



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

ANA PAULA BILCK

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS PARA  
COBERTURA DE SOLO, ENSACAMENTO DE FRUTOS E  
SACOS PARA MUDAS**

---

Londrina  
2010

ANA PAULA BILCK

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS PARA  
COBERTURA DE SOLO, ENSACAMENTO DE FRUTOS E  
SACOS PARA MUDAS**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em  
Ciência de Alimentos, do Departamento de  
Ciência e Tecnologia de Alimentos da  
Universidade Estadual de Londrina como  
requisito para a obtenção do título de Doutor  
em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Yamashita

Londrina  
2010

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina.**

**Dados Internacionais de Catalogação -na-Publicação (CIP)**

B595d Bilck, Ana Paula.

Desenvolvimento de filmes biodegradáveis para cobertura de solo, ensacamento de frutos e sacos para mudas / Ana Paula Bilck. – Londrina, 2010.  
128 f. : il.

Orientador: Fábio Yamashita.

Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2010.

1. Filmes biodegradáveis – Processo de extrusão – Teses. 2. Plásticos nas embalagens – Teses. 3. Polímeros – Deterioração – Teses. 4. Mudas – Embalagens – Teses. I. Yamashita, Fábio. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. III. Título.

CDU 664.004.3

ANA PAULA BILCK

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS PARA  
COBERTURA DE SOLO, ENSACAMENTO DE FRUTOS E SACOS  
PARA MUDAS**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em  
Ciência de Alimentos, do Departamento de  
Ciência e Tecnologia de Alimentos da  
Universidade Estadual de Londrina como  
requisito para a obtenção do título de Doutor  
em Ciência de Alimentos.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Fabio Yamashita  
UEL – Londrina – PR

---

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

---

Prof. Dra. Mônica Regina da Silva Scapim  
UEM – Maringá – PR

---

Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral  
USP – SP

---

Profa. Dra. Lyssa Setsuko Sakanaka  
UTFPR – Londrina – PR

Londrina, 29 de novembro de 2010.

## **DEDICATÓRIA**

A Deus, por sempre estar presente me protegendo e mostrando o caminho; A minha família pelo apoio de sempre; Ao Celso, pelo amor e carinho.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Fabio Yamashita, que sempre me orientou de modo exemplar, com clareza, segurança, amizade e incentivo.

À Profa. Dra. Maria Victória Eiras Grossmann pela disponibilidade em compartilhar conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Sérgio Ruffo Roberto que me orientou na condução dos experimentos de aplicação dos filmes biodegradáveis.

As amigas Maria das Graças, Giselle, Michele, Mariana e Cristiane Canan que me ajudaram em todos os momentos, compartilhando alegrias e tristezas.

Ao Anderson e o Guilherme que me auxiliaram nos experimentos e análises.

Ao Nelson Heitor Fuzinato pela disponibilidade em compartilhar experiências na operação da extrusora, que com paciência e habilidade foram muito importantes para condução dos trabalhos.

Ao produtor de morangos Ailton Carneiro pelo “empréstimo” dos canteiros de morango, pelo auxílio no desenvolvimento dos experimentos e pelo enorme aprendizado repassado sobre a cultura dos pseudofrutos.

Ao Sr. Bié e toda sua equipe responsável pelas estufas do campo experimental da Agronomia.

À Sandra, Elza e Berenice e aos demais funcionários dos laboratórios do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos.

À BASF pelo fornecimento da matéria-prima.

À CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

"A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada"

Albert Einstein

BILCK, Ana Paula. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis para cobertura de solo, ensacamento de frutos e sacos para mudas**. 2010. 123 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

## RESUMO

Filmes plásticos de polietileno e polipropileno derivados do petróleo são amplamente utilizados na agricultura para a confecção de estufas, sacos para produção de mudas e filmes para cobertura do solo. Estes filmes constituem um sério problema ambiental, pois devido ao seu elevado peso molecular e propriedades hidrofóbicas, possuem alta estabilidade química, levando um longo tempo para se decompor totalmente e também são de difícil reciclagem. A utilização de polímeros biodegradáveis é uma alternativa para minimizar esta situação. O objetivo deste trabalho foi desenvolver filmes biodegradáveis pelo processo de extrusão, a partir de blendas de amido de mandioca e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), um polímero biodegradável e compostável, para serem aplicados na agricultura como filme para cobertura do solo (“mulch film”) na produção de morangos, ensacamento de frutos de goiaba na pré-colheita e sacos para produção de mudas. Os filmes foram avaliados quanto as suas propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água, isoterma de sorção e gramatura. Os filmes biodegradáveis utilizados para cobertura do solo apresentaram pequenas fissuras na sua estrutura na época de colheita com redução de 50% da resistência máxima à tração e o alongamento na ruptura diminuiu cerca de 120 vezes, entretanto, estas alterações nas propriedades mecânicas dos filmes não influenciaram na qualidade e na massa fresca dos frutos produzidos. Os filmes aplicados no ensacamento de frutos de goiaba foram eficientes no controle de pragas como gorgulho e moscas-das-frutas e o ensacamento não interferiu no desenvolvimento e nas propriedades físicas e químicas dos frutos. Os sacos usados na produção de mudas foram eficientes durante o desenvolvimento das estaquias no período de 60 dias, mantendo-se íntegros até o transplante. As mudas transplantadas para os vasos com os sacos tiveram sua degradação completa em 8 meses e não interferiram no desenvolvimento da planta se comparado com as mudas plantadas sem saco.

**Palavras-chave:** Extrusão. Amido. Ecoflex<sup>®</sup>. Polibutileno adipato co-tereftalato.

BILCK, Ana Paula. **Development of biodegradable films for mulching, fruit bagging, and seedling bags.** 2010. 123 f. Thesis (Doctorate in Food Science and Technology) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

### **ABSTRACT**

Plastic films of polyethylene and polypropylene derived from petroleum are widely used in agriculture for greenhouses, seedling bags, and mulch films. These films pose a major environmental problem due to their high molecular weight, hydrophobic properties, high chemical stability, and therefore, a long total decomposition time. These properties also make their recycling difficult. The use of biodegradable polymers is an alternative in order to alleviate their environmental impact. The objective of this work was to develop biodegradable films by extrusion of blends of cassava starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), a biodegradable and compostable polymer, for use in agriculture as mulching film in strawberry production, for pre-harvest guava bagging, and for seedling bags. The films were assayed for their mechanical properties, water vapor permeability, adsorption isotherms, and grammage. The biodegradable films used for mulching presented small cracks in their structure at harvest time, a 50% reduction in their maximum tensile strength, and the elongation at break was approximately 120 times less. However, these alterations in the films' mechanical properties did not influence the quality or the fresh weight of the fruit produced. The films used in guava fruit bagging were efficient in the control of pests like weevils and fruit flies, and the bagging did not interfere with the development of the fruit or its physical or chemical properties. The bags used in seedling production were efficient during the 60-day development period of the cuttings, remaining intact until transplant. The transplanted seedling bags decomposed completely in eight months and did not interfere in the plant development, as compared to seedlings planted without the bags.

**Keywords:** Extrusion. Starch. Ecoflex<sup>®</sup>. Poly(butylene adipate-co-terephthalate).

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Estrutura química do Ecoflex <sup>®</sup> (M=componentes modulares, por exemplo, monômeros com ramificação ou efeito de extensão de cadeia). .....	24
<b>Figura 2.2</b> – Curva de biodegradação Ecoflex <sup>®</sup> .....	25
<b>Figura 2.3</b> – Estrutura Molecular da amilose (a) e da amilopectina (b). .....	27
<b>Figura 2.4</b> – Esquema de uma extrusora monorosca. ....	33
<b>Figura 2.5</b> – Processo de extrusão “blow”. .....	35
<b>Figura 2.6</b> – Curva característica da relação força de tração versus alongamento. ....	37
<b>Figura 2.7</b> – Comportamento tensão-deformação para polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (curva C). ....	38
<b>Figura 2.8</b> – Esquema da permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos. ....	40
<b>Figura 2.9</b> – Uso do <i>mulch film</i> de polietileno na produção de pimentão (a) e tomate (b). ....	45
<b>Figura 3.1</b> – Filme biodegradável branco (FBB) (a), Filme biodegradável preto (FBP) (b) e filme de polietileno controle (FCPB) (c), após 5 semanas. ....	62
<b>Figura 3.2</b> – Isotermas dos FBB, FBP e FCPB antes e depois da aplicação no solo .....	68
<b>Figura 4.1</b> – Isotermas dos filmes antes e depois da colheita. ....	92
<b>Figura 4.2</b> – Frutos ensacados com os filmes FB30, FB50, FB70. ....	95
<b>Figura 5.1</b> – Altura e massa seca média das mudas de fáfia desenvolvidas nos sacos para mudas de PE, FBB e FBP nos substratos S1, S2, S3 após 30 dias (a,b) e após 60 dias (c,d). ....	113
<b>Figura 5.2</b> – Mudanças de fáfia após 30 dias do plantio nos sacos de PE, FBB e FBP (a); mudas de fáfia após 60 dias do plantio nos sacos de FBP, PE e FBB (b). necrose causada pelo gorgulho (b). ....	114
<b>Figura 5.3</b> – Avaliação visual da biodegradação dos sacos de FBB (a); FBP (b) e PE (c) após 60 dias do plantio nos vasos. ....	116

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Classificação dos principais poliésteres biodegradáveis disponíveis comercialmente. ....	23
<b>Tabela 2.2</b> – Propriedades do polímero poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT). ....	25
<b>Tabela 2.3</b> – Teores de amilose e amilopectina em amidos naturais. ....	26
<b>Tabela 2.4</b> – Propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis produzidos por extrusão. ....	39
<b>Tabela 2.5</b> – Propriedades fotométricas de filmes de diversas cores. ....	44
<b>Tabela 3.1</b> – Propriedades mecânicas dos filmes antes da colocação no solo (tempo zero). ....	64
<b>Tabela 3.2</b> – Propriedades mecânicas dos filmes após 8 semanas no solo. ....	64
<b>Tabela 3.3</b> – Teste de perfuração dos filmes no tempo zero e após 8 semanas no solo. ....	65
<b>Tabela 3.4</b> – Permeabilidade dos filmes no tempo zero e após 8 semanas no solo. ....	66
<b>Tabela 3.5</b> – Gramatura dos filmes antes (tempo zero) e após 8 semanas no solo. ....	70
<b>Tabela 4.1</b> – Classificação dos frutos de goiaba em função da aparência ....	85
<b>Tabela 4.2</b> – Propriedades mecânicas dos filmes antes do ensacamento (tempo zero). ....	87
<b>Tabela 4.3</b> – Propriedades mecânicas dos filmes após a colheita dos frutos. ....	88
<b>Tabela 4.4</b> – Teste de perfuração dos filmes antes do ensacamento e após a colheita dos frutos. ....	88
<b>Tabela 4.5</b> – Permeabilidade dos filmes no tempo zero e após a colheita. ....	90
<b>Tabela 4.6</b> – Gramatura dos filmes no tempo zero e após a colheita. ....	93
<b>Tabela 4.7</b> – Características físicas dos frutos ensacados e controle. ....	94
<b>Tabela 4.8</b> – Características químicas dos frutos ensacados e controle. ....	96
<b>Tabela 5.1</b> – Propriedades mecânicas dos filmes antes do plantio das mudas (tempo zero). ....	110
<b>Tabela 5.2</b> – Propriedades mecânicas dos filmes 30 dias após o plantio das mudas. ....	111

<b>Tabela 5.3</b> – Massa seca média das raízes das fáfias 60 dias após o transplântio para os vasos. ....	115
<b>Tabela 5.4</b> – Massa seca média das raízes das fáfias após 120 dias do plantio nos vasos. ....	117
<b>Tabela 5.5</b> – Massa seca das raízes das fáfias após 240 dias do plantio nos vasos. ....	118

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ATp</b>	Amido termoplástico
<b>PBAT</b>	Poli(butileno adipato co-tereftalato)
<b>PBSA</b>	Poli(butileno succinato co-adipato)
<b>PCL</b>	Policaprolactona
<b>PEAD</b>	Polietileno de alta densidade
<b>PEBD</b>	Polietileno de baixa densidade
<b>PET</b>	Polietileno Tereftalato
<b>PHA</b>	Poli(hidroxicanoato)
<b>PHB</b>	Poli(hidroxi butirato)
<b>PLA</b>	Poli (ácido láctico)
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PVA</b>	Permeabilidade ao vapor de água
<b>UR</b>	Umidade relativa
<b>URE</b>	Umidade relativa de equilíbrio

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
2.1 POLÍMEROS .....	21
2.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	22
2.2.1 Ecoflex.....	24
2.3 FILMES DE AMIDO .....	25
2.3.1 Amido .....	25
2.3.2 Blendas de Amido e Polímeros Sintéticos .....	30
2.3.3 Processo de Extrusão para Produção de Filmes .....	32
2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS .....	36
2.4.1 Propriedades Mecânicas .....	36
2.4.2 Propriedades de barreira .....	40
2.4.2.1 Permeabilidade ao vapor de água .....	40
2.5 USOS DO PLÁSTICO NA AGRICULTURA .....	42
2.6 REFERÊNCIAS .....	48
<b>CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO DE FILME BIODEGRADÁVEL PARA PRODUÇÃO DE MORANGOS</b> .....	55
3.1 INTRODUÇÃO .....	56
3.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	57
3.2.1 Material .....	57
3.2.2 Preparação dos Filmes Biodegradáveis .....	58
3.2.3 Aplicação dos Filmes na Cobertura de Solo para a Produção de Morangos.....	58
3.2.4 Caracterização dos Filmes .....	60
3.2.4.1 Propriedades mecânicas .....	60
3.2.4.2 Permeabilidade ao vapor de água .....	60
3.2.4.3 Isotermas de sorção .....	61
3.2.4.4 Gramatura .....	61
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	62
3.3.1 Propriedades Mecânicas .....	63

3.3.2	Permeabilidade ao Vapor de Água .....	66
3.3.3	Isotermas de sorção de água .....	68
3.3.4	Gramatura .....	69
3.4	CONCLUSÕES .....	70
3.5	REFERÊNCIAS .....	71
	ANEXO A – Data sheet on product safety .....	73
	ANEXO B – Produção dos filmes .....	75
	ANEXO C – Plantio das mudas e colocação do <i>mulch film</i> .....	76
	ANEXO D .....	77

## **CAPÍTULO 4 - ENSACAMENTO DE FRUTOS DE GOIABA (*Psidiumguajava L.*) NA PRÉ-COLHEITA COM FILMES**

<b>BIODEGRADÁVEIS</b> .....	<b>78</b>
4.1 INTRODUÇÃO .....	79
4.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	81
4.2.1 Material .....	81
4.2.2 Produção dos Filmes e Preparo dos Sacos .....	81
4.2.3 Ensacamento dos Frutos de Goiaba .....	82
4.2.4 Caracterização dos Filmes .....	83
4.2.4.1 Propriedades mecânicas .....	83
4.2.4.2 Permeabilidade ao vapor de água .....	84
4.2.4.3 Isotermas de sorção .....	84
4.2.4.4 Gramatura .....	85
4.2.5 Análise dos Frutos .....	85
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	86
4.3.1 Propriedades Mecânicas dos Filmes .....	86
4.3.2 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA) .....	88
4.3.3 Isotermas de Sorção de Água dos Filmes .....	91
4.3.4 Gramatura .....	92
4.3.5 Avaliação da Qualidade dos Frutos de Goiabas em Função do Ensacamento .....	93
4.3.5.1 Características físicas .....	93
4.3.5.2 Características químicas .....	95
4.4 CONCLUSÕES .....	97

4.5 REFERÊNCIAS .....	97
ANEXO E – Preparo dos sacos .....	101
ANEXO F – Planejamento para o ensaque dos frutos .....	102
ANEXO G – Ensaque dos frutos .....	103

## **CAPÍTULO 5 - DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE FILME**

<b>BIODEGRADÁVEL EM SACOS PARA MUDAS</b> .....	104
5.1 INTRODUÇÃO .....	105
5.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	106
5.2.1 Material .....	106
5.2.2 Produção dos Filmes e Preparo dos Sacos para Mudas .....	106
5.2.3 Caracterização dos Filmes .....	107
5.2.3.1 Propriedades mecânicas .....	107
5.2.4 Avaliação Visual dos Filmes .....	108
5.2.5 Plantio das Estacas de Fáfia nos Sacos para Mudas .....	108
5.2.6 Plantio das Mudas de Fáfia nos Vasos .....	109
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	110
5.3.1 Propriedades Mecânicas dos Filmes .....	110
5.3.2 Desenvolvimento das Mudas de Fáfia .....	112
5.3.3 Desenvolvimento das Mudas de Fáfia e Biodegradação dos Sacos de FBB, FBP e PE no Período de 60, 120 e 240 Dias.....	114
5.4 CONCLUSÕES .....	115
5.5 REFERÊNCIAS .....	119
ANEXO H – Plantio das estacas de fáfia nos sacos para mudas .....	121
ANEXO I – Transferência das mudas para os vasos .....	122

## **CAPÍTULO I**

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem crescido o interesse na utilização de polímeros biodegradáveis como uma alternativa para minimizar os problemas ambientais causados pelo descarte de polímeros sintéticos tradicionais. Questões relacionadas à preservação ambiental têm sido discutidas, não somente devido à escassez de recursos naturais, mas também, em função da legislação que está cada vez mais rigorosa (JACOB, 2006).

No mundo, cerca de 230 milhões de toneladas de plásticos são produzidos anualmente, sendo que a produção e o consumo são cada vez maiores (CTBE, 2009). Filmes plásticos convencionais como o de polietileno e polipropileno, cujas matérias-primas são polímeros sintéticos derivados do petróleo, é utilizado na agricultura para confecção de vários produtos como estufas, sacos para produção de mudas e na cobertura de solo (*mulch film*). Estes filmes aplicados na agricultura constituem um sério problema ambiental, pois devido ao seu elevado peso molecular e propriedades hidrofóbicas, possuem alta estabilidade química, levando um longo tempo para se decomporem totalmente (RUTIAGA et al., 2005). Estes problemas podem ser solucionados se os filmes passarem a ser confeccionados a partir de polímeros biodegradáveis.

Nos últimos anos o desenvolvimento de materiais de embalagem provenientes de fontes renováveis vem recebendo grande suporte dos países da comunidade européia, preocupados principalmente com o grande volume de lixo urbano, escassez de petróleo e contribuir com o desenvolvimento sustentável (DAVIS; SONG, 2006).

Existem no mercado diversos polímeros biodegradáveis (PB), como ácido polilático (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoatos (PHA), 3-hidroxi-butirato (PHB), polihidroxi-butirato-co-valerato (PHBV) e marcas comerciais como Bioplast<sup>®</sup>, Ecoflex<sup>®</sup>, Mater-Bi<sup>®</sup>, NatureWorks<sup>®</sup>, que apresentam boas características para a produção de embalagens, mas a substituição dos polímeros convencionais por biodegradáveis é dificultada pelo custo desses últimos em relação aos polímeros mais baratos como o polietileno de baixa densidade (PEBD). Atualmente o custo do PEBD está em torno de US\$ 3.0/kg e do PB Ecoflex<sup>®</sup> em

torno de US\$ 5.0/kg. Além disso, diversos desses produtos ou não são produzidos no Brasil ou o são ainda em pequena escala (WANG; PADUA, 2003; WANG et al., 2004; IMAM et al., 2005; VARGHA; TRUTER, 2005; DAVIS; SONG, 2006).

Uma opção é a mistura de polímeros biodegradáveis comerciais destinados a produção de filmes plásticos com amido visando reduzir o custo da embalagem sem modificar de forma drástica a resistência mecânica, processabilidade e permeabilidade dos filmes produzidos. Além disso, o processo de produção desses filmes mistos utilizaria os mesmos equipamentos empregados na produção de filmes plásticos convencionais, podendo ser incorporados agentes plastificantes como glicerol, sorbitol e outros.

O ensacamento do fruto na fase de produção no campo é realizado visando o controle de pragas (JORDÃO; NAKANO, 2002), prevenção de poluição ambiental causada por defensivos agrícolas e melhoria das características sensoriais (FAORO, 2003; FAORO; MONDARDO, 2004), uniformização do amadurecimento e da cor (MURRAY et al., 2005). O ensacamento da goiaba é um método eficiente de controle das principais pragas da cultura (mosca da fruta e gorgulho) e contribui para um melhor aspecto do produto, evitando resíduos tóxicos (PIZA-JUNIOR; KAVATI, 2010) e é recomendado pelas Normas Técnicas e Documentos de Acompanhamento da Produção Integrada de Goiaba (KAVATI; PIZA-JUNIOR, 2004). O material mais empregado na produção de sacos para frutos é o papel (LIPP; SECCHI, 2002), que tem baixa resistência mecânica e é susceptível a ação da água, sendo um problema na questão de chuvas.

A produção de morango tem aumentado nos últimos anos e é uma atividade que envolve uma grande quantidade de mão de obra, com uma área cultivada em torno de 4.000 ha, evidenciando a sua importância econômica e a utilização de cobertura de solo. A aplicação do *mulch film* tem como finalidade controlar ou aumentar a temperatura do solo, manter a umidade, melhorar a eficiência e absorção de água e de fertilizantes, reduzir a germinação de ervas daninhas e principalmente manter a qualidade dos frutos até o final da produção, evitando o contato direto dos frutos com o solo (KIJCHAVENGKUL et al., 2010). Na produção de morangos em geral são utilizados filmes pretos de polietileno de baixa densidade, mas não existem estudos no Brasil sobre o impacto ambiental desses materiais no solo e quais as formas de descarte empregadas, entretanto, pela área cultivada, pode-se considerar que a quantidade de plástico empregada não é

desprezível. Na Europa apenas uma parte destes filmes é reciclada, a maior parte é deixada na terra causando uma contaminação irreversível do solo e possível contaminação da produção, ou é queimada, liberando substâncias nocivas no ar. Estes procedimentos ocorrem devido ao alto custo da mão de obra para retirada correta dos filmes após o término da colheita e a falta de um sistema economicamente viável de descarte (BRIASSOULIS, 2006). Outro agravante é que estes filmes são de difícil reciclagem devido a grande quantidade de matéria orgânica aderida ao material. No caso da utilização de filmes biodegradáveis estes problemas não ocorrem, pois não há necessidade de retirada do filme, evitando danos ao meio ambiente.

O objetivo geral foi desenvolver filmes biodegradáveis pelo processo de extrusão para serem utilizados na cobertura de solo (*mulch film*) na produção de morangos, ensacamento de frutos de goiaba e para sacos destinados a produção de mudas de fáfia.

Este trabalho será apresentado em capítulos descritos da seguinte forma:

Capítulo 2 -Revisão Bibliográfica. Apresenta uma revisão da literatura sobre polímeros biodegradáveis, filmes de amido, produção, caracterização e aplicações na agricultura.

Capítulo 3 -Desenvolvimento de filme para a produção de morangos. Este capítulo será apresentado na forma de artigo. Os filmes biodegradáveis na cor branca e preta foram produzidos pelo processo de extrusão, a partir de blendas amido de mandioca termoplástico e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e foram aplicados como cobertura de solo na produção de morangos.

Capítulo 4 -Ensacamento de frutos de goiaba (*Psidium guajava L.*) na pré-colheita com filmes biodegradáveis. Este capítulo será apresentado na forma de artigo. Os filmes biodegradáveis foram desenvolvidos para serem aplicados no ensacamento de frutos de goiaba na pré-colheita.

Capítulo 5 -Desenvolvimento e aplicação de filmes biodegradáveis para produção de sacos para mudas e cultivo de fáfia (*Pfaffia glomerata*). Este capítulo será apresentado na forma de artigo. Os filmes biodegradáveis na cor branca e preta foram desenvolvidos para produção de sacos para mudas de fáfia e em seguida realizar o transplante para vasos sem a retirada da embalagem a fim de

monitorar a biodegradabilidade dos filmes e sua influência no desenvolvimento das plantas.

## **CAPÍTULO II**

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidades de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, unidas por ligações covalentes. Os polímeros podem ser classificados quanto ao seu comportamento mecânico como plásticos e elastômeros. Os plásticos são sólidos a temperatura ambiente, enquanto os elastômeros podem ser alongados até duas ou mais vezes seu comprimento e retornam rapidamente ao seu comprimento original ao se retirar a pressão, sendo conhecidos como borrachas.

Os materiais plásticos, de acordo com seu comportamento à moldagem, podem ser classificados em termoestáveis e termoplásticos. Os termoestáveis são os polímeros que com aquecimento se fundem, sofrem um processo de cura irreversível, tornando-se rígidos, não podendo ser remoldados, como a resina epóxi e o baquelite. Já os termoplásticos se fundem quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão, voltando e se solidificar em uma forma definida, sendo que a aplicação de temperatura e pressão provoca uma nova transformação física. Como exemplo pode ser citado o polietileno (PE), poliestireno (PS) e a poliamida.

Entre os polímeros sintéticos mais utilizados para a produção de embalagens plásticas, pode-se ressaltar o polietileno tereftalato (PET), o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o policloreto de vinila (PVC). Apesar dos benefícios de sua aplicação, os plásticos convencionais são manufacturados a partir de polímeros provenientes do petróleo, portanto de fonte não renovável, e não são considerados biodegradáveis devido ao longo tempo que levam para se decompor. Dessa forma, a natureza é incapaz de assimilar estes compostos através de um ciclo equilibrado de produção uso e descarte; o que provoca consequências ambientais comprometedoras para o equilíbrio do planeta. Este fato é agravado especialmente com relação às embalagens, pois o ciclo de vida do produto embalado é curto e

ocasiona um rápido e preocupante aumento na geração de resíduos sólidos urbanos, um dos principais problemas ambientais enfrentados pela sociedade atual.

## 2.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Na literatura são apresentadas várias definições de polímero biodegradável e a maioria aponta no sentido de que polímeros biodegradáveis são polímeros naturais ou sintéticos que podem ser degradados por microrganismos levando-se em conta o meio em que se encontram. Neste processo de biodegradação os microrganismos e suas enzimas consomem o polímero como fonte de nutrientes, em condições normais de umidade, temperatura e pressão; os polímeros melhores adaptados a biodegradação completa são os naturais, aqueles hidrolisáveis a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, ou a CH<sub>4</sub> e os polímeros sintéticos que possuam estruturas próximas aos naturais.

Diversos materiais podem ser elaborados com polímeros biodegradáveis como sacos para lixo orgânico destinado a compostagem, materiais para restaurantes *fast-food* (copos, pratos, talheres), embalagens industriais (laminados, espumas), embalagens para a agricultura (suportes para produção de mudas) e para produtos de higiene e cosméticos.

Averous e Boquilon (2004) propuseram uma classificação dos polímeros biodegradáveis levando em conta sua origem biológica e tecnológica, sendo divididos em quatro grandes grupos:

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

Os produtos de biomassa englobam os materiais derivados de polissacarídeos (amidos, derivados de celulose, pectinas, quitosana, gomas, etc), proteínas de origem animal e vegetal (zeína, proteínas de soro do leite, caseína, glúten, colágeno, gelatina, etc.) e lipídios (ceras).

O segundo grupo inclui polímeros produzidos por via fermentativa sem que seja necessário outro processo de transformação. Neste grupo estão

incluídos os polihidroxicanoatos como, o polihidroxibutirato (PHB) e o poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV). O grupo de produtos biotecnológicos é formado por aqueles polímeros que envolvem a produção biotecnológica / fermentativa do monômero, entretanto, exigem um processo de síntese ou polimerização convencional. Dentre este grupo se encontra a família dos polilactídeos onde o poli(ácido láctico) (PLA) ganha destaque. O último grupo é composto pelos polímeros derivados de petróleo que são provenientes de fontes renováveis que apresentam biodegradabilidade. A este grupo pertencem as famílias de policaprolactonas (PCL), poliesteramidas (PEA), copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos (Tabela 2.1).

