



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS E DE EXTRATO DE ERVA-MATE
EM POLI(ÁCIDO LÁCTICO)**

Magali Canton Casagrande

00230054

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ruth Campomanes Santana

Porto Alegre

2019

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, Dr^a. Ruth Campomanes Santana, pela imensa generosidade, pela confiança e pelo estímulo nos momentos difíceis durante a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) da UFRGS, por todo o auxílio na realização das análises e por sempre terem me dedicado tanta atenção.

Ao prof. Edson Francisquetti, pela disposição em realizar as análises de FTIR no Instituto Federal do Rio Grande do Sul.

A todos os professores com quem convivi e de quem fui aluna durante a graduação.

Às mulheres extraordinárias que a Escola de Engenharia trouxe à minha vida: Alessandra, Carol e Luisa, por todo o suporte, pelas boas histórias e pela sabedoria.

Às minhas amigas mais antigas: Júlia e Moni, pelos conselhos e pela infinita compreensão.

Aos meus pais, pelo apoio incondicional.

À UFRGS, por me proporcionar educação pública e de excelência.

RESUMO

Nas últimas décadas, a disposição de resíduos poliméricos tem se tornado uma questão mundial, devido à escassez de recursos não renováveis e à baixa taxa de reciclagem destes materiais. Plásticos de curta vida útil, como os utilizados em embalagens alimentícias, são os mais preocupantes, por serem rapidamente descartados e se acumularem em lixões, aterros sanitários e em oceanos. Nesse contexto, se desenvolve a necessidade de estudos sobre polímeros que apresentem características de degradabilidade, como uma alternativa ao problema de acúmulo de resíduos. A utilização de fibras vegetais na composição do material colabora com a modificação de propriedades da matriz polimérica, além de representar um fator renovável. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi a produção de compósitos e de filmes poliméricos contendo, respectivamente, resíduo e extrato de Erva-mate (*Ilex paraguariensis*) em matriz de poli(ácido láctico) (PLA), visando futuras aplicações no setor de embalagens biodegradáveis. Na produção dos compósitos, utilizou-se Erva-mate comercial como folha (EF) e como pó (EP), na proporção mássica 70/30% m/m para PLA/EP e PLA/EF. Ambas as formulações, além de PLA virgem, foram misturadas e moldadas por injeção. As amostras foram avaliadas quanto a sua capacidade de degradação frente ao intemperismo natural e à compostagem, a fim de simular um ambiente de descarte similar aos aterros sanitários. Os compósitos apresentaram perda de massa mais significativa que o PLA virgem, indicando que a incorporação de fibra vegetal facilitou a degradação hidrolítica e a biodegradação. Dentre os compósitos, a formulação PLA/EF demonstrou maior capacidade de degradação, apresentando maior perda de massa, maior absorção de umidade e rachaduras superficiais. Além disso, os compósitos também mostraram redução no teor de cristalinidade e na resistência ao impacto quando comparados ao PLA virgem. Na segunda etapa do estudo foram produzidos filmes flexíveis de PLA contendo extrato de Erva-mate por processo de *casting*, utilizando clorofórmio como solvente. Confeccionaram-se filmes contendo teores de 1%, 5% e 10% de extrato de Erva-mate em pó (EP). Observou-se aumento da intensidade de coloração, proporcional ao aumento do teor de extrato de Erva-mate utilizado. Não foram detectadas evidências da migração de compostos associados à atividade antioxidante da Erva-mate para os filmes, entretanto, também não foi identificada a transferência de clorofórmio aos filmes. Neste sentido, a produção de filmes poliméricos por *casting* mostrou-se segura para a utilização em embalagens biodegradáveis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estereoformas do poli(ácido láctico).....	15
Figura 2 - Estrutura química da hemicelulose, celulose e lignina.....	17
Figura 3 - Estrutura de uma fibra vegetal.....	17
Figura 4 - Área de ocorrência natural da Erva-mate.....	19
Figura 5 - (a) <i>Ilex paraguariensis</i> ; (b) folha de Erva-mate in natura.....	20
Figura 6 - Etapas do processamento da Erva-mate.....	21
Figura 7 - Principais componentes orgânicos presentes em extratos de Erva-mate.....	22
Figura 8 - Fluxograma da metodologia seguida para a confecção e caracterização dos corpos de prova moldados por injeção.....	27
Figura 9 - Fluxograma da metodologia seguida para a confecção e caracterização dos filmes produzidos através de <i>casting</i>	28
Figura 10 - (a) Erva-mate Tradicional (EP), após peneiramento para retirada dos palitos de erva presentes, e (b) Erva-mate Pura Folha (EF).....	29
Figura 11 - (a) PLA/EP (70/30); (b) PLA/EF (70/30) e (c) PLA virgem após processamento em misturador de laboratório e posterior moagem.....	30
Figura 12 - Esquema das rotas seguidas para a produção de filmes poliméricos de PLA puro e PLA/EP.....	32
Figura 13 - (a) Estrutura onde foram fixadas as amostras para o monitoramento de intemperismo natural e (b) amostras selecionadas para o ensaio.....	33
Figura 14 - Corpos de prova de (a) PLA virgem; (b) PLA/EF e (c) PLA/EP selecionados....	34
Figura 15 - Representação esquemática do procedimento adotado para o ensaio de compostagem.....	34
Figura 16 - Comparação visual entre os corpos de prova: (a) PLA em tempo zero; (b) PLA após ensaio de intemperismo; (c) PLA após compostagem; (d) PLA/EF em tempo zero; (e) PLA/EF após intemperismo; (f) PLA/EF após compostagem; (g) PLA/EP em tempo zero; (h) PLA/EP após intemperismo; (i) PLA/EP após compostagem.....	39
Figura 17 - Perda de massa em função do tempo de intemperismo (linha tracejada) e compostagem (linha contínua) para PLA puro e compósitos PLA/EP e PLA/EF.....	40

