p.
- ITÄVAARA, M.; KARJOMAA, S.; SELIN, J.-F. Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions. **Chemosphere**. v. 46, n. 6, p. 879-885, 2002. doi:10.1016/S0045-6535(01)00163-1

- KIM, H.-S.; YANG, H.-S.; KIM, H.-J. Biodegradability and mechanical properties of agro-flour-filled polybutylene succinate biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 97, n. 4, p. 1513-1521, 2005. doi:10.1002/app.21905
- KOYAMA, N.; DOI, Y. Morphology and biodegradability of binary blends of poly [(R)-3-hydroxybutyric acid] and poly [(R,S)-lactic acid]. **Canadian Journal of Microbiology**. v. 41, n. 13, p. 316-322, 1995. doi: 10.1139/m95-203
- LEMOS, A. L.; MARTINS, R. M. Development and characterization of polymeric composites based on poly (lactic acid) and natural fibers. **Polímeros**. v. 24, n. 2, p. 190-197, 2014. doi: 10.4322/polimeros.2014.047
- MALI, S.; DEBIAGI, F.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch, sugarcane bagasse fibre and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. **Industrial Crops and Products**. v. 32, p. 353–359, 2010. doi: 10.1016/j.indcrop.2010.05.014
- MARTINEZ, D. G.; FEIDEN, A. Potencial do resíduo do processamento da mandioca para a produção de etanol de segunda geração. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**. v. 6, n. 2, p. 141-148, 2017. doi: 10.5380/rber.v6i2.45811
- MARTUCCI, J. F.; RUSECKAITE, R. A. Biodegradation of three-layer laminate films based on gelatin under indoor soil conditions. **Polymer Degradation and Stability**. v. 94, n. 8, p. 1307-1313, 2009. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.018
- MENDES, I. C.; REIS JR, F. B. Microrganismos e disponibilidade de fósforo (P) nos solos: análise crítica. Planaltina - DF, Brasil, **EMPRAPA Cerrados – documento 85**, 2003.
- NASCIMENTO, M. S. **Estudo da influência de cargas minerais e amido na biodegradação do PLA**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2010.
- PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J, A. M. Biodegradable polymeric blends of PHB and PLA for film production. **Polímeros**. v. 24, n. 4, p. 501-507, 2014. doi: 10.1590/0104-1428.1489
- PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F.; ZEMPULSKI, H. D. C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. Manual de análise química do solo e controle de qualidade. Londrina, Brasil, **IAPAR-circular 76**, 1992.
- SALGADO, P. R.; SCHMIDT, V. C. R.; ORTIZ, S. E. M.; MAURI, A. N.; LAURINDO, J. B. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. **Journal of Food Engineering**. v. 85, n. 3, p. 435–443, 2008. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.08.005

SATYANARAYANA, K.G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. **Progress in Polymer Science**. v. 34, p. 982–1021, 2009. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002

SCHLEMMER, D. **Preparação, caracterização e degradação de blendas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) como plastificantes**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília. 2007.

SHARMA, R.; RAY, A. R. Polyhydroxybutyrate, its copolymers and blends. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**. v. 35, n. 2, p. 327-359, 1995. doi: 10.1080/15321799508009640

SHOGREN, R. L.; DOANE, W. M.; GARLOTTA, D.; LAWTON, J. W.; WILLETT, J. L. Biodegradation of starch/polylactic acid/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil. **Polymer Degradation and Stability**. v. 79, n. 3, p. 405-411, 2003. doi:10.1016/S0141-3910(02)00356-7

TOKIWA, Y.; CALABIA, B. P.; UGWU, C. U.; AIBA, S. Biodegradability of plastics. **International Journal of Molecular Sciences**. v. 10, n. 9, p. 3722-3742, 2009. doi: 10.3390/ijms10093722

WILFRED, O.; TAI, H.; MARRIOTT, R.; LIU, Q.; TVEREZOVSKIY, V.; CURLING, S.; TAI, H.; FAN, Z.; WANG, W. Biodegradation of polylactic acid and starch composites in compost and soil. **International Journal of Nano Research**. v. 1, n. 2, p. 1-11, 2018.

WU, C. S. Comparison of the structure, thermal properties, and biodegradability of polycaprolactone/chitosan and acrylic acid grafted polycaprolactone/chitosan. **Polymer**. v. 46, n. 1, p. 147-155, 2005. doi:10.1016/j.polymer.2004.11.013

YAACOB, N. D.; ISMAIL, H.; TING, S. S. Soil burial of polylactic acid/ paddy straw powder biocomposite. **BioResources**. v. 11, n. 1, p. 1255-1269, 2016. doi: 10.15376/biores.11.1.1255-1269

CAPÍTULO 4 – PRODUÇÃO DE TUBETES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) REVODE® 201 E BAGAÇO DE MANDIOCA POR INJEÇÃO TERMOPLÁSTICA E APLICAÇÃO NO CULTIVO DE MUDAS EM VIVEIRO.

Resumo

Tubetes biodegradáveis reduzem danos durante o transplante das mudas, pois podem ser plantados no solo, além de promoverem melhor drenagem e aeração ajudando no crescimento das raízes. Este trabalho teve como objetivo a produção de tubetes biodegradáveis à base de poli (ácido lático) (PLA) REVODE® 201, bagaço de mandioca e glicerol para utilização no plantio de mudas de ciclo curto e ciclo longo em viveiro. Os tubetes foram produzidos por injeção termoplástica com PLA puro (F0) e com as seguintes porcentagens de BM (25 e 50%). Não foi possível produzir tubetes com 75% de BM devido à baixa fluidez do material na injetora, não produzindo tubetes viáveis. Mudas de tomate e de jangadeiro foram utilizadas como modelo em viveiro e os tubetes foram avaliados após 40 e 90 dias. Os tubetes com PLA puro apresentaram menor perda de massa em ambos os períodos (menos que 0,10%) e os tubetes com 50% de BM a maior perda de massa (21,05% aos 40 dias e 35,22% aos 90 dias), indicando que o elevado percentual de amido nesta composição favoreceu a biodegradação do material. A degradação do material com BM resultou em um aumento da resistência térmica dos materiais, pois o amido presente no bagaço de mandioca é o componente mais facilmente hidrolisado e a estrutura do polímero demora mais para degradar. Então, neste período, a estrutura amorfa do material foi degradada e a cristalina não, assim o PLA ficou em maior proporção nos compósitos e, por apresentar maior resistência térmica, acabou influenciando na estabilidade térmica do material. Os tubetes biodegradáveis desenvolvidos podem ser utilizados no cultivo de mudas em viveiro, porém é necessário estudar o desenvolvimento das mudas de cada espécie vegetal para cada tipo de tubete, pois os tubetes apresentam vidas úteis diferentes.

Palavras-chave: ciclo curto, ciclo longo, material biodegradável.

1. INTRODUÇÃO

O uso de recipientes na produção de mudas em viveiros de inúmeras espécies vegetais apresenta algumas vantagens, como: possibilidade de acelerar o processo de produção de mudas através do uso de substratos específicos; bom controle da condição nutricional; obtenção de mudas com sistema radicular bem desenvolvido, sem traumatismos e lesões, com facilidade no transplante; aumento do número de plantas por área e controle eficaz de fungos e nematoides. Por outro lado, se o dimensionamento dos recipientes for incorreto, o sistema radicular poderá ter má formação e ocasionar o desequilíbrio na razão entre raízes e parte aérea, alterando as respostas fisiológicas da planta e repercutindo na qualidade da muda. O apropriado dimensionamento do volume, altura e diâmetro do recipiente são variáveis conforme a espécie (NICOLOSO et al., 2000).

Existem várias maneiras de categorizar os recipientes de mudas e a abordagem mais prática divide esses recipientes em duas categorias funcionais: aqueles que são plantados com as mudas (biodegradáveis) e aqueles que são removidos antes que as mudas sejam plantadas. A última categoria é a mais comum nos trópicos, especialmente o uso de tubetes e sacos de polietileno (MOHANAN; SHARMA, 2005; MURIUKI; MUIA; MUNYI, 2007).

A produção de mudas por tubetes apresenta vantagens em relação ao sistema de produção com sacos de polietileno. O alto investimento inicial para implantação desse sistema é diluído com o processo de produção dessas mudas ao longo dos anos. No viveiro, as mudas produzidas por tubetes ocupam menor área, devido ao seu tamanho reduzido, resultam em menor quantidade de substrato utilizado, e por isso, maior rapidez no enchimento dos tubetes. Outro benefício é a redução da mão de obra, visto que o substrato utilizado para esse tipo de muda acarreta menor ocorrência de plantas daninhas. No campo, as mudas produzidas por tubetes apresentam maior rendimento no transporte e a distribuição para o plantio na lavoura também é facilitada, devido ao menor volume ocupado pelos tubetes. Há uma maior praticidade no plantio devido ao fácil manuseio, quando comparado aos sacos de polietileno, acarretando em maior rendimento do plantio, com redução de custos (OLIVEIRA, 2013).

Os tubetes biodegradáveis não precisam ser removidos quando as mudas são transplantadas, ao contrário dos de polietileno ou polipropileno,

reduzindo os danos durante o transplante. Além disso, eles promovem melhor drenagem e aeração ajudando no crescimento das raízes. Em geral os tubetes biodegradáveis são mais frágeis que os convencionais e exigem um manuseio cuidadoso, especialmente no transporte de mudas (MURIUKI et al., 2013). O descarte inadequado dos recipientes plásticos usados na produção de mudas causa impactos ao ambiente.

O objetivo deste trabalho foi produzir tubetes biodegradáveis à base de poli (ácido láctico) e bagaço de mandioca por injeção termoplástica e utilizá-los para a produção de mudas de tomate e de jangadeiro em viveiro.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Os materiais utilizados para a produção dos tubetes foram poli (ácido láctico) (PLA) REVODE[®] 201 (Zhejiang Hisun Biomaterials Co, China), bagaço de mandioca (BM) (General Mills Brasil Alimentos Ltda, Brasil) e glicerol (Dinâmica Ltda, Brasil).

2.2 Tubetes biodegradáveis de PLA e bagaço de mandioca termoplástico (BMT)

Os tubetes biodegradáveis (Figura 1) foram produzidos com PLA puro (F0) e com proporções diferentes de PLA/ BM (75/25 – F25, 50/50 – F50, 25/75 – F75 m/m). O glicerol foi utilizado na proporção 70% bagaço de mandioca / 30% glicerol (m/m). O PLA, bagaço de mandioca (52% amido/ 32% fibras m/m) e glicerol foram misturados manualmente e extrudados em uma extrusora piloto monorroscas (BGM, modelo EL-25, Brasil) com diâmetro da rosca de 25 mm (L/D = 30) e velocidade da rosca de 35 rpm. O perfil de temperatura do funil de alimentação (Z₁) ao molde (Z₄) foi 120/ 150/ 150/ 100 °C, e foi usado um molde cilíndrico com dois furos (2 mm) para produção dos perfis cilíndricos (espaguetes). O PLA puro não foi extrudado, somente injetado.

Os compósitos de PLA/ BM foram peletizados e secos a 60 °C por 1 h e os pellets foram processados em uma injetora piloto AX16 II (AX-Plásticos, Brasil) com velocidade da rosca de 100 rpm e pressão de recalque variando de 0,35

a 0,69 MPa. O perfil de temperatura do alimentador (Z1) até o bico de injeção foi de 135/ 180/ 180 °C e o molde foi aquecido a 75 °C.

Figura 1 – Tubetes biodegradáveis de PLA e BM.



2.3 Processamento dos tubetes biodegradáveis – Análise Subjetiva

A homogeneidade da mistura dos materiais antes da extrusão foi avaliada visualmente e os processos de extrusão e injeção termoplástica foram avaliados durante a produção dos espaguetes e dos tubetes, respectivamente, em relação à processabilidade. A processabilidade estava relacionada com a velocidade de processamento, característica visual do material produzido, fluidez do material durante o processo, preenchimento dos moldes e formato dos tubetes.

2.4 Aplicação dos tubetes no plantio de mudas de ciclo curto e ciclo longo

O trabalho foi conduzido no viveiro do Departamento de Biologia Animal e Vegetal (BAV) da Universidade Estadual de Londrina, em Londrina - PR, de setembro a dezembro de 2017. O local possui latitude 23°19'29" S e longitude 51°11'53" W e altitude média de 550 m. Segundo dados do Instituto Agrônomo do Paraná – IAPAR, os meses de setembro a dezembro de 2017 apresentaram

temperatura mínima de 10,6 a 21,7 °C; temperatura máxima de 18,4 a 35,6 °C; temperatura média de 16,7 a 27,4 °C; umidade relativa de 33 a 99% e precipitação média no período de 110 mm.

As sementes utilizadas como modelo experimental para a produção de mudas vegetais de ciclo curto e ciclo longo foram da espécie hortaliça *Solanum lycopersium* (Solanaceae), popularmente conhecida como tomate Santa Cruz Kada (Paulista), e da espécie arbórea *Heliocarpus popayanensis* Kunth (Malvaceae), conhecida como jangadeiro.

A pré-germinação das sementes de tomate foi realizada em placas de Petri descartáveis com papel Gernitest, onde foram colocadas cerca de 60 sementes por placa (Figura 2). As placas foram colocadas em câmara de germinação tipo BOD a 25 °C por cinco dias, sem fotoperíodo. As sementes pré-germinadas de jangadeiro (Figura 3) foram fornecidas pelo grupo de pesquisa da Profa Dra Renata Stolf Moreira da Biologia Animal e Vegetal (BAV) da UEL. As sementes mais homogêneas de tomate e de jangadeiro foram selecionadas para repicagem nos tubetes.

Figura 2 – Pré-germinação das sementes de tomate e jangadeiro.



Os tubetes biodegradáveis apresentavam formato cilíndrico-cônico e suas dimensões eram: 128 mm de comprimento, 32 mm de diâmetro na abertura superior, 10 mm de diâmetro inferior, com 4 aberturas laterais na parte inferior e o fundo fechado, correspondendo a 31 cm³ de volume, com 3 estrias internas.