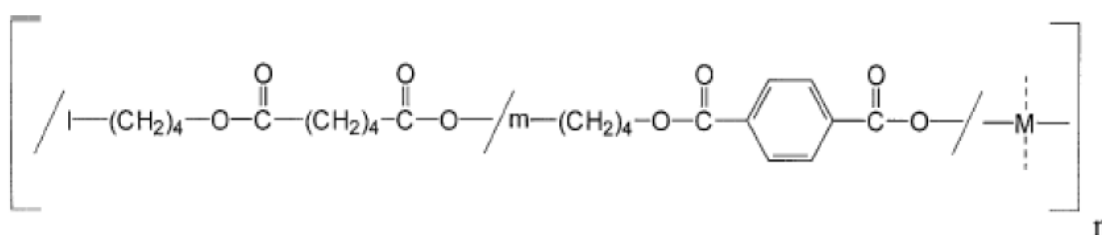
**Tabela 2.1** – Classificação dos principais poliésteres biodegradáveis disponíveis comercialmente.

Matéria-prima	Poliéster	Nome comercial	Empresa	
AGRÍCOLA	PLA	Natureworks Lacty Lacea Heplon CPLA PLA	Cargill, Tejin (EUA, Japão) Shimadzu (Japão) Mitsui Chemicals (Japão) Chronopol (EUA) Dainippon Ink Chem. (Japão) Galactic (Bélgica)	
		PHB, PHBV	Tirel Enmat Biomer L Biocycle	Metabolix / ADM (EUA) Tianan (China) Biomer (Alemanha) Copersucar (Brasil)
			PHBHx, PHBO, PHBOd	Nodax
PETRÓLEO	PCI	CAPA Tone Celgreen	Solvay (Bélgica) Union Carbide (EUA) Daicel (Japão)	
		PEA	BAK	Bayer (Alemanha)
	Poliésteres alifáticos	Bionolle Enpol Skygreen Lunare SE	Showa Highpolymer (Japão) Ire Chemical Ltd (Coréia do Sul) SK Chemicals (Coréia do Sul) Nippon Shokybari (Japão)	
		Poliésteres aromáticos	Eastar Bio Ecoflex Biomax	Eastman Chemical (EUA) BASF (Alemanha) Dupont (EUA)

Fonte: Bioplastic (2010)

### 2.2.1 Ecoflex

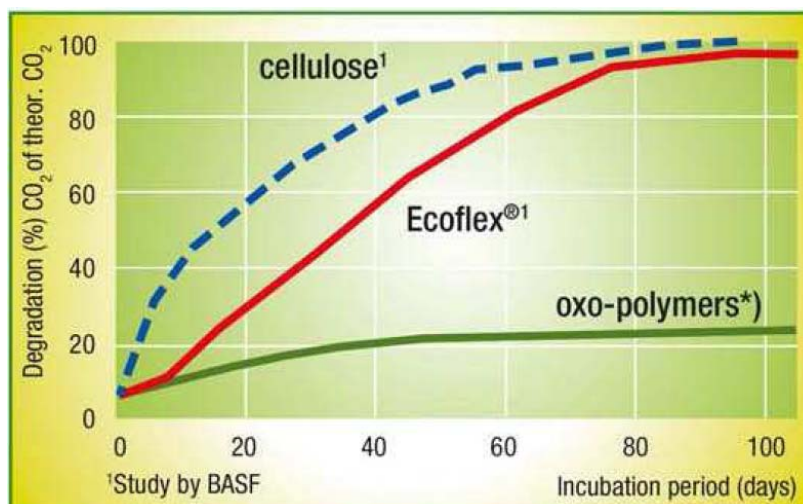
O Ecoflex<sup>®</sup> (poli(butileno adipato co-tereftalato)) (Figura 2.1, Tabela 2.2) é um copoliéster alifático aromático desenvolvido pela empresa BASF (Alemanha), pela condensação do 1,4 butanodiol com ácido 1,4-benzenodicarboxílico (tereftálico) e ácido hexanodióico (adípico) (BASF, 2010).



**Figura 2.1** – Estrutura química do Ecoflex<sup>®</sup> (M=componentes modulares, por exemplo, monômeros com ramificação ou efeito de extensão de cadeia).

É considerado um copoliéster biodegradável pelas agências *European Standard DINEM 13432*, *American Certification System of Biodegradable Products Institute* e pela certificadora japonesa *GreenPla Standard*. Durante a sua decomposição, comporta-se como um composto orgânico normal levando cerca de 180 dias para sua total biodegradação. A curva de biodegradação (Figura 2.2) mostra que 60% do Ecoflex<sup>®</sup> é convertido em matéria orgânica em 50 dias e mais de 90% depois de 80 dias (BASF, 2010).

Os copoliésteres aromáticos têm sido objeto de investigação de diversos pesquisadores em diferentes aplicações como blendas com amido termoplástico (PARAMAWATI, 2006), blendas com polímeros de recursos naturais (JIANG, MOLCOTT; ZHANG, 2006) e em compósitos baseados em fibras lignocelulósicas (LE DIGABEL).



**Figura 2.2** – Curva de biodegradação Ecoflex<sup>®</sup>  
**Fonte:** Basf (2010)

**Tabela 2.2** – Propriedades do polímero poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).

Propriedade	PBAT
Temperatura de fusão (°C)	100 - 120
Temperatura de transição vítrea (°C)	-30
Temperatura inicial de decomposição (°C)	280
Resistência máxima à tração (N/mm <sup>2</sup> )	35 - 44
Alongamento (%)	560 - 710
Taxa de permeabilidade a vapor de água g.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup>	170
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,2 – 1,5
Solubilidade em água	Insolúvel

**Fonte:** Basf (2010).

## 2.3 FILMES DE AMIDO

### 2.3.1 Amido

O amido constitui o carboidrato de reserva de muitas plantas encontrando-se dentro de estruturas denominadas cloroplastos (folhas) e

amiloplastos (órgãos de reserva), ocorrendo na forma de grânulos, cuja forma e tamanho varia de acordo com sua origem. É extraído principalmente de fontes como milho, mandioca, batata, arroz e trigo. Há também outras fontes como cará, batata-doce, entre outras que ainda não possuem relevância comercial. Quimicamente, o termo amido se aplica a uma mistura de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, que apresentam estruturas e funcionalidades diferentes. A proporção destes polímeros no amido está associado à fonte botânica do mesmo (Tabela 2.3) (MALI, 2002).

A estrutura da amilose é formada por unidades de D-glicose, ligadas entre si por ligações  $\alpha$  1-4 (Figura 2.3a), e possui massa molar de aproximadamente  $10^5$  a  $10^6$  g/mol, é predominantemente linear, mas pode apresentar um pequeno número de ramificações. A seqüência de ligações tipo  $\alpha$  faz com este polímero assumo formato de uma hélice oca, onde o interior apresenta forte caráter hidrofóbico e a parte externa expõe numerosos grupos hidroxilas (HILL, LEDWARD, MITCHELL, 1998).

**Tabela 2.3** – Teores de amilose e amilopectina em amidos naturais.

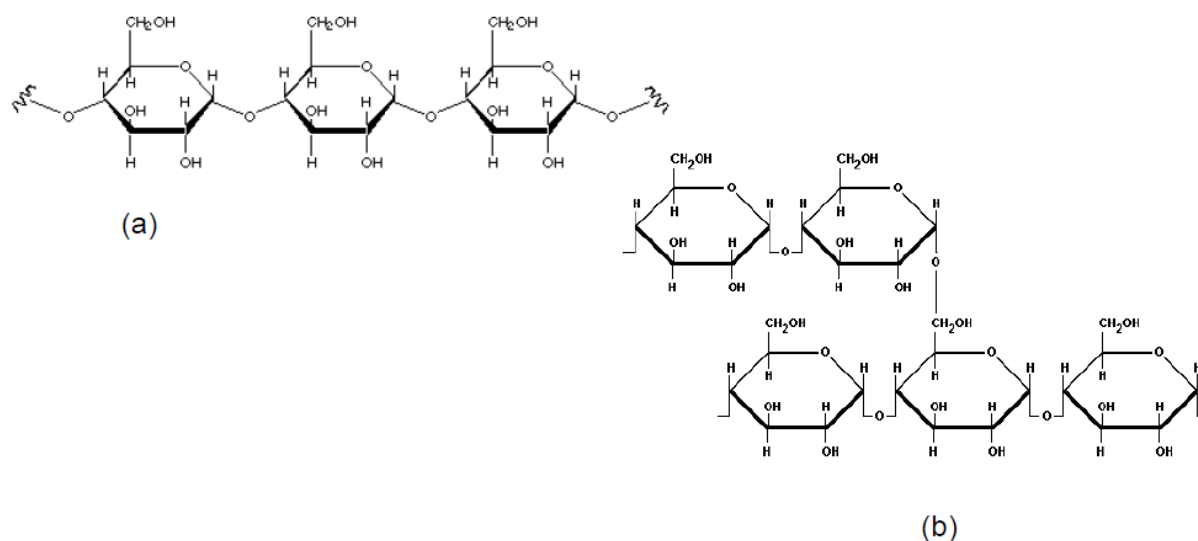
Fonte	Amilose (%)	Amilopectina (%)
<b>Milho</b>	<b>25-27</b>	<b>73-75</b>
<b>Batata</b>	<b>18-23</b>	<b>77-82</b>
<b>Trigo</b>	<b>20-24</b>	<b>76-80</b>
<b>Arroz</b>	<b>15-25</b>	<b>75-85</b>
<b>Mandioca</b>	<b>16-20</b>	<b>80-84</b>

A amilopectina é um polímero onde as unidades de D-glicose também são ligadas por ligações  $\alpha$  1-4 (Figura 2.3b), mas apresenta ramificações laterais ligadas à cadeia principal por ligações  $\alpha$  1-6, possui massa molar em torno de  $10^6$  a  $10^9$  Da.

A parte linear da molécula de amilopectina também forma uma estrutura helicoidal, estabilizadas por pontes de hidrogênio entre grupamentos

hidroxila, as ramificações ficam expostas na parte externa, formando uma estrutura arborescente (HILL, LEDWARD, MITCHELL, 1998).

Os grânulos são como agregados semicristalinos no qual o tamanho, estrutura e formato variam substancialmente entre as fontes botânicas. Os diâmetros dos grânulos geralmente variam de menos de 1  $\mu\text{m}$  a mais de 100  $\mu\text{m}$ , e os formatos podem ser regulares (esférico, ovóide ou angular) ou bastante irregulares. A estrutura é ordenada, formada por camadas concêntricas, com um núcleo denominado hilo, formando regiões cristalinas mais ordenadas e regiões amorfas (ATICHOKUDOMCAI et al., 2001; MALI et al., 2004, MARQUES et al., 2006; BANGYEKAN et al., 2006).



**Figura 2.3** – Estrutura Molecular da amilose (a) e da amilopectina (b).

As regiões cristalinas, separadas por uma região amorfa, podem desviar a luz polarizada incidente sobre o grânulo, fenômeno este conhecido como birrefringência. As áreas cristalinas do amido são mais densas, formadas principalmente pela parte linear da amilopectina. Estas áreas, como são mais compactas, mantêm a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na água e torna o grânulo relativamente resistente ao ataque enzimático e químico.

De acordo com Biliaderis (1991), a fase gel ou região amorfa, em contraste com a cristalina, é menos densa, mais susceptível às modificações

químicas e enzimáticas e absorve água mais prontamente em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização. A difusão de pequenas moléculas no interior do grânulo, a expansão e a hidratação são propriedades também associadas com a região amorfa.

Os grânulos de amido nativo são estruturas semicristalinas, pois a cristalinidade pode variar entre 15 e 45% (MA; YU, 2004). As estruturas cristalinas encontradas em grânulos de amido podem ser denominadas como: “A”, quando apresentam regiões cristalinas mais densas, encontradas geralmente em amidos provenientes de cereais; “B”, quando no grânulo há predominância de cadeias longas de amilopectina e maior conteúdo de água, sendo característico de amido de tubérculos, frutas, milho com alto teor de amilose e amidos retrogradados e “C”, estruturas características em amido de leguminosas (ZOBEL, 1988).

Os plastificantes podem aumentar a mobilidade das cadeias moleculares que formam o polímero diminuindo a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a velocidade de recristalização dos filmes de amido (GARCIA; MARTINO; ZARITZKI, 2000). Segundo Mali et al., (2006), a presença de moléculas de plastificante dificulta o alinhamento das cadeias do polímero e estabelecem um impedimento estérico que limita a recristalização nos filmes plastificados, permitindo, a produção de filmes mais estáveis ao longo do armazenamento.

A água é um excelente plastificante, no entanto este efeito é exercido pela umidade presente no amido, geralmente em torno de 13%, e não deve ser desprezado durante a fabricação dos filmes. Após a formação dos filmes, o aumento no teor de umidade do ambiente exerce efeito negativo nas propriedades mecânicas tornando-os muito flexíveis e diminuindo sua resistência.

O teor e o tipo de plastificante é um parâmetro bastante discutido, e deve ser definido de modo que os filmes sejam flexíveis e estáveis (MÜLLER et al., 2008; BANGYEKAN et al., 2006; CHANG et al., 2006; MA et al., 2006; MALI et al., 2005; PARTANEN et al., 2004; PARRA et al., 2004).

Parra et al. (2004) avaliaram os efeitos da adição de misturas de glicerol e polietilenoglicol como plastificantes, e glutaraldeído como agente ligante (atua favorecendo ligações cruzadas na molécula de amido), em filmes de amido de mandioca produzidos por *casting*. Foram utilizadas concentrações de 1, 2 e 3 g de glicerol, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 e 1 g de glutaraldeído, e 0,1, 0,2, 0,3 g de polietileno glicol, na solução filmogênica (1 g de amido de mandioca em 100 mL de água). Os maiores

valores para resistência à tração foram obtidos com os filmes com 1 g de glicerol; nesta concentração o aumento na adição de glutaraldeído ou polietilenoglicol ocasionou aumento nos valores desta variável. A porcentagem de alongamento aumentou drasticamente com a adição de polietilenoglicol. No entanto, concentrações acima de 1 g de glicerol reduziram bastante a resistência à tração e aumentou muito a alongação.

O efeito do tipo e do teor de plastificante em filmes de amido de mandioca produzidos por *casting* (3 g de amido/ 100 g solução filmogênica) foi avaliado por Mali et al. (2005). Foram utilizados glicerol, sorbitol e a mistura de 1:1 destes, nas proporções de 0, 20 e 40 g/100 g de amido. Estes autores observaram que entre os filmes com plastificante, os que continham glicerol apresentaram valores menores para resistência máxima à tração e Módulo de Young. Isso ocorreu porque o glicerol apresenta menor peso molecular que o sorbitol, e como foram adicionadas massas iguais destes plastificantes, o número de moles de glicerol presente era maior fazendo com este que exercesse maior efeito plastificante.

Bangyekan et al. (2006) mostraram que o aumento no teor de glicerol em filmes de mandioca (dispersão de 6% de amido, m/v) reduziu a resistência máxima à tração. Os filmes contendo 2, 3, 4, 5 e 6% (m/v) apresentaram tensão na ruptura de 4,3, 2,2, 1,0, 0,54 e 0,36 MPa, respectivamente. Estes autores observaram também um efeito negativo na alongação com aumento no teor de glicerol, mas não significa que os filmes ficaram mais quebradiços, ao contrário eles ficaram muito flexíveis e frágeis.

Segundo Chang et al. (2006) é importante avaliar também o efeito anti-plastificante do glicerol, pois em seus estudos somente quando se adicionava pequenas quantidades de glicerol (2,5%) em filmes armazenados sob baixa umidade relativa ( $UR \leq 22\%$ ), este composto atuava como anti-plastificante.

Os efeitos da umidade e do glicerol em filmes de mandioca foram estudados por Chang et al. (2006), estes autores afirmaram que tanto a presença de umidade como de glicerol diminuíram a temperatura de transição vítrea, efeito esse bastante evidenciado por outros autores, entre eles Parra et al. (2004), Mali et al. (2005) e Bangyekan et al. (2006).

Os efeitos da estocagem controlada (64% de umidade relativa à 20°C) sobre as propriedades mecânicas dos filmes de milho, mandioca e cará, foram avaliados por Mali et al. (2006). Entre os filmes estudados, o de mandioca foi o mais

frágil e flexível, em todas as concentrações de glicerol, e com aumento na concentração deste plastificante foi o filme que apresentou maior decréscimo na resistência máxima à tração e no módulo de Young, e o maior aumento na porcentagem de alongamento na ruptura. Segundo os autores, isto ocorreu por que este tipo de amido era o que apresentava menor teor de amilose.

De acordo com Rindlav-Westing et al. (1998) a molécula de amilopectina é mais sensível à plastificação pelo glicerol do que a amilose e os autores não conseguiram avaliar as propriedades mecânicas de filmes de amilopectina contendo 10% de glicerol, o mesmo não ocorreu com os filmes ricos em amilose.

O tipo de amido envolvido, a umidade, pressão, temperatura, tipo e quantidade de plastificante são fatores que influenciam significativamente o processo de conversão de amido em termoplástico. Amidos termoplásticos com diferentes propriedades podem ser preparados pela alteração de um desses fatores (MATZINOS et al., 2002).

### 2.3.2 Blendas de Amido e Polímeros Sintéticos

A produção das blendas que são compostas pela mistura de dois ou mais polímeros diferentes tem como objetivo melhorar as propriedades mecânicas e de barreira aos gases e ao vapor de água e obter produtos com características diferenciadas. Do ponto de vista microscópico as blendas podem ser homogêneas ou heterogêneas, mas se apresentarem heterogeneidade macroscópica será considerado incompatível. As blendas podem ser consideradas sistemas miscíveis, quando apresentam interações favoráveis entre os segmentos das cadeias, sem a ocorrência de separação de fases, ou imiscíveis e compatíveis quando apresentam boa processabilidade e propriedades mecânicas desejáveis, sem apresentar interações específicas (MATZINOS et al., 2002; MANRICH, 2005; COSTA, 2008). Na maioria dos casos quando se faz uma mistura de polímeros o produto formado apresenta duas fases, a contínua, formada pelo componente presente em maior quantidade e a dispersa, formada pelo componente presente em menor quantidade.

O desenvolvimento de blendas a base de amido é de grande interesse, pois este polímero é biodegradável, de fonte renovável e de baixo custo, mas os filmes produzidos apenas com amido são higroscópicos e não apresentam boas propriedades mecânicas. No intuito de minimizar estas desvantagens o amido termoplástico (ATp) pode ser misturado a polímeros sintéticos para que sua utilização em embalagens possa ser viabilizada (VILLAR et al., 1995; MATZINOS et al., 2002; ROSA et al., 2004; PARRA et al., 2004; LU et al., 2005; MARSH, BUGUSU, 2008; KIJCHAVENGKUL et al., 2008; REIS et al., 2008). Blendas de amido termoplástico com poliésteres biodegradáveis podem melhorar as propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento) e diminuir a sensibilidade a água dos ATp.

Petersen (2001) avaliou as propriedades mecânicas dos filmes de amido de milho e trigo misturados com PCL e comparou com os filmes de PLA, PEBD e PEAD. Os filmes foram obtidos por extrusão e as blendas de amido e PCL apresentaram boas propriedades mecânicas de tração, com menor alongamento e maior força de tração quando comparados com os demais.

Briassoulis (2006) e Kijchavengkul et al. (2008), estudaram blendas de polímeros a base de amido complexados com poliésteres biodegradáveis por extrusão e aplicaram como cobertura de solo (*mulching*) e obtiveram bom comportamento mecânico inicial quando comparados com filmes convencionais utilizados na agricultura.

Sakanaka (2007), avaliando filmes de blendas de amido termoplástico e PBSA, verificou que não houve alterações importantes nas ligações químicas e nas transições térmicas dos filmes, indicando que não houve formação de complexos ATp-PBSA. Entretanto, a partir de blendas com até 70% de ATp foi possível obter filmes tubulares por extrusão, o que indica que o material apresenta processabilidade, possibilitando aplicação em escala industrial.

Costa (2008) avaliou a produção de blendas de PBAT com ATp de mandioca na proporção de 50 até 90%, e verificou que os filmes apresentaram boa processabilidade por extrusão-sopro em balão, e que as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água são compatíveis para aplicações onde não haja necessidade de filmes de alta performance.

Dentre os procedimentos utilizados para a formação dos filmes estão à técnica denominada *casting* e o processo de extrusão. A técnica de *casting*

consiste na desidratação de um dado volume de solução filmogênica aplicada sobre um suporte de área conhecida, o que permite o controle da espessura dos filmes. A formação do filme por *casting* depende da coesão entre as moléculas formadoras e o grau de coesão, por sua vez, depende da estrutura química do biopolímero, dos procedimentos e parâmetros de fabricação (temperatura, tempo de secagem, técnica de evaporação do solvente, umidade relativa), da presença de plastificantes e agentes reticulantes, bem como a espessura do filme. (GONTARD;GUILBERT, 1996).

Diversos trabalhos têm reportado a elaboração de filmes de amido pelo processo de *casting* (YAVUZ; BABAÇ, 2003; PARRA et al., 2004; MALI et al., 2002, 2004), no entanto por ser uma técnica onerosa, métodos alternativos, como a extrusão, têm sido investigados (WANG; PADUA, 2003).

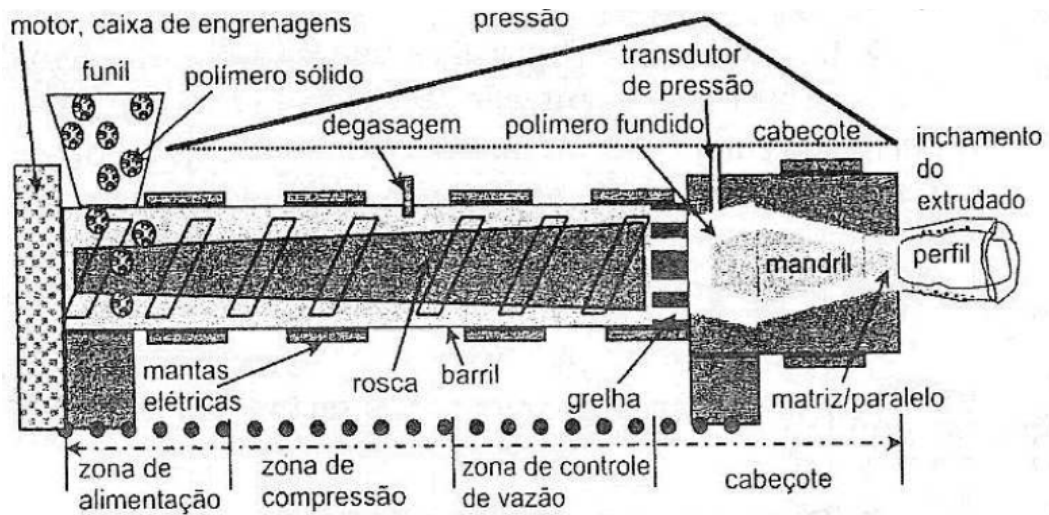
Deste modo, a extrusão torna-se uma escolha atrativa de processamento devido à rapidez, por requerer menos espaço e um número menor de etapas de produção em comparação ao método de *casting* (SOTHORNVIT et al., 2007) e por ser um dos métodos mais utilizados na produção dos filmes comerciais.

### 2.3.3 Processo de Extrusão para Produção de Filmes

A tecnologia de extrusão termoplástica é um processo de tratamento térmico, que por uma combinação de calor, umidade e trabalho mecânico, modifica profundamente as matérias-primas, dando-lhes novas formas, estruturas e características funcionais.

A extrusora é um equipamento constituído basicamente de um alimentador, um pré-condicionador, uma rosca sem-fim, um cilindro encamisado, uma matriz de saída do material e um sistema de corte (Figura 2.4).

O alimentador deve ser equipado com um agitador ou rosca, a fim de manter um fluxo contínuo de alimentação e permitir um bom funcionamento, evitando flutuações de temperatura e nas características do produto extrusado. A rosca é a parte central e principal do equipamento e sua geometria influencia diretamente no processo.



**Figura 2.4** – Esquema de uma extrusora monorosca  
**Fonte:** Manrich (2005).

As extrusoras disponíveis comercialmente podem ser de rosca cônica simples, rosca dupla, ou rosca “supercônica”. Equipamentos com rosca dupla, amplamente empregada no preparo e na extrusão de formulações de resinas termoplásticas, atingem o máximo de sua capacidade quando o seu torque é plenamente utilizado. Devido às suas excelentes características de mistura e à sua estrutura flexível, as máquinas extrusoras com duas roscas, que giram sob velocidades idênticas, são mais viáveis econômica e tecnicamente no preparo de formulações de biopolímeros termoplásticos (CRIPPA, 2006).

A matriz da extrusora define a configuração geométrica desejada ao polímero fundido, ou seja, uma matriz cilíndrica produz um extrusado de forma tubular, e uma plana produz um extrusado em forma de folha (CRIPPA, 2006).

No processo de extrusão, o amido termoplástico ou a blenda é introduzido em um cilindro aquecido e o material amolecido é forçado, por um parafuso rotativo, a entrar através de uma abertura em uma matriz, para a obtenção de formas contínuas. De acordo com Clark (apud SAKANAKA, 2007), a extrusora se comporta como um trocador de calor devido às trocas envolvendo as paredes do cilindro, a rosca e o material. Nestas condições, segundo Olkku e Linko (apud SAKANAKA, 2007), durante o processo, há a abertura das estruturas terciárias e quaternárias dos polímeros, resultando na quebra e rearranjo das pontes de hidrogênio, permitindo a plastificação e a formação de texturas desejáveis.

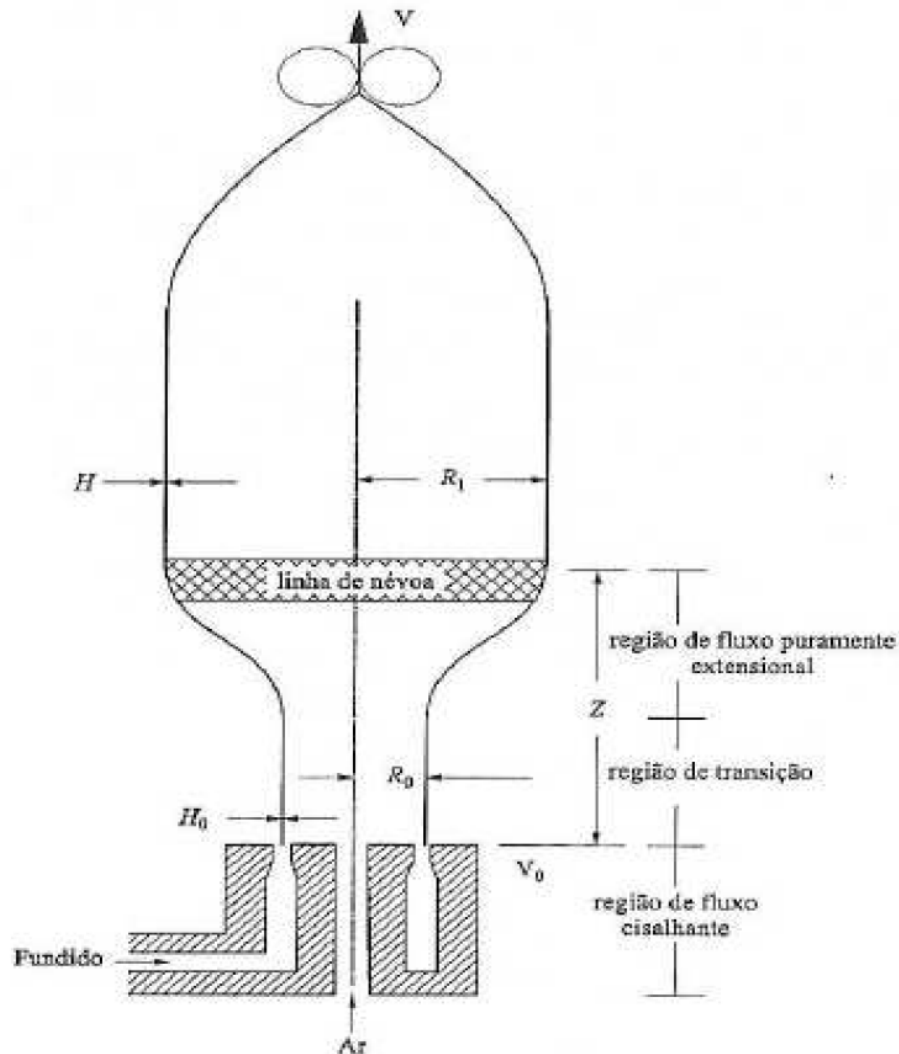
Durante a extrusão o amido granular é progressivamente comprimido, ocorrendo destruição de sua estrutura organizada e cristalina, sendo transformado em um material homogêneo essencialmente amorfo. Trata-se de processo no qual o amido é submetido a temperaturas superiores ao seu ponto de gelatinização, mas com umidade insuficiente para gelatinizar o mesmo (MATZINOS et al., 2002; ROSA et al., 2004; LIU et al., 2009).