Figura 18 - Monitoramento da (a) umidade relativa média, precipitação e (b) temperatura máxima e radiação UV máxima na cidade de Porto Alegre durante os 30 dias de acompanhamento do ensaio de intemperismo natural.	41
Figura 19 - Rompimento das amostras de PLA/EF após ensaio de compostagem.	42
Figura 20 - Micrografias em MEV em tempo zero e após ensaios de intemperismo e compostagem, para PLA puro e compósitos PLA/EF e PLA/EP.	43
Figura 21 - (a) Parâmetro L* e (b) parâmetro b* obtidos para as amostras PLA, PLA/EF e PLA/EP em tempo zero e após ensaios de intemperismo e compostagem.	45
Figura 22 - Sobreposição das curvas de TGA (em laranja) e DTG (em azul) para a Erva-mate, identificando as principais etapas da decomposição térmica.	47
Figura 23 - (a) Sobreposição das curvas de TGA para Erva-mate, PLA e compósitos, e (b) sobreposição das curvas de DTG para PLA e compósitos, com ênfase para as etapas pertinentes.	49
Figura 24 - Curvas térmicas obtidas via DSC para amostras de PLA, PLA/EF, PLA/EP e Erva-mate.	51
Figura 25 - Efeito da incorporação de fibra vegetal na capacidade de absorção de água em compósitos de matriz polimérica.	52
Figura 26 - Resistência ao impacto obtida para amostras de PLA, PLA/EF e PLA/EP.	54
Figura 27 - Micrografias em MEV da superfície de fratura para PLA puro e compósitos PLA/EF e PLA/EP, utilizando magnificações de 200 X e 400 X.	55
Figura 28 - (a) Sobreposição dos espectros de FTIR obtidos para Erva-mate e filmes de PLA e PLA/EP e (b) ampliação da região do espectro influenciada pela adição de extrato de Erva-mate.	57
Figura 29 - Filmes poliméricos produzidos por <i>casting</i> : (a) PLA puro; (b) PLA/EP 1%; (c) PLA/EP 5% e (d) PLA/EP 10%.	58
Figura 30 - (a) Parâmetros L* e g; e (b) parâmetros a* e b* obtidos para os filmes de PLA e PLA/EP.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potencial de substituição de polímeros oriundos de fontes fósseis por biopolímeros.....	14
Tabela 2 - Relação entre as propriedades da fibra lignocelulósica e seus componentes responsáveis.....	18
Tabela 3 - Principais polímeros e fibras vegetais utilizados em compósitos de matriz termoplástica.....	24
Tabela 4 - Efeitos indesejados nos alimentos, suas consequências e a atividade requerida pela embalagem.....	25
Tabela 5 - Resultado da análise de luminosidade (L^*), dois canais de cores (a^* e b^*) e brilho (g) para PLA, PLA/EF e PLA/EP em tempo zero e após ensaios de intemperismo e compostagem.....	45
Tabela 6 - Características da decomposição térmica das amostras de PLA, PLA/EF e PLA/EP.....	48
Tabela 7 - Propriedades térmicas das amostras de PLA, PLA/EF e PLA/EP, analisadas via DSC.....	51
Tabela 8 - Cinética do ângulo de contato das amostras de PLA, PLA/EF e PLA/EP, medido após 3 s e 180 s de contato.....	53
Tabela 9 - Resultado da análise de luminosidade (L^*), dois canais de cores (a^* e b^*) e brilho (g) para filmes de PLA e PLA/EP.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ângulo de contato
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Derivada termogravimétrica
EF	Erva-mate Pura Folha
EM	Erva-mate
EP	Erva-mate Tradicional
FTIR-ATR	Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
PDLA	Poli(ácido D-láctico)
PDLLA	Poli(ácido D, L-láctico)
PE	Polietileno
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PGA	Poli(ácido glicólico)
PGLA	Poli(ácido glicólico-co-ácido láctico)
PHAs	Poli-hidroxialcanoatos
PLA	Poli(ácido láctico)
PLLA	Poli(ácido L-láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
TGA	Análise termogravimétrica
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E BIOPOLÍMEROS	13
3.1.1 Poli(ácido láctico) (PLA)	15
3.2 FIBRAS VEGETAIS.....	16
3.2.1 Erva-mate (<i>Ilex paraguariensis</i>)	19
3.3 FIBRAS VEGETAIS COMO REFORÇO EM COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS ...	23
3.4 EMBALAGENS BIOATIVAS	24
3.4.1 Atividade antioxidante	26
4 PARTE EXPERIMENTAL	27
4.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	28
4.2 SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ERVA-MATE.....	29
4.3 PROCESSAMENTO DOS CORPOS DE PROVA PLA E PLA/EM.....	30
4.3.1 Preparação das misturas.....	30
4.3.2 Injeção dos corpos de prova	31
4.4 PREPARAÇÃO DE FILMES PLA E PLA/EP	31
4.5 CARACTERIZAÇÃO.....	32
4.5.1 Intemperismo natural e compostagem	32
4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	35
4.5.3 Brilho e parâmetros de cor	35
4.5.4 Análise termogravimétrica (TGA)	35

4.5.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	36
4.5.6 Absorção de água	36
4.5.7 Ângulo de contato	37
4.5.8 Resistência ao impacto Izod	37
4.5.9 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1 ETAPA 1: COMPÓSITOS DE PLA INJETADOS	38
5.1.1 Degradação	38
5.1.2 Propriedades térmicas	46
5.1.3 Propriedades físicas	51
5.1.4 Propriedades mecânicas	53
5.2 ETAPA 2: FILMES DE PLA PRODUZIDOS POR <i>CASTING</i>	55
5.2.1 Identificação de compostos oriundos do extrato de Erva-mate	55
5.2.2 Aspectos colorimétricos	58
6 CONCLUSÕES	60
6.1 ETAPA 1	60
6.2 ETAPA 2	61
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1 INTRODUÇÃO

Embora em diversos setores os resíduos poliméricos sejam reutilizados após o seu consumo, a taxa de reciclagem destes materiais ainda é baixa. De acordo com relatório apresentado ao Fórum Econômico Mundial de 2016 pela Fundação Ellen MacArthur, o resíduo proveniente de embalagens plásticas é o mais preocupante em escala global: do volume total de plástico consumido com esta finalidade, menos de 15% é coletado para reciclagem, e menos de 5% é reutilizado subsequentemente. O mesmo estudo estima que até 2050 o volume de embalagens plásticas produzidas a partir de fontes não renováveis alcance 318 milhões de toneladas anuais. Por outro lado, materiais poliméricos apresentam excelentes propriedades de barreira, fornecendo uma possibilidade econômica para a conservação de alimentos.

Buscando a diminuição do consumo de recursos não renováveis e a diminuição do desperdício de materiais poliméricos, nas últimas décadas polímeros biodegradáveis têm ganhado espaço como uma alternativa ecológica para o desenvolvimento de embalagens plásticas. Dentre esses, o uso de poli(ácido láctico) (PLA) em embalagens rígidas e flexíveis tem sido estudado, dada a sua facilidade de processamento aliada a características de reciclabilidade e compostabilidade. Como fator principal para um menor impacto ambiental, a obtenção de PLA é oriunda de fontes naturais, por meio da fermentação de milho ou de cana de açúcar (AURAS et al., 2004).

Visando a modificação e otimização das propriedades da matriz polimérica, existe um crescente interesse na utilização de resíduos da agroindústria e da indústria alimentícia como material de reforço em compósitos ricos em celulose, hemicelulose e lignina. Materiais lignocelulósicos são facilmente disponíveis e não oferecem toxicidade, além de apresentarem fator renovável e baixa abrasividade durante o processamento (SATYANARAYANA et al., 2009). Das fibras vegetais comumente utilizadas no Brasil, as citadas em literatura como potenciais modificadoras de polímeros termoplásticos são o sisal, coco, juta, rami, curauá, fibra de bagaço de cana de açúcar e soja (MARINELLI, 2008).

A Erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é uma planta arbórea encontrada na região subtropical da América do Sul, tendo importante participação na economia dos estados do sul do Brasil (PAGLIOSA, 2009). No Rio Grande do Sul, segundo levantamentos realizados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) através do Censo Agropecuário de 2017, o plantio de Erva-mate está expressivamente concentrado em áreas inferiores a 50 hectares, correspondendo a 89,3% dos estabelecimentos no estado. Além disso, a imensa maioria dos

produtores é proprietária das terras, dado que reforça a importância socioeconômica da indústria ervateira na região por indicar a existência de uma cadeia produtiva conduzida por pequenos agricultores.

A principal forma de consumo da Erva-mate se dá na forma de chimarrão, infusão preparada por meio do extrato de folhas secas da planta, sob água em altas temperaturas (70 °C ~ 90 °C). Estima-se que o consumo médio de Erva-mate beneficiada no estado do Rio Grande do Sul seja de 70.000 toneladas por ano (LIMA et al., 2016). A composição química da Erva-mate é rica em constituintes de potencial bioativo, fornecendo à bebida propriedades antioxidantes, principalmente devido à presença de compostos fenólicos (SOTÉRIO et al., 2015; MATSUMOTO, 2008).