Para as mudas de tomate foi utilizado substrato comercial específico para hortaliças, a base de casca de *Pinus* e turfa, vermiculita e macro e micronutrientes. Os tubetes foram preenchidos manualmente com o substrato.

O substrato utilizado para a arbórea (jangadeiro) foi produzido pelo BAV contendo composto orgânico (resíduos obtidos de compostagem) enriquecido com grânulos de Osmocote®, adubo de liberação controlada. Os tubetes foram preenchidos com o auxílio de um acessório tipo pente, que é utilizado para preencher os tubetes comerciais.

Foram utilizados 15 tubetes de PLA puro (F0) e 15 tubetes de cada composto (F25 e F50) e uma semente de cada muda foi repicada por tipo de tubete. Os tubetes foram colocados em bandejas de forma aleatória

As bandejas foram levadas ao viveiro (Figura 3), com tela de sombreamento de 40% de luminosidade, por 40 dias para as mudas de tomate e por 90 dias para as mudas de jangadeiro. Neste período as mudas receberam irrigação via aspersão, quatro vezes ao dia, com duração de 30 min cada.

Figura 3 – Tubetes biodegradáveis com as mudas em viveiro.



No final do experimento foram selecionados 10 tubetes onde se observaram mudas mais homogêneas com relação ao tamanho do caule e número de folhas. As mudas foram retiradas cuidadosamente e os tubetes foram então caracterizados juntamente com tubetes novos para comparação.

2.5 Caracterização dos tubetes biodegradáveis

2.5.1 Análise Subjetiva dos tubetes após retirada das mudas

A degradação visual dos tubetes foi avaliada após 40 dias (tomate) e 90 dias (jangadeiro) no viveiro, de acordo com uma escala de avaliação qualitativa (1 - tubetes inteiros e resistentes a 5 - tubetes quebradiços e frágeis) (MARTIN-CLOSAS et al., 2008).

2.5.2 Análise gravimétrica

A perda de massa foi analisada seguindo os métodos de Cesarin et al. (2013) e Dambrós et al. (2014) com modificações. Os tubetes foram pesados antes do plantio das mudas (massa inicial – M_i) e após finalizar os períodos de cultivo em viveiro (massa final – M_f). No final do experimento, o excesso de substrato presente nas paredes dos tubetes foi retirado com o auxílio de água em uma pisseta, depois os tubetes foram secos em estufa com circulação de ar a 60 °C por 72 h e 24 h em temperatura ambiente para posterior pesagem.

A perda de massa (%) foi calculada conforme a Equação (1):

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

2.5.3 Densidade e espessura

A densidade dos tubetes foi calculada com base na ASTM D792-00 (2001) com modificações. Cinco tubetes de cada tipo foram previamente condicionados em dessecadores com 0% UR por 48 h a 25 °C. Como os tubetes possuem forma irregular, o volume foi calculado pelo método de deslocamento. Foi determinada a massa do tubete e depois este foi transferido para uma proveta parcialmente cheia com água destilada. O volume deslocado correspondeu ao volume do tubete.

A espessura foi determinada com base na ASTM D5947-06 (2006). Cinco tubetes de cada tipo foram analisados, utilizando um paquímetro (0,01 mm de resolução, Starrett, Brasil).

2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das superfícies e fraturas dos tubetes foi realizada no COMCAP (Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu, Japão). Os corpos de prova foram fraturados em nitrogênio líquido (fratura criogênica) e condicionados em dessecador com 0% UR por 7 d a 25 °C. As amostras foram presas em um *stub* de alumínio cilíndrico com fita dupla face de carbono pulverizada uma fina camada de ouro em um metalizador (BalTec SCD-050, Alemanha) e analisadas usando uma tensão de aceleração de 20 kV.

2.5.5 Difração de Raios – X (DRX)

Os corpos de prova foram moídos e condicionados em dessecador com 0% UR por 7 d a 25 °C. As análises foram realizadas com um difratômetro Panalytical X'Pert PRO MRD (Holanda) usando radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418$ angstrom), voltagem de 30 kV e corrente de 20 mA. As medidas de intensidade de difração foram realizadas entre $2\theta = 5$ a 60° , a temperatura ambiente, com passo de 0.05° e velocidade de 1° min^{-1} .

2.5.6 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas (resistência e deformação de compressão) dos tubetes foram analisadas de acordo com a ASTM D695-02 (2002) utilizando uma Máquina Universal de Ensaio (modelo WDW 100E, Jinan Shijin Group Corporation, China). Dez corpos de prova (37 mm de altura, 18 e 20 mm de diâmetro inferior e superior, respectivamente) de cada tipo de tubete foram condicionados em dessecador com 53% UR por 7 d a 25 °C antes de serem analisados (cinco uniaxial e cinco diametral). A célula de carga usada foi de 100 kN, com uma distância inicial referente à altura do corpo de prova e velocidade de $1,3 \text{ mm min}^{-1}$. A média da resistência à compressão (MPa) e da deformação (%) foram calculadas a partir das curvas de tensão – deformação resultantes.

2.5.7 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os corpos de prova foram moídos, condicionados em dessecador com 0% UR por 7 d a 25 °C e comprimidos em pastilhas com brometo de potássio (KBr). Utilizou-se um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (IR Prestige-21, Shimadzu, Japão), com comprimento de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução espectral de 2 cm^{-1} .

2.5.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

Amostras moídas foram condicionadas em dessecador com 0% UR por 7 d a 25 °C e analisadas em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50 (Japão). O aquecimento variou de 30 a 600 °C a 10 °C min^{-1} sob atmosfera de nitrogênio (20 mL min^{-1}). A estabilidade térmica das amostras foi avaliada a partir das curvas de TGA e DTGA.

2.6 Análise estatística

Os dados foram analisados utilizando o software Statistica 7.0 (StatSoft, EUA), com análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey a um nível de 5% de significância ($p \leq 0,05$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Subjetiva do processamento dos tubetes biodegradáveis

A mistura dos materiais antes da extrusão apresentou boa homogeneidade, independente do teor de bagaço de mandioca, sem formação de grumos.

Com relação à processabilidade das misturas durante a extrusão, observou-se que a formulação com 75% de PLA foi a mais difícil de processar, provavelmente devido ao elevado índice de fluidez do polímero e a com 75% de BM a mais fácil.

Na injeção termoplástica a formulação com 75% de PLA apresentou melhor processabilidade, mas quando o teor de bagaço de mandioca foi maior (75%) que o de polímero, a processabilidade foi ruim porque a mistura não fluía através da

rosca e o molde não era completamente preenchido ou apresentava muitas falhas de preenchimento. Assim não foi possível produzir tubetes com 75% de BM para utilização neste experimento.

3.2 Análise Subjetiva dos tubetes após o período de viveiro

Os tubetes F0 e F25 receberam avaliação qualitativa 1 em ambos os períodos do experimento, pois após a retirada das mudas e dos substratos ainda estavam inteiros e resistentes. Já os tubetes F50 apresentaram pequena degradação após o experimento, com avaliação qualitativa 2 em 40 d e 3 em 90 d, pois apesar de estarem inteiros, começaram a apresentar rachaduras nas paredes e estavam mais frágeis, indicando que essa degradação inicial é adequada para que as mudas sejam plantadas sem a necessidade de retirá-las dos tubetes, como é feito com os tubetes convencionais. Houve perda de substrato nos tubetes F25 e F50 após 90 d de experimento, permanecendo presente apenas próximo às raízes.

Muriuki et al. (2013) testaram tubetes biodegradáveis como uma alternativa ao uso de tubetes de polietileno no cultivo de mudas de *Calliandra calothyrsus*, uma espécie leguminosa. Os tubetes biodegradáveis utilizados foram de cascas de bananas e três tipos comerciais a base de celulose, e após tempo em viveiro esses tubetes foram enterrados junto com as mudas. Os autores observaram que após 6 meses os tubetes biodegradáveis de celulose não foram completamente decompostos segundo previa o fornecedor. Os tubetes de cascas de bananas foram os que mais degradaram: cerca de 2/3 estavam totalmente degradados.

Chielle (2013) avaliou o desempenho de tubetes de fibras de coco, com e sem látex natural, para o cultivo de mudas de espécies florestais em viveiro. Na simulação semi-campo o autor observou que após 6 meses os tubetes sem látex degradaram completamente e os com látex permaneceram íntegros.

Ribeiro (2015) avaliou o uso de tubetes biodegradáveis a base de fibra de piaçava e fécula de mandioca no cultivo de mudas de eucalipto em viveiro. Durante o ciclo de produção das mudas de eucalipto em viveiro (93 d), os tubetes biodegradáveis permaneceram íntegros, mas as mudas apresentaram desempenho inferior em relação aos tubetes de polietileno, provavelmente devido ao estresse hídrico.

3.3 Perda de massa

A Tabela 1 apresenta a perda de massa observada nos tubetes após 40 e 90 d em viveiro. Os tubetes F0 apresentaram menor perda de massa em ambos os períodos. Os tubetes com maior percentual de bagaço de mandioca (F50) apresentaram maior perda de massa, provavelmente devido à composição do resíduo, que possui elevado percentual de amido (52% m/m), que é solúvel em água e se biodegrada com maior rapidez que o PLA, indicando que esse material possui potencial para ser transplantado com as mudas cultivadas.

Tabela 1 – Perda de massa dos tubetes biodegradáveis.

TUBETES	PERDA DE MASSA (%)	
	t = 40 d	t = 90 d
F0	0,05 ^{a, A} (± 0,02)	0,08 ^{a, B} (± 0,07)
F25	7,76 ^{b, A} (± 0,22)	13,95 ^{b, B} (± 1,13)
F50	21,05 ^{c, A} (± 0,27)	35,22 ^{c, B} (± 0,81)

^{a,b} letras minúsculas indicam diferença significativa (teste de Tukey $p \leq 0,05$) entre os tipos de tubetes.

^{A,B} letras maiúsculas indicam diferença significativa (teste de Tukey $p \leq 0,05$) do mesmo tipo de tubete em diferentes tempos.

3.4 Densidade e espessura

A densidade e a espessura dos tubetes após 40 e 90 d em viveiro estão na Tabela 2. No tempo zero os tubetes não apresentaram diferença de densidade, mas após 40 e 90 d a densidade diminuiu com o aumento do percentual de bagaço de mandioca adicionado aos tubetes, provavelmente devido ao processo de solubilização do amido e a biodegradação. Essa redução na densidade pode influenciar diretamente nas propriedades mecânicas dos tubetes, devido ao aumento da porosidade do material, reduzindo sua resistência.

Com relação aos valores das espessuras, não houve diferença significativa entre os períodos avaliados.

Tabela 2 – Densidade e espessura dos tubetes biodegradáveis.

TUBETES	DENSIDADE (g cm ⁻³)		
	t = 0 d	t = 40 d	t = 90 d
F0	1,20 ^{a, A} (± 0,01)	1,27 ^{a, B} (± 0,05)	1,20 ^{a, A} (± 0,00)
F25	1,19 ^{a, A} (± 0,03)	1,16 ^{b, A} (± 0,05)	1,07 ^{b, B} (± 0,01)
F50	1,22 ^{a, A} (± 0,05)	1,05 ^{c, B} (± 0,03)	0,83 ^{c, C} (± 0,03)

TUBETES	ESPESSURA (mm)		
	t = 0 d	t = 40 d	t = 90 d
F0	1,02 ^{a, A} (± 0,09)	1,12 ^{a, A} (± 0,04)	1,01 ^{a, A} (± 0,11)
F25	0,99 ^{a, A} (± 0,10)	1,12 ^{a, A} (± 0,03)	1,06 ^{a, A} (± 0,21)
F50	1,06 ^{a, A} (± 0,08)	1,07 ^{a, A} (± 0,05)	0,99 ^{a, A} (± 0,17)

^{a,b} letras minúsculas indicam diferença significativa (teste de Tukey $p \leq 0,05$) entre os tipos de tubetes.

^{A,B} letras maiúsculas indicam diferença significativa (teste de Tukey $p \leq 0,05$) do mesmo tipo de tubete em diferentes tempos.

3.5 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das superfícies e das fraturas dos tubetes novos e após 40 e 90 d em viveiro podem ser visualizadas nas Figuras 4, 5 e 6. Os tubetes F0 (Figura 4) apresentaram superfícies e fraturas lisas, mesmo após 90 d no viveiro sob ação de agentes externos como luminosidade, temperatura, ar, umidade e contato com o substrato. A presença de “escamas” nas fraturas ocorreu devido ao material ser muito rígido e difícil de fraturar com nitrogênio líquido.

Os tubetes F25 e F50 (Figuras 5 e 6) apresentaram superfícies rugosas e essas rugosidades aumentaram ao longo do tempo no viveiro e é possível observar rachaduras após 90 d. As fraturas também apresentaram rugosidade e presença de espaços vazios, que se tornaram mais acentuados ao longo do tempo, provavelmente pelo processo de biodegradação, uma vez que as condições de alta umidade relativa, devido a irrigação 4 vezes ao dia, e temperaturas típicas de primavera/ verão no hemisfério sul eram apropriadas para ação de microrganismos. O incremento da fibra aumentou a rugosidade tanto na superfície quanto na fratura do material. A presença das rachaduras e dos espaços vazios influenciou nas propriedades mecânicas dos tubetes, deixando-os menos resistentes.