De acordo com Alavi et al. (2002), na extrusão convencional o material amiláceo é aquecido sob pressão, em temperaturas variadas, mas sempre menor que 200°C e em umidade inferior a 20% (m/m). A fragmentação do amido durante a extrusão depende das condições de operação da extrusora como velocidade do parafuso, temperatura nas diferentes zonas do equipamento, umidade assim como o tipo de amido usado (VILLART et al., 1995). Em baixas umidades podem coexistir dentro da extrusora pequenas quantidades de amido gelatinizado, grânulos fundidos e fragmentos das ramificações de amilopectina, ocasionando decréscimo no peso molecular.

O processamento do filme tubular apresenta características singulares se comparado à maioria das linhas de extrusão, devido à formação de uma “bolha” de filme. Os filmes soprados são produzidos pela extrusão do biopolímero fundido, na forma de um tubo, através de uma matriz anelar, no centro da qual ar é injetado, inflando o tubo até este atingir um diâmetro maior. Uma “bolha” então é formada, cujas paredes são estiradas na circunferência (pelo ar injetado) e na vertical, por rolos puxadores, ao mesmo tempo em que são resfriadas, conferindo então ao filme soprado uma orientação biaxial. A Figura 2.5 demonstra esquematicamente o processo de extrusão de filmes em sistema “*blow*” (GUERRINI et al., 2004).

Os parâmetros mais importantes deste processo são: a razão de sopro ( $R_1/R_0$ , onde  $R_1$  = raio final do filme soprado e  $R_0$  = raio inicial do filme); a razão de estiramento ( $V/V_0$ , onde  $V$  = velocidade de puxamento e  $V_0$  = velocidade na saída da matriz); e a linha de névoa. Acima da linha de névoa considera-se que o filme está solidificado, com a sua estrutura cristalina e orientação congelada. Estes dois últimos parâmetros moleculares dependerão das condições do fluxo, ou seja, das propriedades reológicas do filme. Existem três tipos de fluxos durante o sopro: na matriz anelar o fluxo é predominantemente de cisalhamento; entre a saída da matriz e o início da “bolha”, o fluxo é uma mistura de cisalhamento com fluxo

elongacional; e até a linha de congelamento, o fluxo é predominantemente elongacional (GUERRINI et al., 2004).



$H$  = espessura final do filme;  $H_0$  = espessura do filme na saída da matriz

**Figura 2.5** – Processo de extrusão “blow”.

Fonte: Guerrini et al. (2004).

O cabeçote de sopro da matriz, além da extrusora, também é um dos componentes mais importantes para uma produção flexível e de alta qualidade. Sua função é assegurar que um espectro mais amplo possível de materiais possa ser processado em uma matriz, sob altos níveis de produção, e que a “bolha” de filme extrusado seja a mais homogênea possível, em termos de espessura e temperatura. O resfriamento do extrusado ainda é o fator que limita a magnitude da produção de filmes tubulares e também exerce uma grande influência na qualidade

do produto, uma vez que as condições heterogêneas de resfriamento podem provocar efeitos adversos não apenas na espessura do filme, mas também em sua transparência e brilho. A utilização de sistemas internos de resfriamento tem contribuído para aumentar a capacidade de produção de filmes em escala industrial, devido ao fato de que ambas as faces da bolha do filme são resfriadas. Isto é limitado apenas pelo diâmetro da matriz de extrusão. Com este processo, pode-se obter um resfriamento mais intenso da bolha de filme, evitando o bloqueio do filme em função de uma temperatura excessiva da bolha antes da passagem pelos rolos de achatamento (CRIPPA, 2006).

Devido à rapidez do processo, redução de espaço e menor número de etapas de produção em comparação ao método de *casting* (SOTHORNVIT et al., 2007) a extrusão tem se tornado o principal método para produção de grande parte dos filmes biodegradáveis

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

### 2.4.1 Propriedades Mecânicas

A análise das propriedades mecânicas de blendas poliméricas é fundamental para prever o comportamento do material quanto à flexibilidade, a resistência à ruptura, à abrasão e demais reações que poderão ocorrer nos filmes que afetarão a sua eficiência (MATZINOS et al., 2002).

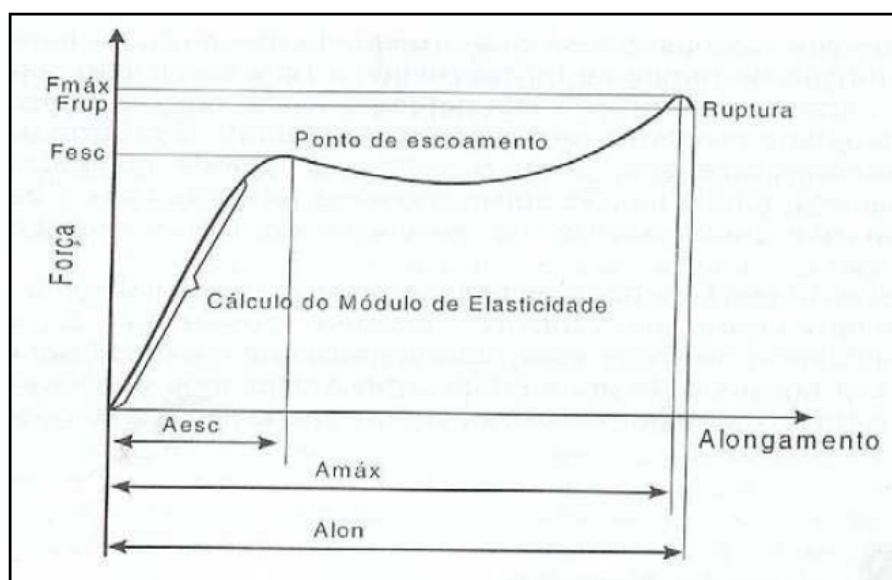
Valores das propriedades mecânicas como resistência à tração, alongação, módulo de Young ou elasticidade podem servir para comparar o desempenho mecânico de diferentes polímeros, assim como para avaliar os efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (CANTO; PESSAN, 2007). Os ensaios mecânicos de tração são os mais usados para identificação e caracterização de filmes flexíveis.

Os filmes de amido termoplástico (ATp) apresentam propriedades mecânicas que são fortemente influenciadas pelo comportamento microestrutural das regiões de amilose e amilopectina, pelas diferenças na morfologia, propriedades

térmicas e pela estrutura do amido. Também são influenciadas pelos parâmetros de processamento como temperatura, pressão e composição do ATP, conteúdo de plastificante.

A adição de plastificantes aumenta a elasticidade destes filmes, devido ao enfraquecimento das interações intermoleculares entre as cadeias do polímero, esta alteração até certo ponto é vantajosa por conferir maior flexibilidade, mas adição crescente deste aditivo causa diminuição na resistência e aumento na hidrofobicidade do filme, podendo limitar sua aplicação (CHANG et al., 2006; MA et al., 2006; MALI et al., 2005; VEIGA-SANTOS et al., 2005; MA; YU et al., 2004; MULLÄRINEM et al., 2002; ALVES et al., 2006).

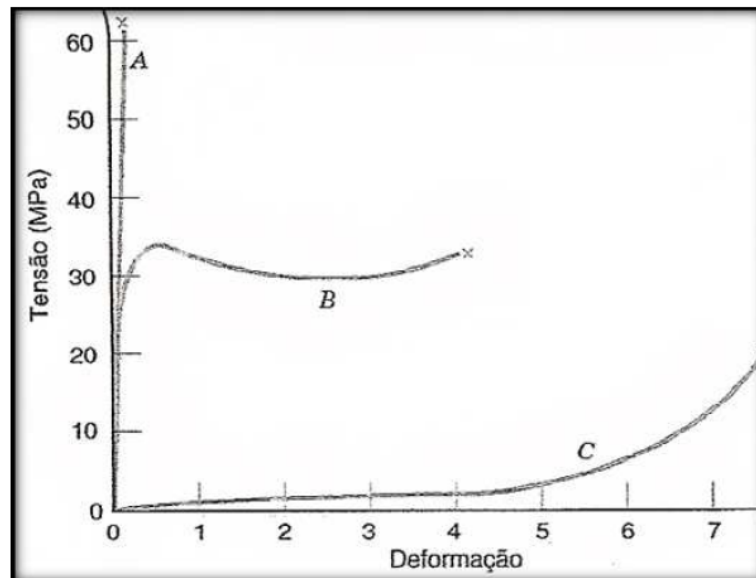
O ensaio de determinação das propriedades de tração de um filme flexível envolve a separação, a uma velocidade constante, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo de prova, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação (alongamento) (SARANTÓPOULOS et al., 2002). A Figura 2.6 apresenta uma curva característica da relação resistência à tração versus deformação de filmes flexíveis.



**Figura 2.6** – Curva característica da relação força de tração versus alongamento.

**Fonte:** Sarantópoulos et al. (2002).

Em função da resposta à deformação por tração, os materiais podem ser classificados em polímeros rígidos (A), polímeros plásticos (B) e polímeros altamente elásticos (C), como mostra a Figura 2.7.



**Figura 2.7** – Comportamento tensão-deformação para polímeros rígidos (curva A), plásticos (curva B) e altamente elásticos (curva C).

**Fonte:** Sarantópoulos et al. (2002).

Os testes de tração são os mais relatados na literatura. A tabela 2.4 apresenta valores de tração na ruptura, alongação e Módulo de Young de alguns autores.

Os testes de perfuração têm como objetivo determinar a resistência à perfuração filmes, tornando possível a comparação entre os materiais. A resistência à perfuração é um parâmetro de qualidade para materiais utilizados no acondicionamento de produtos com pontas e/ou sujeito a danificação externa que possam alterar a embalagem durante o acondicionamento e a distribuição.

**Tabela 2.4** – Propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis produzidos por extrusão

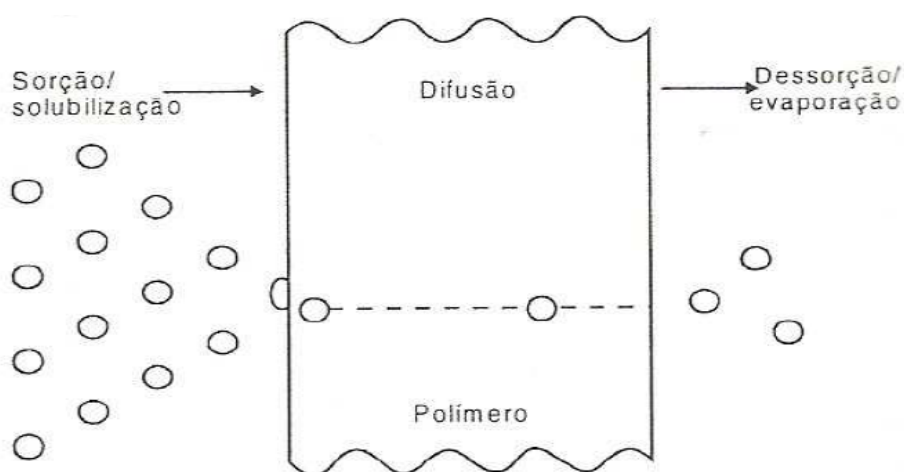
Filme	UR de condicionamento (%)	Tensão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação (%)	Referência
PCL/Amido de milho modificado/sorbitol (40:40:20)	50	4,6	141,9	1,8	Mariani et al., 2009
ATp/PBAT (30:70) ATp (75g de amido de mandioca/ 25g glicerol)	64	10,9 L	18 L	700 L	Scapim, 2009
Amido de mandioca/glicerol (100g/20g)	64	5,4 L	47 L	44,8 L	Costa, 2008.
		5,0 T	45 T	48,5 T	
ATp / PBAT (50:50) ATp (100g amido de mandioca / 20g glicerol)	64	4,8 L	10 L	240 L	Costa, 2008.
		3,8 T	18 T	28 T	
ATp / PBAT (30:70) ATp (100g amido de milho / 20g glicerol)	50	10,5	0,48	660,4	Alves, 2007.
ATp / PCL (75:25) ATp (100g amido de milho/24g glicerol)	50	5,3	80	42,2	Avérous et al., 2000
ATp / PLA (25:75) ATp (100g amido de milho / 24g glicerol)	-	24,3	2,1	1,9	Iovino et al., 2008
ATp / PBSA (30:70) ATp (75g amido de mandioca / 25g glicerol)	64	5 L	110 L	50 L	Sakanaka, 2007.
		3 T	110 T	12,5 T	
PBAT	-	35 - 44	-	560 – 710	Basf, 2003.

Sentido do corte das amostras: L= Longitudinal ao processamento; T= transversal ao processamento.

Fonte: adaptado Scapim (2009).

## 2.4.2 Propriedades de Barreira

As propriedades de barreira descrevem a capacidade de um filme efetuar ou inibir trocas entre o produto e o ambiente. O transporte de gases e vapor (vapor de água, oxigênio e gás carbônico), em condições definidas de temperatura, umidade relativa, espessura e diferença de pressão parcial envolvem as etapas: sorção na superfície da embalagem, solubilização do permeante, difusão ou movimentação das moléculas através do material ocasionado pela ação de um gradiente, dessorção e evaporação na outra face (SARANTÓPOULOS et al., 2002; LAROTONDA et al., 2005) (Figura 2.8).



**Figura 2.8** – Esquema da permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos.

**Fonte:** Sarantópoulos et al. (2002).

### 2.4.2.1 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) é considerada uma das propriedades de barreira de materiais e seu conhecimento é importante para a escolha da aplicação dos filmes em embalagens, porém não é uma propriedade restritiva. Muitos produtos necessitam de embalagens que proporcionem uma barreira efetiva contra permeação de vapor de água a fim de evitar ganho ou perda

de umidade, o que pode afetar o crescimento microbiano, suas propriedades funcionais e sua qualidade sensorial, como por exemplo, os filmes usados para embalar produtos desidratados. Por outro lado, um material com maior permeabilidade ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos, no ensacamento de frutos e sacos para mudas.

Segundo a lei de difusão de Fick e a lei de sorção de Henry, a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) deve variar com o inverso da espessura do filme e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) deve ser constante (MARTIN-POLO et al., 1992). Mali (2002) observou que a PVA, diminuiu linearmente com o aumento da espessura dos filmes de amido de cará produzidos por *casting*.

A PVA tende a aumentar com a adição de plastificantes hidrofílicos. Vários autores estudaram o efeito dos plastificantes sobre a PVA de biofilmes. Bertuzzi et al. (2007); Mali (2002), Gontard, Guilbert; Cuq (1993) observaram aumento da PVA com o incremento do teor de glicerol. Em filmes hidrofílicos, a umidade relativa (UR) e a temperatura influenciam fortemente as propriedades de barreira. Ao aumentar a UR, produz-se um inchamento excessivo da matriz polimérica, que leva a um incremento na difusão das moléculas de água e, conseqüentemente, diminuem as propriedades de barreira destes materiais (BIQUET; LABUZA, 1988. Em filmes de polímeros convencionais, que são hidrofóbicos, isso não acontece.

Scapim (2009); Costa (2008); Alves (2007); Sakanaka (2007) e Müller (2007) que trabalharam com filmes à base de polímeros naturais biodegradáveis, observaram que a permeabilidade ao vapor de água é influenciada pela mudança nos valores das umidades absolutas, para um mesmo gradiente de umidade relativa. De acordo com Krochta et al. (1994), citados por Müller (2007), a permeabilidade ao vapor de água envolve os processos de solubilização e difusão do soluto através do filme. Desta forma a determinação dos coeficientes de solubilidade ( $\beta$ ) e de difusão efetivo ( $D^w$ ) pode ser útil para determinar os mecanismos que comandam o transporte de vapor de água de água destes materiais.

Muller, Yamashita e Laurindo (2008) propõem que a PVA é controlada pelo coeficiente de solubilidade de água ( $\beta$ ) do filme e não pela abertura das cadeias poliméricas. Os autores testaram a influência do tipo de plastificante

(glicerol e sorbitol) e da concentração (0,25, 0,30 e 0,35 g/g de amido seco) sobre os processos de transferência de massa em filmes de amido de mandioca feitos por *casting* e concluíram que o aumento da PVA foi acompanhado pelo aumento da concentração do plastificante, do gradiente das umidades absolutas e do coeficiente de solubilidade de água nos filmes enquanto o coeficiente de difusão se manteve praticamente constante.

Costa (2008) trabalhou com filmes extrusados com alto teor de amido termoplástico (ATp) de mandioca e PBAT e observou que a PVA e o coeficiente de solubilidade dos filmes contendo ATp aumentava com o aumento da URE dos gradientes de umidade utilizados. Mas o aumento na concentração de ATp, para as condições 0-33% e 33-64%, não afetou muito os valores de PVA, exceto para os filmes de ATp puro.

## 2.5 USOS DO PLÁSTICO NA AGRICULTURA

O desenvolvimento agrícola sempre foi uma das principais preocupações mundiais, tanto no sentido de fixar o homem no campo, como para aumentar a produção de alimentos. Devido às sazonalidades climáticas muitas culturas podem ser cultivadas somente em alguns períodos do ano, limitando os agricultores e elevando os preços de muitas frutas e hortaliças. A tecnologia da plasticultura tornou-se uma alternativa simples, de baixo custo e eficiente para reduzir ou acabar com os períodos de entressafra.

Em 1951 surgiu no Japão, o primeiro filme de PVC para emprego agrícola. Mais tarde, em 1995, as películas de PVC foram utilizadas na fumigação do solo e silagem forrageira. Em 1958, a França iniciou experiências de abrigos e cobertura morta de solo usando filmes de polietileno de baixa densidade. Os pequenos túneis funcionaram bem, e rapidamente se espalharam por todo o mundo, ficando conhecidos como "Túneis Nantenses" porque surgiram na cidade francesa de Nantes. A partir de então a utilização do plástico nas atividades agrícolas assumiu grande importância e suas aplicações se diversificaram. Além dos túneis baixos surgiram as estufas, a cobertura morta de solo com plástico (*mulch film*), os túneis altos, a impermeabilização dos reservatórios e canais de irrigação, e muitas

outras importantes formas de utilizar o plástico nas diferentes atividades dos produtores rurais.

Hoje, a utilização dos filmes plásticos é uma realidade mundial considerado um insumo indispensável na agricultura dos países desenvolvidos, e está rapidamente sendo adotado pelos agricultores das nações em desenvolvimento. No ano de 2000, cerca de 2 milhões de toneladas de material plástico foi aplicado na proteção das culturas, sendo 560.000 ton no oeste europeu e 285.000 ton na Itália. (PICUNO; SICA, 2004).

Os filmes plásticos mais utilizados na agricultura são os de cor preta e os transparentes. Entretanto, outras cores como branca, azul, violeta, amarela, laranja, verde e prateada podem ser utilizadas dependendo das condições climáticas (SAMPAIO; ARAÚJO, 2001). As diferenças existentes nas propriedades óticas de filmes são mostradas na Tabela 2.5. Observa-se que o filme transparente permite a passagem maior de quantidade de radiação ultravioleta (220-380 nm), seguido pelo filme de cor laranja e violeta. Esta radiação, entretanto, é completamente interceptada pelos filmes preto, branco-opaco e verde. A radiação visível (380-760 nm) é totalmente absorvida pelos filmes preto e branco-opaco e em menor proporção pelos filmes violeta, laranja, verde e transparente. Nas faixas de ondas curtas (780-2500 nm) e longas (>2500 nm) do infravermelho, as maiores percentagens de transmissões são obtidas nos filmes transparentes e violeta e menores nos filmes pretos e verdes (TSEKLEEV et al., 1988).

Filmes que permitem a passagem de maior quantidade de radiação visível possibilitam o crescimento de plantas invasoras, apesar da temperatura se elevar bastante em períodos de grande intensidade luminosa, devido ao efeito "estufa" (BUENO, 1984).

**Tabela 2.5** – Propriedades fotométricas de filmes de diversas cores.

Tipo de filme	Comprimento de onda (nm)			
	220 - 380	380 - 760	760 - 2500	> 2500
	Transmissão (%)			
PET transparente	50,0	75,0	68,1	72,0
PET preto	0,0	0,0	27,7	12,2
Pet branco-opaco	0,0	0,0	56,9	51,0
PET laranja	12,5	51,5	50,0	46,5
PET violeta	6,0	34,0	58,8	54,5
PVC verde	0,0	72,0	28,8	40,0

Fonte: Tsekleev et al. (1988).

Em relação à cobertura plástica do solo, Makishima e Miranda (1992) comentam que a evapotranspiração pode ser reduzida de 5 a 10%, principalmente na fase inicial da cultura, quando a evaporação tem predomínio sobre a transpiração. Segundo os autores, a cobertura plástica também tem influência sobre a distribuição das raízes, estimulando-as a serem mais superficiais, possivelmente pelo maior acúmulo de umidade na superfície.

A temperatura na camada superficial do solo fica cerca de 5°C mais elevada com a cobertura plástica em relação ao solo nu, propiciando uma maior absorção de água e nutrientes e, conseqüentemente, um maior crescimento nos períodos de baixas temperaturas (BHELLA; KWOLEK, 1984).

Nas culturas de tomate, pimentão, abobrinha, berinjela, a utilização do plástico na cobertura do solo, aumenta significativamente a produção, a precocidade e melhora a qualidade (Figura 2.9). Outras vantagens também foram observadas como o aumento da temperatura do solo, redução da compactação do solo, redução da lixiviação de nutrientes, redução na evaporação, antecipação da colheita, produção mais limpa e aumento do crescimento (SANDERS, 1996). Dependendo da cultura, o aumento da produção, com uso da cobertura plástica do solo pode atingir até 100%, como é o caso do melão e do pepino, cuja estimativa pode atingir de 70 a 100% (SAMPAIO; ARAÚJO, 2001).

Na cultura de morango, a utilização do plástico tem sido constatada há mais de 50 anos, porém no Brasil esta prática surgiu depois da década de 60 (GOTO; FILHO, 1999). Inicialmente, na maioria das regiões brasileiras, utilizava-se

casca de arroz e palhas nas coberturas dos canteiros. Com o aperfeiçoamento do manejo da cultura de morango, foi introduzido o *mulching*, que possui como principal objetivo controlar ervas daninhas invasoras e evitar que as frutas fiquem sujas de terra. Tradicionalmente, na maioria das regiões produtoras brasileiras, preparam-se os canteiros nos meses de janeiro e fevereiro, realiza-se o plantio das mudas entre os meses de março e abril e após 20 a 40 dias é colocado o *mulching* (SHIMIZU, 2005).



**Figura 2.9** –Uso do *mulch film* de polietileno na produção de tomate (a) e pimentão (b).  
**Fonte:** Eletro Plastic, 2009.

Atualmente, a cultura do morango vem se desenvolvendo lucrativamente por todo o mundo com uma área total plantada, durante o período de 2004, de 247.830 ha, que gerou uma produção de 2.544.030 toneladas de frutas, com destaque para os Estados Unidos (1.004.160 t/ano), Espanha (288.100 t/ano), Coréia do Sul (202.500 t/ano) e Japão (198.200 t/ano), que são os principais países produtores. O Brasil, apesar de não figurar entre os principais produtores mundiais, apresenta uma área representativa de pelo menos 3.500 hectares plantados em todo o território (DUARTE FILHO; ANTUNES; PÁDUA, 2007).

A expansão da produção de morangos e conseqüentemente da utilização do *mulch* na cobertura do solo vêm despertando o interesse de alguns países em relação ao volume de materiais plásticos utilizados. Em particular a União Européia tem dado um grande apoio à substituição de filmes plásticos convencionais

na agricultura através de programas específicos como o “*Environmentally friendly mulching and low tunnel cultivation*” (BRIASSOULIS, 2006; SCARASCIA-MUGNOZZA et al., 2006). No Brasil não há notícia de apoio para o desenvolvimento destas áreas de aplicação.

A fruticultura é uma atividade de grande importância social e econômica, sendo geradora de divisas para a economia. A cultura da goiaba tem apresentado amplas possibilidades de consumo nos mercados interno e externo, integrando importantes projetos comerciais de fruticultura no Brasil. O Brasil possui uma área total cultivada com goiaba de 15.069 ha e produção de aproximadamente 316.000 t.

Quando a produção é voltada para o mercado de fruta fresca, é essencial que os frutos apresentem boa aparência externa e interna para atrair os consumidores. O ensacamento das frutas é uma prática fitossanitária eficaz e vem sendo utilizada desde a década de 60, principalmente para frutas como pêssego, pêra, ameixa e goiaba. Essa prática aliada a outras técnicas pode, no futuro, facilitar a produção de frutas orgânicas (FAORO, 2003).

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

O ensacamento da goiaba de mesa deve ser realizado após o desbaste dos frutos, onde os frutos remanescentes são protegidos com os sacos de aproximadamente 15x12 cm, os quais são presos no pedúnculo do fruto ou no ramo que o sustenta, por meio de um fitilho vegetal ou arame fino (ROSA, 2002).

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

As plantas medicinais vêm adquirindo grande importância no mundo e no Brasil, com geração de emprego e renda. A indústria fitoterápica mundial movimentada cerca de US\$ 14 bilhões, ou seja, 5% dos US\$ 280 bilhões que circulam

no mercado global de medicamentos sintéticos (SOARES, 2002). No Brasil, estima-se que 82% da população brasileira façam uso de produtos a base de ervas, sendo que o setor fitoterápico movimenta anualmente R\$ 1 bilhão em toda a sua cadeia produtiva e emprega mais de 100 mil pessoas (ABIFISA, 2008).

Entre as plantas de interesse da flora medicinal brasileira, pode-se citar a *Pfaffia glomerata*, conhecida como fáfia, ginseng do pantanal ou ginseng brasileiro, considerada como sucessora do ginseng verdadeiro. De acordo com Ferreira (1998) a fáfia produzida no Brasil é exportada principalmente para o Japão e os Estados Unidos, sendo que o mercado brasileiro absorve quase toda a produção, não se comercializando mais por falta de matéria-prima.

O exemplo do que acontece com inúmeras espécies de interesse medicinal e agrônômico, a propagação vegetativa é feita por estaquia em sacos de polietileno de baixa densidade, contendo substrato apropriado.

O substrato usado na propagação via estaquia assume papel relevante no processo de enraizamento, devendo procurar atender às necessidades do processo de iniciação das raízes adventícias e seu posterior crescimento (KOMISSAROV, 1969). Segundo Hartmann e Kester (1990), o substrato ideal deve possuir, quanto a características físicas, ótimas condições de aeração, alta capacidade de retenção de água, bem como boa drenagem. Para formação das mudas de fáfia, várias misturas de substrato são sugeridas como solo + casca de arroz carbonizada, areia + solo + casca de arroz carbonizada (NICOLOSO; FORTUNATO; FOGAÇA, 1999) e substrato comercial Plantmax<sup>®</sup> (NASCIMENTO et al, 2007).