O descarte do chimarrão pós consumo ainda não encontrou alternativas viáveis de reutilização (GULLÓN et al., 2018). Dessa forma, mantendo-se o interesse em uma economia circular, este estudo investiga a viabilidade de incorporação de resíduo de Erva-mate de diferentes granulometrias em compósitos de PLA/Erva-mate, propondo futuras aplicações em embalagens alimentícias descartáveis. Compararam-se propriedades térmicas, físicas e mecânicas de PLA puro e de PLA reforçado com resíduo de Erva-mate, assim como características de degradabilidade dos materiais através de ensaios de intemperismo e compostagem. Em uma segunda etapa, também foram produzidos filmes biodegradáveis de PLA contendo extrato de Erva-mate. Estudou-se a possibilidade de difusão dos compostos antioxidantes aos filmes, assim como suas características colorimétricas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Incorporar o resíduo de Erva-mate (*Ilex paraguariensis*) como reforço no desenvolvimento de um compósito biodegradável de matriz de poli(ácido láctico) e na forma de extrato na produção de filmes biodegradáveis de poli(ácido láctico), visando futuras aplicações no setor de embalagens rígidas e flexíveis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a influência da incorporação do resíduo de Erva-mate gerado pós consumo de chimarrão em compósitos de PLA.
- Comparar a suscetibilidade de degradação de PLA puro e de compósitos PLA/Erva-mate por ensaios de intemperismo e compostagem.
- Avaliar a interferência da granulometria do resíduo de Erva-mate (pó ou folha) nas propriedades térmicas, físicas e mecânicas dos compósitos de PLA.
- Verificar a permanência de compostos oriundos da extração da Erva-mate em filmes de PLA.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma sucinta revisão sobre polímeros biodegradáveis, com foco nas características do poli(ácido láctico) (PLA) e sua capacidade de degradação. Também discute sobre aspectos de fibras lignocelulósicas e apresenta um levantamento acerca das propriedades antioxidantes da Erva-mate e seu uso como fibra de reforço na preparação de compósitos de matriz polimérica. Por fim, o capítulo traz um estudo sobre a produção de embalagens bioativas.

3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E BIOPOLÍMEROS

Brito et al. (2011) classificam os materiais poliméricos de menor impacto ambiental em diferentes categorias, de acordo com seu aspecto sustentável: os biopolímeros são materiais oriundos de fontes renováveis, sendo uma alternativa aos danos causados pelo processo de extração e refino de petróleo devido ao ciclo de vida mais curto de sua matéria-prima, enquanto que polímeros biodegradáveis são os que têm como característica o fato de serem completamente consumidos pela ação de micro-organismos. Muitas vezes essas definições se sobrepõem e opta-se por uma denominação genérica, uma vez que os materiais podem transitar entre uma ou outra categoria.

Dentre os biopolímeros destacam-se duas classes predominantes: os que são oriundos de organismos vivos, e os que necessitam ser polimerizados, mas são obtidos por meio de fontes renováveis. O primeiro tipo inclui polissacarídeos, como amido e celulose; proteínas, como glúten de trigo, proteína de soja e gelatina; e poliésteres como poli-hidroxicanoatos (PHAs), produzidos por bactérias (TANG et al., 2012; FRANCHETTI & MARCONATO, 2006). O segundo tipo tem como destaque o poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido glicólico-co-ácido láctico) (PGLA), e poli(ϵ -caprolactona) (PCL) (TANG et al., 2012).

Os polímeros oriundos de fontes não renováveis ainda são amplamente utilizados industrialmente devido, principalmente, ao seu baixo custo e alta capacidade de produção, alta performance mecânica e boas propriedades de barreira. Porém, dado o declínio dos recursos petroquímicos e a alta dos preços nas últimas décadas, além de preocupações acerca de sua degradação, difícil reciclabilidade e possibilidade de contaminações cruzadas durante esta (JAMSHIDIAN et al., 2010), nos últimos anos tem sido estudada a possibilidade de substituição desses polímeros por biopolímeros, a qual pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 - Potencial de substituição de polímeros oriundos de fontes fósseis por biopolímeros.

	Amido	PLA	PHB	PHBHx
PVC	-	-	-	+
PEAD	+	+	+	++
PEBD	+	-	-	++
PP	+	+	++	++
PS	+	+	+	+
PMMA	-	-	-	-
PA	-	+	-	-
PET	-	+	-	+
PC	-	-	-	-

++ substituição completa; + substituição parcial; - não substitui

Fonte: Adaptado de Brito et al. (2011)

Polímeros convencionais são resistentes a ataques microbianos, o que influencia em sua degradabilidade e representa um problema no aspecto ambiental (NAMPOOTHIRI et al., 2010). Por outro lado, polímeros biodegradáveis se decompõem em moléculas simples, como dióxido de carbono e água, sob ação enzimática após um período de tempo definido (TANG et al., 2012).

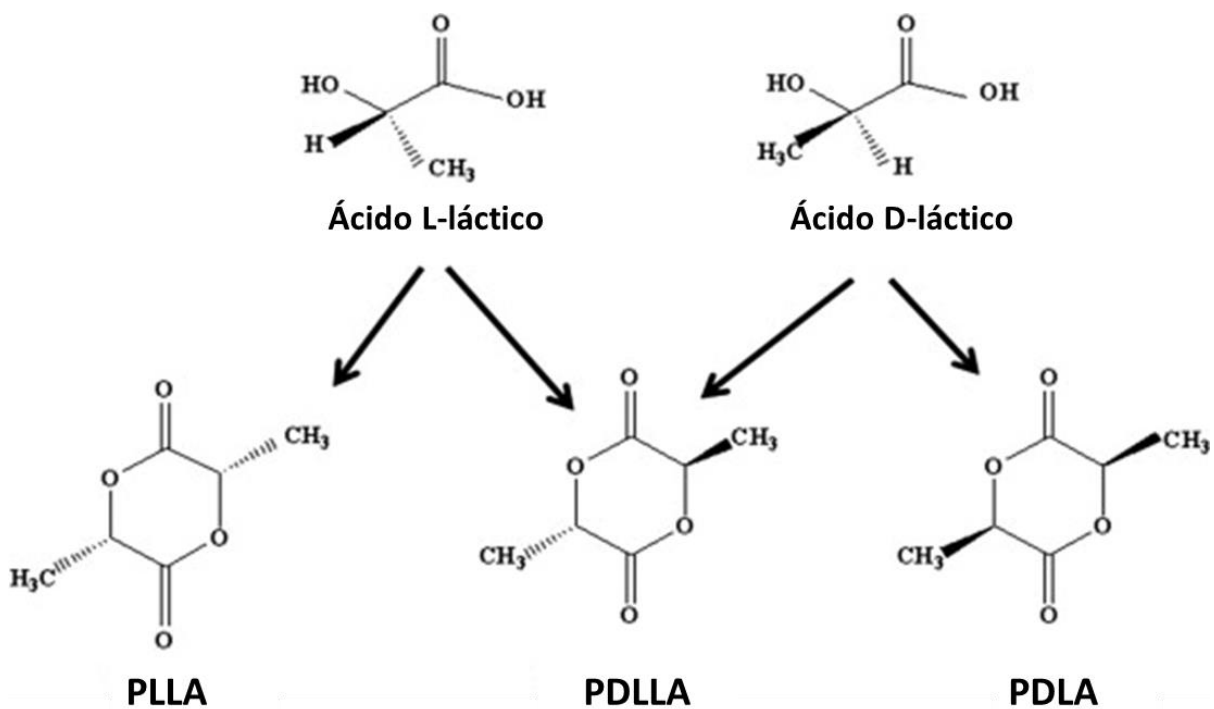
A capacidade de degradação é uma característica fundamental de polímeros biodegradáveis, podendo representar uma alternativa ambiental viável para a disposição de resíduos. A degradabilidade pode ser descrita como um processo irreversível, que conduz a uma alteração estrutural do material por meio da alteração de suas propriedades, como integridade, massa molecular e resistência mecânica. Os fatores de degradação podem variar desde a exposição do polímero a condições ambientais severas, como sol, calor e umidade, até a sua assimilação por micro-organismos vivos quando compostados (PATHAK et al., 2017).

3.1.1 Poli(ácido láctico) (PLA)

O poli(ácido láctico) (PLA) é um dos biopolímeros de maior interesse na substituição de materiais poliméricos oriundos de fontes não renováveis. Sua produção remonta de 1932, por meio de polimerização por abertura de anel de ácido láctico (TANG et al., 2012). O PLA é um poliéster alifático, obtido a partir da fermentação de açúcar de milho, batata ou cana de açúcar. Por isso, é considerado como um material renovável (IÑIGUEZ-FRANCO et al., 2012).