Figura 4 – Morfologia dos tubetes biodegradáveis de PLA puro (F0)

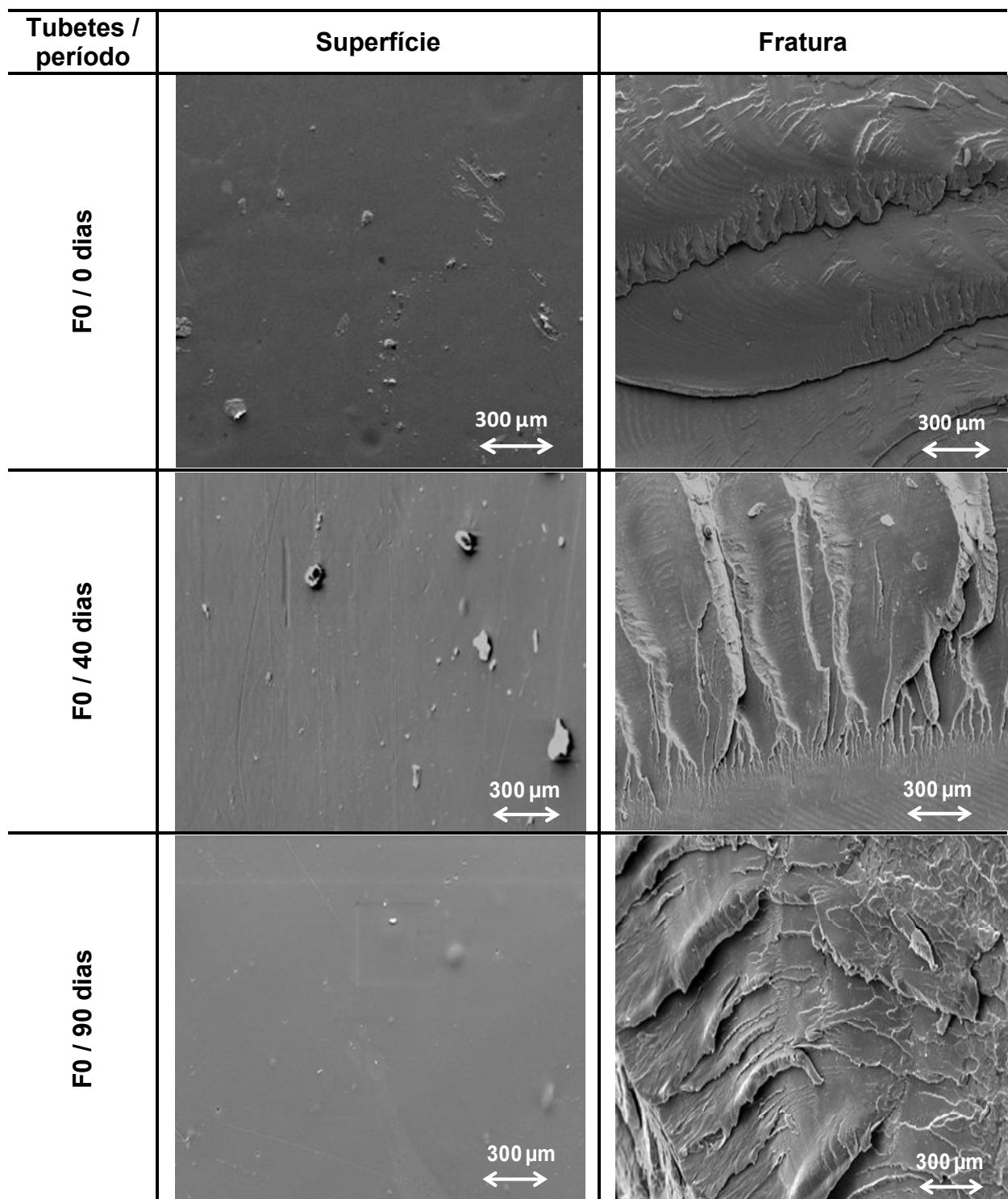


Figura 5 – Morfologia dos tubetes biodegradáveis de PLA/ BM (F25)

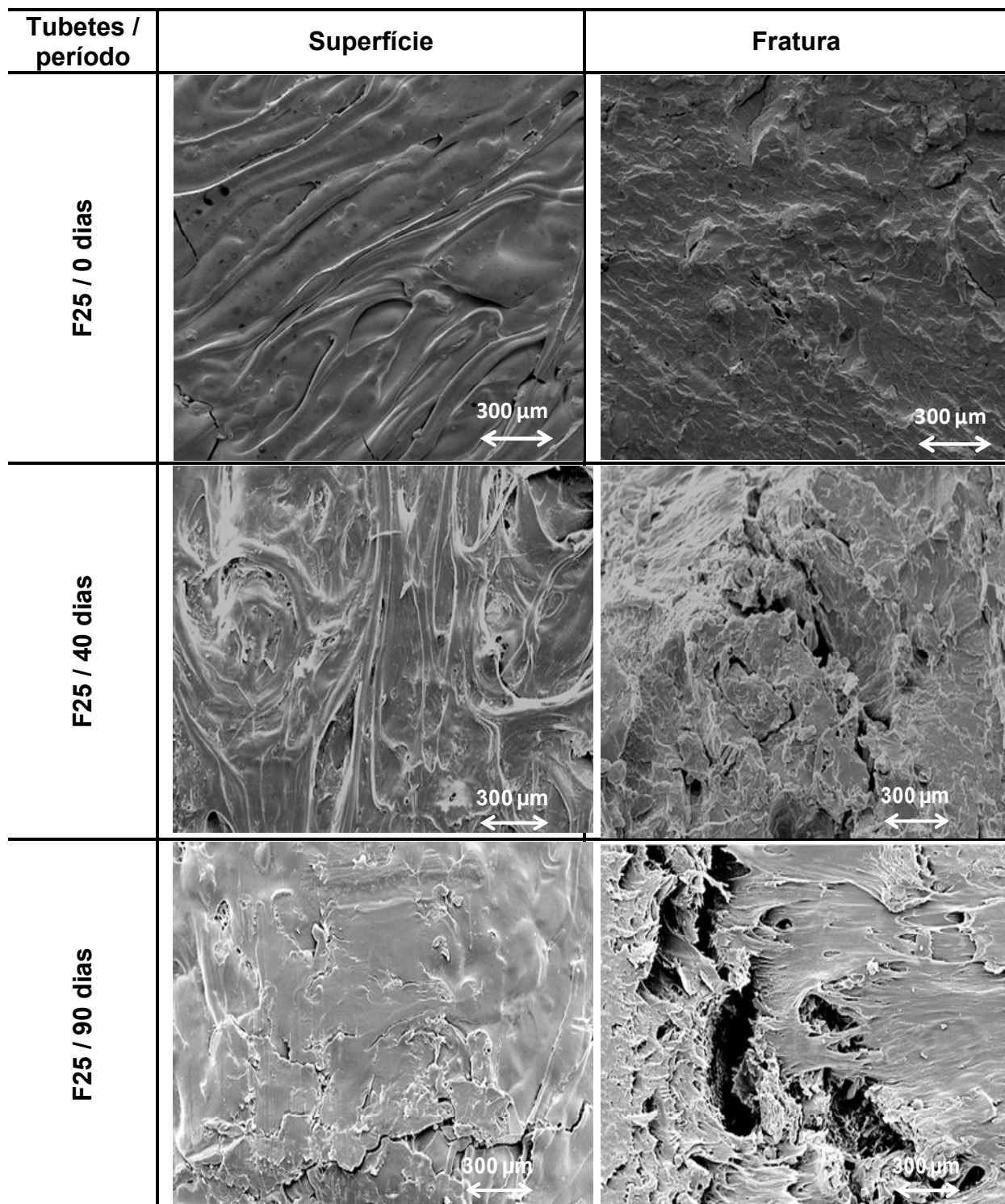
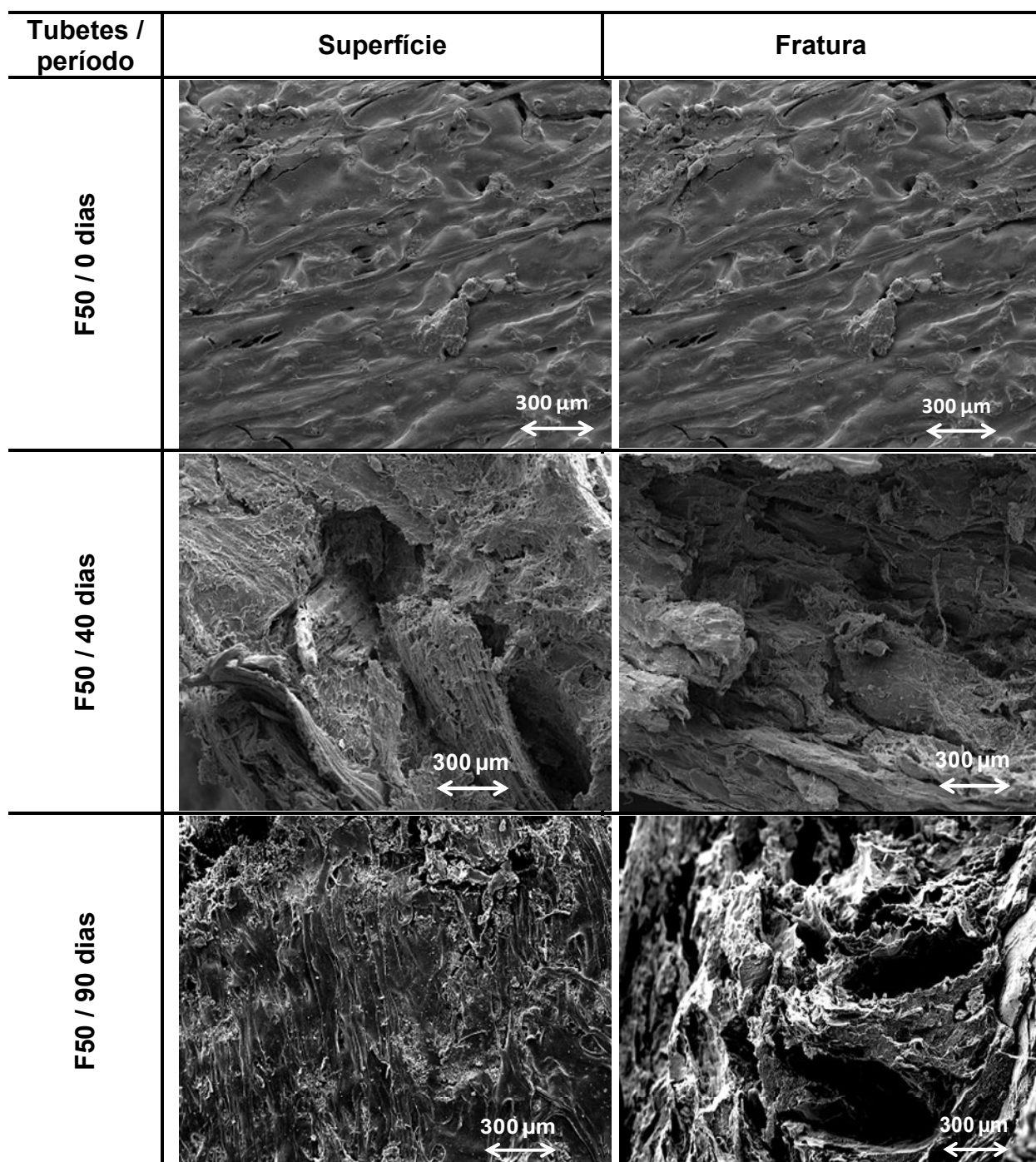


Figura 6 – Morfologia dos tubetes biodegradáveis de PLA/ BM (F50)

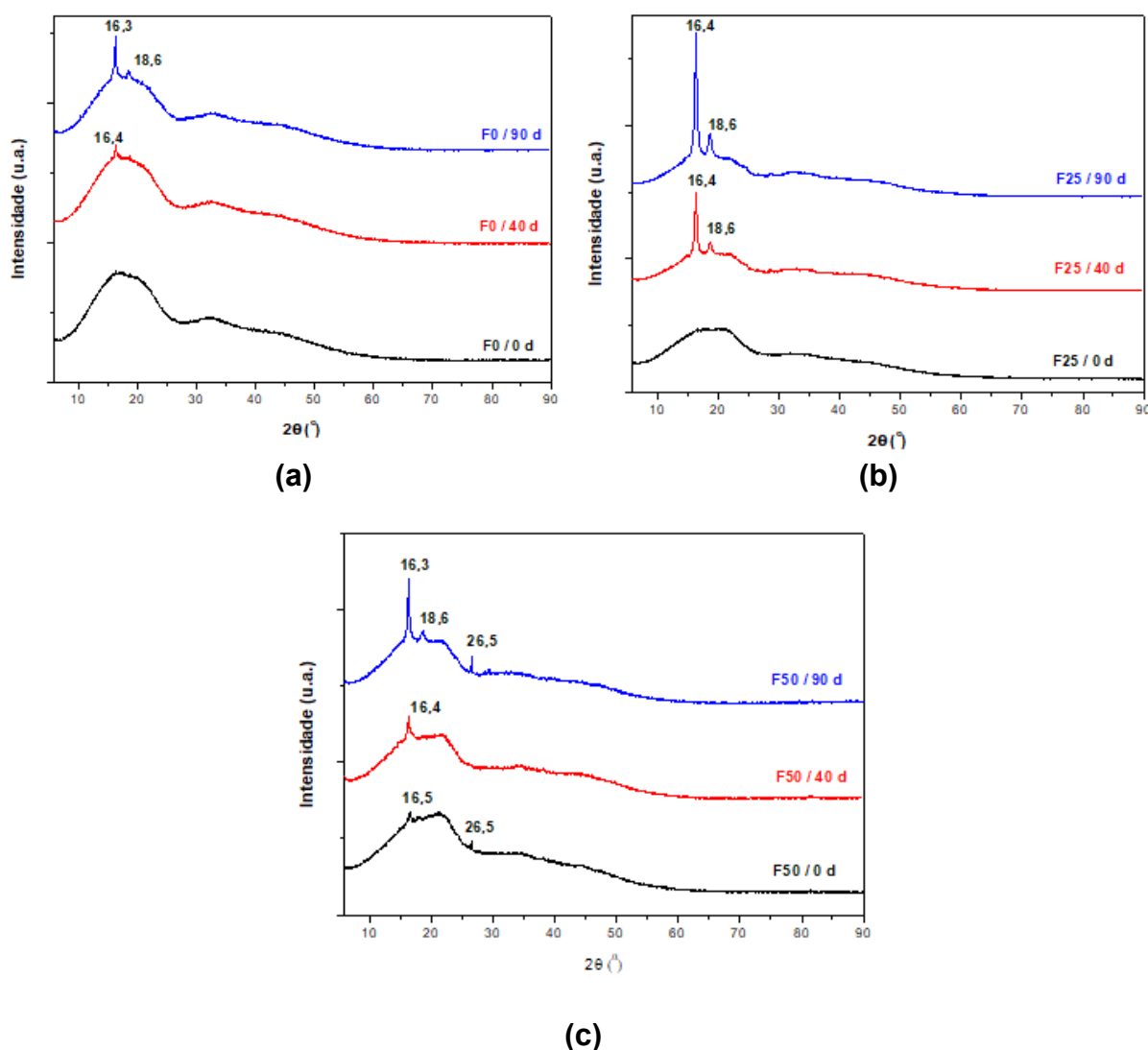


3.6 Difração de Raios – X

As difrações de raios – X dos tubetes F0, F25 e F50 após 40 e 90 d em viveiro estão apresentadas na Figura 7. Os tubetes F0 (Figura 7a) apresentaram estrutura amorfa antes da aplicação em viveiro, provavelmente devido ao rápido resfriamento das peças injetadas que inibiram um arranjo ordenado das cadeias do

polímero (SANTOS; TAVARES, 2013). Após 40 d foi possível observar um pico característico em $2\theta = 16,4^\circ$, e após 90 d dois picos característicos em $2\theta = 16,3^\circ$ e $18,6^\circ$; este comportamento pode ser explicado considerando uma cristalização da matriz polimérica (PLA). O PLA puro apresenta dois picos característicos em $2\theta = 16,5^\circ$ e $18,9^\circ$ e dois picos fracos em $2\theta = 14,8^\circ$ e $22,2^\circ$ (EAYSMINE et al., 2015; RAHMAN et al., 2014; SANTOS; TAVARES, 2013).