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

## 2.6 REFERÊNCIAS

- ABIFISA -ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DO SETOR FITOTERÁPICO. Disponível em: <<http://www.abifisa.org.br/introdução.asp>>. Acesso em: 24 jul. 2008.
- ATICHOKUDOMCAI, N. et al. A study of some physicochemical properties of high-crystalline tapioca starch. **Starch/Stärke**, v. 53, p. 577 – 581, 2001.
- ALAVI, S. H. CHEN, K. RIZVI, S. S. Rheological characteristics of intermediate moisture blends of pregelatinized and raw wheat starch. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 50, p. 6740 – 6745, 2002.
- ALVES, V.D. **Produção e Caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais ou amidos com Poli(Butileno Adipato Co-Tereftalato) (PBAT)**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.
- ALVES, V. D. et al. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.941-946, 2006.
- AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.111-122, 2004.
- BANGYEKAN, C. AHT-ONG, D. SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p. 61 -71, 2006.
- BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food. **Can. J. Physiol. Pharmacol.**, v. 69, p. 60 -78, 1991.
- BIOPLASTIC. Disponível em: <[www.biodeg.net/bioplactic.html](http://www.biodeg.net/bioplactic.html)>. Acesso em: jun. 2010.
- BLAHOVEC, J. Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 4, p. 489-495, 2004.
- BRIASSOULIS, D. Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films under real field conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.1256-1272, 2006.
- BASF. **Ficha de produtos: Ecoflex**. 2003. Disponível em: <[www.basf.com.br/ecoflex](http://www.basf.com.br/ecoflex)>. Acesso em: 04 jun. 2010.
- BERTUZZI, M.A.; ARMADA, A.; GOTTIFREDI, J.C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v.82, p.17-25, 2007.
- BHELLA, H.S.; KWOLEK, W.F. The effects of trickle irrigation and plastic *mulch* on zucchini. **Hortscience**, v.19. n. 3, p.410-411, 1984.

BIQUET, B.; LABUZA, T.P. Evaluation of the moisture permeability characteristics of chocolate films as an edible moisture barrier. **Journal of Food Science**, v.53, n.4, p.989-998, 1988.

CANEVAROLO JR., S.V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CANTO, L.B.; PESSAN, L.A. Resistência à tração, flexão e compressão. In: CANEVAROLO JR., S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007.

CHANG, Y. P. KARIM, A. A. SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 1 – 8, 2006.

COSTA, D. L. M. G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de com Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina., Londrina, 2008.

CRIPPA, A. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

CTBE – LABORATÓRIO NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO BIOETANOL. Disponível em: <<http://www.bioetanol.org.br/destaques/detalhe.php?ID=MjE=>>>. Acesso em: 26 maio 2010.

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

DUARTE FILHO, J.; ANTUNES, L.E.C.; PÁDUA, J.G.; Cultivares. **Informe Agropecuário Epamig**, v. 28, p. 20-23, jan/fev, 2007.

ELETRO Plastic. Disponível em: <[www.eletoelastic.com.br](http://www.eletoelastic.com.br)>. Acesso em: 05 maio 2009.

FAORO, I. D. Técnica e custo para o ensacamento de frutos de pêra japonesa. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 25 n. 2, p. 399-400, 2003.

FAORO, I.D.; MONDARDO, M. Ensacamento de frutos de pereira cv. *Housui*. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 86-88, 2004.

FENNEMA, R. O. **Food Chemistry**. 3. ed. Marcel Dekker, Inc. New York – EUA, 1996.

FERREIRA, S. H. **Medicamentos a partir de plantas medicinais no Brasil**. São Paulo: Academia Brasileira de Ciências, 1998. 141 p. Disponível em: <<http://www.abc.org.br/arquivos/medicamentos.pdf>>. Acesso em: 24 jul. 2008.

GARCIA, M. A. ; MARTINO, M. N.; ZARITZKI, N. E. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. **Starch/Stärke**, v.52, n.4, p. 118-124, 2000.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of main process variables on films properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v.57, p. 190-100, 1992.

GOTO, R.; FILHO, J.D. Utilização de plástico na cultura do morangueiro. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.20, n.198, p 59-64, maio/jun., 1999.

GUERRINI, L.M. et al. Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes soprados de LLDPE/LDPE. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.1, p.38-45, 2004.

HILL, S. E. LEDWARD, D. A. MITCHELL, J. R. **Functional properties of food macromolecules**. Grã Bretanha: Ed. Aspen Publication ,1998. 348 p.

IBRAF – Instituti Ibraf Disponível em:  
<[http://www.ibraf.org.br/estatisticas/est\\_frutas.asp](http://www.ibraf.org.br/estatisticas/est_frutas.asp)>. Acesso em: 2010

IMAM, S. H. et al. Characterization of biodegradable composite films prepared from blends of Poly(Vinyl Alcohol), cornstarch and lignocellulosic fiber. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 1, p. 47 –65, 2005.

JACOB, R. F. **Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e latex natural**. 2006. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

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

JORDÃO, A.L.; NAKANO, O. Ensacamento de frutos do tomateiro visando ao controle de pragas e à redução de defensivos. **Sciencia Agrícola**, v. 59, n. 2, abr./jun., 2002.

MONTANARI JÚNIOR I.; MAGALHÃES P.M.; QUEIROGA C.L. Influence of plantation density and cultivation cycle on root productivity and tenors of b-ecdysone in *Pfaffia glomerata* (Spreng) Pedersen. **Acta Horticulturae**, v. 3, p. 125-129, 1999.

KAVATI, R.; PIZA-JUNIOR, C.T. (Ed.) **Normas Técnicas e Documentos de Acompanhamento da Produção Integrada de Goiaba**. AOC, MAPA, INMETRO, 2004.

KIJCHAVENGKUL, T. et al. Assessment of aliphatic–aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study. **Chemosphere**, v. 71, p. 942 – 953, 2008.

KIJCHAVENGKUL, T. et al. Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 99-107, 2010.

KROCHTA, J. M. BALDWIN, E. A. NISPERO-CARRIEDO, M. O. **Edible coating and films to improve food quality**. 10. ed. United States: Ed. Technomic Publishing Company, 1994. 379 p.

LAROTONDA, F.D.S. et al. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v.71, n.4, p.394-402, 2005.

LIPP, J.P.; SECCHI, V.A. Ensacamento de frutos: uma antiga prática ecológica para controle da mosca-das-frutas. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, v.3, n.4, p.53-58, 2002.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress n Polymer Science**, v. 34, 2009.

LU, Y. et al. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. **Carbohydrate Polymers**, v., p. 1 – 9, 2005.

MA, X. YU, J. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 197 – 203, 2004.

Ma, X. F. YU, J. G. ZHAO, A. Properties of biodegradable poly(propylene carbonate)/starch composites with succinic anhydride. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 2360–2366, 2006.

MAKISHIMA, N.; MIRANDA, J.E.C. **Cultivo de tomate (*Lycopersicon esculentum*)**. Brasília: EMBRAPA, CNPH, 1992. 22p. (Instrução teórica, 11).

MALI, S. **Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de cará**. 2002. 150 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002.

MALI, S. et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 453 – 460, 2006.

MALI, S. et al. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, 7720-7725, 2004.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283 – 289, 2005.

MALI, S. et al. Microstrutural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p.379-386, 2002.

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

MARQUES, P. T. et al. Study of gelatinization process and viscoelastic properties of cassava starch: Effect of sodium hydroxide and ethylene glycol diacrylate as cross-linking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 396 – 407, 2006.

MARSH, K. BUGUSU, B. Food packing – Roles, materials and environmental issues. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 3, p. 39 – 55, 2008.

MARTIN-POLO, M. et al. Hydrophobic films and their efficiency against moisture transfer: 2 – Influence of the physical state. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.40, n.3, p.413-418, 1992.

MATZINOS, P. et al. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, p. 17 – 24, 2002.

MÜLLER, C. M. O. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

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

MÜLLER, C.M.O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J.B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v.72, p.82-87, 2008.

MURRAY, X.J. et al. Postharvest quality of ‘Laetitia’ and ‘Songold’ (*Prunus salicina* Lindell) plums as affected by preharvest shading treatments. **Postharvest Biology and Technology**, v.37, p.81–92, 2005.

MYLLÄRINEN, P. et al. Effect of glycerol on behaviour of amylase and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, p.355 -361, 2002.

PARAMAWATTI, R. Effect of maleic anhydride on biodegradable film of poly (butylenes adipate-co-terephthalate) blended with thermoplastic tapioca. **Inno Bioplast 21-24**, setembro 2006, Bangkok, Thailand.

PARRA, D. F. et al. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 475 – 481, 2004.

PARTANEN, R. et al. <sup>1</sup> H NMR study of amylase films plasticized by glycerol and water. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 147 – 155, 2004.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P.V.; OLSEN, M.B. Physical and mechanical properties of biobased materials: starch, polylactate and polyhydroxybutyrate. **Starch/Starke**, v.53, p.356-361, 2001.

PIZA-JUNIOR, C.T.; KAVATI, R. **Goiaba de mesa (*Psidium guajava* L.)**. Centro de Informações Tecnológicas e Comerciais para Fruticultura Tropical. Disponível em: <[http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo\\_2453.pdf](http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_2453.pdf)>. Acesso em: 06 jun. 2010.

REIS, K. C. et al. Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films. **Journal of Food Engineering**, v. 89, p. 361 – 369, 2008.

RINDLAV – WESTLING, A. et al. Structure, mechanical and barrier properties of amylase and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 217 – 224, 1998.

ROSA, J. I.; Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável. **Revista Agroecologia**. Porto Alegre, v.3, n.4, out/dez 2002. 62p.

ROSA, D. S. et al. The influence of starch gelatinization on the rheological, thermal, and morphological properties of poly( $\epsilon$  – caprolactone) with corn starch blends. **Materials Science and Engineering**, v. 24, p. 663 – 670, 2004.

RUTIAGA, M. O. et al. Mechanical property and biodegradability of cast films prepared from blends of oppositely charged biopolymers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 2, p. 185 – 191, 2005.

SAMPAIO, R.A.; ARAÚJO, W. F. Importância da cobertura plástica do solo sobre o cultivo de hortaliças. **Agropecuária técnica**, v.22, p.1-12, 2001.

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 de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

SAKANAKA, L.S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SARANTÓPOULOS, C.G.L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SCARASCIA-MUGNOZZA, G. et al. Mechanical properties and morphological behaviour of biodegradable films for agricultural mulching in real scale experiment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2801 – 2808, 2006.

SHIMIZU, H.K. Plantio sobre Mulching. **Bioagro**, v.1, n.1, jul. 2005.

SOBRAL, P. J. A. et al. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 15, n. 6, p. 423 – 432, 2001.

SOTHORNVIT, R. et al. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.855-860, 2007.

TSEKLEEV, G. et al. Influence of photo-selective mulch films on tomatoes in greenhouses. **Plasticulture**, v. 23, n. 6, p.985-988, 1988.

VARGHA, V. TRUTER, P. Biodegradable polymers by reactive blending transesterification of thermoplastic starch with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate). **European Polymer Journal**, v. 41, p. 715 – 726, 2005.

VEIGA – SANTOS, P. et al. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 341 – 349, 2005.

VILLAR, M. A. THOMAS, E. L. ARMSTRONG, R. C. Rheological properties of thermoplastic starch and starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. **Polymer**, v. 36, n. 9, p. 1869 – 1876, 1995.

WANG, Y. PADUA, G. Tensile properties of extruded zein sheets and extrusion blown films. **Macromolecules Materials Engineers**, v. 288, p. 886 – 893, 2003.

WANG, Y. W. et al. Biodegradation studies of poly(3 – hydroxybutyrate – co – 3 – hydroxyhexanoate). **Polymer Degradation Stability**, v. 85, p. 815 – 821, 2004.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44 – 50, 1988.

## **CAPÍTULO III**

### 3 DESENVOLVIMENTO DE FILME BIODEGRADÁVEL PARA PRODUÇÃO DE MORANGOS

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

#### Resumo

Para a produção de morangos de qualidade, práticas como a cobertura do solo e a irrigação são fundamentais. O objetivo deste trabalho foi desenvolver filmes biodegradáveis pelo processo de extrusão, a partir de blendas amido de mandioca e polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT), nas cores branca e preta, para serem aplicados como cobertura de solo na produção de morangos. Os filmes foram avaliados quanto as suas propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água, isotermas de sorção e gramatura. A massa fresca média dos frutos foi quantificada para comparar as possíveis diferenças entre o filme comercial e os filmes biodegradáveis. Os filmes de PBAT apresentaram pequenas fissuras na sua estrutura após cinco semanas de colocação no solo e após oito semanas tiveram redução da resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e sorção de água, porém estas alterações nas propriedades dos filmes não influenciaram na qualidade e na massa fresca dos frutos.

**Palavras-chave:** Amido. Ecoflex<sup>®</sup>. Poli(butileno adipato-co-tereftalato). Extrusão.

#### 3.1 INTRODUÇÃO

O morangueiro pertence à família Rosaceae, ao gênero *Fragaria* e possui cerca de 18 espécies e 4 híbridos, sendo o híbrido *Fragaria x ananassa* Duch, o mais cultivado atualmente (SILVA et al., 2007). A produção brasileira de morangos é de aproximadamente 100 mil toneladas/ano, sendo os Estados de Minas Gerais, São Paulo e Rio Grande do Sul os principais produtores, representando 80% da produção nacional (EMBRAPA, 2009).

No cultivo do morangueiro, a cobertura do solo (*mulch film*) e a irrigação são práticas fundamentais para obtenção de elevadas produtividades (PASSOS, 1997). A aplicação da cobertura tem como finalidade controlar ou aumentar a temperatura do solo, manter a umidade, melhorar a eficiência e absorção de água e de fertilizantes, reduzir a germinação de ervas daninhas e,

principalmente, manter a qualidade dos frutos até o final da produção, evitando o contato direto dos frutos com o solo (KIJCHAVENGKUL et al., 2008). Os filmes pretos de polietileno são os mais utilizados no cultivo do morangueiro, no Estado de São Paulo (GROPPO; TESSARIOLI NETO, 1991), e os transparentes, têm sido utilizados com sucesso para várias cultivares e locais no mundo (VOTH, 1972; VOTH; BRINGHURST, 1990).

Estes filmes plásticos aplicados na agricultura podem constituir um sério problema ambiental, pois devido ao elevado peso molecular e as propriedades hidrofóbicas do polietileno, possuem alta estabilidade química, levando em média 100 anos para se decomporem totalmente (RUTIAGA et al., 2005).

No Brasil, não existem estudos sobre o impacto ambiental desses materiais no solo e quais as formas de descarte, entretanto, pela área cultivada, pode-se considerar que a quantidade de plástico empregada não é desprezível. Na Europa, apenas uma parte destes filmes é reciclada, a maior parte é deixada na terra, o que causa uma contaminação irreversível do solo e possível contaminação da produção, ou é queimada, liberando substâncias nocivas no ar. Estes procedimentos ocorrem devido ao alto custo da mão de obra para retirada correta dos filmes após o término da colheita e a falta de um sistema economicamente viável de descarte (BRIASSOULIS, 2006). Outro agravante é que estes filmes são de difícil reciclagem devido a grande quantidade de matéria orgânica aderida ao material. Estes problemas podem ser solucionados se os filmes passarem a ser confeccionados a partir de polímeros biodegradáveis.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver filmes biodegradáveis pelo processo de extrusão, para aplicação como cobertura do solo (*mulch film*) para produção de morangos.

## 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.2.1 Material

Foram utilizados amido de mandioca nativo (Indemil, Brasil) e glicerol comercial (Dinâmica, Brasil) para a produção do amido termoplástico. O polímero biodegradável utilizado foi o polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT),

produzido pela Basf (Alemanha) com nome comercial de Ecoflex<sup>®</sup> 7011 e, para os filmes pretos, foi utilizado o pigmento Sicopal Black<sup>®</sup> K0095 (Anexo A), também produzido pela Basf (Alemanha).

Para comparação com os filmes biodegradáveis foi adquirida, da Electro Plastic (Brasil), uma cobertura de polietileno, com uma face preta e a outra branca, com o nome comercial Agroplás<sup>®</sup>.

### 3.2.2 Preparo dos Filmes Biodegradáveis

Os filmes foram produzidos pelo processo de extrusão, com uma extrusora de laboratório marca BGM modelo EL-25 composta por rosca com diâmetro de 25 mm; caixa de alimentação com refrigeração a água; acionamento por motor de 10 CV com inversor de frequência; 4 zonas de aquecimento; sistema com ar interno para formação do balão e anel de ar externo para resfriamento para formar filmes com diâmetro de 300 -350mm; 2 bobinas de acionamento pneumático; controladores e indicadores de temperatura digital microprocessado controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento; e granulador com regulador de velocidade.

O amido termoplástico (ATp) foi produzido pela mistura de amido de mandioca e glicerol, sendo utilizados 25g de glicerol para cada 75g de amido. Essa mistura foi extrusada e peletizada e em seguida misturada na proporção de 30% ATp + 70% de PBAT para a formulação do filme biodegradável branco (FBB). No caso do filme biodegradável preto (FBP) foram adicionados 2% de pigmento em relação à mistura ATp+PBAT. Os pellets de mistura foram reprocessados duas vezes e em seguida extrusados para formação de filme pela técnica de balão (Anexo B).

### 3.2.3 Aplicação dos Filmes na Cobertura de Solo para a Produção de Morangos

A cobertura do solo foi feita com filme o biodegradável branco (FBB), filme biodegradável preto (FBP) e como controle, foi utilizada a cobertura de

polietileno (FCPB), com espessuras de 123 ( $\pm 12$ ); 218 ( $\pm 22$ ) e 25 ( $\pm 1$ )  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

O experimento foi realizado em plantação comercial de morangos localizada na cidade de Londrina (latitude 23°22'S, longitude 51°10'W e altitude 585m), no período de abril a julho de 2008. Os canteiros foram montados a céu aberto em latossolo vermelho argiloso (pH 5,7; matéria orgânica 53,6 g/dm<sup>3</sup>), com 1,2 m de largura, 0,15m de altura e espaçados entre si em 0,8m. Utilizou-se um sistema de irrigação por aspersão e por gotejamento, sendo as mangueiras distribuídas no canteiro antes da colocação dos filmes. No início do mês de abril, as mudas de morango cultivar Ventana foram transplantadas nos canteiros com espaçamento de 40 cm (Anexo C). Após 30 dias, o FBB, FBP e o FCPB foram colocados no solo, de forma que todo o canteiro ficasse coberto, com abertura somente para as mudas de morangueiro (Anexo C). O delineamento estatístico foi de blocos ao acaso, com duas plantas por parcela e quatro repetições para cada tratamento.

Durante o experimento, a irrigação foi feita diariamente conforme as necessidades hídricas, a fertirrigação e o tratamento fitossanitário para o controle de fungos e ácaros também foi feito de acordo com as necessidades da lavoura. A partir da quarta semana da colocação dos filmes (junho), começaram as coletas dos frutos, que já estavam no ponto de maturação comercial. A coleta foi feita duas vezes por semana, no ponto de maturação comercial onde foi quantificada a massa fresca média dos frutos (g/fruto) dos tratamentos com o filme comercial e com os filmes biodegradáveis.

A quantificação dos frutos foi feita até o final do mês de julho, completando dois meses da colocação dos filmes no solo. Os filmes foram retirados do solo, limpos e armazenados para análises posteriores.

Durante o experimento, os dados de temperatura e precipitação média foram obtidos mensalmente através do Sistema de Monitoramento Agro Climático do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR -Londrina).

### 3.2.4 Caracterização dos Filmes Propriedades Mecânicas

#### 3.2.4.1 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de tração foram determinadas em um texturômetro Stable MicroSystems (modelo TATX2i, Inglaterra), de acordo com a metodologia da American Society for Testing and Material (ASTM D882-00, 2001), com algumas modificações. As amostras foram cortadas nas dimensões de 70 mm de comprimento e 7 mm de largura e condicionadas por 48 horas, à temperatura de 25°C e 64,5% de umidade relativa de equilíbrio. A distância entre as garras foi de 30 mm e a velocidade de tração de 0,8 mm/s. As propriedades determinadas foram resistência máxima a tração na ruptura (MPa), alongamento na ruptura (elongação) (%) e módulo Young ou de elasticidade (MPa).

Os testes de perfuração foram realizados para determinar a força (N) e a deformação (mm) das amostras de acordo com procedimentos descritos por Sarantópoulos et al. (2002), com algumas modificações. Os filmes com diâmetros de 60 mm foram fixados sobre uma base circular (20 mm) do texturômetro, e uma sonda cilíndrica de 5 mm de diâmetro foi forçada, com velocidade de 1 mm/s, perpendicularmente sobre a superfície do filme. Curvas de força *versus* deformação (na ruptura) foram registradas, sendo que a força corresponde ao ponto máximo da curva na deformação e à distância no ponto de máxima força. Foram realizadas 10 medidas para cada amostra.

#### 3.2.4.2 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada, gravimetricamente, de acordo com método ASTM E96-00 (2000). Os filmes foram condicionados por 48 horas, à temperatura de 25°C e 64,5% de umidade relativa de equilíbrio. Os filmes foram fixados na abertura circular (60 mm) da cápsula de permeabilidade, através do emprego de cera de vedação, de modo a garantir que a migração de umidade ocorra exclusivamente através do filme. Dentro das cápsulas colocou-se a solução salina de menor umidade relativa e as amostras foram condicionadas em dessecador contendo a solução saturada de maior umidade

relativa à 25°C. As soluções saturadas utilizadas propiciaram gradiente de umidade relativa de 33% (0-33%, 33-64% e 64-97%). Foram feitas pesagens sucessivas, em intervalos de tempo regular de 12 horas, até a obtenção de uma taxa constante de ganho de massa num período de 8 dias. O ganho de massa (g) foi graficado em função do tempo de análise (dia) e, da reta obtida por regressão linear no regime constante, foi determinado o coeficiente angular (g/t), e calculada a taxa de permeação ao vapor de água (TPVA). Em seguida foi determinada a permeabilidade ao vapor de água (PVA).

#### 3.2.4.3 Isotermas de Sorção

Amostras de 20 x 20 mm foram desidratadas por 4 semanas em dessecador contendo  $\text{CaCl}_2$ , que mantém 0% de umidade relativa de equilíbrio (URE). Após esse período as amostras foram condicionadas em potes herméticos contendo diferentes soluções saturadas de sais  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}(\text{NO}_2)$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$  com as respectivas URE (11,3%, 32,8%, 42,3%, 52,9%, 65,4%, 75,3%, 84,3%, 90,3% e 97,3%).

Os potes contendo os filmes foram armazenados em estufa incubadora tipo B.O.D por 1 semana a 22°C. Após este período as amostras tiveram sua umidade de equilíbrio (% base seca) determinada gravimetricamente pelo método de secagem em estufa a 105°C por 24h, em triplicata (AOAC, 1995). Em seguida foram construídas as curvas de sorção de água para os filmes e pode-se observar o comportamento dos mesmos.

#### 3.2.4.4 Gramatura

A gramatura dos filmes foi determinada pela média aritmética da relação massa/área ( $\text{g/m}^2$ ) de 5 amostras com dimensões de 100x100 mm e a massa das amostras foi determinada em balança analítica (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos meses de maio, junho e julho de 2008 os valores de temperatura média foram de 19, 18 e 17°C e precipitação de 85, 30 e 30 mm, respectivamente.

Durante o período em que os filmes ficaram expostos às variações climáticas de temperatura, umidade, radiação solar e também outros fatores externos como irrigação e tratamento fitossanitário, foi observado que o FBB e o FBP apresentaram pequenas fissuras (“crackle”) na sua estrutura após cinco semanas no solo (Figura 3.1), sendo que no FCPB, nenhuma alteração foi observada. Os autores Kijchavengkul et al., (2008), também observaram este fenômeno em filmes de PBAT branco e preto, usado para cobertura de solo na produção de tomates, onde o filme branco apresentou estas fissuras já nas duas primeiras semanas e no preto após oito semanas.

O FBB não foi eficiente para o controle de plantas invasoras. A partir da terceira semana foi observado o desenvolvimento de ervas daninhas como a tiririca (*Cyperus rotundus*), a qual chegou a deslocar o filme para formação da parte aérea. O FBP e o FCPB impediram o desenvolvimento de plantas invasoras. Segundo Tsekleev et al., (1993), o filme transparente permite a passagem de 50% de radiação ultravioleta (220-380 nm), enquanto os filmes pretos impedem a sua passagem. Somente nas faixas de ondas curtas (780-2.500 nm) e longas (>2.500 nm) do infravermelho, ocorre a transmissão de ondas nos filmes pretos (27,7 e 12,2% respectivamente).



(a)

(b)

(c)

**Figura 3.1** – Filme biodegradável branco (FBB) (a), Filme biodegradável preto (FBP) (b) e filme de polietileno controle (FCPB) (c), após 5 semanas.

As médias da massa fresca dos frutos (g/fruto) no período de colheita não apresentaram diferença significativa entre si. Os valores foram de 22,1 ( $\pm 9,0$ ) g/fruto nas plantas onde foi aplicado o FBB, 22,1 ( $\pm 8,6$ ) g/fruto naquelas com FBP e 19,9 ( $\pm 7,2$ ) g/fruto no FCPB. O tratamento com FBB não apresentou diferença no aspecto visual e na massa fresca dos frutos quando comparado com o filme de polietileno, usado na maioria das lavouras para a produção de morangos. Apesar do FBB não ter sido eficiente no controle de ervas daninhas, devido a sua transparência, o uso deste filme como cobertura de solo também não alterou a qualidade dos frutos e a massa fresca média, quando comparado com os filmes FBP e FCPB.

### 3.3.1 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram analisadas antes da colocação no solo (tempo zero) e após a sua retirada com oito semanas. Os filmes biodegradáveis e o polietileno antes da aplicação apresentaram boas características de homogeneidade e manuseabilidade, sem propensão ao rasgamento. Os filmes de PBAT após as 8 semanas estavam mais frágeis, rígidos e com fissuras. Já o filme de polietileno, após a aplicação, estava semelhante ao filme inicial, maleável sem fissuras.

Em relação à resistência máxima a tração, alongação e módulo de Young, o FBB e FBB antes da aplicação não apresentaram diferença significativa entre si ( $p < 0,05\%$ ) (Tabela 3.1), entretanto o filme de polietileno apresentou maior resistência à tração, menor elasticidade (alongação) e menor rigidez (módulo de Young), se comparado com os filmes biodegradáveis.

**Tabela 3.1** – Propriedades mecânicas dos filmes antes da colocação no solo (tempo zero).

<b>Filme</b>	<b>Resistência máxima à tração na ruptura</b>	<b>Alongamento na ruptura</b>	<b>Módulo de Young</b>
	<b>(MPa)</b>	<b>(%)</b>	<b>(MPa)</b>
<b>FBB</b>	8,4 b (±1,1)	537 a (± 89)	48,6 a (±4,0)
<b>FBP</b>	6,1 b (±1,6)	530 a (±102)	40,1 a (±5,8)
<b>FCPB</b>	25,8 a (±8,4)	336 b (±159)	10,9 b (± 0,4)

a,b Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

Filme biodegradável branco (FBB); Filme biodegradável preto (FBP); Filme controle de polietileno (FCPB).

Após as 8 semanas no solo o FBB e o FBP (Tabela 3.2 e Anexo ) perderam aproximadamente a metade da resistência à tração e diminuíram mais de 120 vezes o alongamento na ruptura, se comparado com o tempo zero. O módulo de Young nos filmes biodegradáveis aumentou cerca de 50%, confirmando o aumento da rigidez e da fragilidade dos filmes que foi observado após a retirada do solo. As variações de temperatura, umidade, radiação solar, irrigação foram os principais fatores responsáveis pelas alterações nas propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis.