Existe em três formas estereoquímicas, como poli(ácido L-láctico) (PLLA), poli(ácido D-láctico) (PDLA) e poli(ácido D, L-láctico) (PDLLA) (Figura 1). Os dois primeiros são estereoisômeros semi-cristalinos, enquanto que o terceiro corresponde à mistura racêmica de ambos, de estrutura amorfa (NAMPOOTHIR et al., 2010).

Figura 1 - Estereofomas do poli(ácido láctico).



Fonte: Adaptado de Nampoothiri et al. (2010)

Sua sintetização permite a formação de um polímero em uma grande faixa de massa molar, através de dois processos: reação de policondensação direta do ácido láctico, que leva à formação de um produto de baixa massa molar, ou por reação de polimerização por abertura do anel do dímero cíclico do ácido láctico, gerando polímero de alta massa molar (LUNT,

1998). O PLA é considerado um bom substituto aos polímeros provenientes de fontes fósseis, visto que apresenta boas propriedades mecânicas e boa capacidade de moldagem (BRITO et al., 2011). Pode ser conformado em equipamentos de processamento convencionais da mesma forma do que outros termoplásticos, através de moldagem por injeção, extrusão de chapas, moldagem por sopro, termoformagem ou formação de filmes (GARLOTTA, 2001).

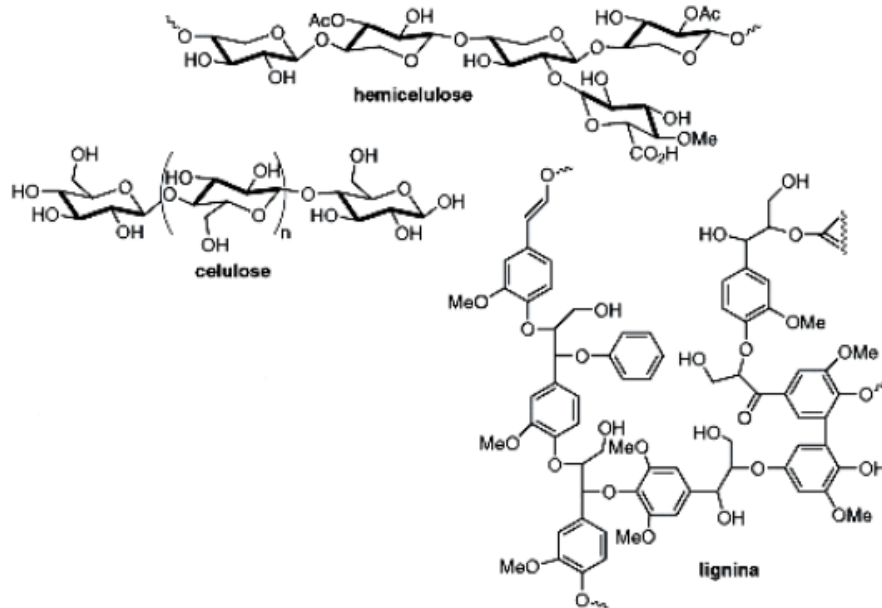
O reforço da matriz com fibras é comum, devido a sua rigidez e fragilidade (OSKMAN, 2003). Nesse caso, reportam-se que os melhores resultados obtidos em termos de propriedades mecânicas ocorrem em compósitos que utilizam valores próximos a 30% em massa de fibra (BRAMBILLA, 2014). Conformado como filme, o PLA encontra aplicação no setor de embalagens. Porém, algumas propriedades limitam sua aplicação, como seu caráter rígido e sua baixa resistência ao impacto, exigindo, muitas vezes, a incorporação de aditivos durante o seu processamento (IÑIGUEZ-FRANCO, et al., 2012). De fato, para aplicações em embalagens tradicionais, o PLA não é totalmente competitivo com polímeros *commodities*, como poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP) e poli(tereftalato de etileno) (PET) (BITENCOURT et al., 2017).

O PLA é um polímero totalmente biodegradável através da hidrólise de ácido láctico, que é seguida por ataque de micro-organismos sobre os resíduos fragmentados, metabolizando-os em água e monóxido de carbono. Sob condições de alta temperatura e elevada umidade, o polímero se desintegrará dentro de meses. Entretanto, sob condições normais de uso, o PLA é muito estável, mantendo a mesma massa molecular por anos (OSKMAN, 2003; BRITO et al., 2011). Oksman (2003) afirma que existem várias aplicações promissoras que levam em consideração as características de biodegradabilidade do PLA, como em utensílios descartáveis ou em sacos plásticos para a contenção de resíduos domésticos.

3.2 FIBRAS VEGETAIS

Fibras vegetais podem ser extraídas das mais diversas partes de uma planta, desde suas raízes, como de seu talo, sementes, frutos e folhas (JOHN & THOMAS, 2008). Seus três principais constituintes são moléculas de celulose, hemicelulose e lignina - por isso são também referidas como fibras lignocelulósicas (PEREIRA et al., 2015). A estrutura química destes três componentes pode ser visualizada na Figura 2.

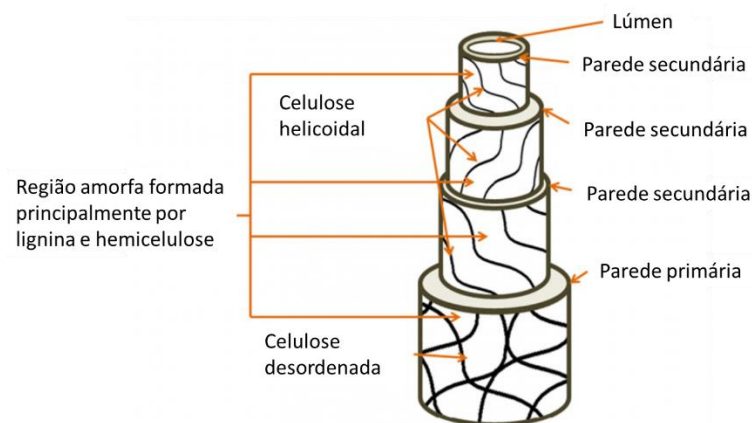
Figura 2 - Estrutura química da hemicelulose, celulose e lignina.



Fonte: Catto (2015)

As fibras vegetais são compostas por fibrilas de celulose embebidas em matriz de lignina, formando uma complexa estrutura de multicamadas, que contém uma parede celular primária e três paredes celulares secundárias (Figura 3). As regiões amorfas e cristalinas são interconectadas por meio de fragmentos de lignina e hemicelulose (PEREIRA et al., 2015). Ainda são citados outros componentes, como pectinas, óleos e ceras. As fibras vegetais também apresentam um canal interno denominado de lúmen, o qual é responsável pelo transporte de água e nutrientes, acabando por torná-las ocas (AZWA et al., 2013).

Figura 3 - Estrutura de uma fibra vegetal.



Fonte: Adaptado de Azwa et al. (2013)

O componente majoritário de qualquer fibra vegetal é a celulose, a qual corresponde a aproximadamente metade de sua composição (SPINACÉ et al., 2011). A celulose é um polissacarídeo de cadeia linear com fórmula química geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, que possui uma estrutura organizada e parcialmente cristalina. Feixes de moléculas de celulose se alternam entre regiões cristalinas e amorfas, construindo fibrilas e fornecendo certa rigidez às cadeias unitárias. Como consequência de sua estrutura fibrosa, a celulose possui alta resistência à tração e é insolúvel na maioria dos solventes (CATTO, 2015).

A hemicelulose corresponde a 20 a 40% em massa das fibras lignocelulósicas (SPINACÉ et al., 2011). Está presente em todas as camadas da parede vegetal, porém ocorre em maior concentração nas secundárias, onde se associa com celulose e lignina (PEREIRA et al., 2015). Ao contrário da celulose, que contém apenas uma unidade fundamental, em sua composição também podem aparecer outras unidades de açúcar. As hemiceluloses são também referidas como polioses, e apresentam cadeias moleculares muito mais curtas que as de celulose (CATTO, 2015).