Figura 7 – Difrações de raios – X dos tubetes biodegradáveis antes e após 40 e 90 dias em viveiro, (a) PLA puro, (b) PLA/ BM (75/25 m/m) e (c) PLA/ BM (50/50 m/m).



Os tubetes com 25% de BM (F25) (Figura 7b) apresentaram comportamento similar aos tubetes de PLA puro. Com a degradação do amido, devido à sua hidrofiliçidade, foi possível observar que aos 40 dias em viveiro o

polímero voltou a apresentar estrutura semicristalina, com pico característico em $2\theta = 16,4^\circ$ e $18,6^\circ$, que permaneceram aos 90 dias.

Nos tubetes com 50% de BM (F50) (Figura 7c), os perfis de difração se mostraram diferentes; no tempo zero observaram-se picos fracos em $2\theta = 16,5^\circ$ e $26,5^\circ$, que são picos do PLA ($2\theta = 16,5^\circ$) e do amido nativo presente no bagaço de mandioca ($2\theta = 26,5^\circ$), o que pode indicar que a estrutura das matérias-primas não foi totalmente destruída durante o processo de extrusão e injeção (FARIAS et al., 2014; DEBIAGI; MARIM; MALI, 2014). Após 90 d em viveiro, ainda foi possível observar os picos característicos do PLA ($2\theta = 16,3^\circ$ e $18,6^\circ$) e o pico do amido do bagaço de mandioca ($2\theta = 26,5^\circ$), indicando que ainda havia amido presente no material para ser degradado, pois o teor de amido neste compósito foi mais elevado.

3.7 Propriedades Mecânicas

As Tabelas 3 e 4 apresentam as propriedades mecânicas (resistência à compressão e deformação, respectivamente) dos tubetes biodegradáveis antes e após 40 e 90 d em viveiro.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas dos tubetes biodegradáveis de PLA e BM – Resistência à compressão (MPa).

TUBETES		$\sigma_{M\acute{A}X}$ (MPa)		
		t = 0 d	t = 40 d	t = 90 d
F0	U	58,4 ^a ($\pm 36,8$)	73,1 ^a ($\pm 31,3$)	50,6 ^a ($\pm 18,4$)
	D	30,6 ^a ($\pm 23,8$)	20,1 ^a ($\pm 14,6$)	32,9 ^a ($\pm 20,7$)
F25	U	56,2 ^a ($\pm 2,6$)	61,2 ^a ($\pm 13,5$)	38,8 ^a ($\pm 16,2$)
	D	103,1 ^a ($\pm 12,7$)	57,6 ^b ($\pm 12,0$)	33,8 ^c ($\pm 7,3$)
F50	U	23,0 ^a ($\pm 2,1$)	34,0 ^b ($\pm 1,8$)	14,5 ^c ($\pm 3,3$)
	D	24,1 ^a ($\pm 8,4$)	25,5 ^a ($\pm 7,4$)	15,7 ^a ($\pm 4,7$)

^{a,b} letras minúsculas indicam diferença significativa (teste de Tukey $p \leq 0,05$) do mesmo tipo de tubete em diferentes tempos.

$\sigma_{M\acute{A}X}$ - resistência à compressão dos tubetes; U – uniaxial; D - diametral.

Avaliando os resultados da resistência à compressão ($\sigma_{M\acute{A}X}$) dos tubetes de PLA puro (F0), observou-se que não houve diferença significativa nos

valores entre os tempos zero, 40 e 90 d, provavelmente devido ao polímero não ter apresentado nenhuma alteração morfológica ao longo do tempo. A manutenção da resistência à compressão destes tubetes, ao longo do tempo, é um indicativo de que eles podem ser manuseados e comercializados com as mudas.

Os tubetes com 25% de BM (F25) não apresentaram alteração significativa na resistência à compressão uniaxial, mas houve redução significativa dos valores diametrais e isto provavelmente ocorreu devido à presença de rachaduras e espaços vazios nos materiais ao longo do tempo, visualizados nas microscopias, que são indícios da biodegradação do amido, conforme também pode ser visualizado nas difrações de raios-x.

Já os tubetes com 50% de BM (F50) apresentaram redução significativa dos valores uniaxiais e sem alteração significativa nos valores diametrais e a causa provavelmente é a mesma dos tubetes F25, mas com o agravante que estes tubetes têm mais resíduo agroindustrial em sua composição, e, portanto, mais amido, fato que aumenta sua biodegradação.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas dos tubetes biodegradáveis de PLA e BM – Deformação (%)

TUBETES		ϵ (%)		
		t = 0 d	t = 40 d	t = 90 d
F0	U	3,3 ^a (\pm 1,5)	4,2 ^a (\pm 1,3)	3,8 ^a (\pm 0,02)
	D	10,2 ^a (\pm 4,4)	10,3 ^a (\pm 2,6)	10,6 ^a (\pm 5,6)
F25	U	4,8 ^a (\pm 1,7)	5,0 ^a (\pm 2,0)	4,4 ^a (\pm 0,9)
	D	18,4 ^a (\pm 3,5)	15,4 ^a (\pm 2,1)	9,3 ^b (\pm 1,1)
F50	U	4,4 ^a (\pm 0,4)	4,3 ^a (\pm 1,1)	5,2 ^a (\pm 1,3)
	D	18,4 ^a (\pm 2,1)	18,1 ^a (\pm 4,5)	11,2 ^b (\pm 1,4)

^{a,b} letras minúsculas indicam diferença significativa (teste de Tukey $p \leq 0,05$) do mesmo tipo de tubete em diferentes tempos.

ϵ - deformação de compressão dos tubetes; U – uniaxial; D - diametral.

Com relação à deformação (ϵ), os tubetes de PLA puro (F0) não mostraram alteração nos valores das deformações uniaxiais e diametrais, indicando que o polímero não alterou suas propriedades ao longo do tempo. Já os tubetes com BM (F25 e F50) apresentaram redução da deformação diametral após 90 d em

viveiro, indicando que estes materiais se tornaram mais frágeis ao longo do tempo, devido ao início da biodegradação do amido presente no BM, também visualizadas nas morfologias.

Castronuevo et al. (2015) avaliaram o uso de biotubetes, produzidos com poliéster biodegradável e fibras de planta, no plantio de mudas de bico-de-papagaio em viveiro entre os meses de agosto e dezembro. Os autores avaliaram as propriedades mecânicas dos biotubetes novos e dos usados e também a taxa de degradação. Eles observaram que as propriedades mecânicas e a taxa de degradação dos biotubetes novos e usados diminuíram ao longo das 18 semanas no viveiro, resultando em problemas de manuseio durante a fase de comercialização devido à fragilidade dos mesmos. Sendo assim, os autores não recomendam o uso dos biotubetes com fibras no cultivo e comercialização de mudas de bico-de-papagaio.

3.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

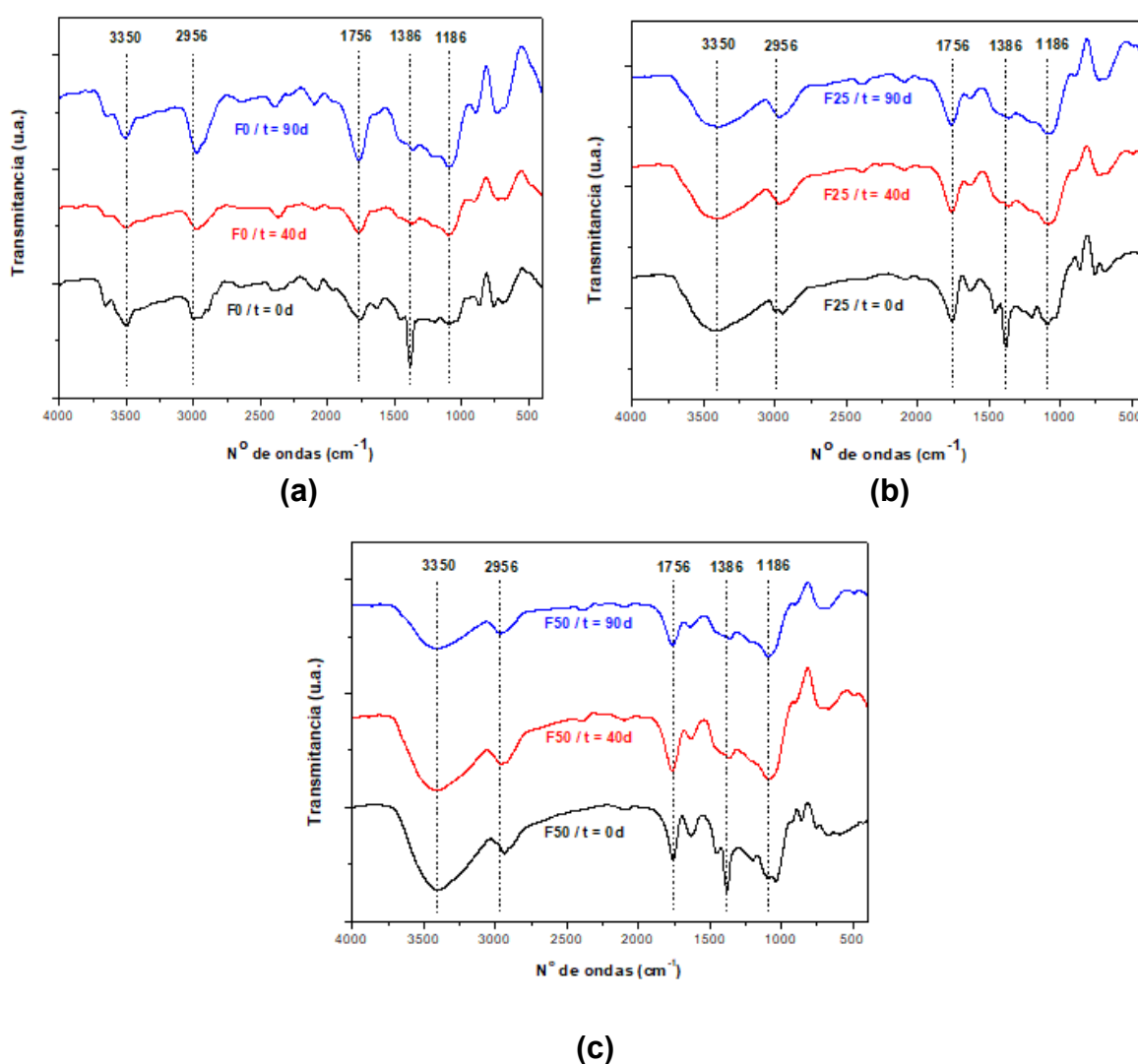
Os espectros de FT-IR dos tubetes no tempo zero e após 40 e 90 d em viveiro estão apresentados na Figura 8. Cada figura traz os diferentes espectros obtidos ao longo do tempo plotados de maneira estratificada, para facilitar a comparação entre eles.

Analisando os espectros dos tubetes de PLA puro (Figura 8a), observou-se uma banda característica na região 2956 cm^{-1} , que é referente ao estiramento do grupo C-H na cadeia, outra banda na região 1756 cm^{-1} , que é referente ao estiramento da carbonila (C=O), na região 1386 cm^{-1} , referente à deformação do grupo C-H, na região 1186 cm^{-1} , referente ao estiramento C-O e na região 3350 cm^{-1} , referente à deformação axial da hidroxila (OH).

Após o experimento no viveiro (40 e 90 d), observou-se que as bandas 2956 cm^{-1} e 1186 cm^{-1} se deslocaram levemente para a direita e se tornaram mais aguda, provavelmente devido à formação de compostos por meio da clivagem da cadeia do polímero por enzimas, as bandas 3350 cm^{-1} e 1756 cm^{-1} não apresentaram deslocamento e se tornou agudas, provavelmente devido à biodegradação da parte amorfa do polímero. A banda na região 1386 cm^{-1} apresentou-se bem aguda no início do experimento e após o período de viveiro esta banda começou a desaparecer, indicando a biodegradação da cadeia polimérica.