**Tabela 3.2** – Propriedades mecânicas dos filmes após 8 semanas no solo.

<b>Filme</b>	<b>Resistência máxima a tração na ruptura</b>	<b>Alongamento na ruptura</b>	<b>Módulo de Young</b>
	<b>(MPa)</b>	<b>(%)</b>	<b>(MPa)</b>
<b>FBB</b>	3,9 <sup>b</sup> (±0,8)	4,4 <sup>b</sup> (±2,0)	98,1 <sup>a</sup> (±15,1)
<b>FBP</b>	2,8 <sup>b</sup> (±0,9)	3,5 <sup>b</sup> (±1,3)	77,1 <sup>b</sup> (±14,3)
<b>FCPB</b>	20,8 <sup>a</sup> (±6,7)	312 <sup>a</sup> (±110)	117,6 <sup>a</sup> (±16,3)

<sup>a,b</sup> Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

Filme biodegradável branco (FBB); Filme biodegradável preto (FBP); Filme controle de polietileno (FCPB).

Kijchavengkul et al. (2008), trabalhando com filmes de PBAT branco, preto e o filme de polietileno obtiveram resultados semelhantes, onde os filmes tiveram perda de resistência e alongação a partir da segunda semana no solo.

O filme de polietileno teve cerca de 20% de perda na resistência à tração e aumentou cerca de 90% o módulo de Young, porém a variação no alongamento na ruptura não foi significativa ( $p < 0,05$ ) após a retirada do filme do solo. Não apresentou fissuras, nem propensão ao rasgamento, podendo permanecer no solo até o final do período da produção de morangos, que no Estado do Paraná pode se estender até o mês de setembro.

Os resultados de perfuração dos FBB, FBP e FCPB no tempo zero e após 8 semanas no solo podem ser observados na Tabela 3.3. O FBB apresentou maior resistência (força máxima na perfuração) antes e depois de 8 semanas no solo (26,7 e 15,8N), comparando com FBP (9,1 e 6,6N) e o FCPB (8,2 e 7,2N). Após a aplicação o FBB perdeu 40% da sua resistência, enquanto os FBP e o FCPB não tiveram redução significativa ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 3.3** – Teste de perfuração dos filmes no tempo zero e após 8 semanas no solo.

Filme	Força máxima na perfuração (N)		Deformação na perfuração (mm)	
	Tempo zero	8 semanas	Tempo zero	8 semanas
<b>FBB</b>	26,7 <sup>a</sup> ( $\pm 2,4$ )	15,8 <sup>b</sup> ( $\pm 3,5$ )	18,8 <sup>a</sup> ( $\pm 0,9$ )	6,5 <sup>b</sup> ( $\pm 1,8$ )
<b>FBP</b>	9,1 <sup>a</sup> ( $\pm 1,9$ )	6,6 <sup>a</sup> ( $\pm 1,2$ )	17,8 <sup>a</sup> ( $\pm 1,1$ )	5,6 <sup>b</sup> ( $\pm 0,2$ )
<b>FCPB</b>	8,2 <sup>a</sup> ( $\pm 0,3$ )	7,2 <sup>a</sup> ( $\pm 0,1$ )	19,6 <sup>a</sup> ( $\pm 1,4$ )	18,3 <sup>a</sup> ( $\pm 0,2$ )

<sup>a,b</sup> Médias com letras diferentes na mesma linha indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

Filme biodegradável branco (FBB); Filme biodegradável preto (FBP); Filme controle de polietileno (FCPB).

A deformação dos filmes antes da aplicação (tempo zero) não apresentou diferença significativa, porém após a aplicação, o FBB e FBP tiveram

uma redução na deformação de aproximadamente 65% e 70%, respectivamente, indicando a fragilização e o aumento da rigidez dos filmes após a colocação no solo.

### 3.3.2 Permeabilidade ao Vapor de Água

Na cobertura do solo, a diminuição da perda de água é um aspecto positivo, principalmente porque permite a utilização de turnos de regas mais longos, economizando água. (VANDERWEKEN; WILCOX-LEE, 1988; STRECK; SCHNEIDER; BURIOL, 1994).

Os dados de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes são mostrados na Tabela 3.4. Os valores de PVA do FBB e FBP foram da ordem de  $2,3 \times 10^{-6}$  g/m.Pa.dia sob gradiente de 0-33% e  $8,4 \times 10^{-6}$  g/m.Pa.dia sob gradiente de 64-97%.

**Tabela 3.4** – Permeabilidade dos filmes no tempo zero e após 8 semanas no solo.

Filme	Permeabilidade ao vapor de água ( $\times 10^6$ ) (g/m.Pa.dia)		
	Gradiente de URE (%)	Tempo zero	8 semanas
FBB	0 - 33	2,29 <sup>a, C</sup> ( $\pm 0,46$ )	2,51 <sup>a, B</sup> ( $\pm 0,27$ )
	33 - 64	4,22 <sup>a, B</sup> ( $\pm 0,23$ )	4,45 <sup>a, B</sup> ( $\pm 0,17$ )
	64 - 97	7,92 <sup>a, A</sup> ( $\pm 0,27$ )	8,34 <sup>a, A</sup> ( $\pm 1,21$ )
FBP	0 - 33	2,50 <sup>a, C</sup> ( $\pm 0,11$ )	2,54 <sup>a, B</sup> ( $\pm 0,10$ )
	33 - 64	4,72 <sup>a, B</sup> ( $\pm 0,20$ )	4,77 <sup>a, B</sup> ( $\pm 0,93$ )
	64 - 97	8,36 <sup>a, A</sup> ( $\pm 0,41$ )	8,11 <sup>a, A</sup> ( $\pm 0,04$ )
FCPB	0 - 33	0,01049 <sup>a, D</sup> ( $\pm 0,012$ )	0,01060 <sup>a, C</sup> ( $\pm 0,010$ )
	33 - 64	0,02125 <sup>a, D</sup> ( $\pm 0,002$ )	0,02206 <sup>a, C</sup> ( $\pm 0,006$ )
	64 - 97	0,07633 <sup>a, D</sup> ( $\pm 0,020$ )	0,07851 <sup>a, C</sup> ( $\pm 0,011$ )

<sup>a, b</sup> Médias com letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

<sup>A, B</sup> Médias com letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

Filme biodegradável branco (FBB); Filme biodegradável preto (FBP); Filme controle de polietileno (FCPB).

A PVA de amido termoplástico (ATp) puro e de PVA são maiores quando comparado com outros materiais como PVC e polietileno (PETERSEN; NIELSEN; OLSEN, 2001). Costa (2008) produziu filmes por extrusão de ATp puro e obteve os valores de PVA de 8,43; 12,31 e 28,56  $\times 10^{-6}$  g/m.Pa.dia sob os gradientes de URE ( $\Delta$ URE) de 0-33% e 33-64% e 64-97%, respectivamente. Os valores de PVA dos filmes de PBAT e polietileno não apresentaram diferença significativa entre o tempo zero e 8 semanas, indicando que a permeabilidade dos filmes se manteve constante durante todo o experimento, apesar das propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis terem se alterado em função do tempo.

As permeabilidades do FBB e FBP apresentaram diferença significativa entre si, tanto no tempo zero como após 8 semanas, onde houve aumento da PVA com o aumento dos valores absolutos da umidade relativa nos 3 gradientes de  $\Delta$ URE. Para o FBB e FBP após 8 semanas não houve diferença significativa da PVA sob  $\Delta$ URE de 0-33% e 33-64%, porém a PVA aumentou sob  $\Delta$ URE de 64-97%.

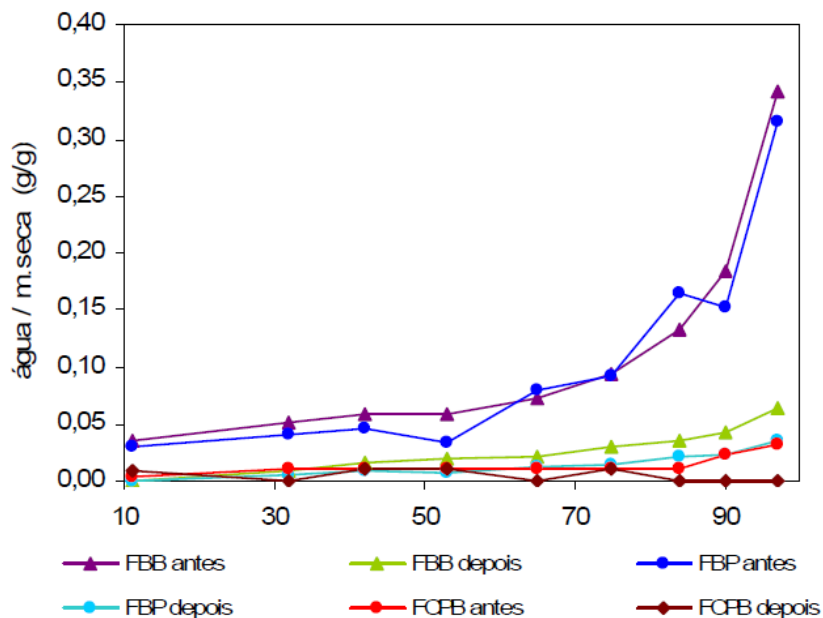
De acordo com Muller, Yamashita e Laurindo (2008); Costa (2008) e Sakanaka (2007), a PVA dos filmes contendo amido termoplástico aumenta com o aumento da  $\Delta$ URE devido ao inchamento excessivo na matriz polimérica, que dá um incremento na difusão das moléculas de água diminuindo as propriedades de barreira.

A PVA do filme de polietileno não apresentou diferença significativa no tempo zero e após 8 semanas no solo e também não houve diferença em função dos  $\Delta$ URE. Este comportamento é característico dos filmes de polietileno, que apresentam boa estabilidade química, são inertes e altamente hidrofóbicos.

A permeabilidade ao vapor de água do filme de polietileno foi menor que nos filmes biodegradáveis, cerca de 250 vezes nos gradientes de URE (0-33 e 33-64%) e 100 vezes no gradiente de URE (64-97%). Os filmes de polietileno e policloreto de vinila (PVC), normalmente utilizados na agricultura apresentam baixa permeabilidade ao vapor de água, reduzindo as perdas de umidade por evaporação, aumentando a eficiência da utilização da água (BHELLA, 1988). Apesar da PVA dos filmes biodegradáveis serem maior que do filme de polietileno, esta diferença não influenciou a massa fresca (g/fruto) dos frutos.

### 3.3.3 Isotermas de Sorção de Água

As isotermas de sorção dos filmes fornecem informações quanto à sua higroscopicidade sob diferentes umidades relativas. Como se observa na Figura 3.2, a umidade (g de água/g de massa seca) dos filmes manteve-se aproximadamente constante para todos os filmes até a URE de 60%. Os filmes FBBa e FBPa (antes da aplicação no solo) tiveram maior ganho de umidade, chegando a 0,34 e 0,31g/g sob 97% URE.



Filme biodegradável branco (FBB); Filme biodegradável preto (FBP);  
Filme controle de polietileno (FCPB).

**Figura 3.2** – Isotermas dos FBB, FBP e FCPB antes e depois da aplicação no solo.

O comportamento da isoterma dos filmes de PBAT foi semelhante ao dos filmes produzidos por Costa (2008), em que o filme com 50% de PBAT apresentou 0,25 g/g e por Alves (2007) que obteve 0,27 g/g para os filmes com 70% de PBAT, ambos a URE de 90%. Para filmes de amido de mandioca com 20 e 40% de glicerol, Mali et al. (2005) mostraram que o valor de umidade relativa crítica foi de 75%, no entanto Bertuzzi et al. (2007), para filmes com alto teor de amilose, obteve valor próximo a 70%.

O ganho de umidade dos filmes biodegradáveis após a aplicação no solo foi menor do que antes da aplicação. O FBBd (após 8 semanas) manteve a umidade praticamente constante em torno de 0,015 g/g e o FBPd em torno de 0,009 g/g até a URE de 60%, aumentando para 0,035 g/g e 0,02 g/g, respectivamente, nas URE acima de 60%. A redução da hidrofiliçidade dos filmes após a aplicação no solo provavelmente foi devido ao rearranjo das cadeias de amido e PBAT, ao ficarem expostos a variação de temperatura, umidade e radiação solar. De acordo com Kijchavengkul et al. (2008), a fotodegradação e a formação de ligações cruzadas são os principais responsáveis pelas mudanças na estrutura, perda de resistência e aumento da fragilidade dos filmes. Segundo Chandra e Rustgi (1998), na presença da luz ultravioleta pode ocorrer oxidação, diminuindo a estabilidade dos filmes.

Os filmes de polietileno (FCPB) tiveram pouco ganho de umidade antes da aplicação (0,01g/g) e depois (0,009 g/g) e foram praticamente constantes sob todas as URE. A maioria dos filmes plásticos usados na agricultura para construção de estufas de solarização, casas de vegetação e na cobertura do solo possui aditivos estabilizadores de luz ultravioleta a fim de reduzir os danos aos filmes mantendo a sua estabilidade. Estes aditivos se ligam aos radicais livres liberados pela luz ultravioleta, impedindo que causem danos aos polímeros prolongando a vida útil dos filmes (BARROS et al., 2004).

### 3.3.4 Gramatura

Os filmes biodegradáveis e de polietileno apresentaram diferentes gramaturas, tanto antes da colocação no solo (tempo zero) como após 8 semanas (Tabela 3.5). A gramatura do FBB foi o que apresentou o maior valor e o FCPB o menor. As diferenças nas gramaturas dos filmes podem ser explicadas devido às diferenças na estrutura, na espessura e principalmente na sua composição.

A gramatura do FBB foi de 224,6 g/m<sup>2</sup> no tempo zero e 144,2 g/m<sup>2</sup> após 8 semanas, correspondendo a uma redução de 36% em relação à gramatura inicial, e o FBP, 131,5 e 125,6 g/m<sup>2</sup>, respectivamente, ou seja, uma redução de 4,5%. Esta redução da gramatura foi ocasionada pela perda de massa do filme

devido à fotodegradação e biodegradação, pois os filmes estavam expostos diretamente à luz solar e em contato com o solo.

**Tabela 3.5** – Gramatura dos filmes antes (tempo zero) e após 8 semanas no solo.

Filme	Gramatura (g/m <sup>2</sup> )	
	Tempo zero	8 semanas
FBB	224,6 <sup>a, A</sup> (±0,2)	144,2 <sup>b, A</sup> (±0,1)
FBP	131,5 <sup>a, B</sup> (±0,1)	125,6 <sup>b, B</sup> (±1,2)
FCPB	23,1 <sup>a, C</sup> (±0,2)	22,9 <sup>a, C</sup> (±0,1)

Filme biodegradável branco (FBB); Filme biodegradável preto (FBP); Filme controle de polietileno (FCPB).

<sup>a, b</sup> Médias com letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

<sup>A, B, C</sup> Médias com letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

O FCPB teve os valores de gramatura menores, em torno de 23<sup>2</sup> g/m<sup>2</sup> e sem diferença significativa no tempo zero e depois da aplicação no solo. A maioria dos filmes de polietileno usados como cobertura do solo, possui estabilizadores de luz UV, baixa permeabilidade ao vapor de água e baixa sorção de água, fatores que dificultam a perda de massa e a degradação por microrganismos.

### 3.4 CONCLUSÕES

Os filmes de PBAT foram eficientes como cobertura de solo para produção de morangos, pois a qualidade e a massa fresca média dos frutos não apresentaram diferença quando comparado com o filme de polietileno. Houve a germinação e o desenvolvimento de ervas daninhas no canteiro onde foi usado o FBB, devido a sua transparência. As propriedades mecânicas dos filmes de PBAT apresentaram alterações após 8 semanas no solo e houve uma redução da gramatura, devido às variações de temperatura, umidade e radiação solar que podem ter sido responsáveis pela biodegradação, formação de ligações cruzadas e fotodegradação dos filmes biodegradáveis.

## 3.5 REFERÊNCIAS

- AOAC -ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official Methods of Analysis of AOAC international. 16<sup>th</sup> ed. Vol.2 Washington (USA): AOAC, 1995.
- BARROS, B.C. et al. Solarização do solo com filmes plásticos com e sem aditivo estabilizador de luz ultravioleta. **Horticultura brasileira**,v.22,n.2, abr-jun,2004.
- BERTUZZI,M.A.; ARMADA, A.; GOTTIFREDI, J.C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v.82, p.17-25, 2007.
- BHELLA, H.S. Effect of trickle irrigation and black mulch on growth, yield, and mineral composition of watermelon. **HortScience**, v.23, n.1,p.123-125, 1988.
- BRIASSOULIS, D. Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films under real field conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.1256-1272, 2006.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R.; Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**, v.23, p.1273-1335, 1998.
- COSTA, D.L.M.G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) -Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.
- GROPPO, G.A.; TESSARIOLI NETO, J. **A cultura do morangueiro**. Campinas: CATI, 1991. 16 p. (Boletim Técnico, 201).
- KIJCHAVENGKUL, T. et al. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch film. Part I: Field study. **Chemosphere**, v.71, p.942-953, 2008.
- MÜLLER; C.M.O., YAMASHITA, F; LAURINDO, J.B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v.72, n.1, p.82-87, 2008.
- PASSOS, F.A. **Influência de alguns sistemas de cultivo na cultura do morango (Fragaria x ananassa Duch.)**. 1997. 106 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) -Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.
- PETERSEN, K.; NIELSEN, P.V.; OLSEN, M.B. Physical and mechanical properties of biobased materials: starch, polylactate and polyhydroxybutyrate. **Starch/Starke**, v.53, p.356-361, 2001.
- RUTIAGA, M.O. et al. Mechanical property and biodegradability of cast films prepared from blends of oppositely charged biopolymers. **Journal of Polymers and the Environment**, v.13, p.185-191, 2005.

SAMPAIO, R.A.; ARAÚJO, W. F. Importância da cobertura plástica do solo sobre o cultivo de hortaliças. **Agropecuária técnica**, v.22, p.1-12, 2001.

SAKANAKA, L. S. **Confecção Filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SARANTÓPOULOS, C. G. L. et al. **Embalagens Plásticas Flexíveis – Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SILVA, A .F.; DIAS, M.S.C.; MARO, L.A.C. Botânica e fisiologia do morangueiro. **Informe Agropecuário EPAMIG**, v. 28, n. 236, p. 7-13, 2007.

STRECK, N.A.; SCHNEIDER, F.M.; BURIOL, G.A. Modificações físicas causadas pelo mulching. **Revista Brasileira de Agrometeorologia**, Santa Maria,v.2, p.131-142,1994.

SOBRAL, P.J.A. et al. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p.423-432, 2001.

STRECK, N.A.; SCHNEIDER, F.M.; BURIOL, G.A. Modificações físicas causadas pelo mulching. **Revista Brasileira de Agrometeorologia**, Santa Maria,v.2, p.131-142,1994.

TSEKLEEV, G. et al. Influence of photo-selective mulch films on tomatoes in greenhouses. **Plasticulture**, v.23, n6, p.985-988, 1988.

VANDERWERKEN, J.E.; WILCOX-LEE,D. Influence of plastic mulch and type and frequency of irrigation on growth and yield of bell pepper. **HortScience**, v.23, n.6,p.985-988, 1988.

VOTH, V. Plastics in the California strawberries. **HortScience**, Alexandria, v.7, n.4, p.378-80, 1972.

VOTH, V.; BRINGHURST, R.S. Culture and physiological manipulation of california strawberries. **HortScience**, Alexandria, v.25, n.8, p.889-92, 1990.

## ANEXO A



## Data sheet on product safety

® = registered trademark of BASF Aktiengesellschaft, unless noted otherwise.

**CAS number**

**Sicopal® Black K 0095**

12737-27-8

**EINECS number**

235-790-8

**Description**

chromium iron brown, (Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Colour Index**

Pigment Brown 29 / 77500

**Chemical nature**

Sicopal® Black K 0095 is a spinel pigment based on chromium[III] and iron oxides. It is practically insoluble; the heavy metal oxides are absorbed by the spinel lattice.

**Toxicology**

In animal studies, chromium iron brown pigments did not display acute toxicity. No acute irritant effect was shown in tests to determine the acute irritation of skin and mucous membranes. Their insolubility in water makes them non-bioavailable.

**Ecology**

Since Sicopal® Black K 0095 is practically insoluble in water, it does not pose a hazard to the environment. It can be removed mechanically from effluents. On controlled dumpsites, no dissolved heavy metals are released into the seepage water. During incineration of articles colored with it, Sicopal® Black K 0095 is recovered in its original form from the residual ash.

**Water hazard classification**

no hazard to waters (VwVwS of July 27, 2005, annex 1) (Germany)

**Labeling**

Labeling according to the German Ordinance on dangerous substances or corresponding EU directives: no labeling required.

**Dangerous classification**

**goods**

not hazardous under transport regulation

**Heavy metal contents**

No lead-, cadmium-, hexavalent chromium or mercury compounds have intentionally been added to Sicopal® Black K 0095. Analyses of representative standard samples have shown that the sum of the total content of these elements is less than 100 mg/kg and thus below the limits laid down in the EU packaging directive 94/62/EC and the American CONEG model. The requirements of the EU directive

on electronic devices, 2002/95/EC, and the EU directive on end-of-life vehicles, 2000/53/EC, are met. Sicopal® Black K 0095 may contain up to 50 mg/kg of hexavalent chromium. On average, the content of technically unavoidable impurities are as follows: arsenic < 5 mg/kg lead < 30 mg/kg cadmium < 5 mg/kg mercury < 1 mg/kg copper < 10 mg/kg selenium < 1 mg/kg On average, Sicopal® Black K 0095 contains 47 % of iron and 23 % of chromium.

**Halogen content**

By recipe, Sicopal® Black K 0095 does not contain halogens.

**Food Legislation**

According to tests on standard samples, Sicopal® Black K 0095 meets the purity requirements of the following food legislations (Type 8081) (also see Heavy metal contents): Europe Resolution AP (89). Germany BfR Recommendation IX, 190th information of June 1, 1994. Italy Decreto Ministeriale of March 21, 1973. Spain Resolucion del April 11, 1982 de la Subsecretaria de Sanidad. France not listed in the French positive list (Brochure No. 1227). USA not listed in the FDA positive list (21 CFR, § 178. 3297).

**Registration status**

Sicopal® Black K 0095 is listed in the chemical inventories of the following countries: EU, EINECS, Japan, METI, USA, TSCA, Korea, ECL, Canada, DSL Australia, AICS, Philippines, PICCS, China IECSC.

**Other legislation on chemicals**

Sicopal® Black K 0095 does not fall under the provisions of the Agreement on Chemical Weapons and does not contain any substances that are mentioned in the German Ordinance on the Prohibition of Certain Chemicals (ChemVerbotsV). It is produced without using substances that destroy ozone (Montreal Protocol on Ozone Depleting Substances).

**ANEXO B**

**Figura B.1** – Filme Biodegradável Preto (FBP)



**Figura B.2** – Filme Biodegradável Branco (FBB)

## ANEXO C

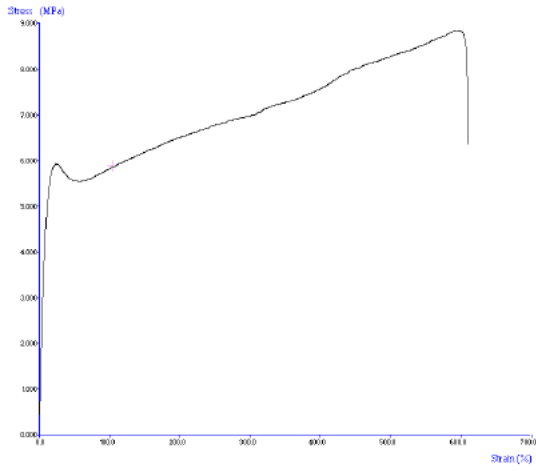


**Figura C.1** – Plantio das mudas de morango (a); colocação da cobertura do solo de FCPB na plantação comercial (b)

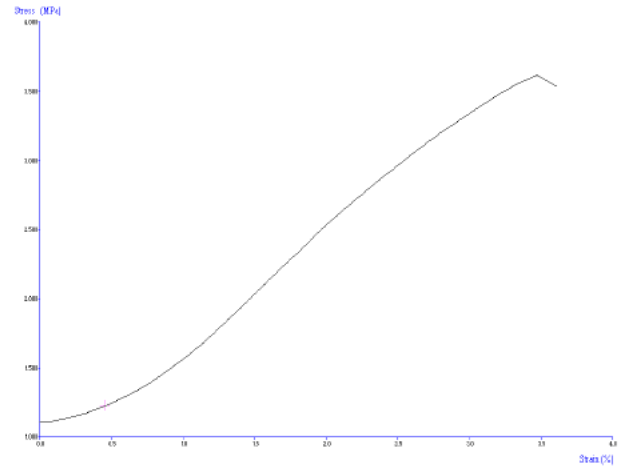


**Figura C.2** – Colocação da cobertura do solo com os FBB, FBP e FCPB

**ANEXO D**

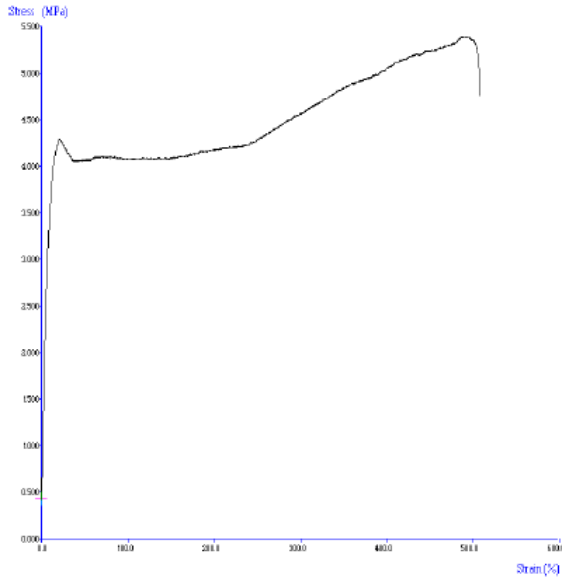


**FBBa**

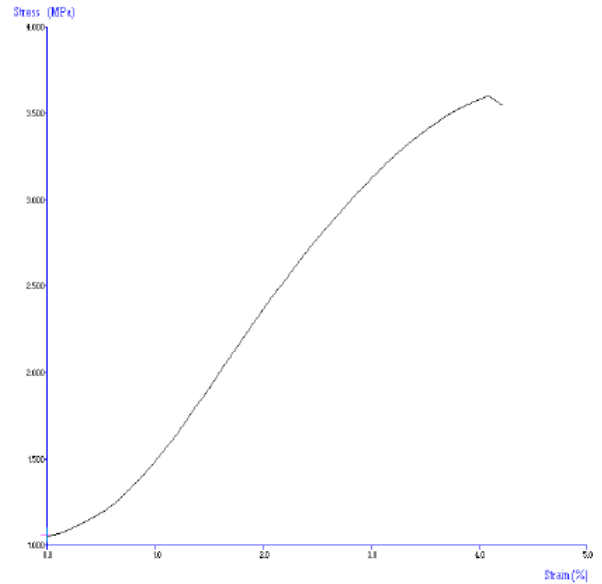


**FBBd**

**Figura D.1 –** Curva característica da relação força de tração versus alongamento para o FBBa e FBBd



**FBPa**



**FBPd**

**Figura D.2 –** Curva característica da relação força de tração versus alongamento para o FBPa e FBPd

## CAPÍTULO IV

## 4 ENSACAMENTO DE FRUTOS DE GOIABA (*Psidium guajava* L.) NA PRÉ-COLHEITA COM FILMES BIODEGRADÁVEIS

### Resumo

Para a produção de goiabas de boa qualidade visando comercialização *in natura* ou industrialização, práticas fitossanitárias, como o ensacamento dos frutos na pré-colheita, tem sido usada pelos fruticultores. O ensacamento protege os frutos principalmente do ataque de pragas como moscas-das-frutas (*Anastrepha spp.*) e gorgulho (*Conotrachelus psidii*), eliminando ou reduzindo o uso de inseticidas e fungicidas. O objetivo deste trabalho foi desenvolver e produzir filmes biodegradáveis pelo processo de extrusão, a partir de blendas amido de mandioca e poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), um poliéster biodegradável, para serem aplicados no ensacamento de frutos de goiaba na pré-colheita. Os filmes foram avaliados quanto as suas propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água, isotermas de sorção e gramatura. Os frutos foram avaliados por parâmetros físicos, químicos e de aparência. Os frutos não ensacados sofreram ataque do gorgulho, comprometendo a aparência dos mesmos, enquanto os frutos ensacados não foram atacados por pragas, e apresentaram aparência adequada para comercialização e o ensacamento não interferiu no desenvolvimento e características químicas dos frutos.