A lignina consiste em uma macromolécula presente entre 10 a 25% em massa da fibra lignocelulósica (SPINACÉ et al., 2011), sendo responsável pela rigidez da parede vegetal. As moléculas de lignina têm conformação totalmente diversa das duas anteriores, pois são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano (DE PAIVA & FROLLINI, 2013). Tem como principais atributos a capacidade de unir as células umas às outras, a redução da permeabilidade da parede celular à água e a proteção da fibra contra micro-organismos (CATTO, 2015). A Tabela 2 relaciona a influência da celulose, hemicelulose e lignina em propriedades das fibras vegetais.

Tabela 2 - Relação entre as propriedades da fibra lignocelulósica e seus componentes responsáveis.

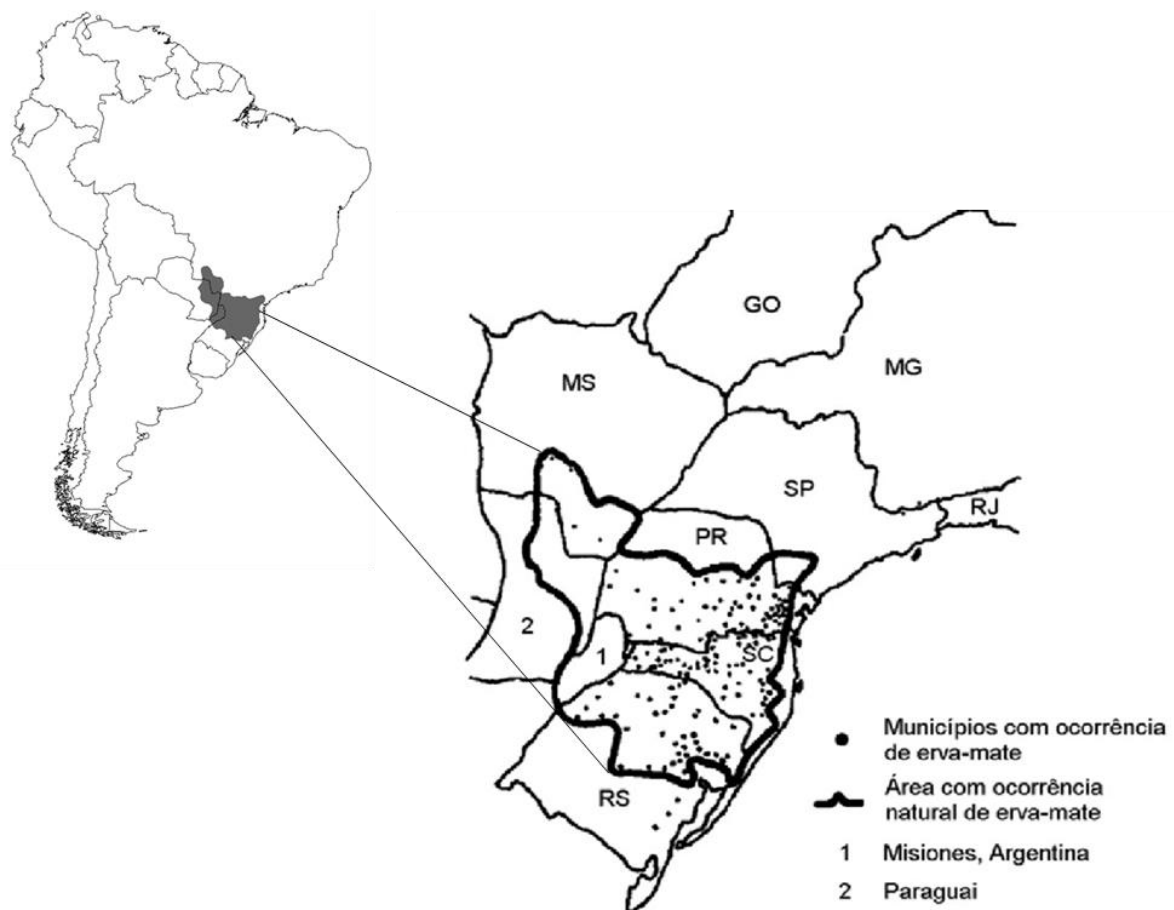
Propriedade	Componente responsável
Resistência à tração	Celulose cristalina
Degradação térmica	Hemicelulose
Degradação ultravioleta	Lignina
Degradação biológica	Hemicelulose
Absorção de umidade	Hemicelulose

Fonte: Adaptado de Azwa et al. (2013)

3.2.1 Erva-mate (*Ilex paraguariensis*)

A Erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é uma planta arbórea pertencente à família botânica *Aquifoliaceae*, a qual possui mais de 700 espécies catalogadas. Destas, 60 ocorrem no Brasil, e cinco delas são beneficiadas para consumo (PIRES et al., 2016). Sua área natural de ocorrência está restrita à América do Sul, especificamente na Argentina, Brasil e Paraguai (Figura 4). No Brasil, este território se divide entre os estados Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, Mato Grosso do Sul, São Paulo e Minas Gerais, correspondendo a uma extensão de cerca de 450.000 km² (BIZ et al., 2016). Principalmente no sul do país, a Erva-mate representa um dos mais importantes ciclos sócio-econômicos, uma vez que é comercializada majoritariamente por pequenos produtores (PRZYGODDA et al., 2010).

Figura 4 - Área de ocorrência natural da Erva-mate.



Fonte: Adaptado de Daniel (2009) e Brandt & Silva (2014)

O porte da planta é similar ao da laranjeira, podendo atingir até 15 metros de altura (SCHEIDT, 2007) (Figura 5-a). Suas partes aéreas (Figura 5-b) são comumente processadas e comercializadas para a produção de chimarrão, infusão preparada através de repetidas adições de água aquecida entre 70 °C e 90 °C sobre as folhas secas e moídas da planta. Na América do Sul, estima-se que o consumo diário de Erva-mate por pessoa seja superior a 1 Litro (MATEOS et al., 2018; CANTERLE, 2005).

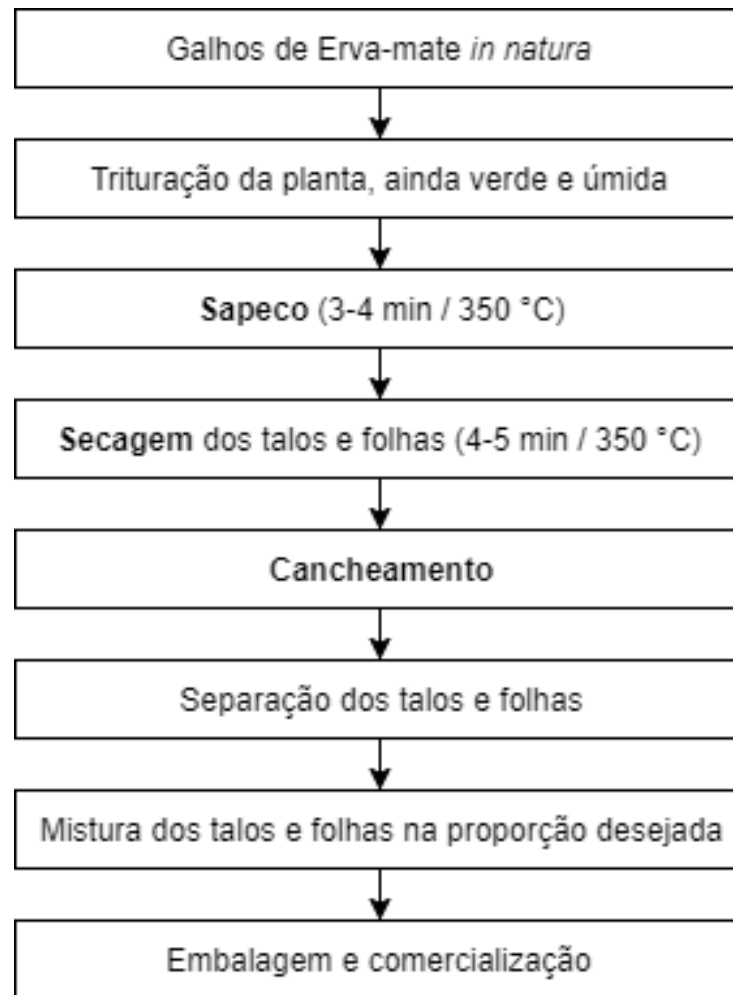
Figura 5 - (a) *Ilex paraguariensis*; (b) folha de Erva-mate *in natura*.