Os espectros das amostras produzidas com PLA/ BM (Figuras 8b e 8c) apresentam o mesmo perfil do espectro do PLA puro, e a presença de uma banda na região 3350 cm^{-1} , referente à deformação axial do grupo hidroxila (-OH), relacionada à presença de amido no bagaço de mandioca. Após o período avaliado de viveiro, observou-se o mesmo comportamento do PLA puro, onde não houve desaparecimento de nenhuma banda característica.

Figura 8 – FTIR dos tubetes biodegradáveis à base de PLA 201 e bagaço de mandioca, (a) PLA puro, (b) PLA/ BM (75/25 m/m) e (c) PLA/ BM (50/50 m/m).



As amostras não apresentaram modificações estruturais sensíveis a análise de FTIR, e vale ressaltar que o não desaparecimento das bandas não significa que as amostras não sofreram degradação, apenas que essa degradação

não gerou alterações que pudessem ser identificadas por meio do FTIR, ou ainda que a degradação, pelo contrário, foi responsável pela liberação de novos compostos, possivelmente monômeros, o que refletiu no surgimento de novas bandas ao longo da biodegradação.

3.9 Análise Termogravimétrica

A Figura 9 mostra os resultados da TGA e da DTGA dos tubetes biodegradáveis. Observou-se que a estabilidade térmica dos tubetes biodegradáveis de PLA/ BM (F25 e F50) aumentou após 40 e 90 d no viveiro, quando comparado aos tubetes de PLA puro (F0). Esta alteração provavelmente ocorreu devido ao início do processo de biodegradação do material.

Na Tabela 5 foi possível observar que todos os tubetes biodegradáveis (F0, F25 e F50) apresentaram estabilidade térmica em temperatura acima de 280 °C e as T_{onset} dos tubetes com BM (F25 e F50) foram mais baixas que do tubete de PLA puro (F0), indicando que a adição de fibras ao polímero reduziu a estabilidade térmica do material.

As T_{onset} e as T_{max} aumentaram após os 40 e 90 d em viveiro, indicando que fatores químicos e físicos, devido à degradação do material, ocasionaram o aumento da resistência térmica dos tubetes, pois o amido presente no bagaço de mandioca é o componente mais facilmente hidrolisado e a estrutura do polímero demora mais para degradar. Então, a estrutura amorfa do material foi degradada e a cristalina não, neste período, assim o PLA ficou em maior proporção nos compósitos e, por apresentar maior resistência térmica, acabou influenciando na estabilidade térmica do material.

Com relação à massa residual, observou-se que o percentual diminuiu quando comparado aos tubetes no tempo zero e isso provavelmente ocorreu devido à biodegradação do material.

Figura 9 – TGA e DTGA dos tubetes biodegradáveis, (a) PLA puro, (b) PLA/ BM (75/25 m/m) e (c) PLA/ BM (50/50 m/m).

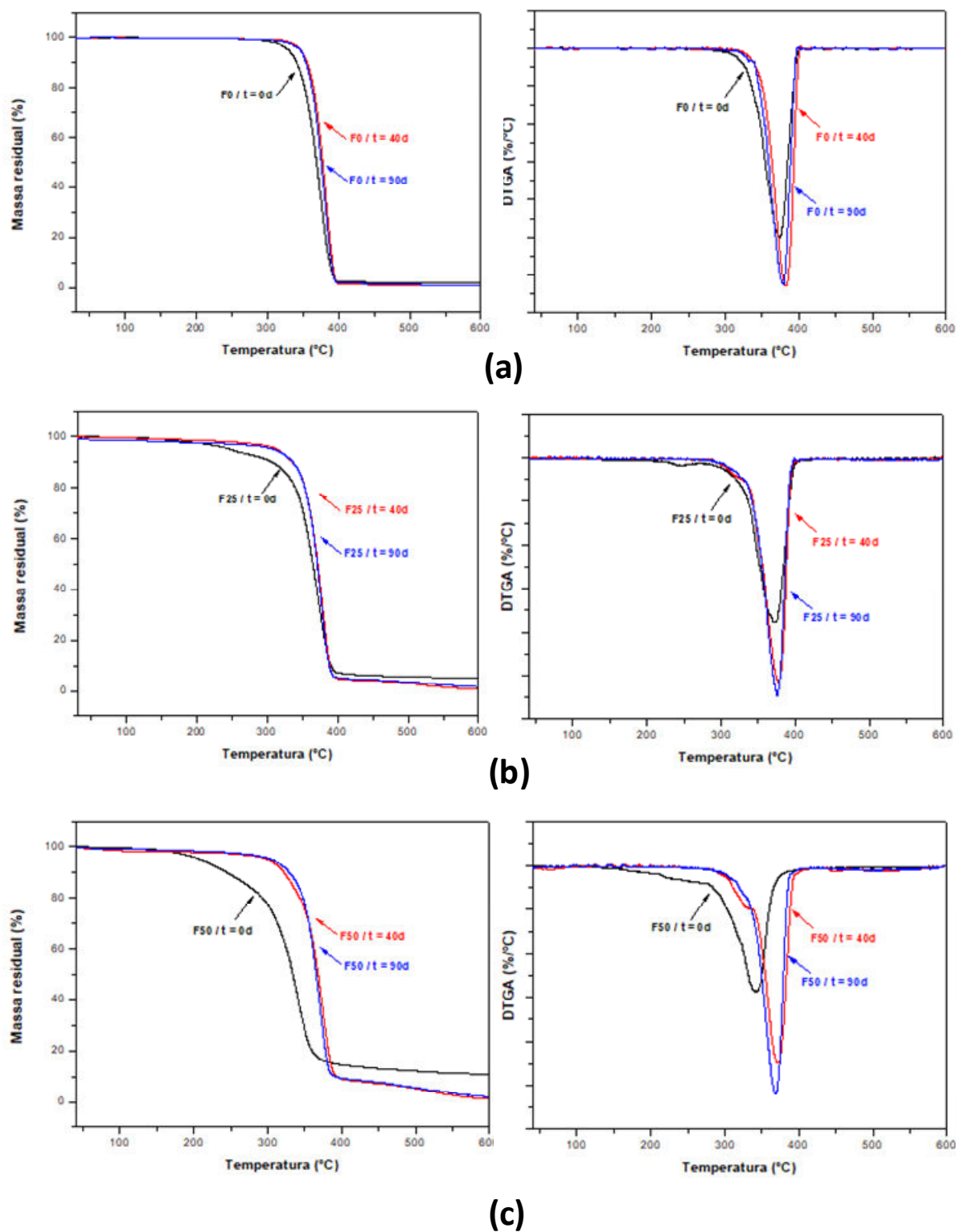


Tabela 5 - Dados de temperaturas e massa residual dos tubetes biodegradáveis

TUBETES	Temperatura de degradação (°C)			Massa residual (%)
	T _{onset}	T _{max}	T _{endset}	
F0 – 0d	346	373	391	1,81
F0 – 40d	355	383	397	1,28
F0 – 90d	357	378	398	1,11
F25 – 0d	338	369	391	5,04
F25 – 40d	348	377	391	1,42
F25 – 90d	347	376	389	1,18
F50 – 0d	280	337	371	10,8
F50 – 40d	339	372	398	1,60
F50 – 90d	334	369	389	1,14

4. CONCLUSÕES

O processo de injeção dos tubetes biodegradáveis à base de poli (ácido láctico) e bagaço de mandioca necessita de ajustes, pois a processabilidade não foi adequada, com perdas devido ao não preenchimento do molde e dificuldades para a retirada do tubete do molde. Não foi possível produzir tubetes com 75% de BM, pois a processabilidade foi muito ruim; a mistura não fluía através da rosca e o molde não era completamente preenchido.

Os tubetes biodegradáveis de PLA puro (F0) apresentaram menor perda de massa em ambos os períodos no viveiro, já os tubetes com 50% de BM (F50) apresentaram maior perda de massa (21,05% aos 40 dias e 35,22% aos 90 dias), devido ao elevado percentual de amido (52% m/m) presente no BM, que é hidrofílico e sua biodegradação é mais rápida que a do PLA, indicando que esse material possui potencial para ser transplantado com as mudas cultivadas.

As imagens demonstraram mudanças na morfologia, principalmente nos tubetes com bagaço de mandioca (F25 e F50), provavelmente devido ao processo de biodegradação, uma vez que as condições de alta umidade relativa, devido a irrigação 4 vezes ao dia, e temperaturas típicas de primavera/ verão no hemisfério sul eram apropriadas para ação de microrganismos. A presença das

rachaduras e dos espaços vazios influenciou nas propriedades mecânicas dos tubetes, deixando-os menos resistentes e mais frágeis, com exceção dos tubetes de PLA puro que não apresentaram alterações ao longo do tempo.

A degradação do material com BM resultou em um aumento da resistência térmica dos materiais, pois o amido presente no bagaço de mandioca é o componente mais facilmente hidrolisado e a estrutura do polímero demora mais para degradar. Então, neste período, a estrutura amorfa do material foi degradada e a cristalina não, assim o PLA ficou em maior proporção nos compósitos e, por apresentar maior resistência térmica, acabou influenciando na estabilidade térmica do material.

Os tubetes biodegradáveis desenvolvidos podem ser utilizados no cultivo de mudas em viveiro, porém é necessário estudar o desenvolvimento das mudas de cada espécie vegetal para cada tipo de tubete, pois os tubetes apresentam vidas úteis diferentes.

Agradecimentos

Ao Departamento de Biologia Animal e Vegetal (BAV) da UEL, a Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL (CMLP), em particular ao Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMEM), ao Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) e ao Laboratório de Raios-X (LARX), ao Laboratório de Maquetes da Engenharia Civil da UEL, ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) e a UTFPR de Londrina – PR pelo apoio nas análises. A CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5947-06**: Standard test methods for physical dimensions of solid plastics specimens. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D695-02a**: Standard test methods for compressive properties of rigid plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D792-00**: Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.
- CASTRONUOVO, D.; PICUNO, P.; MANERA, C.; SCOPA, A.; SOFO, A.; CANDIDO, V. Biodegradable pots for Poinsettia cultivation: agronomic and technical traits. **Scientia Horticulturae**. v. 197, p. 150-156, 2015. doi: 10.1016/j.scienta.2015.09.025
- CESARIN, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/copoliésteres biodegradáveis – biodegradação em solo. **Polímeros**. v.23, n. 1, p. 115-122, 2013. doi: 10.1590/S0104-14282013005000003
- CHIELLE, S. P. **Avaliação de tubetes de fibra de coco como alternativa de recipiente biodegradável para o cultivo de mudas de espécies florestais**. 2013. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração) – Centro Universitário La Salle - UNILASALLE, Canoas, 2013.
- DAMBRÓS, P.; CAPPELARI, K. P.; POFFO, C.; WISBECK, E. Evaluation of polymer biodegradation by *Pleurotus djamor*. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**. n. 31, p. 21-29, mar/2014.
- DEBIAGI, F.; MARIM, B. M.; MALI, S. Properties of cassava bagasse and polyvinyl alcohol biodegradable foams. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 23, p. 269-276, 2014. doi: 10.1007/s10924-014-0705-4
- EAYSMINE, S.; HAQUE, P.; FERDOUS, T.; GAFUR, M. A.; RAHMAN, M. M. Potato starch-reinforced poly (vinyl alcohol) and poly (lactic acid) composites for biomedical applications. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**. v. 28, n.2, p. 1-18, 2015. doi: 10.1177/0892705715569824
- FARIAS, F. O.; JASKO, A. C.; COLMAN, T. A. D.; PINHEIRO, L. A.; SCHNITZLER, E.; BARANA, A. C.; DEMIATE, I. M. Characterization of cassava bagasse and composites prepared by blending with low-density polyethylene. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v.57, n.6, p. 821-830, 2014.

MARTIN-CLOSAS, L.; PELACHO, A. M.; PICUNO, P.; RODRIGUEZ, D. Properties of new biodegradable plastics for mulching, and characterization of their degradation in the laboratory and in the field. **Acta Horticulturae**. v. 801, p. 275-282, 2008. doi: 10.17660/ActaHortic.2008.801.27

MOHANAN, C.; SHARMA, J. K. Improvement of seedling production system in forestry sector and its impact on seedling health. **Working Papers of the Finnish Forest Research Institute**. v. 11, p. 77-82, 2005. Disponível em: <http://www.metla.fi/julkaisut/workingpapers/2005/mwp011-12.pdf> Acesso em 11 jun. 2019.

MURIUKI, J.; MUIA, B.; MUNYI, A. New methods improve quality of tree seedlings. **APA News Asia-Pacific Agroforestry Newsletter**. v. 31, p. 3-5, 2007.

MURIUKI, J. K.; KURIA, A. W.; MUTHURI, C. W.; MUKURALINDA, A.; SIMONS, A. J.; JAMNADASS, R. H. Testing biodegradable seedling containers as an alternative for polythene tubes in tropical small-scale tree nurseries. **Small-Scale Forestry**. v. 13, n. 2, p. 127-142, 2013. doi: 10.1007/s11842-013-9245-3

NICOLOSO, F. T.; FORTUNATO, R. P.; ZANCHETTI, F.; CASSOL, L. F.; EISINGER, S. M. Pot and substrate on seedling production of *Maytenus ilicifolia* and *Apuleia leiocarpa*. **Ciência Rural**. v.30, n. 6, p. 987-992, 2000. doi: 10.1590/S0103-84782000000600011

OLIVEIRA, E. G. Vantajosas, mudas em tubetes não tem preferência do produtor. **Visão Agrícola**. n. 12, p. 25-26, 2013.

RAHMAN, M. M.; AFRIN, S.; HAQUE, P.; ISLAM, Md. M.; ISLAM, M. S.; GAFUR, Md. A. Preparation and characterization of jute cellulose crystals-reinforced poly (L-lactic acid) biocomposite for biomedical applications. **International Journal of Chemical Engineering**. p. 1-7, 2014. doi: 10.1155/2014/842147

RIBEIRO, L. G. **Desenvolvimento de recipiente biodegradável para a produção de mudas de Eucaliptus**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas. 2015.