**Palavras-chave:** Amido. Ecoflex<sup>®</sup>. Poli(butileno adipato-co-tereftalato). Extrusão.

### 4.1 INTRODUÇÃO

A goiabeira pertence à família Myrtacea, originária da América Tropical e compreende cerca de 100 gêneros e aproximadamente 3.000 espécies (PINHEIRO, 2006). A espécie de maior expressão econômica é a *Psidium guajava* L., que se encontra amplamente difundida por todas as regiões tropicais e subtropicais do mundo (RAGA, 2006). No Brasil, a goiabeira é cultivada em escala comercial em quase todas as regiões, onde os frutos são consumidos *in natura* e também destinados à indústria, para produção de sucos, polpas, compotas e sorvetes (GOUVEIA et al., 2003). Segundo dados do Instituto Brasileiro de Frutas (IBRAF, 2009), a produção brasileira em 2007 foi de 316.301 toneladas, com destaque para os Estados de Pernambuco (103.108 ton), São Paulo (102.965 ton), Goiás (15.565 ton) e Bahia (14.774 ton).

A goiaba ocupa posição de destaque entre as frutas devido ao seu alto teor de vitamina C e A e também vitaminas do complexo B, como tiamina e riboflavina além de elevados teores de fibra e açúcares totais, sendo considerada equilibrada no que diz respeito ao valor nutricional (SOARES et al., 2007; LIMA et al., 2002).

Para a valorização da goiaba, tanto para consumo *in natura* como industrial são necessárias práticas fundamentais como desenvolvimento de cultivares adaptadas as diferenças edafoclimáticas (PEREIRA; NACHTIGAL, 2002) e uma série de cuidados especiais como poda, irrigação, raleio e ensacamento dos frutos (CAVALINI, 2004; KAYS, 1999). O ensacamento dos frutos é uma prática fitossanitária muito usada pelos fruticultores que tem como objetivo proteger os frutos principalmente do ataque de pragas como mosca-da-fruta (*Anastrepha spp.*), gorgulho (*Conotrachelus psidii*), percevejo da verrugose (*Monalonium annulipes*) e ferrugem (*Puccinia psidii*), na qual elimina ou reduz o uso de inseticidas e fungicidas (LEMOS, 2002); (PINHEIRO, 2006). Essa prática, junto com outras técnicas, tem facilitado a produção de frutas orgânicas (FAORO, 2003). O ensacamento dos frutos tem sido recomendado para diversas culturas como goiabeira (LIPP; SECCHI, 2002), pessegueiro (COELHO et al., 2009), figueira (MAZARO et al., 2005), pereira (FAORO; MONDARDO, 2004), caquizeiro (BIASI et al., 2007) e tomateiro (JORDÃO; NAKANO, 2002). Segundo Rivadulla (apud JORDÃO; NAKANO, 2002), além do controle de pragas, o ensacamento dos frutos pode ter outras funções, como o manejo e o controle da tonalidade da coloração para manter a uniformidade da cor. Na Espanha, os cachos das uvas são ensacados durante o seu desenvolvimento e recebem um selo de qualidade durante a comercialização (JORDÃO; NAKANO, 2002).

Os materiais mais empregados na produção de sacos para frutos são: papel tipo Kraft (LIPP; SECCHI, 2002, FAORO, 2004), papel manteiga, polietileno (MAZARO et al., 2005), polipropileno microperfurado (BIASI et al., 2007; SANTOS et al., 2007) e tecido não tecido (TNT) (MALGARIM, 2007, COELHO et al., 2008), onde os sacos de papel tipo Kraft e papel manteiga possuem baixa resistência mecânica e são susceptíveis a ação da água, sendo um problema na questão das chuvas (FAORO et al., 2004; MALGARIM, 2007). Os sacos de polietileno, polipropileno e TNT após a sua utilização, muitas vezes são queimados

liberando substâncias nocivas no ar ou são deixados no pomar em contato direto com o solo, constituindo um problema ambiental (RUTIAGA et al., 2005).

Polímeros biodegradáveis como ácido polilático (PLA), policaprolactona (PCL), polihidroxialcanoatos (PHA), 3-hidroxi-butirato (PHB), polihidroxi-butirato-co-valerato (PHBV) e marcas comerciais como Bioplast<sup>®</sup>, Ecoflex<sup>®</sup>, Mater-Bi<sup>®</sup>, NatureWorks<sup>®</sup>, têm sido usados para substituição de alguns polímeros convencionais, porém diversos desses produtos ainda possuem elevado custo e não são produzidos no Brasil ou o são ainda em pequena escala (WANG et al., 2004; VARGHA; TRUTER, 2005; DAVIS; SONG, 2006).

O desenvolvimento e a aplicação de filmes biodegradáveis na agricultura, em especial para o ensacamento de frutos ainda não foi estudado no Brasil e pode se tornar uma boa alternativa para proteger os frutos das principais pragas como as moscas-das-frutas. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver filmes biodegradáveis pelo processo de extrusão para produção de sacos para frutos.

## 4.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.2.1 Material

Foram utilizados amido de mandioca nativo (Indemil, Brasil) e glicerol comercial (Dinâmica, Brasil) para a produção do amido termoplástico. O polímero biodegradável utilizado foi o polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT), produzido pela Basf (Alemanha) com nome comercial de Ecoflex<sup>®</sup> 7011.

Para comparação com os filmes biodegradáveis foi adquirido da empresa Softbond (Brasil), o tecido não tecido (TNT) na cor bege claro.

### 4.2.2 Produção dos Filmes e Preparo dos Sacos para o Ensacamento dos Frutos

Os filmes foram produzidos pelo processo de extrusão, com uma extrusora de laboratório marca BGM modelo EL-25 composta por rosca com

diâmetro de 25 mm; caixa de alimentação com refrigeração a água; acionamento por motor de 10 CV com inversor de frequência; 4 zonas de aquecimento; sistema com ar interno para formação do balão e ar externo para resfriamento para formar filmes com diâmetro de 300 -350mm; 2 bobinas de acionamento pneumático; controladores e indicadores de temperatura digital microprocessado controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento; e granulador com regulador de velocidade.

O amido termoplástico (ATp) foi produzido pela mistura de amido de mandioca e glicerol, sendo utilizados 25g de glicerol para cada 75g de amido. Essa mistura foi extrusada e peletizada e em seguida misturada nas proporções para a formação dos filmes, sendo o filme biodegradável 30 (FB30) composto por 30% ATp + 70% de PBAT, filme biodegradável 50 (FB50) composto por 50% ATp + 50% de PBAT e o filme biodegradável 70 (FB70) com 70% ATp + 30% de PBAT. Os pellets de mistura foram reprocessados duas vezes e em seguida extrusados para formação de filme pela técnica de balão.

Para o preparo dos sacos para os frutos, os filmes FB30, FB50, FB70 com espessuras de 94 ( $\pm$  20); 108 ( $\pm$  14) e 82 ( $\pm$  12)  $\mu$ m, respectivamente foram cortados no sentido longitudinal com 20 ( $\pm$  0,5) cm de altura e 15 ( $\pm$  0,5) cm de largura e termossoldados na parte inferior em uma seladora automática Micromatic (Brasil) com temperatura de 130°C por 5 segundos (Anexo E). Em seguida os sacos foram perfurados na parte inferior, próximo a solda com 4 furos de 0,3 cm, com auxílio de alicate vazador.

#### 4.2.3 Ensacamento dos Frutos de Goiaba

O ensacamento dos frutos foi realizado em um pomar de goiabeiras (*Psidium guajava* L.) variedade 8501-1, localizado na Fazenda Escola da Universidade Estadual de Londrina (latitude 23°20'23.45"S, longitude 51°12'32.28", altitude de 532m e clima subtropical úmido (Cwa) segundo a classificação Köppen. O ensacamento dos frutos foi realizado no início do desenvolvimento dos frutos, quando os mesmos apresentaram diâmetro transversal médio de 3,5 cm (5 de dezembro de 2008), utilizando 5 tratamentos: filme biodegradável com 30% de ATp (FB30); filme biodegradável com 50% de ATp (FB50); filme biodegradável com 70%

de ATp (FB70), TNT e controle (sem saco). Os sacos foram colocados sobre os frutos, fechados com arame e permaneceram até a colheita, realizada quando os frutos estavam no estágio de maturação “verde maturo” (13 de janeiro a 4 de fevereiro de 2009). As amostras controle (C) foram sinalizadas com uma fita vermelha no pedúnculo dos frutos. Foram ensacados 160 frutos em 16 plantas, distribuídas em quatro blocos aleatórios com quatro plantas cada, totalizando 32 repetições para cada tratamento (Anexo F e G).

Durante o experimento, não foi realizado tratamento fitossanitário e irrigação, somente foi feita a limpeza manual do pomar com auxílio de enxada.

Os dados de temperatura e precipitação média foram obtidos mensalmente através do Sistema de Monitoramento Climático da Fazenda Escola (UEL – Londrina). Nos meses de dezembro de 2008, janeiro e fevereiro de 2009 os valores de temperatura média foram de 25, 24 e 24,5°C e precipitação de 67,5; 290,5 e 220 mm, respectivamente.

#### 4.2.4 Caracterização dos Filmes

##### 4.2.4.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de tração foram determinadas em um texturômetro Stable Micro Systems (modelo TATX2i, Inglaterra), de acordo com a metodologia da American Society for Testing and Material (ASTM D882-00, 2002), com algumas modificações. As amostras foram cortadas com 70 mm de comprimento e 7 mm de largura, distância entre as garras de 30 mm e velocidade de tração de 0,8 mm/s. As propriedades determinadas foram resistência máxima a tração na ruptura (MPa), alongamento na ruptura (elongação) (%) e módulo Young ou de elasticidade (MPa).

Os testes de perfuração foram realizados para determinar a força máxima na ruptura (N) e a deformação (mm) das amostras de acordo com procedimentos descritos por Sarantópoulos et al. (2002), com algumas modificações. Amostras de filmes com diâmetro de 60 mm foram fixadas sobre uma base circular (20 mm) do texturômetro, e uma sonda cilíndrica de 5 mm de diâmetro foi forçada, com velocidade de 1 mm/s, perpendicularmente sobre a superfície do

filme. Curvas de força *versus* deformação foram registradas, sendo que a força máxima na ruptura corresponde ao ponto máximo da curva e a deformação à distância no ponto de ruptura. Foram realizadas 10 medidas para cada amostra.

#### 4.2.4.2 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada, gravimetricamente, de acordo com método ASTM E96-00 (2000). Os filmes foram condicionados por 48 horas, à temperatura de 25°C e 64,5% de umidade relativa de equilíbrio. Os filmes foram fixados na abertura circular (60 mm) da cápsula de permeabilidade, através do emprego de cera de vedação, de modo a garantir que a migração de umidade ocorra exclusivamente através do filme. Dentro das cápsulas colocou-se a solução salina de menor umidade relativa e as amostras foram condicionadas em dessecador contendo a solução saturada de maior umidade relativa à 25°C. As soluções saturadas utilizadas propiciaram gradiente de umidade relativa de 33% (0-33%, 33-64% e 64-97%). Foram feitas pesagens sucessivas, em intervalos de tempo regular de 12 horas, até a obtenção de uma taxa constante de ganho de massa num período de 8 dias. O ganho de massa (g) foi graficado em função do tempo de análise (dia) e, da reta obtida por regressão linear no regime constante, foi determinado o coeficiente angular (g/t), e calculada a taxa de permeação ao vapor de água (TPVA). Em seguida foi determinada a permeabilidade ao vapor de água (PVA).

#### 4.2.4.3 Isotermas de sorção

Amostras de 20 mm x 20 mm foram desidratadas por 4 semanas em dessecador contendo  $\text{CaCl}_2$ , que mantém aproximadamente 0% de umidade relativa de equilíbrio (URE). Após esse período as amostras foram condicionadas a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  em potes herméticos contendo diferentes soluções saturadas de sais  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}(\text{NO}_2)$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$  com as respectivas URE (11,3%, 32,8%, 42,3%, 52,9%, 65,4%, 75,3%, 84,3%, 90,3% e 97,3%). As amostras foram pesadas de 2 em 2 horas até a décima segunda hora e, a partir de então a

cada 24 horas até atingirem o equilíbrio. A umidade das amostras (% base seca) foi determinada gravimetricamente pelo método de secagem em estufa a 105°C por 24h, em triplicata (AOAC, 1995).

#### 4.2.4.4 Gramatura

A gramatura dos filmes foi determinada pela média aritmética da relação massa/área ( $\text{g/m}^2$ ) de 10 amostras com dimensões de 50x50mm e a massa das amostras foi determinada em balança analítica (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

#### 4.2.5 Análise dos Frutos

Após a colheita foram realizadas as seguintes medidas nos frutos: diâmetro transversal (mm), diâmetro longitudinal (mm), massa fresca (g), cor da casca (colorímetro Minolta modelo CR-300), acidez titulável (% de ácido cítrico) (AOAC, 1995); pH (AOAC, 1995); sólidos solúveis totais expressos em °Brix (AOAC, 1995) e vitamina C (mg/100g) (CARVALHO et al., 1990). Foi feita também uma classificação em termos da aparência dos frutos de acordo com a Tabela 4.1 (CEASA-MG, 2008).

**Tabela 4.1** – Classificação dos frutos de goiaba em função da aparência

<b>NOTA</b>	<b>CLASSIFICAÇÃO</b>	<b>CARACTERÍSTICA (defeito por <math>\text{cm}^2</math> de superfície do fruto)</b>
5	Excelente	$\leq 1$ defeito leve
4	Boa	$>1$ e $\leq 3$ defeitos leves
3	Razoável	$> 3$ e $< 6$ defeitos leves
2	Ruim	$> 6$ e $< 9$ defeitos leves e com dano profundo
1	Péssima	$> 9$ defeitos leves e, ou, frutos com podridão

## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1 Propriedades Mecânicas dos Filmes

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas antes do ensacamento (tempo zero) e após a colheita. No tempo zero os sacos produzidos com filmes de PBAT (FB30, FB50 e FB70) antes da aplicação apresentaram boas características de homogeneidade e manuseabilidade, sem propensão ao rasgamento.

Em relação à resistência máxima à tração, alongamento e módulo de Young, o FB50 e FB70 antes do ensacamento dos frutos não apresentaram diferença significativa entre si ( $p < 0,05\%$ ) (Tabela 4.2), entretanto o FB30 apresentou maior resistência à tração, maior elasticidade (alongamento) e maior rigidez (módulo de Young), se comparado com o FB50 e FB70. Segundo Alves, (2007), a incorporação de amido termoplástico na formulação dos filmes biodegradáveis reduz a resistência máxima a tração e a alongamento, nos filmes de PBAT puro os valores foram, respectivamente, 21,7 MPa e 700%.

Após a colheita dos frutos, no período de 6 a 9 semanas, todos os filmes estavam mais frágeis, rígidos, porém sem fissuras (Tabela 4.3). O FB70 foi o que apresentou maior fragilidade e propensão ao rasgamento, porém permaneceu íntegro até o momento da colheita. O filme FB30 perdeu aproximadamente 50% da resistência à tração e reduziu cerca de 80% o alongamento na ruptura, se comparado com o tempo zero. O FB50 não apresentou variação na resistência à tração, porém houve redução do alongamento em torno de 100 vezes se comparado ao tempo zero. Não foi possível determinar as propriedades mecânicas do tratamento FB70 devido à fragilidade dos filmes. O módulo de Young dos filmes FB30 dobrou e do FB50 aumentou em torno de 100 vezes, confirmando o aumento da rigidez e da fragilidade dos filmes após a colheita dos frutos.

**Tabela 4.2** – Propriedades mecânicas dos filmes antes do ensacamento (tempo zero).

<b>Filme</b>	<b>Resistência máxima à tração na ruptura</b>	<b>Alongamento na ruptura</b>	<b>Módulo de Young</b>
	<b>(Mpa)</b>	<b>(%)</b>	<b>(MPa)</b>
<b>FB30</b>	13,0 <sup>a</sup> (±0,8)	697 <sup>a</sup> (±9)	47 <sup>a</sup> (±4)
<b>FB50</b>	7,3 <sup>b</sup> (±1,1)	579 <sup>b</sup> (± 81)	32 <sup>b</sup> (±3)
<b>FB70</b>	6,8 <sup>b</sup> (±1,4)	551 <sup>b</sup> (±112)	33 <sup>b</sup> (± 6)

<sup>a,b</sup> Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

FB30: 30% de ATp; FB50: 50% de ATp; FB70: 70% de ATp

As variações de temperatura, umidade, vento e radiação solar foram os principais fatores responsáveis pelas perdas da resistência mecânica e aumento da rigidez dos filmes, provavelmente devido à fotodegradação e formação de ligações cruzadas, pois de acordo com Kijchavengkul et al. (2008), a fotodegradação e a formação de ligações cruzadas são os principais responsáveis pelas mudanças na estrutura, perda de resistência e aumento da fragilidade dos filmes. Segundo Chandra e Rustgi (1998), na presença da luz ultravioleta pode ocorrer oxidação, diminuindo a estabilidade dos filmes.

Kijchavengkul et al. (2008) fizeram cobertura de solo (*mulch film*) com filmes de PBAT branco e preto e obtiveram resultados semelhantes, onde os filmes apresentaram redução da resistência e da alongação a partir da segunda semana.

Os resultados de perfuração dos filmes FB30, FB50 e FB70 no tempo zero e após a colheita dos frutos podem ser observados na Tabela 4.4. O filme FB30 apresentou maior resistência (força máxima na perfuração) no tempo zero (17,6 N) se comparado com o FB50 (11,8 N) e o FB70 (11,9 N) que não tiveram diferença significativa entre si. Após a colheita os filmes FB30 e FB50 perderam 63% e 46% da resistência, respectivamente e o FB70 estava muito rígido e quebradiço, dificultando a realização da análise.

**Tabela 4.3** – Propriedades mecânicas dos filmes após a colheita dos frutos.

Filme	Resistência máxima à tração na ruptura	Alongamento na ruptura	Módulo de Young
	(Mpa)	(%)	(MPa)
FB30	7,1 <sup>a</sup> (±1,3)	172 <sup>a</sup> (±207)	108 <sup>b</sup> (±17)
FB50	8,1 <sup>a</sup> (±1,1)	5 <sup>a</sup> (±4)	358 <sup>b</sup> (±56)
FB70	-	-	-

<sup>a,b</sup> Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

FB30: 30% de ATp; FB50: 50% de ATp; FB70: 70% de ATp

#### 4.3.2 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A PVA dos filmes FB30, FB50 E FB70 antes do ensacamento dos frutos foram na ordem de  $2,0 \cdot 10^{-6}$  g/m.Pa.dia sob gradiente de umidade relativa de equilíbrio ( $\Delta$ URE) de 0-33% e sob  $\Delta$ URE de 33-64% e 64-97% os valores de PVA aumentaram com o aumento da concentração de ATp, sendo que o maior valor encontrado foi de  $7,73 \cdot 10^{-6}$  g/m.Pa.dia para o filme FB70 sob  $\Delta$ URE de 64-97% (Tabela 4.5). Scapim (2009) encontrou valores de PVA de  $6,95 \cdot 10^{-6}$  g/m. Pa.dia para filmes de PBAT com 30% ATp sob  $\Delta$ URE de 64-97%.

**Tabela 4.4** – Teste de perfuração dos filmes antes do ensacamento e após a colheita dos frutos.

Filme	Força máxima na perfuração		Deformação na perfuração	
	(N)		(mm)	
	Tempo zero	Após colheita	Tempo zero	Após colheita
FB30	17,6 <sup>a</sup> (±4,4)	6,4 <sup>a</sup> (±2,3)	22,2 <sup>a</sup> (±1,4)	9,9 <sup>a</sup> (±4,5)
FB50	11,8 <sup>b</sup> (±3,5)	6,4 <sup>a</sup> (±1,4)	22,6 <sup>a</sup> (±3,0)	4,8 <sup>b</sup> (±0,5)
FB70	11,9 <sup>b</sup> (±3,6)	-	22,8 <sup>a</sup> (±4,6)	-

<sup>a,b</sup> Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

FB30: 30% de ATp; FB50: 50% de ATp; FB70: 70% de Atp

As permeabilidades dos filmes de ATp são maiores se comparado com outros materiais como PVA e polietileno (PETERSEN; NIELSEN; OLSEN, 2001). Costa (2008) produziu filmes por extrusão de ATp puro com 20% de glicerol e obteve valores de PVA de 8,43; 12,31 e 28,56.10<sup>-6</sup> g/m.Pa.dia sob  $\Delta$ URE de 0-33% e 33-64% e 64-97%, respectivamente. De acordo com Muller, Yamashita e Laurindo (2008); Costa (2008) e Sakanaka (2007), a PVA dos filmes contendo amido termoplástico aumenta com o aumento da  $\Delta$ URE devido ao inchamento excessivo na matriz polimérica, aumentando a velocidade de difusão das moléculas de água e, conseqüentemente, diminuindo as propriedades de barreira.

A análise de PVA após a colheita dos frutos foi mais difícil de ser realizada devido à fragilidade dos filmes, em especial o FB70 sob gradiente de 0-33%, que apresentou fissuras quando colocado na cápsula. A PVA dos filmes após a colheita teve o mesmo comportamento dos filmes antes do ensacamento, onde a PVA do FB70 foi maior do que o FB30 e FB50 com o aumento das  $\Delta$ URE. As permeabilidades dos filmes antes e depois da colheita tiveram pouca variação nas mesmas  $\Delta$ URE, indicando que as variações climáticas de temperatura, umidade, vento e radiação solar não tiveram influência nos valores da permeabilidade de água dos filmes.

**Tabela 4.5 – Permeabilidade dos filmes no tempo zero e após a colheita.**

Filme	Permeabilidade ao vapor de água ( $\times 10^6$ ) (g/m.Pa.dia)		
	Gradiente de URE (%)	Tempo zero	Após colheita
<b>FB30</b>	0 - 33	2,14 <sup>b, F</sup> ( $\pm 0,10$ )	2,55 <sup>a, E</sup> ( $\pm 0,06$ )
	33 - 64	3,72 <sup>a, E</sup> ( $\pm 0,08$ )	3,42 <sup>b, D</sup> ( $\pm 0,14$ )
	64 - 97	5,81 <sup>a, C</sup> ( $\pm 0,44$ )	4,41 <sup>b, C</sup> ( $\pm 0,10$ )
<b>FB50</b>	0 - 33	2,03 <sup>b, F</sup> ( $\pm 0,03$ )	2,24 <sup>a, E</sup> ( $\pm 0,07$ )
	33 - 64	4,49 <sup>b, D</sup> ( $\pm 0,22$ )	5,04 <sup>a, C</sup> ( $\pm 0,21$ )
	64 - 97	6,69 <sup>a, B</sup> ( $\pm 0,30$ )	6,84 <sup>a, B</sup> ( $\pm 0,19$ )
<b>FB70</b>	0 - 33	1,73 <sup>F</sup> ( $\pm 0,25$ )	-
	33 - 64	5,53 <sup>a, C</sup> ( $\pm 0,13$ )	6,73 <sup>a, B</sup> ( $\pm 0,71$ )
	64 - 97	7,73 <sup>b, A</sup> ( $\pm 0,08$ )	9,76 <sup>a, A</sup> ( $\pm 0,01$ )

<sup>a, b</sup> Médias com letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

<sup>A, B</sup> Médias com letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

FB30: 30% de ATP; FB50: 50% de ATP; FB70: 70% de ATP

A análise de PVA após a colheita dos frutos foi mais difícil de ser realizada devido à fragilidade dos filmes, em especial o FB70 sob gradiente de 0-33%, que apresentou fissuras quando colocado na cápsula. A PVA dos filmes após a colheita teve o mesmo comportamento dos filmes antes do ensacamento, onde a PVA do FB70 foi maior do que o FB30 e FB50 com o aumento das  $\Delta$ URE. As permeabilidades dos filmes antes e depois da colheita apresentaram diferenças significativas, mas os resultados permaneceram dentro da mesma grandeza.

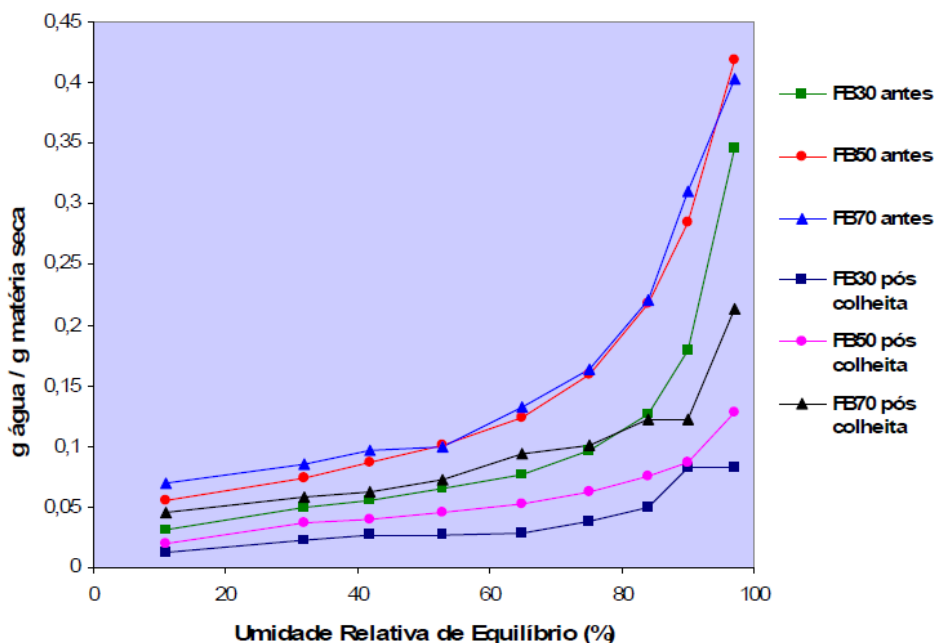
### 4.3.3 Isotermas de Sorção de Água dos Filmes

As isotermas de sorção dos filmes fornecem informações quanto à sua hidrofiliabilidade sob diferentes umidades relativas. Como se observa na Figura 4.1 a umidade (g de água/g de matéria seca) dos filmes manteve-se aproximadamente constante para todos os filmes até a umidade relativa de equilíbrio (URE) de 60%, sendo que os valores aumentaram de forma mais acentuada até URE de 97%. Os filmes FB50 e FB70 antes do ensacamento dos frutos tiveram maior ganho de umidade, chegando a 0,42 e 0,40 g/g sob 97% URE.

A natureza hidrofílica do amido faz com que os filmes com maior concentração de ATp tenham maior capacidade de sorção de água em relação aos filmes de PBAT puro, o que foi observado por outros autores que trabalharam com blendas de ATp e PBSA (SAKANAKA, 2007), e AT e PBAT (ALVES, 2007; COSTA, 2008). Para filmes de amido de mandioca com 20 e 40% de glicerol, Mali et al. (2005) mostraram que o valor de umidade relativa crítico foi de 75%, no entanto Bertuzzi et al. (2007), para filmes com alto teor de amilose, obteve valor próximo a 70%. De acordo com Peterson e Stading (2005), a água se liga através de pontes de hidrogênio formadas a partir de grupos hidroxilas livres presentes na matriz dos filmes. Nos filmes de PBAT estes grupamentos podem ser do amido ou do glicerol, já que o PBAT não apresenta afinidade pela água.