Fonte: Banco de Dados Flora Digital

O processamento da Erva-mate consiste em pelo menos três etapas distintas. O primeiro deles, denominado de sapeco, envolve a passagem rápida dos ramos triturados da planta sobre fogo direto, em um equipamento perfurado por meio do qual a erva recebe as chamas. Neste processo, é eliminada a umidade superficial do material e enzimas que causam a sua oxidação, como peroxidase e polifenoloxidase, são inativadas. Em seguida, o produto passa por etapa de secagem e é encaminhado ao ciclo de cancheamento, no qual as folhas são limpas e moídas. Após esse processo, o material coletado passa a ser chamado de erva cancheada. As folhas e talos são separados por peneiramento e misturados em proporções de acordo com o tipo de erva desejado (ESMELINDRO, 2002; MATSUMOTO, 2008). A Figura 6 ilustra o fluxo de obtenção e processamento da Erva-mate até a sua comercialização.

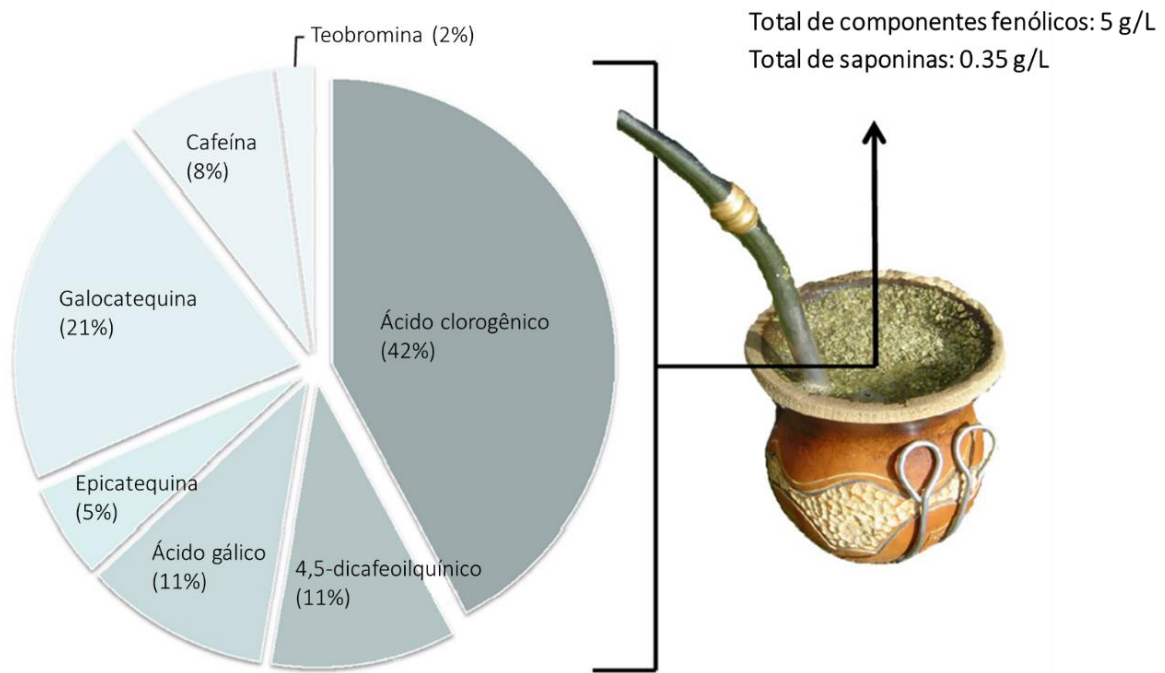
Figura 6 - Etapas do processamento da Erva-mate.



Fonte: Adaptado de Saldanha (2005)

O consumo de infusões à base de Erva-mate remonta há centenas de anos nos povos indígenas Quíchua e Guarani, que a tinham como uma importante bebida utilizada para fins médicos e farmacológicos (LIMA et al., 2016). A investigação acerca de sua composição teve início no século XIX, constatando a presença de componentes orgânicos que trariam benefícios ao corpo humano, como compostos fenólicos (derivados cafeoilquínicos e flavonoides, que conferem ação adstringente e antioxidante), saponinas (responsáveis pelo sabor amargo e espuma, além de apresentarem atividade antiinflamatória) e metilxantinas (as quais é atribuída a ação estimulante do mate) (BIZ et al., 2016; MATSUMOTO, 2008). Os principais componentes orgânicos contidos no extrato de *Ilex paraguariensis* estão ilustrados na Figura 7.

Figura 7 - Principais componentes orgânicos presentes em extratos de Erva-mate.



Fonte: Adaptado de Bracesco et al. (2011)

A Erva-mate é rica em compostos polifenólicos, especialmente em ácido clorogênico, apresentando concentrações mais altas desse componente do que café, suco de maçã e chá (DA SILVEIRA, 2017; BRACESCO et al., 2011). É sabido que compostos polifenólicos caracterizam-se por sua atividade antioxidante, pois deslocalizam elétrons e formam ligações de hidrogênio intramoleculares, protegendo contra a reatividade de radicais livres. Dessa forma, a ingestão regular de extrato de Erva-mate seria uma maneira eficaz de aumentar as defesas antioxidantes humanas (COLPO et al., 2016; CANTERLE, 2005).

Matsumoto (2008) afirma que as etapas de torrefação aplicadas durante o processamento da Erva-mate podem levar à degradação térmica, refletindo-se em uma possível diminuição do teor de polifenólicos e conseqüentemente do potencial antioxidante. Entretanto, Colpo et al. (2016) evidenciam que a atividade antioxidante é mantida através do consumo, e mesmo um chimarrão bastante diluído, submetido a 15 extrações, apresenta bioatividade similar ao primeiro mate. Esta informação é relevante, uma vez que o chimarrão é uma bebida culturalmente consumida dentre um círculo de amigos, no qual cada pessoa pode ingerir mates aleatórios.

Ainda não foram encontradas alternativas viáveis para a reciclagem do resíduo gerado a partir da infusão de Erva-mate, o qual triplica a sua massa (GULLÓN et al., 2018). Recentemente, Jaramillo et al. (2016) e Arrieta et al. (2018) propuseram a reutilização da Erva-mate como fonte de compostos antioxidantes na produção de filmes de matriz polimérica. Mattos et al. (2014) e Hansen et al. (2019) estudaram a incorporação deste resíduo como reforço em compósitos de matriz de polipropileno.

3.3 FIBRAS VEGETAIS COMO REFORÇO EM COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS

A incorporação de fibras vegetais como reforço em compósitos de matriz polimérica é um tema em constante desenvolvimento, reportado em diversos trabalhos. Atualmente, a sua utilização ainda é limitada a aplicações não-estruturais, devido às suas baixas propriedades mecânicas e pobre resistência à umidade (DITTENBER & GANGARAO, 2018). Outro fator limitante advém de sua natureza hidrofílica, acarretando baixa compatibilidade das fibras à matriz caso esta tenha caráter hidrofóbico. A hidroflicidade inerente das fibras lignocelulósicas é efeito da presença de hidroxilas e de outros grupos polares em sua composição, ocasionando alta absorção de umidade. Como consequência, os compósitos produzidos tendem a falhar em condições de alta umidade, através de erosão superficial pelo inchaço das fibras, ou por delaminação (CHEN et al., 2009).