SANTOS, F. A.; TAVARES, M. I. B. Preparing films from poly (lactid acid) and microcrystalline cellulose and characterization. **Polímeros**. v. 23, n. 2, p. 229-235, 2013. doi: 10.4322/S0104-14282013005000021

CAPÍTULO 5 – CULTIVO DE MUDAS DE CICLO CURTO (TOMATE) E CICLO LONGO (JANGADEIRO) EM TUBETES PLÁSTICOS E BIODEGRADÁVEIS À BASE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO) REVODE® 201 E BAGAÇO DE MANDIOCA.

Resumo

No processo de produção de mudas, a escolha do recipiente utilizado na fase de crescimento inicial das plântulas é fundamental e os mais recomendados são tubetes e sacos plásticos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade de uso de tubetes biodegradáveis à base de poli (ácido lático) (PLA) e bagaço de mandioca (BM) para suporte ao desenvolvimento de mudas vegetais de ciclo curto (hortaliças) e ciclo longo (espécies arbóreas). Mudas de tomate e de jangadeiro foram utilizadas como modelo. Os tubetes a base de PLA puro foram viáveis para a produção de mudas de ciclo curto e ciclo longo, pois são resistentes, não apresentaram deformações e produziram mudas com boa qualidade, porém o PLA é um polímero com custo mais elevado e se decompõe em cerca de 24 meses, dependendo das condições ambientais. A adição do BM ao PLA, além de reduzir custos por ser um resíduo com grande disponibilidade no mercado, reduz o tempo de decomposição no solo e as mudas poderiam ser plantadas sem a remoção do recipiente, porém as mudas de tomate e jangadeiro não se desenvolveram adequadamente nos tubetes contendo BM. Três fatores podem ter contribuído para isso: a biodegradação do material no período, acarretando perda de resistência mecânica e massa, que ocasionou estresse hídrico da planta; o menor volume dos tubetes biodegradáveis (31 cm³) em comparação ao tubete de polietileno (47 cm³) resultando em menor quantidade de substrato e a competição por nutrientes com a microbiota que tem o metabolismo mais acelerado que o da planta. Novas pesquisas devem ser realizadas com a finalidade de adequar a composição dos tubetes biodegradáveis para que estes sejam utilizados no plantio de outras espécies diminuindo assim o uso do plástico à base de petróleo na agricultura.

Palavras-chave: viveiro, material compósito, tubetes biodegradáveis.

1. INTRODUÇÃO

A produção de mudas de alta qualidade tornou-se uma estratégia para melhorar a agricultura em geral e diminuir o impacto ambiental causado no solo (FONSECA, 2001). No início dos anos 80, novas tecnologias começaram a ser incorporadas na produção de mudas, como: tipo de recipiente (bandejas e tubetes), substrato, ambiente protegido, irrigação, entre outros. A produção de mudas de alta qualidade, em larga escala, tem motivado produtores a adotarem novas técnicas, metodologias e equipamentos (FONSECA, 2001; MINAMI, 2010). O sistema de produção pode reduzir o tempo para a formação da muda, proporcionar maior controle nas fertilizações e diminuir os problemas com pragas e doenças (WILLIAMSON; CASTLE, 1989).

O recipiente utilizado no cultivo pode influenciar na produção de mudas de alta qualidade. A cor do recipiente, relacionada com a reflexão ou absorção energética; a porosidade do material, relacionada à evaporação através dos poros, influenciando na temperatura e perda de água; o volume do recipiente, relacionado ao desenvolvimento das raízes; altura do recipiente que influi na taxa de ar e o tipo de material de que é produzido o recipiente são fatores que devem ser observados. O problema do recipiente é o descarte ou reuso (MINAMI, 2010).

Dentre os recipientes utilizados na fase de crescimento inicial das plântulas, os mais recomendados são os tubetes e os sacos plásticos, no entanto, ambos apresentam vantagens e desvantagens (FERRAZ; ENGEL, 2011). Uma característica inerente aos tubetes é o melhor direcionamento das raízes, além da maior proporção destas em relação à parte aérea. Por outro lado, o menor volume de substrato, associado ao pequeno porte destes recipientes geralmente acarreta maior necessidade de replantio e de irrigação em campo (JOSÉ; DAVIDE; OLIVEIRA, 2005).

A base fundamental para o desenvolvimento das plantas é o substrato, pois deve proporcionar condições para o bom desenvolvimento das mudas, promover adequada integração com o sistema radicular e possibilitar a remoção das mudas no transplante. É importante conhecer as propriedades e qualidades da muda para que haja direcionamento do tipo de substrato a ser utilizado, pois pode ser necessária a utilização de um substrato mais específico com a cultura do que produtos generalizados. Um substrato aditivado com

microrganismos favorece o crescimento da população e/ou estimulam aqueles úteis na periferia das raízes (não na rizosfera). O pequeno volume de substrato e a alta taxa de lixiviação representam dificuldades na manutenção de níveis adequados de nutrientes devido, principalmente, a alta frequência de irrigação (MINAMI, 2010).

O substrato utilizado deve apresentar como características principais: baixa densidade, elevada porosidade, elevada capacidade de retenção de água, isenção de contaminação fitopatogênica, baixo custo, teor de sais solúveis, quantidade total disponível de macro e micronutrientes adequados ao bom desenvolvimento da espécie que ele está trabalhando. Dificilmente se encontram estas características em um único material, sendo, portanto necessária a mistura de vários ingredientes para se conseguir uma combinação desejável (MINAMI, 2010).

A produção de tomate (*Solanum lycopersicum* L.) para consumo *in natura* no Brasil sofreu grandes transformações tecnológicas na última década, merecendo destaque o avanço do cultivo em ambiente protegido e a introdução de híbridos de elevada produtividade (SHIRAHIGE et al., 2010; SELEGUINI, 2005). A produção da muda é uma das etapas mais importantes do sistema produtivo do tomateiro (INVENÇÃO, 2016) e o desenvolvimento vegetativo pode variar devido a diversos fatores, entre os quais pode-se citar o material genético, umidade, luz, temperatura, nutrição mineral e/ou orgânica e irrigação, que atuam em interação complexa (CALIMAN et al., 2005; ALBUQUERQUE NETO; PEIL, 2012).

O interesse por espécies arbóreas nativas para a recuperação de áreas degradadas aumentou nos últimos anos, o que levou a maior produção de mudas e o êxito dos plantios está diretamente associado com a qualidade morfofisiológica das plantas produzidas (MAZZANATTI, 2014), mas a qualidade da muda ainda é um desafio, especialmente para a flora brasileira, onde a grande maioria das espécies arbóreas carece de informações sobre produção (FONSECA; RIBEIRO, 1998). Vários autores (CRUZ et al., 2004; FARIAS JR et al., 2007; SILVA et al., 2007; LIMA et al., 2008) destacam a importância do estudo das mudas na fase do viveiro para selecionar as que possam apresentar bom desempenho de crescimento em áreas degradadas, permitindo maior chance de sucesso no campo e reduzindo a necessidade de replantios (MAZZANATTI, 2014).

Uma das espécies florestais pioneiras é a *Heliocarpus popayanensis*, popularmente conhecida como jangadeiro ou jangada-brava. Essa

espécie se caracteriza por produzir quantidade abundante de frutos indeiscentes, que são dispersos pelo vento, e no Brasil é exclusiva da Floresta Estacional Semidecidual da bacia do Paraná. O jangadeiro é uma árvore de médio a grande porte e, por ser de rápido crescimento, é frequentemente recomendada para plantios visando à restauração florestal ou a recuperação de solos degradados (LORENZI, 2008).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade de uso de tubetes biodegradáveis à base de poli (ácido láctico) (PLA) e bagaço de mandioca (BM) para suporte ao desenvolvimento de mudas vegetais de ciclo curto (hortaliças) e ciclo longo (espécies arbóreas). Mudas de tomate e de jangadeiro foram utilizadas como modelo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido de setembro a dezembro de 2017 no viveiro do Departamento de Biologia Animal e Vegetal (BAV) da Universidade Estadual de Londrina, em Londrina - PR. O local possui latitude 23°19'29" S e longitude 51°11'53" W e altitude média de 550 m. Segundo dados do Instituto Agrônomo do Paraná – IAPAR, os meses de setembro a dezembro de 2017 apresentaram temperatura mínima de 10,6 a 21,7 °C; temperatura máxima de 18,4 a 35,6 °C; temperatura média de 16,7 a 27,4 °C; umidade relativa de 33 a 99% e precipitação média no período de 110 mm.

Sementes da espécie hortaliça *Solanum lycopersicum* L. (tomate Santa Cruz) e da espécie arbórea *Heliocarpus popayanensis* (jangadeiro) foram utilizadas como modelo para mudas de ciclo curto e de ciclo longo, respectivamente. As sementes do tomate foram pré-germinadas em câmara tipo BOD a 25 °C por cinco dias, sem fotoperíodo e as sementes do jangadeiro foram pré-germinadas e fornecidas pelo grupo de pesquisa da Prof^a Dr^a Renata Stolf Moreira do BAV.

Os germinantes foram repicados em tubetes de polietileno de alta densidade, com volume de 47 cm³, diâmetro de 3,4 cm, fundo aberto e 6 estrias internas (controle - TPE) e em tubetes biodegradáveis com volume de 31 cm³ (35% menor) com diâmetro de 3,2 cm, 4 aberturas laterais na parte inferior, fundo fechado e 3 estrias internas. Os tubetes biodegradáveis foram preparados com poli (ácido láctico) (PLA) e bagaço de mandioca nas seguintes proporções: 100/0 – F0; 75/25 –

F25 e 50/50 – F50, conforme descrito no Capítulo 4. Todos os tubetes foram aleatorizados em bandejas suporte e mantidos em viveiro por 40 dias (tomate) e 90 dias (jangadeiro). O viveiro era protegido com Sombrite® (40%) e as mudas receberam irrigação via aspersão quatro vezes ao dia, com tempo de aproximadamente 30 min cada.

O substrato comercial utilizado para as mudas de tomate foi o Tropstrato HT Hortaliças (Viva Verde, Brasil), a base de casca de *Pinus* e turfa, vermiculita, macro e micronutrientes. Para a arbórea (jangadeiro) foi utilizado um substrato produzido pelo BAV contendo composto orgânico (resíduos obtidos de compostagem) enriquecido com grânulos de Osmocote®, adubo de liberação controlada. Os tubetes para as mudas de tomate foram preenchidos manualmente e os utilizados para as mudas de jangadeiro foram preenchidos com o auxílio de um acessório tipo pente, que é utilizado para preencher os tubetes comerciais de polietileno.

As mudas foram transplantadas na superfície do substrato (uma muda por tubete) e foram utilizadas 15 unidades de cada tipo de tubete (TPE, TF0, TF25 e TF50). Ao final do experimento foram selecionados 10 tubetes onde se observaram plântulas homogêneas em relação ao tamanho do caule e número de folhas. As mudas foram cuidadosamente removidas dos suportes para crescimento (os tubetes) e os seguintes parâmetros foram analisados: comprimento da parte aérea e do sistema radicular com uma régua milimetrada, diâmetro do caule (basal) com paquímetro digital, número de folhas, volume do sistema radicular com proveta, massa fresca e seca da parte aérea, massa fresca e seca do sistema radicular, e massa fresca e seca do caule. As fitomassas foram obtidas em balança analítica antes e após a secagem em estufa com circulação de ar a 60 °C por 48 h.

Os dados foram analisados utilizando o software Statistica 7.0 (StatSoft, EUA), com análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey a um nível de 5% de significância ($p \leq 0,05$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Mudanças de tomate (*Solanum lycopersicum* L.)

O desenvolvimento do tomate nos tubetes biodegradáveis de PLA puro (TF0) resultou em plantas com comprimento semelhante ao observado nas mudas produzidas nos tubetes de polietileno (TPE – controle). Já o diâmetro do caule das mudas nos tubetes F0 foi cerca de 50% menor em relação às mudas nos tubetes TPE (Tabela 1), provavelmente devido ao volume do suporte ser 35% menor que o convencional, resultando em menos substrato e, portanto, menor crescimento.

As mudas produzidas nos tubetes biodegradáveis com bagaço de mandioca (TF25 e TF50) apresentaram menor desenvolvimento (comprimento e diâmetro) quando comparado aos tubetes TPE e TF0 (Figura 1 e Tabela 1), provavelmente devido ao processo de biodegradação que ocorreu no período, ocasionando perda de resistência mecânica e massa (Capítulo 4), que acarretou em estresse hídrico e lixiviação dos nutrientes.

Figura 1 – Mudanças de tomate em tubetes após 40 d em viveiro, TPE – polietileno, F0 – PLA puro, TF25 - PLA/ BM (75/25 m/m) e TF50 - PLA/ BM (50/50 m/m).

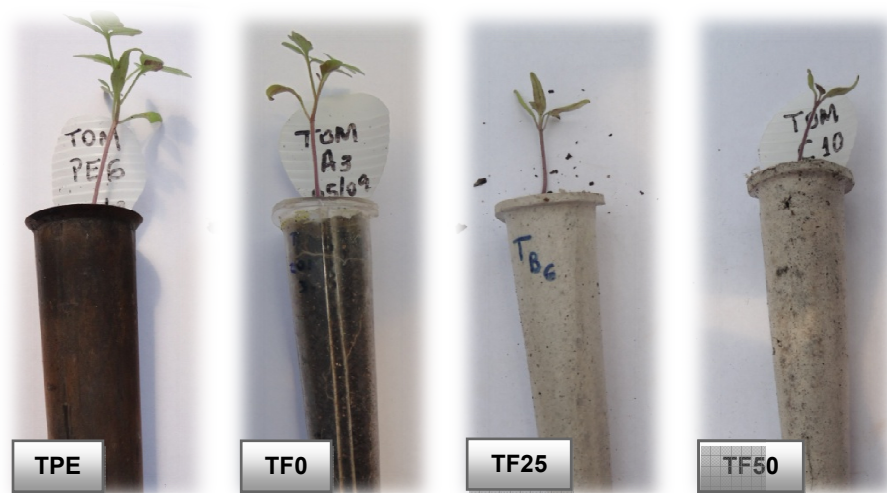


Tabela 1 – Parâmetros fitométricos das mudas de tomate provenientes dos tubetes de polietileno (TPE) e dos biodegradáveis (TF0, TF25 e TF50).