O ganho de umidade dos filmes após a colheita dos frutos foi menor que antes da aplicação. O filme FB70 foi o que apresentou maior ganho de umidade, em que manteve o valor praticamente constante em torno de 0,09 g/g até URE de 65% e depois teve um aumento, chegando a 0,20 g/g sob 97% URE, sendo praticamente a metade do valor do ganho de umidade do mesmo filme (FB70) antes do ensacamento dos frutos. O FB30 foi o que teve menor ganho de umidade, onde o valor máximo foi de 0,08 g/g sob 97% URE.

A redução da hidrosopicidade dos filmes após a colheita dos frutos provavelmente foi devido à fotodegradação e a formação de ligações cruzadas, ao ficarem expostos a variação de temperatura, umidade, vento e radiação solar, conforme discutido anteriormente.



FB30: 30% de ATP; FB50: 50% de ATP; FB70: 70% de ATP

**Figura 4.1** – Isoterms dos filmes antes e depois da colheita.

#### 4.3.4 Gramatura

Os filmes FB30, FB50 e FB70 apresentaram diferentes gramaturas, tanto no tempo zero como após colheita (Tabela 4.6). Antes e depois do ensacamento dos frutos, a gramatura do filme FB70 foi o que apresentou os maiores valores,  $185 \text{ g/m}^2$  e  $127 \text{ g/m}^2$ , respectivamente e o FB30 os menores valores,  $91 \text{ g/m}^2$  e  $70 \text{ g/m}^2$ . As variações nas gramaturas dos filmes ocorreram devido às diferenças na estrutura, espessura e principalmente na sua composição. De acordo com Scapim (2009), o menor valor de gramatura para os filmes com maior concentração de PBAT pode ser explicado pelo fato da adição de ATP ocasionar aumento na viscosidade e diminuição da elasticidade da massa polimérica. Houve redução da gramatura dos filmes após a colheita, sendo que o FB70 foi o que apresentou maior redução, em torno de 31% e o FB50 foi o que teve menor redução, em torno de 2,5%. A redução da gramatura provavelmente foi ocasionada pela perda de massa, formação de ligações cruzadas e rearranjo das cadeias poliméricas dos filmes devido à ação da luz, variações de temperatura e umidade.

**Tabela 4.6 – Gramatura dos filmes no tempo zero e após a colheita.**

Filme	Gramatura (g/m <sup>2</sup> )	
	Tempo zero	Após colheita
<b>FB30</b>	91 <sup>a, C</sup> (±17)	70 <sup>b, C</sup> (±10)
<b>FB50</b>	112 <sup>a, B</sup> (±11)	110 <sup>a, B</sup> (±18)
<b>FB70</b>	185 <sup>a, A</sup> (±15)	127 <sup>b, A</sup> (±12)

a,b

Médias com letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

A, B, C

Médias com letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

#### 4.3.5 Avaliação da Qualidade dos Frutos de Goiabas em Função do Ensacamento

Para avaliação da qualidade dos frutos de goiaba, foram realizadas as análises dos frutos ensacados com os filmes FB30, FB50, FB70, e o TNT e comparados com os frutos controle (não ensacados).

##### 4.3.5.1 Características físicas

Não houve diferença entre os tratamentos em relação à massa fresca média dos frutos, diâmetro transversal e longitudinal, indicando que o ensacamento não teve influência sobre o desenvolvimento dos frutos, quando comparados com o controle (Tabela 4.7). A massa fresca média dos frutos foi próximo aos valores encontrados por Rocha (2005), que realizou ensacamento dos frutos de goiaba variedade 8501-1 com sacos de papel manteiga e obteve massa fresca média de 162,57 g.

Em relação à cor dos frutos, os valores foram próximos a 100 °H, sendo que os frutos ensacados com os filmes FB30 e TNT tiveram os maiores valores, 104,4 e 101,3°H respectivamente, indicando que os frutos estavam entre o estágio 2 (quebra da cor verde) e 3 (início da coloração amarela) de maturação. Cavalini (2004) estudou a variedade Paluma e obteve valores de cor entre 89,7 e 114,4°H.

**Tabela 4.7** – Características físicas dos frutos ensacados e controle.

Tratamento	Massa fresca (g)	DL (mm)	DT (mm)	Cor (H)	Nota
<b>FB30</b>	125 <sup>a</sup> (±28)	70 <sup>a</sup> (±6)	58 <sup>a</sup> (±4)	104,4 <sup>a</sup> (±5)	4,5 <sup>a</sup>
<b>FB50</b>	146 <sup>a</sup> (±25)	72 <sup>a</sup> (±5)	61 <sup>a</sup> (±4)	99,9 <sup>b</sup> (±1)	4,5 <sup>a</sup>
<b>FB70</b>	129 <sup>a</sup> (±20)	71 <sup>a</sup> (±5)	59 <sup>a</sup> (±4)	100,5 <sup>b</sup> (±2)	4,5 <sup>a</sup>
<b>TNT</b>	127 <sup>a</sup> (±27)	69 <sup>a</sup> (±4)	58 <sup>a</sup> (±4)	101,3 <sup>a,b</sup> (±1)	4,5 <sup>a</sup>
<b>C</b>	142 <sup>a</sup> (±42)	70 <sup>a</sup> (±6)	60 <sup>a</sup> (±7)	98,5 <sup>b</sup> (±1)	1,0 <sup>b</sup>

a, b

Médias com letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

FB30: 30% de ATp; FB50: 50% de ATp; FB70: 70% de ATp

Tecido Não Tecido (TNT); Controle (C).

DL: Diâmetro longitudinal

DT: Diâmetro transversal

Em relação à aparência visual dos frutos, observa-se na Tabela 4.7 e na Figura 4.2a que os frutos ensacados tiveram qualidade superior se comparado com os frutos controle. Os frutos ensacados pelo FB30, FB50, FB70 e TNT tiveram classificação entre “excelente” (Nota 5) e “boa” (Nota 4), com ausência de lesões na superfície da casca, manchas ou amassados e também não apresentaram necrose na parte interna na maioria dos frutos analisados.

Os frutos controle tiveram classificação “péssima” (Nota 1) em relação à aparência visual (> 9 defeitos leves e/ou frutos com podridão), com danos profundos como lesões na casca, necrose e podridão na polpa (Figura 4.2b). Praticamente 100% dos frutos controle foram atacados pelo gorgulho, causando a queda de 43% que após entrar em contato com o solo, apodreceram e atraíram as moscas-das-frutas que infestaram os frutos no solo, entretanto, não conseguiram atacar os frutos protegidos pelos filmes biodegradáveis e pelo TNT. Malgarim et al. (2007) estudaram a eficiência do ensacamento dos frutos de goiaba com saco de papel pardo, saco branco encerado e TNT e obteve 51,25%, 65% e 70% de frutas sadias, respectivamente, sendo que nos frutos não ensacados a infestação por mosca-da-fruta foi de 100%.



FB30: 30% de ATp; FB50: 50% de ATp; FB70: 70% de ATp

Tecido Não Tecido (TNT); Controle (C).

**Figura 4.2** – Frutos ensacados com os filmes FB30, FB50, FB70 e Controle (a); Fruto controle com necrose causada pelo gorgulho (b).

O ensacamento dos frutos com os filmes biodegradáveis FB30, FB50 e FB70 foram eficientes para o controle do ataque do gorgulho e das mosca-da-fruta e não interferiram nas características físicas dos frutos. O uso de filmes biodegradáveis é uma alternativa para substituição de alguns tratamentos fitossanitários e também de outros materiais usados para ensacar frutos como papel pardo, papel manteiga, sacos de polipropileno e o TNT.

#### 4.3.5.2 Características químicas

Os valores de pH variaram de 4,07 para os frutos ensacados com FB30 a 4,18 para os frutos controle, sendo que os frutos ensacados com TNT e controle tiveram os maiores valores (Tabela 4.8). Houve diferença do pH dos frutos entre os diferentes tratamentos, porém estes valores estão dentro da faixa de pH recomendada para os frutos de goiabeira. A variação de pH em frutos ensacados e não ensacados também foi encontrada por outros autores como Faoro; Mondardo (2004) em frutos de pereira, Pinheiro (2006); Rocha (2005) em frutos de goiabeira. Gouveia et al. (2003), estudaram a maturação dos frutos de goiaba e encontraram

valores de pH que variaram de 3,8 a 4,4 no período de 157 a 171 dias do início da frutificação.

Em relação à acidez titulável, os frutos ensacados tiveram valores próximos, em torno de 0,43%, enquanto os frutos controle em torno de 0,36%. Os pesquisadores Azzolini; Jacomino; Bron et al. (2004) encontraram valor de acidez de 0,54% para a variedade “Pedro Sato”, em frutos não ensacados. Segundo Lima et al. (2002) as cultivares de goiaba tanto para consumo *in natura*, quanto para fins industriais devem apresentar frutos com acidez entre 0,35 e 0,63% de ácido cítrico.

O teor de sólidos solúveis totais (SST) variou de 8,6 °Brix para os frutos ensacados com FB30 a 9,1°Brix para os frutos ensacados com TNT, sem diferença significativa entre os tratamentos. Lima et al. (2002) estudaram cinco cultivares e cinco seleções de goiabeira e obtiveram teores de SST variando de 7,2 a 10,9°Brix. Segundo Neto e Soares (1994) altos teores de SST são desejáveis tanto para frutos destinados ao consumo *in natura* quanto para a indústria, sendo que para a indústria o custo do processamento é menor.

**Tabela 4.8** – Características químicas dos frutos ensacados e controle.

Tratamento	pH	Acidez (%)	Sólidos solúveis totais (° Brix)	Vitamina C (mg/100g)
FB30	4,07 <sup>c</sup> (±0,11)	0,42 <sup>a</sup> (±0,06)	8,6 <sup>a</sup> (±1,1)	169 <sup>a</sup> (±15)
FB50	4,09 <sup>bc</sup> (±0,04)	0,41 <sup>ab</sup> (±0,04)	8,7 <sup>a</sup> (±0,9)	189 <sup>a</sup> (±28)
FB70	4,08 <sup>c</sup> (±0,05)	0,44 <sup>a</sup> (±0,07)	8,6 <sup>a</sup> (±1,0)	178 <sup>a</sup> (±23)
TNT	4,16 <sup>ab</sup> (±0,06)	0,44 <sup>a</sup> (±0,03)	9,1 <sup>a</sup> (±0,1)	172 <sup>a</sup> (±28)
C	4,18 <sup>a</sup> (±0,13)	0,36 <sup>b</sup> (±0,09)	9,0 <sup>a</sup> (±0,3)	165 <sup>a</sup> (±36)

<sup>abc</sup>

Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

FB30: 30% de ATp; FB50: 50% de ATp; FB70: 70% de Atp  
Tecido Não Tecido (TNT); Controle (C).

O teor de vitamina C não apresentou diferença entre os tratamentos, sendo o menor valor de 165 mg/100g para os frutos controle e o maior valor de 189 mg/100g para os frutos ensacados com FB50. Cavalini (2004) obteve os valores de 107,87 mg/100g para a variedade Kumagai e 72,02 mg/100g para a variedade

Paluma para os frutos não ensacados. Lima et al., (2002), encontraram valores de vitamina C nas goiabas que variaram de 52,80 a 209,88 mg/100g.

#### 4.4 CONCLUSÕES

Os filmes biodegradáveis (FB30, FB50 e FB70) foram eficientes no ensacamento das goiabas, protegendo os frutos do ataque das pragas como o gorgulho e a mosca-da-fruta sem alterar as características físicas e químicas dos frutos, entretanto o FB70 destaca-se como a melhor formulação para substituição no ensacamento, devido a maior concentração de ATP na sua composição, a qual ajudaria a reduzir o custo da embalagem, se comparado com os materiais tradicionais.

#### 4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC -ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official Methods of Analysis of AOAC international. 16<sup>th</sup> ed. Vol.2 Washington (USA): AOAC, 1995.

ALVES, V.D. **Produção e caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais e amidos com polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT)**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) -Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

ASTM -E-96-00. Standard test methods for water vapor transmission of material. Annual book of American Standard Testing Methods. Philadelphia, 2000.

ASTM D-882-02. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. Annual book of American Standard Testing Methods: Philadelphia, 2002.

AZZOLINI, M.; JACOMINO, A.P.; BRON, I.U. Índices para avaliar qualidade pós-colheita de goiabas em diferentes estágios de maturação. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v.39,n.2, p.139-145, fev. 2004.

BERTUZZI,M.A.; ARMADA, A.; GOTTIFREDI, J.C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v.82, p.17-25, 2007.

BIASI, L.A. et al. Qualidade de frutos de caqui 'Jiro' ensacados com diferentes embalagens. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.28, n.2, p.213-218, 2007.

CAVALINI, F.C. **Índices de maturação, ponto de colheita e padrão respiratório de goiabas “Kumagai” e “Paluma”**. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciências – Fisiologia e Bioquímica de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2004.

CARVALHO, C.R.L. et al. **Análises químicas de alimentos**. Campinas: ITAL, 1990, 121p.

CEASA -MG. AGROQUALIDADE CEASA MINAS. Disponível em: <<http://www.ceasaminas.com.br/Agroqualidade/goiaba.asp>>. Acesso em: 10 dez. 2008.

COELHO, L.R. et al. Controle de pragas do pessegueiro através do ensacamento de frutos. **Ciênc. Agrotec.** v. 32, n.6., Lavras, nov./dez. 2008.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R.; Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**, v.23, p.1273-1335, 1998.

COSTA, D.L.M.G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) -Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

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

FAORO, I. D. Técnica e custo para o ensacamento de frutos de pêra japonesa. **Revista Brasileira de Fruticultura. Jaboticabal**, v. 25 n.2, 2003. p. 399-400.

FAORO, I.D.; MONDARDO, M. Ensacamento de frutos de pereira cv. *Housui*. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.26, n.1, p.86-88, 2004.

GOUVEIA, J.P.G. et al. Determinação de características físico-químicas da goiaba: goiabeiras adubadas no semi-árido da Paraíba. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.6,n.1,p.35-38, 2003.

IBRAF – INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTAS. Disponível em: <<http://www.ibraf.org.br/estatisticas/ProducaoBrasileiradeFrutas2007.pdf>>. Acesso em: 01 jul. 2009.

JIA, H.J.; ARAKI, A.; OKAMOTO, G. Influence of fruit bagging on aroma volatiles and skin coloration of ‘Hakuro’ peach (*Prunus persica* Batsch). **Postharvest Biology and Technology**, v. 35, p. 61-68, 2005.

JORDÃO, A.L.; NAKANO, O. Ensacamento de frutos do tomateiro visando ao controle de pragas e à redução de defensivos. **Sciencia Agrícola**, v. 59, n. 2, abr./jun. 2002.

KAYS, S.J.; Preharvest factors affecting appearance. **Postharvest Biology and Technology**, v. 15 , p. 233-247, 1999.

KIJCHAVENGKUL, T. et al. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch film. Part I: Field study. **Chemosphere**, v.71, p.942-953, 2008.

LEMOS, R. N. S.; SILVA, C.M.C. Eficiência de substâncias atrativas na captura de mosca-das-frutas (Díptera: Tephritidae) em goiabeiras no município de Itapecuru-Mirim. **Revista Brasileira de Fruticultura**. Jaboticabal, v. 24, n.3, 2002. p. 687-689.

LIMA, M.A.C.; ASSIS, J.S.A.; NETO, L.G. Caracterização dos frutos de goiabeira e seleção de cultivares na região do submédio São Francisco. **Rev. Bras. Frutic.**, v.24, , p.273-276, abr. 2002.

LIPP, J.P.; SECCHI, V.A. Ensacamento de frutos: uma antiga prática ecológica para controle da mosca-das-frutas. Agroecologia e **Desenvolvimento Rural Sustentável**, v.3, n.4, p.53-58, 2002.

MALGARIM, M. Ensacamento de goiabas visando o manejo ecológico de moscas-das-frutas. **Rev. Bras. de Agroecologia**, v.2, n.2, 2007.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283 – 289, 2005.

MAZARO, S.M. et al. Ensacamento de figos cv. Roxo de Valinhos. **Scientia Agraria**, Curitiba, v.6, n.1-2, p.59-63, 2005.

MÜLLER; C.M.O., YAMASHITA, F; LAURINDO, J.B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v.72, n.1, p.82-87, 2008.

NETO, L. G.; SOARES, J.M. Goiaba para exportação: aspectos técnicos da produção. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1994. p. 9-29.

PEREIRA, F.M.; NACHTIGAL, J.C. **Melhoramento de Fruteiras tropicais**. Ed. UFV, 2002.

PETERSEN, K.; NIELSEN, P.V.; OLSEN, M.B. Physical and mechanical properties of biobased materials: starch, polylactate and polyhydroxybutyrate. **Starch/Starke**, v.53, p.356-361, 2001.

PETERSON, M.; STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. **Food Hydrocolloids**, v. 19 p. 123-132, 2005.

PINHEIRO, S.S.C. **Qualidade das goiabas ensacadas e manejadas com diferentes produtos fitossanitários, sob manejo orgânico**. 2006. Tese (Doutorado Agronomia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

RAGA, A. et al. Susceptibility of guava genotypes to natural infestation by *Anastrepha* spp. (Diptera: Tephritidae) in the municipality of Monte Alegre do Sul, State of São Paulo, Brazil. **Neotropical Entomology**, v.35, n. 1, p. 121-125, 2006.

ROCHA, M. **Ensacamento de frutos de goiaba (*Psidium guajava* L.) visando à melhoria da qualidade da produção**. 2005. Trabalho de conclusão de curso (Departamento de Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2005.

RUTIAGA, M.O. et al. Mechanical property and biodegradability of cast films prepared from blends of oppositely charged biopolymers. **Journal of Polymers and the Environment**, v.13, p.185-191, 2005.

SANTOS, J.P.; WAMSER, A.F.; DENARDI, F. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.37,n.6, p.1614-1620, nov-dez, 2007.

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 de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

SAKANAKA, L. S. **Confecção Filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SARANTÓPOULOS, C.G.L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades**. 1. ed.; CETEA/ITAL: Campinas, 2002.

SOARES, F.D. et al. Volatile and non-volatile chemical composition of the guava fruit (*Psidium guajava*) at different stages of maturity. **Food chemistry**, v. 100, p. 15-21, 2007.

VARGHA, V. TRUTER, P. Biodegradable polymers by reactive blending trans-esterification of thermoplastic starch with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate). **European Polymer Journal**, v. 41, p. 715 – 726, 2005.

WANG, Y. W. et al. Biodegradation studies of poly(3 – hydroxybutyrate – co – 3 – hydroxyhexanoate). **Polymer Degradation Stability**, v. 85, p. 815 – 821, 2004.

## ANEXO E



Figura E.1 – Preparo dos sacos para os frutos



Figura E.2– Sacos preparados com FB30, FB50, FB70, TNT e fita para os frutos controle

## ANEXO F

							BL2 11	BL 1 6			10
							BL3 15	BL4 3			9
			BL10 6	BL9 4							8
			BL11 10	BL12 16							7
						BL6 2	BL5 17				6
						BL7 12	BL8 25				5
											4
											3
	BL14 12	BL13 11									2
	BL15 4	BL16 6									1
11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	

Nr do bloco
----------------

Figura F.1 – Planejamento para o ensaie dos frutos

## ANEXO G



**Figura G.1** – Ensacamento dos frutos no pomar de goiabeiras.



**Figura G.2** – Ensacamento do fruto com FBB70.

## CAPÍTULO V

## 5 DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE FILME BIODEGRADÁVEL EM SACOS PARA MUDAS

### Resumo

Para a produção de mudas são usados sacos pretos de polietileno de baixa densidade (PEBD) que são descartados após o desenvolvimento das plantas. A reciclagem deste material é difícil devido à grande quantidade de matéria orgânica aderida e o descarte é feito diretamente no solo ou acaba sendo incinerado, liberando substâncias nocivas no ar. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi o desenvolver filmes biodegradáveis para produção de sacos para mudas e monitorar a biodegradabilidade dos filmes e sua influência no desenvolvimento das plantas. Os sacos biodegradáveis brancos e pretos estavam inteiros e resistentes durante o período da produção das mudas (60 dias) e após o transplante nos vasos (240 dias) estavam 100% biodegradados e as plantas não apresentaram diferença significativa da massa seca se comparado com as plantas enterradas sem os sacos. As plantas cultivadas sem a retirada do saco de PEDB tiveram dificuldades no desenvolvimento das raízes e a embalagem não apresentou sinais de degradação.

**Palavras-chave:** *Pfaffia glomerata*. Amido. Ecoflex<sup>®</sup>. Extrusão.

### 5.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos vêm crescendo o interesse na utilização de polímeros biodegradáveis como uma alternativa para minimizar os problemas ambientais causados pelo descarte de polímeros sintéticos tradicionais (KIJCHAVENGKUL et al., 2008). Materiais compostos por poliéster biodegradável de fonte renovável ou fóssil, ou a combinação de ambas estão sendo estudados como uma alternativa na substituição de polímeros tradicionais usados na agricultura como filmes para cobertura de solo (*mulch film*), túneis baixos e estufas. Estes materiais são suscetíveis a várias formas de degradação (térmica, oxidativa, mecânica ou biológica) depois da sua disposição no meio ambiente (BILCK, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010; KIJCHAVENGKUL et al., 2010; KIJCHAVENGKUL et al., 2008; BRIASSOULIS, 2006).

Para a produção de mudas são usados sacos plásticos de polietileno de baixa densidade, geralmente na cor preta. No Brasil, não foi encontrado nenhum estudo a respeito das formas de descarte e destino final dos sacos após o seu uso e

plântio das mudas no solo, entretanto, pelo volume de mudas cultivadas, pode-se considerar que a quantidade de plástico empregada não seja desprezível. Na Europa, apenas parte dos materiais plásticos usados na agricultura é reciclada, a maior parte é deixada no solo, o que causa uma contaminação irreversível do mesmo ou é queimada, liberando substâncias nocivas no ar. Estes procedimentos ocorrem devido ao alto custo da mão de obra para retirada correta dos filmes após a aplicação e a falta de um sistema economicamente viável de descarte (BRIASSOULIS, 2006). Outro agravante é que os filmes são de difícil reciclagem devido à grande quantidade de matéria orgânica aderida ao material.

Desta forma este trabalho teve como objetivo produzir filmes biodegradáveis por extrusão, com propriedades adequadas para utilizado na produção de sacos para mudas de plantas. Os sacos desenvolvidos foram testados para a produção de mudas de *Pfaffia*, conhecida como fáfia, ginseng do pantanal ou ginseng brasileiro.

As espécies do gênero *Pfaffia* estão sendo estudadas devido às propriedades medicinais das substâncias presentes em suas raízes. As raízes de *Pfaffia glomerata* (Spreng) Pedersen, bem como de *Pfaffia paniculata* Kuntze tem grande interesse comercial, na forma de fito-medicamento e suplementos alimentares, em razão de seu uso popular. (MONTANARI JÚNIOR et al., 1999).

## 5.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.2.1 Material

Foram utilizados amido de mandioca nativo (Indemil, Brasil) e glicerol comercial (Dinâmica, Brasil) para a produção do amido termoplástico. O polímero biodegradável utilizado foi o polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT), produzido pela Basf (Alemanha) com nome comercial de Ecoflex<sup>®</sup> 7011 e, para os filmes pretos, foi utilizado o pigmento Sicopal Black<sup>®</sup> K0095 (Anexo A), também produzido pela Basf (Alemanha).

## 5.2.2 Produção dos Filmes e Preparo dos Sacos para Mudanças

Os filmes foram produzidos pelo processo de extrusão, com uma extrusora de laboratório marca BGM modelo EL-25 composta por rosca com diâmetro de 25 mm; caixa de alimentação com refrigeração a água; acionamento por motor de 10 CV com inversor de frequência; 4 zonas de aquecimento; sistema com ar interno para formação do balão e anel de ar externo para resfriamento para formar filmes com diâmetro de 300 -350mm; 2 bobinas de acionamento pneumático; controladores e indicadores de temperatura digital microprocessado controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento; e granulador com regulador de velocidade.

O amido termoplástico (ATp) foi produzido pela mistura de amido de mandioca e glicerol, sendo utilizados 25g de glicerol para cada 75g de amido. Essa mistura foi extrusada e peletizada e em seguida misturada na proporção de 30% ATp + 70% de PBAT para a formulação do filme biodegradável branco (FBB). No caso do filme biodegradável preto (FBP) foram adicionados 2% de pigmento em relação à mistura ATp+PBAT. Os pellets da mistura foram reprocessados duas vezes e em seguida extrusados para formação de filme pela técnica de balão (Anexo B).

Para o preparo dos sacos para as mudas, FBB e FBP com espessuras de 80 ( $\pm 7$ ) e 88 ( $\pm 9$ )  $\mu\text{m}$ , respectivamente foram cortados no sentido transversal com 16 ( $\pm 0,5$ ) cm de altura e 10,5 ( $\pm 0,5$ ) cm de largura e termossoldados nas extremidades em uma seladora automática Micromatic (Brasil) com temperatura de 130°C por 5 segundos. Em seguida os sacos foram perfurados com 6 furos de 0,6 cm em cada lado usando um alicate vazador para que os sacos ficassem idênticos aos sacos para mudas de polietileno (PE).

## 5.2.3 Caracterização dos Filmes Propriedades Mecânicas

### 5.2.3.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de tração foram determinadas em um texturômetro Stable MicroSystems (modelo TATX2i, Inglaterra), de acordo com a

metodologia da American Society for Testing and Material (ASTM D882-00, 2001), com algumas modificações. As amostras foram cortadas nas dimensões de 70 mm de comprimento e 7 mm de largura e condicionadas por 48 horas, à temperatura de 25C e 64,5% de umidade relativa de equilíbrio. A distância entre as garras foi de 30 mm e a velocidade de tração de 0,8 mm/s. As propriedades determinadas foram resistência máxima a tração na ruptura (MPa), alongamento na ruptura (elongação) (%) e módulo Young ou de elasticidade (MPa).

Os testes de perfuração foram realizados para determinar a força (N) e a deformação (mm) das amostras de acordo com procedimentos descritos por Sarantópoulos et al. (2002), com algumas modificações. Os filmes com diâmetros de 60 mm foram fixados sobre uma base circular (20 mm) do texturômetro, e uma sonda cilíndrica de 5 mm de diâmetro foi forçada, com velocidade de 1 mm/s, perpendicularmente sobre a superfície do filme. Curvas de força *versus* deformação (na ruptura) foram registradas, sendo que a força corresponde ao ponto máximo da curva na deformação e à distância no ponto de máxima força. Foram realizadas 10 medidas para cada amostra.

#### 5.2.4 Avaliação Visual dos Filmes

O acompanhamento da biodegradação dos sacos para as mudas foi registrado com uma câmera digital Samsung S730 7.2 mega pixels (Samsung Techwin CO Ltd, Korea). As fotografias foram organizadas em ordem cronológica para avaliação visual da biodegradação dos filmes com o tempo.

#### 5.2.5 Plantio das Estacas de Fáfia nos Sacos para Mudanças

As mudas de fáfia provenientes da coleção da Universidade Estadual de Londrina foram produzidas a partir do processo de estaquia, e em seguida, elas foram transplantadas para os sacos de polietileno (PE), sacos biodegradável branco (FBB) e preto (FBP) e três proporções de substrato comercial Triângulo (Brazil) e casca de arroz carbonizada: **S1** (40:60) (28,4 g/dm<sup>3</sup> de matéria

orgânica; 1,42 g/dm<sup>3</sup> de nitrogênio; 61,4 g/dm<sup>3</sup> de fósforo; 2,05 g/dm<sup>3</sup> de potássio ; pH 6,11 e acidez 2,45; **S2** (50:50) (21,7 g/dm<sup>3</sup> de matéria orgânica; 1,08 g/dm<sup>3</sup> de nitrogênio; 71,23 g/dm<sup>3</sup> de fósforo; 2,05 g/dm<sup>3</sup> de potássio; pH 6,09 e acidez 2,50) e **S3** (60:40) (33,14 g/dm<sup>3</sup> de matéria orgânica; 1,66 g/dm<sup>3</sup> de nitrogênio; 139,07 g/dm<sup>3</sup> de fósforo; 2,82 g/dm<sup>3</sup> de potássio ; pH 6,53 e acidez 2,34) ( Anexo H).