Entretanto, o emprego de fibras vegetais é difundido em aplicações que levem em consideração a sua alta degradabilidade térmica e biológica, aliada a propriedades de baixa densidade e baixa abrasividade (AZWA et al., 2013). Fibras vegetais auxiliam na fragmentação de compósitos descartados, além de reduzirem a quantidade de material polimérico utilizado na fabricação dos mesmos (DE LEMOS & DE MARTINS, 2014). Assim, uma tendência em crescimento é a obtenção do material vegetal a partir de resíduos industriais, reduzindo o impacto ambiental e o custo final do compósito (PEREIRA et al., 2015). A Tabela 3 descreve as fibras vegetais mais utilizadas como reforço em compósitos de matriz termoplástica, bem como os principais polímeros utilizados como matriz.

Tabela 3 - Principais polímeros e fibras vegetais utilizados em compósitos de matriz termoplástica.

Matriz	Reforço
Polipropileno (PP)	Curauá, linho, casca de coco verde, cânhamo, juta, palma, sisal, bagaço de cana-de-açúcar bagaço, palha de trigo
Poliétileno (PE)	Banana, casca de coco verde, casca de arroz, sisal, bagaço de cana de açúcar
Poliétileno de alta densidade (PEAD)	Banana, curauá, sisal, madeira
Poliestireno de alto impacto (HIPS)	Casca de coco verde, sisal, bagaço de cana de açúcar

Fonte: Adaptado de De Lemos & De Martins (2014)

3.4 EMBALAGENS BIOATIVAS

A necessidade de desenvolvimento de embalagens ambientalmente amigáveis é imprescindível em regiões onde a disposição de resíduos se dá majoritariamente por meio de aterros sanitários. Contudo, o campo de embalagens é ainda dominado por polímeros como polietileno e poliestireno, os quais são derivados de recursos não renováveis, além de não serem biodegradáveis (CHA & CHINNAN, 2004; TANG et al., 2012). Com o atual foco em explorar alternativas além do petróleo e de enfatizar o impacto ambiental reduzido, muitas pesquisas têm sido conduzidas em direção ao desenvolvimento de embalagens alimentícias produzidas a partir de materiais biopoliméricos (TANG et al., 2012).

Tradicionalmente, materiais utilizados em embalagens alimentícias são escolhidos para evitar interações com o alimento (CHA & CHINNAN, 2004). Porém, nos últimos anos houve um crescente interesse no desenvolvimento de novos conceitos em embalagens, de modo que pudessem desempenhar um papel ativo em relação à preservação do produto (LOPEZ-RUBIO, et al., 2004). Essa tecnologia foi denominada de “embalagem ativa”, e tem como diferencial o fato de permitir funções que vão além de meramente prover uma barreira ao ambiente externo (ROONEY, 2005).

Alimentos passam por numerosas transformações físicas, químicas e biológicas durante seu armazenamento. A estabilidade do alimento é uma função de alterações de seus componentes, devido ao ambiente e a fatores de processamento. Muitos alimentos se deterioram devido a fenômenos de transferência de massa, como absorção de umidade,

invasão de oxigênio, perda de sabor e absorção de odores indesejáveis (HAN, 2005). Dessa forma, uma embalagem adequada pode retardar a taxa de degradação e estender a validade do alimento. Nesse sentido, a tecnologia de embalagens bioativas destina-se a prolongar a vida útil do produto por meio de interações entre o material da embalagem e o alimento, enquanto sustenta simultaneamente o microambiente contido nele (CHA & CHINNAN, 2004; OZDEMIR & FLOROS, 2004).

Em algumas formas de embalagem ativa, é necessário que ocorra uma migração de substâncias para o interior ou para o exterior da embalagem. Tais sistemas incluem, geralmente, a liberação de agentes antimicrobianos ou antioxidantes, bem como a absorção de vapor de água, oxigênio e etileno (ROONEY, 2005). O polímero necessário para suportar esses efeitos pode, portanto, diferir do utilizado em um plástico com um papel passivo similar (LOPEZ-RUBIO et al., 2004). A Tabela 4 traz os principais efeitos indesejados nos alimentos, juntamente à atividade requerida pela embalagem.

Tabela 4 - Efeitos indesejados nos alimentos, suas consequências e a atividade requerida pela embalagem.

Efeito	Consequência	Atividade da embalagem
Mofa	Deterioração microbiana	Superfície antimicrobiana Liberação de agentes antimicrobianos Eliminação de oxigênio
Oxidação	Rancidificação	Eliminação de oxigênio Absorção de odores Liberação de agentes antioxidantes
Composição química do alimento	Alteração da coloração Perda de nutrientes Formação de odores/sabores	Eliminação de oxigênio Eliminação de oxigênio Absorção
Deslocamento de água	Alteração da textura Deterioração microbiana	Dessecação Controle de umidade
Envelhecimento	Maturação prematura	Eliminação de etileno Controle de umidade

Fonte: Adaptado de Rooney (2005)

A principal alternativa para a produção de embalagens bioativas é a incorporação da substância ativa na parede do material de embalagem (LOPEZ-RUBIO, 2004). Dainelli et al. (2008) reportam que folhas vegetais vêm sendo profusamente utilizadas há séculos como embalagens para alimentos, provendo não apenas propriedades de barreira, mas também a transferência de substâncias, como compostos que modificam o odor, sabor e coloração dos

alimentos, além de enzimas e agentes antimicrobianos e antioxidantes. Dessa forma, os mecanismos por trás de uma embalagem ativa são baseados nas propriedades intrínsecas do polímero utilizado como material de embalagem, assim como na introdução de substâncias específicas a ele.

3.4.1 Atividade antioxidante

Antioxidantes podem ser definidos como substâncias químicas que inibem ou diminuem significativamente o processo de oxidação (SALDANHA, 2005). Uma vez que sempre existe uma interação entre alimento e matriz polimérica, esse fenômeno é utilizado positivamente com a incorporação de antioxidantes como aditivos em embalagens plásticas. A migração de antioxidantes ocorre pela liberação de substâncias de baixa massa molecular, inicialmente presentes na embalagem, ao alimento que está em contato com ela (IÑIGUEZ-FRANCO et al., 2012).

Agentes antioxidantes incorporados em embalagens flexíveis ou termoformadas visam reduzir a passagem de oxigênio através da estrutura plástica, ou mesmo remover o oxigênio de embalagens que contenham produtos alimentares secos, como cereais matinais (LOPEZ-RUBIO et al., 2004). Também podem ser utilizados para prevenir a oxidação de gorduras e óleos, que leva à rancificação (HAN et al., 1987).