TUBETES	PLÂNTULA	
	Comprimento (cm)	Diâmetro (mm)
TPE	19,11 ^a (± 1,91)	1,19 ^a (± 0,26)
TF0	16,76 ^a (± 3,28)	0,63 ^b (± 0,11)
TF25	10,05 ^b (± 1,62)	0,40 ^c (± 0,11)
TF50	8,11 ^b (± 1,12)	0,40 ^c (± 0,11)

^{a,b} letras diferentes nas colunas indicam diferença significativa ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Para o bom desenvolvimento do vegetal é importante satisfazer as necessidades hídricas da planta, prevenindo o estresse hídrico e facilitando a disponibilidade de nutrientes para as raízes (FERRAZ, 2006).

Tabela 2 – Parâmetros fitométricos da parte aérea e do sistema radicular das mudas de tomate nos tubetes de polietileno (TPE) e nos biodegradáveis (F0, F25 e F50).

TUBETES	PARTE AÉREA			
	Nº folhas	Altura (cm)	Massa fresca (mg)	Massa seca (mg)
TPE	4,0 ^a (± 0,9)	9,2 ^a (± 1,7)	167,9 ^a (± 30,0)	22,2 ^a (± 3,78)
TF0	3,5 ^a (± 1,0)	7,0 ^b (± 0,9)	118,1 ^b (± 22,9)	16,2 ^b (± 3,0)
TF25	1,6 ^b (± 0,5)	4,8 ^c (± 0,4)	26,3 ^c (± 6,9)	6,0 ^c (± 1,3)
TF50	1,5 ^b (± 0,5)	3,7 ^c (± 0,4)	11,2 ^c (± 5,3)	3,4 ^c (± 0,9)

TUBETES	SISTEMA RADICULAR			
	Comprimento (cm)	Volume (mL)	Massa fresca (mg)	Massa seca (mg)
TPE	9,9 ^a (± 2,2)	0,22 ^a (± 0,08)	6,1 ^b (± 1,9)	4,8 ^a (± 0,8)
TF0	9,8 ^a (± 2,6)	0,09 ^b (± 0,03)	12,9 ^a (± 7,2)	4,4 ^a (± 0,8)
TF25	5,2 ^b (± 1,5)	0,08 ^b (± 0,03)	3,8 ^b (± 1,1)	2,4 ^b (± 0,7)
TF50	4,4 ^b (± 1,1)	0,07 ^b (± 0,02)	2,3 ^b (± 0,5)	1,6 ^c (± 0,3)

^{a, b} letras diferentes nas colunas indicam diferença significativa ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Analisando separadamente os parâmetros fitométricos do tomate (Tabela 2) foi possível confirmar o menor desenvolvimento nos tubetes

biodegradáveis TF25 e TF50. Com relação à parte aérea, o número de folhas, a altura e a matéria seca foram menores quando comparados aos tubetes TPE e biodegradável TF0, o mesmo sendo observado no sistema radicular, com menor comprimento, volume e massa seca.

Sintomas de deficiência nutricional ou toxicidade foram observados nas mudas de tomate dos tubetes biodegradáveis com bagaço de mandioca. O sistema radicular apresentou redução e coloração escura (necrose), as nervuras foliares coloração arroxeadas e atrofiamento da parte aérea, ocasionados provavelmente pela deficiência de fósforo, pelo menor volume de substrato nos tubetes biodegradáveis (31 cm^3 ante 47 cm^3) e pela competição por nutrientes com a microbiota que tem o metabolismo mais acelerado que o da planta.

As mudas nos tubetes biodegradáveis TF0 apresentaram redução de 27% da matéria seca da parte aérea comparado aos tubetes TPE e, apesar do comprimento do sistema radicular não ter diferido estatisticamente entre estes tubetes (TPE e TF0), o volume das raízes foi maior no TPE (Tabela 2), que pode ter ocorrido devido ao maior desenvolvimento de raízes fasciculadas, que são as responsáveis pela maior parte dos nutrientes absorvidos da solução do solo. O menor volume do tubete biodegradável TF0 (31 cm^3) em comparação ao tubete controle TPE (47 cm^3) disponibilizou menor espaço para o crescimento do sistema radicular e menor quantidade de nutrientes disponíveis para a planta, consequentemente plantas menores.

Ferraz (2006) avaliou o comportamento de petúnias comuns produzidas em tubetes biodegradáveis à base de fécula de mandioca e raspa de madeira MDF (Natu-Lyne Ltda) e em sacos plásticos e observou que a altura da parte aérea, o diâmetro do caule e o comprimento do sistema radicular das petúnias plantadas nos sacos plásticos foram maiores que nos tubetes. Um dos fatores que podem explicar o baixo desenvolvimento das raízes das mudas dos tubetes pode estar relacionado ao volume de substrato e ao diâmetro dos recipientes. Como o diâmetro e o volume dos saquinhos são maiores (5,0 cm e $196,25 \text{ cm}^3$), provavelmente foi disponibilizada mais água para estas plantas. Os tubetes além de terem menor diâmetro (2,5 cm) tinham menor volume (23 cm^3), portanto captaram menos água de irrigação, em função de sua pouca abertura. Provavelmente em função deste maior volume e maior abertura de boca as mudas dos saquinhos

plásticos tiveram maior quantidade de água disponível para seu desenvolvimento radicular e da planta como um todo.

Guerra et al. (2017) estudaram o uso de bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) como recipiente alternativo para a produção de mudas de maracujá e verificaram, que após 30 dias de semeadura, as mudas se desenvolveram 16% menos na bucha vegetal do que no saco de polietileno, e os autores atribuem dois aspectos que levaram ao menor desenvolvimento da muda no recipiente alternativo: volume do recipiente e elevada permeabilidade do material. A bucha vegetal possuía em média 1,0 litro de substrato, enquanto o saco plástico 1,8 litros. O menor volume disponibilizou menor espaço de crescimento do sistema radicular e menor quantidade de nutrientes, propiciando menor crescimento. A elevada permeabilidade da bucha vegetal poderia estar carreando os nutrientes e diminuindo a quantidade disponível para as mudas, fator que contribuiu para plantas de qualidade inferior.

Castronuevo et al. (2015) avaliaram o desenvolvimento do bico-de-papagaio em três tipos de tubetes biodegradáveis (100% de poliéster biodegradável e com 10 e 20% de fibra de planta) em relação ao convencional (polipropileno) e observaram um comportamento contrário ao observado neste trabalho: os tubetes com fibra influenciaram positivamente o desenvolvimento das mudas aumentando significativamente a matéria seca das plantas. Os tubetes com 100% de poliéster tiveram um comportamento similar aos de polipropileno com relação ao desenvolvimento da planta.

3.2 Mudras de jangadeiro (*Heliocarpus popayanensis*)

As mudas de jangadeiro permaneceram 90 dias no viveiro (Figura 2) e observou-se que as plântulas nos tubetes biodegradáveis de PLA puro (TF0) apresentaram comprimento, número de folhas e altura da parte aérea semelhante ao observado nas mudas produzidas nos tubetes de polietileno (TPE – controle) (Tabela 3).

Já as mudas semeadas nos tubetes biodegradáveis com bagaço de mandioca (TF25 e TF50) se desenvolveram menos, quando comparado aos tubetes TPE e TF0 (Figura 2 e Tabela 3). Isto pode ter ocorrido, conforme mencionado para as mudas de tomate, devido ao processo de biodegradação que ocorreu no período, ocasionando perda de resistência mecânica e massa (Capítulo 4), que acarretou em

estresse hídrico e lixiviação dos nutrientes.

Observou-se também perda de substrato nestes tubetes biodegradáveis (TF25 e TF50), permanecendo somente uma pequena quantidade aderida à raiz, provavelmente devido à presença de rachaduras causadas pela biodegradação que causou a lixiviação.

Figura 2 – Mudanças de jangadeiro em tubetes após 90 d em viveiro, TPE – polietileno, F0 – PLA puro, TF25 - PLA/ BM (75/25 m/m) e TF50 - PLA/ BM (50/50 m/m).

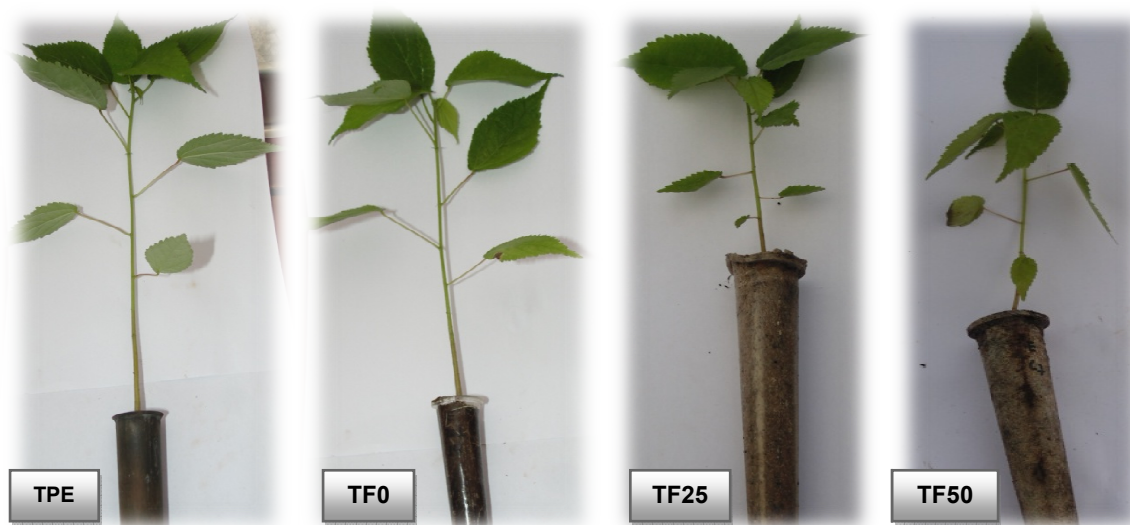


Tabela 3 – Parâmetros fitométricos das mudas de jangadeiro provenientes dos tubetes de polietileno (TPE) e dos biodegradáveis F0, F25 e F50

TUBETES	PLÂNTULA		PARTE AÉREA	
	Comprimento (mm)	Nº folhas	Altura (mm)	
TPE	423 ^a (± 48)	9,1 ^a (± 1,7)	281 ^a (± 43)	
TF0	379 ^a (± 49)	8,3 ^a (± 1,3)	249 ^a (± 33)	
TF25	172 ^b (± 88)	6,3 ^b (± 1,9)	98 ^b (± 48)	
TF50	143 ^b (± 65)	5,3 ^b (± 1,7)	95 ^b (± 45)	

^{a,b} letras diferentes nas colunas indicam diferença significativa ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Iatauro (2004) avaliou o desenvolvimento da muda de aroeira em tubetes plásticos e biodegradáveis da Natu-Lyne Ltda e observou um crescimento em altura de até 5 mm a favor das mudas plantadas nos tubetes plásticos,

provavelmente devido a porosidade do material dos tubetes biodegradáveis que possibilitou uma maior movimentação da água do substrato, tornando-a menos disponível para o desenvolvimento da muda.

Chielle (2013) avaliou o desenvolvimento de mudas da espécie florestal angico vermelho (*Parapiptadenia rigida* (Benth.) Brenan), em tubetes de fibra de coco e de polipropileno. O autor observou que as mudas cultivadas em tubetes de fibra de coco apresentaram um desempenho significativamente inferior quando comparadas as mudas cultivadas em tubetes de polipropileno. Um dos motivos, segundo o autor, é que provavelmente as mudas cultivadas nos tubetes biodegradáveis sofreram estresse hídrico, ou seja, experimentaram uma perda significativa de umidade devido ou a porosidade do tubete e/ou a ação do vento sobre o corpo do tubete. Além do estresse hídrico, o autor também sugere que os tubetes biodegradáveis podem retirar água do substrato arrastando nutrientes, o que justificaria o baixo desenvolvimento por meio da lixiviação de nutrientes do substrato.

Analisando separadamente os parâmetros fitométricos do jangadeiro (Tabela 4) foi possível confirmar o observado anteriormente entre os tubetes TPE e TF0 (Tabela 3), pois os teores de matéria seca nas folhas e no caule da parte aérea das mudas foram similares entre ambos. As mudas semeadas nos tubetes biodegradáveis (TF25 e TF50) se desenvolveram menos e, portanto, apresentaram menores teores de matéria seca, indicando que houve déficit hídrico no período em viveiro, devido à biodegradação que deixou o material mais susceptível a perda de água da irrigação pelas paredes do tubete, prejudicando o desenvolvimento das mudas.

O sistema radicular do jangadeiro apresentou comprimento similar nos tubetes TPE e biodegradável TF0 (Tabela 4), mas o volume e a matéria seca foram menores nos tubetes TF0, pois devido ao substrato ainda estar úmido, ocorreu perda de volume de raízes fasciculares no momento da retirada das mudas dos tubetes TF0 e como estes tubetes são transparentes, era visível a presença de muitas raízes no substrato.

Tabela 4 – Parâmetros fitométricos da parte aérea e do sistema radicular das mudas de jangadeiro nos tubetes de polietileno (TPE) e nos biodegradáveis (F0, F25 e F50).