As mudas foram mantidas em estufa, na casa de vegetação da Universidade Estadual de Londrina (latitude 23°22'S, longitude 51°10'W e altitude 585 m) durante 60 dias, com regas diárias de 75 mL de água (Anexo H). A umidade relativa (UR) e a temperatura (T) foram registradas diariamente (UR mínima 42% e máxima 95,5% e T mínima 19,9 °C e máxima de 33,5 °C). O delineamento experimental foi de blocos ao acaso, sendo 6 tratamentos (3 sacos e 3 substratos) com 5 repetições cada e coletas em 30 e 60 dias. Foram realizadas medições de altura com auxílio de uma trena e o acúmulo de massa seca total em estufa a 60°C (IAPAR, 1992).

#### 5.2.6 Plantio das Mudas de Fáfia nos Vasos

Após a produção das mudas de fáfia nos sacos (item 5.2.5), as mudas foram transplantadas em vasos de polietileno de 3,5 kg de capacidade contendo solo latossolo vermelho argiloso adubado com 10 g de fertilizante granulado comercial Cargill (Brazil) NPK (8:28:16). A composição do solo adubado foi de 54,05 g/dm<sup>3</sup> de matéria orgânica; 2,70 g/dm<sup>3</sup> de nitrogênio; 573,25 g/dm<sup>3</sup> de fósforo; 0,79 g/dm<sup>3</sup> de potássio; pH 6,53 e acidez 3,02. O delineamento experimental foi de blocos ao acaso, sendo 6 tratamentos: 3 sacos para mudas (FBB, FBP, e PE) e 3 formas de plantio das mudas (com o saco inteiro, com o fundo cortado e sem o saco), com 10 repetições cada (Anexo I).

Os vasos com as fáfias foram mantidos em estufa, na casa de vegetação da Universidade Estadual de Londrina durante 240 dias, com regas diárias a fim de manter a umidade do solo em torno de 65% ( $\pm$  5). Foram realizadas coletas em 60, 120 e 240 dias, onde foi realizada análise de massa seca das raízes em estufa a 60°C (IAPAR, 1992) e avaliação visual da biodegrada ção dos sacos

para mudas enterrados nos vasos. Após 100 dias do plantio foi realizada uma adubação com 3 g de fertilizante granulado comercial Cargill (Brazil) NPK (8:28:16). A umidade relativa e a temperatura foram registradas diariamente e as médias no período foram de 54,8% para umidade relativa mínima e 90,8% a máxima, 15,4°C a temperatura mínima e 30,1°C a máxima.

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.3.1 Propriedades Mecânicas dos Filmes

Os filmes FBB e FBP apresentaram boas características de homogeneidade, manuseabilidade e processabilidade durante a extrusão, sem propensão ao rasgamento e com boa termosoldagem.

As propriedades mecânicas de resistência máxima à tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young dos filmes biodegradáveis usados na produção dos sacos para mudas antes do plantio (tempo zero) podem ser observadas na Tabela 5.1

**Tabela 5.1** – Propriedades mecânicas dos filmes antes do plantio das mudas (tempo zero).

Filme	Resistência máxima à tração na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
FBB	13,2 <sup>a</sup> (±1,3)	656 <sup>a</sup> (± 55)	56 <sup>a</sup> (± 6)
FBP	12,4 <sup>a</sup> (±0,8)	641 <sup>a</sup> (±21)	61 <sup>a</sup> (± 7)

<sup>a,b</sup> Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

Filme biodegradável branco (FBB); Filme biodegradável preto (FBP)

Em relação à resistência máxima à tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young, os filmes antes da aplicação não apresentaram diferença entre si ( $p < 0,05\%$ ). Bilck; Grossmann; Yamashita (2010), produziram

filmes de PBAT branco e preto com 30% de ATp com resistência máxima a tração na ruptura de 8,4 e 6,1 MPa; 537 e 530% de alongamento na ruptura e módulo de Young de 48,6 e 40,1 MPa para o filme branco e preto respectivamente. Scapim (2009) produziu filmes biodegradáveis por extrusão com 30% de ATp e 70% de PBAT e obteve valores de resistência máxima à tração na ruptura em torno de 10,5 MPa, alongamento na ruptura de 700% e módulo de Young de 20 MPa.

As propriedades mecânicas dos filmes 30 dias após o plantio podem ser observadas na Tabela 5.2. Não houve diferença significativa da resistência máxima a tração e módulo de Young entre o filme branco e preto nos substratos (S1, S2 e S3). O alongamento na ruptura foi maior para o FBB3 (195%) e menor para o FBB1 (101%).

**Tabela 5.2** – Propriedades mecânicas dos filmes 30 dias após o plantio das mudas.

Filme	Resistência máxima à tração na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
FBB1	4,7 <sup>a</sup> ± (0,8)	99 <sup>b</sup> ± (10)	89 <sup>a</sup> ± (20)
FBB2	5,9 <sup>a</sup> ± (0,9)	101 <sup>b</sup> ± (39)	97 <sup>a</sup> ± (11)
FBB3	5,6 <sup>a</sup> ± (0,9)	195 <sup>a</sup> ± (25)	87 <sup>a</sup> ± (7,9)
FBP1	5,6 <sup>a</sup> ± (1,8)	132 <sup>a,b</sup> ± (38)	104 <sup>a</sup> ± (34)
FBP2	6,2 <sup>a</sup> ± (1,5)	159 <sup>a,b</sup> ± (67)	120 <sup>a</sup> ± (17)
FBP3	5,9 <sup>a</sup> ± (0,6)	183 <sup>a</sup> ± (45)	113 <sup>a</sup> ± (12)

<sup>a,b</sup> Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

Filme biodegradável branco substrato 1 (FBB1); Filme biodegradável branco substrato 2 (FBB2); Filme biodegradável branco substrato 3 (FBB3); Filme biodegradável preto substrato 1 (FBP1); Filme biodegradável preto substrato 2 (FBP2); Filme biodegradável preto substrato 3 (FBP3)

Comparando as Tabelas 5.1 e 5.2 observa-se uma redução de 50% na resistência máxima à tração e 76% no alongamento na ruptura após 30 dias, para todos os substratos. Apesar da perda das propriedades mecânicas dos filmes, os

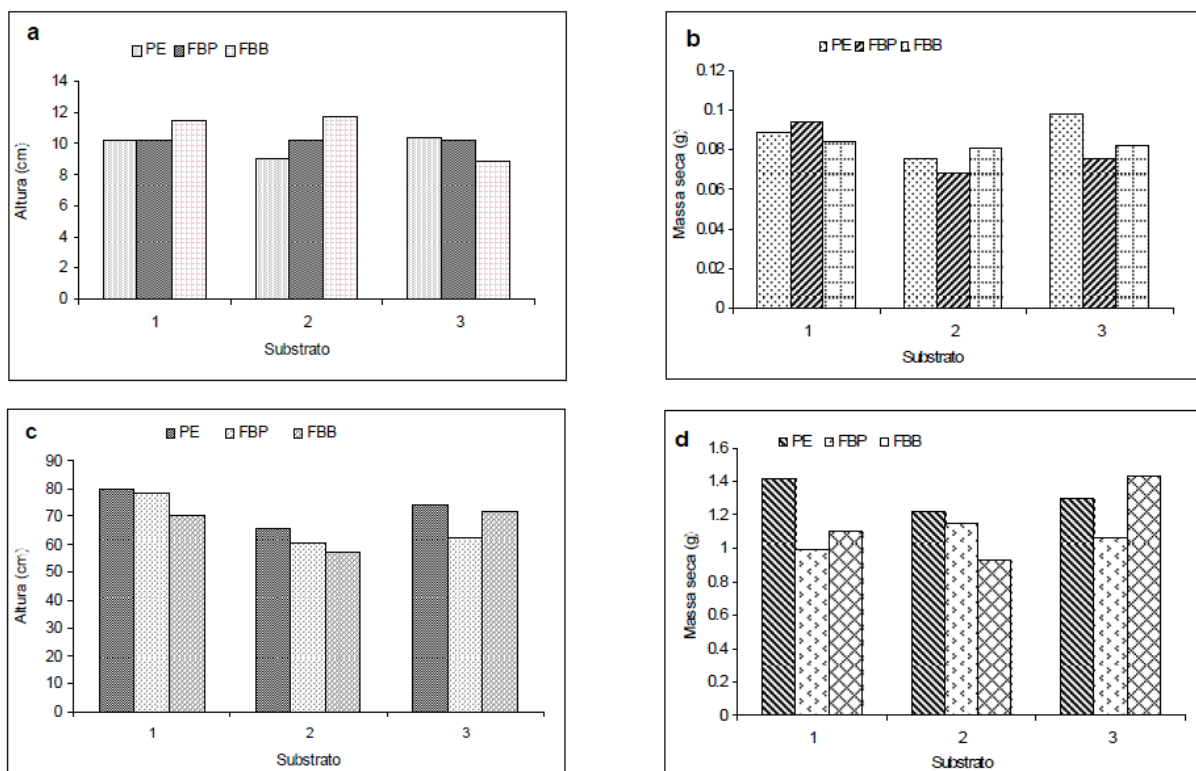
mesmos apresentavam-se íntegros e sem rasgos, porém com maior rigidez, se comparado com o tempo zero. O módulo de Young aumentou em torno de 45%, confirmando o aumento da rigidez dos filmes. As variações de temperatura, umidade e radiação solar foram os principais fatores responsáveis pela perda da resistência mecânica e aumento da rigidez dos filmes, provavelmente devido à fotodegradação pela exposição à luz ambiente e a formação de ligações cruzadas. Segundo Kijchavengkul et al. (2010), o grupo cromóforo carbonila (carbonyl chromophoric) presente nos poliésteres biodegradáveis são os mais susceptíveis a fotodegradação. Segundo Chandra e Rustgi (1998), na presença da luz ultravioleta pode ocorrer oxidação, diminuindo a estabilidade dos filmes.

### 5.3.2 Desenvolvimento das Mudanças de Fáfia

Após 30 dias (Figura 5.1a) as alturas médias das mudas de fáfia não apresentaram diferença significativa quando cultivadas nos sacos de FBP e FBB se comparadas com as desenvolvidas nos sacos de polietileno (PE), independente do substrato utilizado, as alturas das mudas variaram de 8,5 a 12 cm. A altura das plantas também não foi influenciada pela variação do substrato, tanto para o S1 (40% substrato comercial) quanto para o S3 (60% de substrato comercial), o desenvolvimento das mudas em relação à altura foi muito próximo. Segundo Vidal et al. (2006), as estacas de *Mikania glomerata* desenvolvidas em substratos com diferentes concentrações de vermicomposto não apresentaram diferenças significativas para os parâmetros avaliados, indicando que para algumas espécies a variação do substrato não influencia o desenvolvimento da planta.

Após 30 dias não houve diferença entre as massas secas médias das mudas cultivada nos sacos de FBP, FBB e PE e também não houve diferença entre os substratos e o valor médio de massa seca de todos os tratamento foi igual a  $0,082 (\pm 0,01) \text{ g.planta}^{-1}$ .

O desenvolvimento das mudas de fáfia no período de 60 dias pode ser observado nas Figuras 5.1c e 5.1d. A altura média das mudas cultivadas nos sacos de PE, FBP e FBB não tiveram diferença de altura entre si, com um valor médio de  $68,8 (\pm 7,9) \text{ cm}$ .

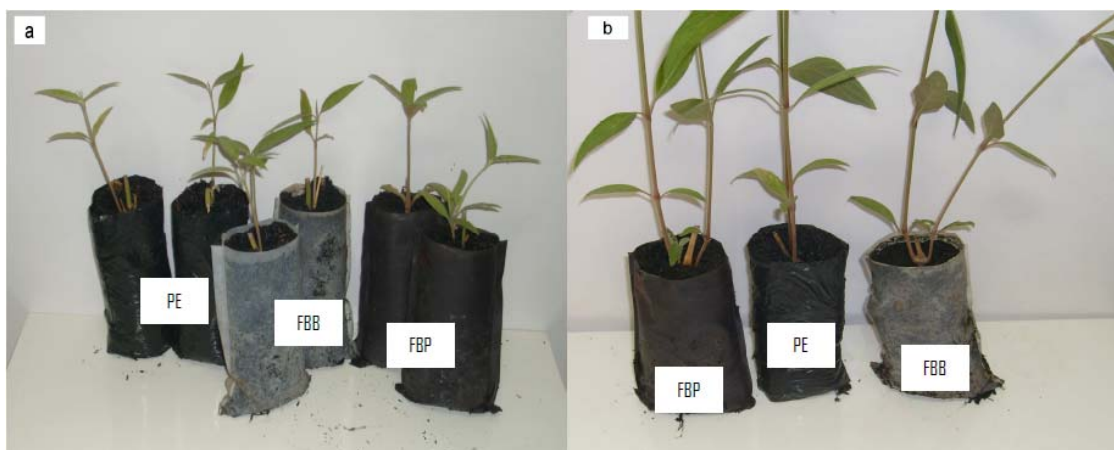


Filme biodegradável branco (FBB); Filme biodegradável preto (FBP); Polietileno (PE) Substrato 1 (S1); Substrato 2 (S2); Substrato 3 (S3)

**Figura 5.1** – Altura e massa seca média das mudas de fáfia desenvolvidas nos sacos para mudas de PE, FBB e FBP nos substratos S1, S2, S3 após 30 dias (a,b) e após 60 dias (c,d).

Após 60 dias não houve diferença entre as massas secas médias das mudas cultivada nos sacos de FBP, FBB e PE e também não houve diferença entre os substratos e o valor médio de massa seca de todos os tratamentos foi igual a  $1,2 (\pm 0,4) \text{ g.planta}^{-1}$ .

O uso dos sacos para mudas confeccionados de FBP e FBB não influenciaram no desenvolvimento das fáfias no período de 30 e 60 dias se comparados com os sacos de PE. Os sacos biodegradáveis estavam mais frágeis e rígidos, porém íntegros para manusear as mudas (Figura 5.2).



**Figura 5.2** – Mudanças de fáfia após 30 dias do plantio nos sacos de PE, FBB e FBP (a); mudanças de fáfia após 60 dias do plantio nos sacos de FBP, PE e FBB (b).

### 5.3.3 Desenvolvimento das Mudanças de Fáfia e Biodegradação dos Sacos de FBB, FBP e PE no Período de 60, 120 e 240 Dias

As mudanças de fáfia foram coletadas após 60, 120 e 240 dias do plantio nos vasos para os 3 tratamentos (sem o saco, com o fundo cortado e com o saco inteiro) e foram realizadas as análises de massa seca das raízes das plantas e a avaliação visual da biodegradação dos filmes.

Após 60 dias do plantio, observou-se que as mudanças enterradas com o saco inteiro de FBB e FBP não apresentaram diferença significativa de massa seca se comparado com as mudanças transplantadas sem o saco e com o saco com o fundo cortado (Tabela 5.3). A massa seca das mudanças transplantadas sem o saco de FBP foi maior quando comparado com o FBP inteiro e FBP com fundo cortado, onde o valor foi de 10,7; 8,4; 6,8 g.planta<sup>-1</sup>, respectivamente. As mudanças produzidas nos sacos de FBP e enterradas sem a embalagem tiveram maior massa seca (10,7 g.planta<sup>-1</sup>) se comparado com os PE (6,2 g.planta<sup>-1</sup>) e FBB (6,8 g.planta<sup>-1</sup>).

As mudanças enterradas com os sacos de FBB e FBP não apresentaram as suas raízes atrofiadas se comparadas com as plantas desenvolvidas em sacos de PE, como pode ser observado pela Figura 5.3. Nos sacos de PE inteiro, as raízes estavam enoveladas e algumas já perfuravam as embalagens em busca de espaço e nutrientes do solo de fora da embalagem. A biodegradação dos sacos confeccionados de FBB, FBP e PE após 60 dias do

transplântio pode ser visualizada na Figura 5.3. Os sacos inteiros de FBB e FBP apresentavam cerca de 40% da sua estrutura degradada e desmanchavam ao entrar em contato com a água no momento da lavagem das raízes.

**Tabela 5.3** – Massa seca média das raízes das fâfias 60 dias após o transplântio para os vasos.

Filme	Massa seca (g.planta <sup>-1</sup> )		
	Sem saco	Fundo cortado	Saco Inteiro
<b>FBB</b>	6,8 <sup>a, B</sup> ± (2,0)	7,9 <sup>a, A</sup> ± (2,1)	7,1 <sup>a, A</sup> ± (0,5)
<b>FBP</b>	10,7 <sup>a, A</sup> ± (0,8)	8,4 <sup>ab, A</sup> ± (1,6)	6,8 <sup>b, A</sup> ± (1,7)
<b>PE</b>	6,2 <sup>a, B</sup> ± (1,0)	7,7 <sup>a, A</sup> ± (2,3)	7,5 <sup>a, A</sup> ± (1,5)

Filme biodegradável branco (FBB); Filme biodegradável preto (FBP); Polietileno (PE)

<sup>A,B</sup> Médias com letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

<sup>a,b</sup> Médias com letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

Os sacos de PE estavam inteiros e sem sinal de decomposição ou rasgo, somente apresentaram alguns furos causados pelo crescimento das raízes. Tena-Salcido et al. (2008) estudaram a biodegradação de blendas de ATp e PEBD em lodo ativado no período de 45 dias, os filmes puros de PEBD não apresentaram perda de massa enquanto as blendas com 32% e 68% de ATp perderam 39 e 92% da massa, respectivamente.

A perda de massa de filmes poliméricos no solo é afetada pelas condições ambientais como temperatura, umidade, aeração, nutrientes, pH, pressão osmótica; pelas características estruturais do polímero como massa molar, ramificações laterais, polaridade, cristalinidade e pelo potencial metabólico dos microrganismos (ATLAS; BARTHA, 1998).



**Figura 5.3** – Avaliação visual da biodegradação dos sacos de FBB (a); FBP (b) e PE (c) após 60 dias do plantio nos vasos.

Em geral, a biodegradação de um poliéster biodegradável depende, principalmente, da estrutura química e especialmente da hidrólise da ligação éster na cadeia principal, favorecendo a formação de monômeros e oligômeros que serão facilmente absorvidos pelos microrganismos. O tempo para início da degradação enzimática pode ser longo, indicando que a flora microbiana requer um período de adaptação para produzir enzimas capazes de hidrolisar a cadeia polimérica (IOVINO et al., 2008; KIM, KIM, 2008). Wang et al. (2004) avaliaram a biodegradabilidade de filmes produzidos com PBAT, e observaram que após 18 dias em lodo ativado a perda de massa dos filmes foi de 5%.

A massa seca das fâcias plantadas no FBB sem saco, fundo cortado e inteiro não tiveram diferença significativa após 120 dias do plantio (Tabela 5.4). Nos sacos inteiros FBP e PE, as plantas apresentaram redução da massa seca de 42% e 64%, respectivamente, se comparado com as amostras sem saco, indicando que o desenvolvimento das fâcias pode ter sido prejudicado pela presença da embalagem.

**Tabela 5.4** – Massa seca média das raízes das fáfias após 120 dias do plantio nos vasos.

Filme	Massa seca (g. planta <sup>-1</sup> )		
	Sem saco	Fundo cortado	Saco Inteiro
<b>FBB</b>	11,9 <sup>a, B</sup> ± (2,4)	17,7 <sup>a, A</sup> ± (5,2)	14,0 <sup>a, A</sup> ± (5,6)
<b>FBP</b>	21,3 <sup>a, A</sup> ± (2,6)	12,4 <sup>b, A</sup> ± (3,4)	11,4 <sup>b, A</sup> ± (1,0)
<b>PE</b>	20,5 <sup>a, A</sup> ± (3,9)	12,3 <sup>b, A</sup> ± (5,4)	7,4 <sup>b, A</sup> ± (1,8)

Filme biodegradável branco (FBB); Filme biodegradável preto (FBP); Polietileno (PE)

<sup>A,B</sup>

Médias com letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

<sup>a,b</sup>

Médias com letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

As plantas desenvolvidas no saco de PE apresentavam raízes enroladas e deformadas pela falta de espaço para seu desenvolvimento, uma vez que o saco manteve-se inteiro neste período. Nas amostras coletadas no tratamento com FBP, o saco estava praticamente biodegradada e não foi observada nenhuma deformidade das raízes que pudesse impedir o desenvolvimento normal das plantas. Scapim (2009) realizou testes de biodegradação de filmes de ATp e PBAT durante 150 dias e verificou que a perda de massa foi dependente da quantidade de ATp presente na matriz polimérica. Filmes com 20% de amido apresentaram 29,4% de perda de massa enquanto filmes com 30 e 40% de ATp apresentaram perda de massa de 65,9 e 70%, respectivamente.

Após 240 dias do plantio nos vasos, os sacos FBB e FBP estavam 100% biodegradados e os sacos de PE não apresentaram sinal de degradação e fragilidade, somente alguns furos na parte inferior provocado pela saída das raízes das plantas. A massa seca das plantas de fáfias dos sacos de FBB, FBP e PE sem saco e fundo cortado não apresentaram diferença significativa entre os tratamentos, com média de 16,21 (± 3,5) g.planta<sup>-1</sup>.

A massa seca das fáfias plantadas no PE com saco inteiro foi 23% e 25% menor que o PE sem saco e PE fundo cortado, respectivamente. Se comparado com os outros tratamentos, o PE inteiro também teve massa seca

menor, 27% em relação ao FBB inteiro e 33,5% em relação ao FBP. As raízes das fáfias no saco PE inteiro cresceram tanto pela parte superior como por fora da embalagem perfurando a lateral e o fundo do saco, indicando que o desenvolvimento das raízes foi prejudicado pela falta de espaço.

Alguns autores estudaram o desenvolvimento de mudas de fáfia a campo e obtiveram massas secas semelhantes às encontradas acima. Correia Júnior et al. (2008) produziram mudas de fáfias por estaquia e as transplantaram em solo Gleissolo Melânico Ta Distrófico hístico, obtendo 12 g.planta<sup>-1</sup> de peso seco após 240 dias; Mattos e Salis (2004) cultivaram *P. glomerata* a partir de sementes em solo Vertissolo na região de Pantanal Matogrossense e obtiveram uma produção de massa seca de raízes de apenas 6,9 g planta<sup>-1</sup> aos 374 dias após a semeadura. Os autores atribuíram a baixa produção de raízes ao solo muito argiloso, que pode ter dificultado o crescimento das mesmas.

**Tabela 5.5** – Massa seca das raízes das fáfias após 240 dias do plantio nos vasos.

Filme	Massa seca (g.planta <sup>-1</sup> )		
	Sem saco	Fundo cortado	Saco Inteiro
<b>FBB</b>	16,61 <sup>a, A</sup> ± (2,7)	16,98 <sup>a, A</sup> ± (3,5)	17,14 <sup>a, A</sup> ± (2,7)
<b>FBP</b>	14,83 <sup>b, A</sup> ± (3,2)	15,94 <sup>ab, A</sup> ± (4,4)	18,81 <sup>a, A</sup> ± (2,9)
<b>PE</b>	16,25 <sup>a, A</sup> ± (3,0)	16,66 <sup>a, A</sup> ± (4,8)	12,52 <sup>b, B</sup> ± (1,1)

Filme biodegradável branco (FBB); Filme biodegradável preto (FBP); Polietileno (PE)

<sup>A,B</sup>

Médias com letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

<sup>a,b</sup>

Médias com letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença ao nível de 0,05 pelo teste de Tukey.

## 5.4 CONCLUSÕES

Os filmes biodegradáveis produzidos por extrusão a partir de blendas de amido e poliéster biodegradável apresentam boa processabilidade, manuseabilidade e termossoldagem para produção de sacos para mudas.

O uso de filmes biodegradáveis é uma excelente alternativa para a produção de sacos para mudas, pois as mesmas podem ser transplantadas diretamente no solo sem a retirada do saco, reduzindo o risco de danos às raízes no momento do transplante. Os sacos sofrem biodegradação no solo em curto espaço de tempo e não impediram o desenvolvimento normal das raízes e da parte aérea das plantas.

## 5.5 REFERÊNCIAS

ASTM D-882-02. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. Annual book of American Standard Testing Methods: Philadelphia, 2002.

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

BRIASSOULIS, D. Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films under real field conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.1256-1272, 2006.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Prog. Polym. Sci.** v. 23, p. 1273 -1335, 1998.

CORRÊA JÚNIOR, C.; MING, L.C.; CORTEZ, D.A.G. Sazonalidade na produção de raízes e teor de  $\beta$ -ecdisona em acessos de fáfia. **Hortic. Bras.**, v. 26, n. 3, July/Sept. 2008.

IAPAR. Manual de Análise química do solo e controle de qualidade. **Circular**, n. 76, nov, 2002.

IOVINO, R. et al. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 147 -157, 2008.

KIJCHAVENGKUL, T. et al. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch film. Part I: Field study. **Chemosphere**, v.71, p.942-953, 2008.

KIJCHAVENGKUL, T. et al. Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 99-107, 2010.

KIM, H. S., KIM, H. J. Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and bio-composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1544–1553, 2008.

MATTOS, P.P; SALIS, S.M. Características de *Pfaffia glomerata* (Sprengel) Pedersen cultivada no Pantanal, sub-região do Paraguai, Corumbá, Mato Grosso do Sul. In: SIMPÓSIO SOBRE RECURSOS NATURAIS E SÓCIOECONÔMICOS DO PANTANAL, 4. **Anais...**Corumbá: SIMPAN, 2004. p. 1-7.

MONTANARI JÚNIOR I.; MAGALHÃES P.M.; QUEIROGA C.L. Influence of plantation density and cultivation cycle on root productivity and tenors of b-ecdysone in *Pfaffia glomerata* (Spreng) Pedersen. **Acta Horticulturae**, v. 3, p. 125-129, 1999.

NASCIMENTO, E.X. et al. Produção de biomassa de *Pfaffia glomerata* (Spreng.) Petersen e *Plantago major* L. em cultivo solteiro e consorciado. **Ciênc.agrotec.**, Lavras, v. 31, n. 3, p. 724-730, maio/jun. 2007.

NICOLOSO, F.T.; FORTUNATO, R.P.; FOGAÇA, M.A.F. Influência da posição da estaca no ramo sobre o enraizamento de *Pfaffia glomerata* (Spreng.) Petersen em dois substratos. **Ciência Rural**, v.29, n.2, p.277-283, 1999.

SCAPIM, R.S **Production, characterisation, application and biodegradability of blends films and starch terephthalate (butylene adipate co-pet) produced by extrusion**. Tese (Doutorado) –Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

TENA-SALCIDO, C. S. et al. effect of morphology on the biodegradation of thermoplastic starch in LDPE/TPs blends. **Polymer Bulletin**, v. 60, p. 677 – 688, 2008.

VIDAL, L.H. et al. Qualidade das mudas de guaco produzidas por estaquia em casca de arroz carbonizada com vermicomposto. **Hortic.bras.**,v. 24, n.1, jan-mar, 2006.

WANG, Y. W. et al. Biodegradation studies of poly(3 – hydroxybutyrate – co – 3 – hydroxyhexanoate). **Polymer Degradation Stability**, v. 85, p. 815 – 821, 2004.

## ANEXO H



**Figura H.1** – Plantio das estacas de fáfia nos sacos para mudas.



**Figura H.2** – Mudanças de fáfia após 30 dias.

## ANEXO I



**Figura I.1** – Transferência das fâfias para os vasos (saco inteiro)



**Figura I.2** – Transferência das fâfias para os vasos (saco com fundo cortado)



**Figura I.3** – Transferência das fáfias para os vasos (sem o saco)