TUBETES	PARTE AÉREA			
	Massa fresca folhas (mg)	Massa seca folhas (mg)	Massa fresca caule (mg)	Massa seca caule (mg)
TPE	1301 ^a (± 391)	221 ^a (± 86)	1192 ^a (± 458)	182 ^a (± 101)
TF0	991 ^a (± 268)	166 ^a (± 41)	884 ^a (± 311)	149 ^a (± 61)
TF25	214 ^b (± 240)	42 ^b (± 30)	139 ^b (± 175)	21 ^b (± 15)
TF50	109 ^b (± 190)	35 ^b (± 22)	100 ^b (± 142)	22 ^b (± 15)

TUBETES	SISTEMA RADICULAR			
	Comprimento (mm)	Volume (mL)	Massa fresca (mg)	Massa seca (mg)
TPE	143 ^a (± 15)	1,75 ^a (± 0,86)	1090 ^a (± 585)	130 ^a (± 70)
TF0	130 ^a (± 26)	0,67 ^b (± 0,28)	473 ^b (± 117)	69 ^b (± 29)
TF25	75 ^b (± 48)	0,31 ^b (± 0,17)	117 ^{b,c} (± 109)	20 ^c (± 12)
TF50	47 ^b (± 28)	0,20 ^b (± 0,11)	60 ^c (± 44)	14 ^c (± 7)

^{a, b} letras diferentes nas colunas indicam diferença significativa ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Iatauro (2004) comparou o desenvolvimento radicular das plantas em tubetes biodegradáveis da Natu-Lyne Ltda e tubetes plásticos, notando que o sistema radicular das mudas nos tubetes plásticos foi maior que nos tubetes biodegradáveis. Segundo o autor, isto ocorreu, porque além dos tubetes plásticos serem mais longos que os biodegradáveis, a porosidade do material dos tubetes biodegradáveis possibilitou uma maior movimentação da água do substrato, com menos disponibilidade para a muda, causando baixo crescimento radicular.

Ribeiro (2015) avaliou a viabilidade do uso de tubetes biodegradáveis de resíduo de fibra de Piaçava e fécula de mandioca na produção de mudas de *Eucalyptus camaldulensis*. O autor observou que, após 93 dias em viveiro, as mudas de eucalipto cultivadas em tubetes biodegradáveis apresentaram menores valores em altura e diâmetro quando comparadas as mudas cultivadas em tubetes de polietileno. Uma possível explicação para estes resultados é a porosidade do tubete biodegradável, que favorece a evaporação da água proveniente da irrigação. Com relação à matéria seca do sistema radicular, as mudas produzidas em tubetes

biodegradáveis apresentaram maiores quantidades. A matéria seca do sistema radicular está relacionada à capacidade da muda em captar nutrientes do substrato.

Conti et al. (2012) avaliaram o desenvolvimento de mudas de *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus citriodora* e *Tabebuia chrypotrichaem* (Ipê Roxo) em tubetes de polietileno e biodegradáveis à base de fibras de coco e bagaço de cana, e observaram que os tubetes biodegradáveis secavam rapidamente, pois a água evaporava através de suas paredes, fazendo com que as mudas sofressem estresse hídrico em função da ausência de água.

4. CONCLUSÕES

Os tubetes biodegradáveis à base de poli (ácido láctico) (PLA) puro foram viáveis para a produção de mudas de ciclo curto e ciclo longo, pois são resistentes, não apresentaram deformações e produziram mudas com boa qualidade, porém o PLA é um polímero com custo mais elevado e se decompõe em cerca de 24 meses, dependendo das condições ambientais.

A adição do bagaço de mandioca (BM) ao PLA, além de reduzir custos por ser um resíduo com grande disponibilidade no mercado, reduz o tempo de decomposição no solo e as mudas poderiam ser plantadas sem a remoção do recipiente, porém as mudas de tomate e jangadeiro não se desenvolveram adequadamente nos tubetes contendo BM. Três fatores podem ter contribuído para isso: a biodegradação do material no período, acarretando perda de resistência mecânica e massa, que ocasionou estresse hídrico da planta; o menor volume dos tubetes biodegradáveis (31 cm³) em comparação ao tubete de polietileno (47 cm³) resultando em menor quantidade de substrato e a competição por nutrientes com a microbiota que tem o metabolismo mais acelerado que o da planta.

Novas pesquisas devem ser realizadas com a finalidade de adequar a composição dos tubetes biodegradáveis para que estes sejam utilizados no plantio de outras espécies diminuindo assim o uso do plástico à base de petróleo na agricultura.

Agradecimentos

Ao Departamento de Biologia Animal e Vegetal (BAV) e ao Departamento de Biotecnologia da UEL. A CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE NETO, A. A. R.; PEIL, R. M. N. Produtividade biológica de genótipos de tomateiro em sistema hidropônico no outono/inverno. **Horticultura Brasileira**. v.30, n.4, p.613-619, 2012.
- CALIMAN, F. R. B.; SILVA, D. J. H.; FONTES, P. C. R.; STRINGHETA, P. C.; MOREIRA, G. R.; CARDOSO, A. A Avaliação de genótipos de tomateiro cultivados em ambiente protegido e em campo nas condições edafoclimáticas de Viçosa. **Horticultura Brasileira**. v. 23, n. 2, p. 255-259, 2005.
- CASTRONUOVO, D.; PICUNO, P.; MANERA, C.; SCOPA, A.; SOFO, A.; CANDIDO, V. Biodegradable pots for Poinsettia cultivation: agronomic and technical traits. **Scientia Horticulturae**. v. 197, p. 150-156, 2015. doi: 10.1016/j.scienta.2015.09.025
- CHIELLE, S. P. **Avaliação de tubetes de fibra de coco como alternativa de recipiente biodegradável para o cultivo de mudas de espécies florestais**. 2013. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração) – Centro Universitário La Salle - UNILASALLE, Canoas, 2013.
- CONTI, A. C.; REIS, R. C. S.; CONTI, C.; DANIEL NETO, R. F.; ARANTES, A. K. Análise do desenvolvimento e da viabilidade econômica do plantio de mudas de árvores em tubetes biodegradáveis. **Retec - Ourinhos**. v. 5, n. 1, p. 113-121, 2012.
- CRUZ, C. A. F.; PAIVA, H. N.; GOMES, K. C. O.; GUERRERO, C. R. A. Efeito de diferentes níveis de saturação por bases no desenvolvimento e qualidade de mudas de ipê-roxo (*Tabebuia impetiginosa* (Mart.) Standley). **Scientia Forestalis**. n. 66, p. 100-107, 2004.
- FARIAS JR, J. A.; CUNHA, M. C. L.; FARIAS, S. G. G.; MENEZES JR, J. C. Crescimento inicial de mudas de turco sob diferentes tipos de recipientes e níveis de luminosidade. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**. v. 2, n. 3, p. 228-232, 2007.
- FERRAZ, M. V. **Avaliação de tubetes biodegradáveis para a produção de petúnia-comum (*Petunia x hybrida*)**. 2006. Tese (Doutorado em Agronomia – Energia na Agricultura) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas, Botucatu, 2006.
- FERRAZ, A. V.; ENGEL, V. L. Efeito do tamanho de tubetes na qualidade de mudas de Jatobá (*Hymenaea courbaril* L. var. *stilbocarpa* (Hayne) Lee et Lang.), Ipê-amarelo (*Tabebuia chrysotricha* (Mart. ex DC.) Sandl.) e Guarucaia (*Parapiptadenia rigida* (Benth.) Brenan). **Revista Árvore**. v. 35, n. 3, p. 413-423, 2011.

FONSECA, T. G. **Produção de mudas de hortaliças em substratos de diferentes composições com adição de CO₂ na água de irrigação**. 2001. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

FONSECA, C. E. L.; RIBEIRO, J. F. Produção de mudas e crescimento inicial de espécies arbóreas. In: RIBEIRO, J. F. (Ed.). **Cerrado: matas ciliares de galeria**. Planaltina: Embrapa Cerrados. p. 121-133, 1998.

GUERRA, M. S.; BARBOSA, M. S.; COSTA, E.; VIEIRA, G. H. C. Recipiente biodegradável e substratos para mudas de maracujazeiro. **Revista de Agricultura Neotropical**. v. 4, n. 3, p. 50-54, 2017. doi: 10.32404/rean.v4i3.1641

IATAURO, R. A. **Avaliação energética e econômica da substituição de tubetes de plástico por tubetes biodegradáveis na produção de mudas de aroeira – *Schinus terebinthifolius* Raddi**. 2004. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Energia na Agricultura) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2004.

INVENÇÃO, D. R. S. **Germinação e vigor de sementes de tomate cereja sadias, envelhecidas e de mudas tratadas com *Carbo vegetabilis* e *Calcarea fluorica***. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Agroecologia) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas. 2016.

JOSÉ, A. C.; DAVIDE, A. C.; OLIVEIRA, S. L. Produção de mudas de aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi) para recuperação de áreas degradadas pela mineração de bauxita. **Revista Cerne**. v. 11, p. 187-196, 2005.

LIMA, J. D.; SILVA, B. M. S.; MORAES, W. S.; DANTAS, V. A. V.; ALMEIDA, C. C. Efeito da luminosidade no crescimento de mudas de *Caesalpinia ferrea* Mart. ex Tul (Leguminosae, Caesalpinioideae). **Acta Amazonica**. v. 38, n. 1, p. 5-10, 2008.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. v. 1, 5ª Ed. São Paulo, Plantarum, 2008.

MAZZANATTI, T. **Morfoanatomia e ecofisiologia de mudas aclimatadas em viveiro, de três espécies arbóreas de Floresta Estacional Semidecidual utilizadas em reflorestamentos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

MINAMI, K. **Produção de mudas de alta qualidade em horticultura**. Editora Degaspari, Piracicaba, 2010.

RIBEIRO, L. G. **Desenvolvimento de recipiente biodegradável para a produção**

de mudas de Eucaliptus. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas. 2015.

SELEGUINI, A. **Híbridos de tomate industrial cultivados em ambiente protegido e campo, visando produção de frutos para mesa.** 2005. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Sistemas de Produção) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, 2005.

SHIRAHIGE, F. H.; MELO, A. M. T.; PURQUERIO, L. F. V.; CARVALHO, C. R. L.; MELO, P. C. T. Produtividade e qualidade de tomates Santa Cruz e Italiano em função do raleio de frutos. **Horticultura Brasileira.** v. 28, n. 3, p. 292-298, 2010.

SILVA, B. M. S.; LIMA, J. D.; DANTAS, V. A. V.; MORAES, W. S.; SABONARO, D. Z. Efeito da luz no crescimento de mudas de *Hymenaea parvifolia* Huber. **Revista Árvore.** v. 31, n. 6, p. 1019-1026, 2007.

WILLIAMSON, J. G.; CASTLE, W. S. A survey of Florida citrus nurseries. **Proceedings of the Florida State Horticultural Society.** v. 102, p. 78-82, 1989.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

1. CONCLUSÕES

A utilização do bagaço de mandioca em compósitos com poli (ácido láctico) e glicerol, para produção de materiais biodegradáveis por injeção termoplástica, é uma alternativa ambientalmente viável, pois reduz o descarte inadequado do bagaço de mandioca, realizado pelas indústrias processadoras, agrega valor ao resíduo, reduz o custo do material e gera um produto biodegradável, que será degradado no ambiente, reduzindo o impacto ambiental causado pelo descarte elevado de embalagens convencionais, derivadas de petróleo.

A utilização de 25 e 50% de bagaço de mandioca na matriz polimérica de poli (ácido láctico) resultou em compósitos mais densos, mais estáveis dimensionalmente, com aumento da perda de massa em água, redução da resistência à tração e da estabilidade térmica, além de torná-los mais frágeis.

No estudo de biodegradação dos compósitos de poli (ácido láctico) REVODE 201[®] e bagaço de mandioca em solo simulado observou-se que o teor de fósforo do solo reduziu aos 90 dias devido à imobilização, mas aumentou aos 180 dias, provavelmente devido à ação microbiana, que liberou o fósforo imobilizado no solo, e à mineralização da matéria orgânica. Os teores de carbono orgânico e matéria orgânica diminuíram no período avaliado devido ao consumo pelos microrganismos no solo. A perda de massa dos compósitos aumentou com o incremento do bagaço de mandioca (50%); menor perda de massa foi detectada no poli (ácido láctico) puro devido às suas boas propriedades mecânicas.

Mudanças morfológicas foram detectadas nos tubetes com bagaço de mandioca (25 e 50%) devido ao processo de biodegradação, com presença das rachaduras e de espaços vazios que acabaram influenciando nas propriedades mecânicas dos tubetes, deixando-os menos resistentes e mais frágeis, além de um aumento da resistência térmica dos materiais, pois o amido presente no bagaço de mandioca é o componente mais facilmente hidrolisado e a estrutura do polímero demora mais para degradar.

Os tubetes biodegradáveis à base de poli (ácido láctico) (PLA) REVODE 201[®] puro foram viáveis para a produção de mudas de ciclo curto e ciclo

longo, pois são resistentes, não apresentaram deformações e produziram mudas com boa qualidade, porém o PLA é um polímero com custo mais elevado e se decompõe em cerca de 24 meses, dependendo das condições ambientais.

A adição do bagaço de mandioca ao polímero reduziu o tempo de decomposição no solo, com isso as mudas poderiam ser plantadas sem a remoção do recipiente, porém as mudas modelo (tomate e jangadeiro) não se desenvolveram adequadamente nestes tubetes e isto pode ter ocorrido devido a três fatores: a biodegradação do material no período, acarretando perda de resistência mecânica e massa, que ocasionou estresse hídrico da planta; o menor volume dos tubetes biodegradáveis (31 cm^3) em comparação ao tubete de polietileno (47 cm^3) resultando em menor quantidade de substrato e a competição por nutrientes com a microbiota que tem o metabolismo mais acelerado que o da planta.

Novas pesquisas devem ser realizadas com a finalidade de adequar a composição dos tubetes biodegradáveis para que estes sejam utilizados no plantio de outras espécies diminuindo assim o uso do plástico à base de petróleo na agricultura.

2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Produzir bandejas por injeção com PLA 101 e o bagaço de mandioca e estudar sua aplicabilidade no acondicionamento de alimentos;

Avaliar a biodegradação dos compósitos com PLA 101 e otimizar as formulações, com avaliações microbiológicas e outros parâmetros que sejam pertinentes ao estudo.