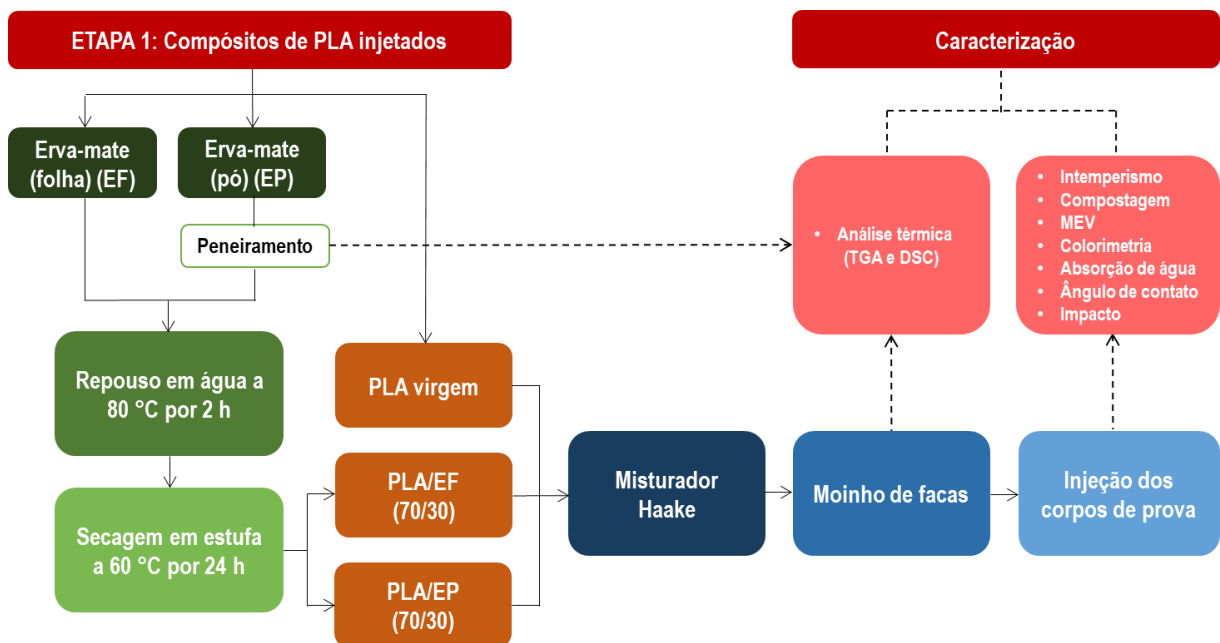
Dentre os principais antioxidantes naturais, destacam-se os compostos fenólicos, presentes em diversas partes das plantas. São divididos entre flavonoides e ácidos fenólicos, cujos principais representantes são o ácido clorogênico e ácido caféico, reportados por apresentarem elevada ação inibitória sobre a peroxidação de células (SALDANHA, 2005). A Erva-mate possui altas concentrações desses compostos, que são transferidos para a bebida durante o processo de infusão e a tornam um interessante material a ser estudado como fonte de substâncias antioxidantes.

4 PARTE EXPERIMENTAL

O procedimento experimental adotado para a realização deste trabalho está descrito neste capítulo. Os materiais estudados foram confeccionados em duas etapas distintas: na primeira delas, foram moldados corpos de prova por injeção, enquanto que a segunda etapa consistiu na produção de filmes flexíveis por *casting*. Para ambas as conformações, primeiramente selecionaram-se e prepararam-se as amostras de Erva-mate a serem incorporadas na matriz de poli(ácido láctico) (PLA).

Para a moldagem dos corpos de prova, a carga vegetal e o PLA foram misturados e moídos, sendo em seguida encaminhados para análise térmica juntamente ao polímero puro, que atuou como referência. Finalmente, o material restante foi injetado e conduzido aos demais ensaios de caracterização. A Figura 8 traz um fluxograma acerca das condutas seguidas na etapa de preparação e caracterização dos corpos de prova moldados por injeção.

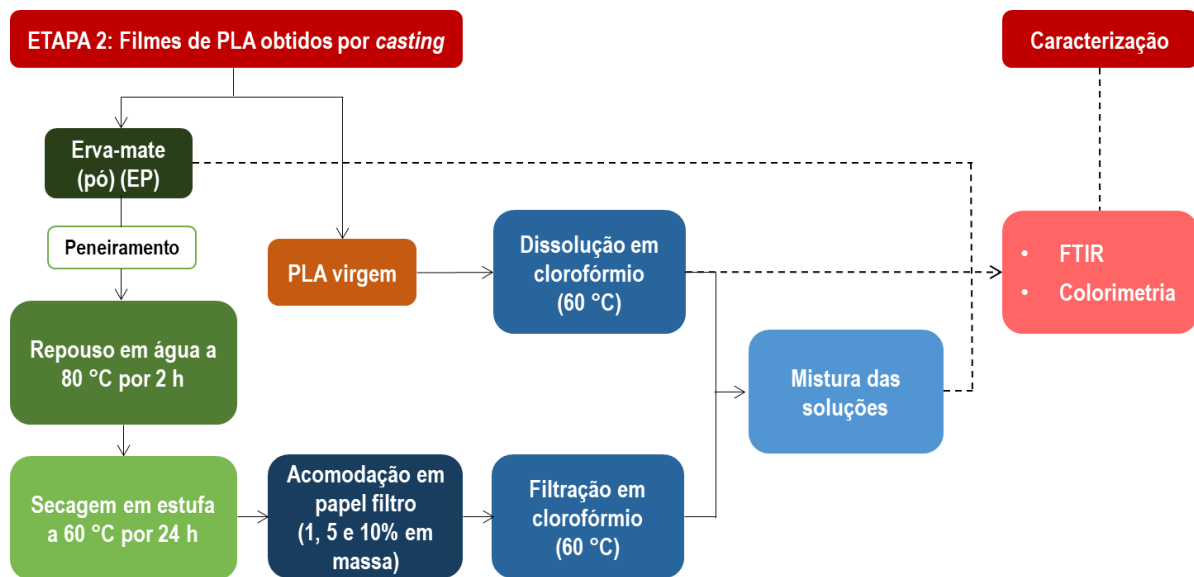
Figura 8 - Fluxograma da metodologia seguida para a confecção e caracterização dos corpos de prova moldados por injeção.



Na etapa de produção de filmes, optou-se por utilizar apenas Erva-mate na forma de pó (EP) como material vegetal. A seleção e preparação das amostras de Erva-mate seguiu a mesma sequência de confecção dos corpos de prova injetados, exigindo peneiramento, repouso em água quente e posterior secagem em estufa. Entretanto, neste caso o pó foi filtrado

em clorofórmio aquecido e misturado ao polímero dissolvido no mesmo solvente. Após a evaporação do clorofórmio, deu-se a formação de filmes poliméricos, em um processo denominado de *casting*. Os filmes foram então caracterizados por técnica de espectroscopia no infravermelho e por colorimetria. A Figura 9 representa as etapas estabelecidas para a preparação dos filmes obtidos por *casting*.

Figura 9 - Fluxograma da metodologia seguida para a confecção e caracterização dos filmes produzidos através de *casting*.



4.1 MATERIAIS E REAGENTES

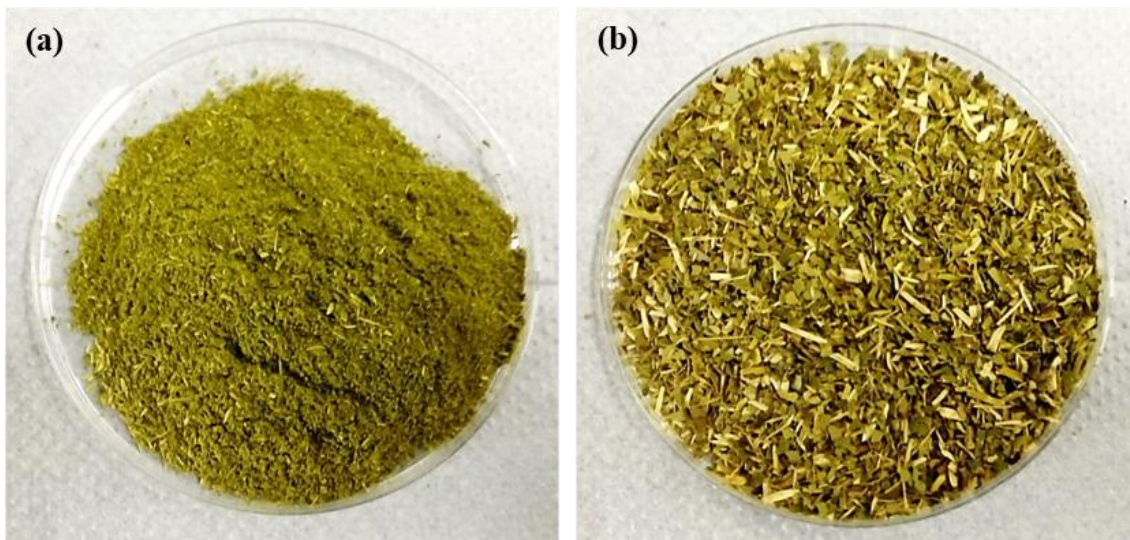
Para a preparação das amostras, foram utilizados os seguintes materiais e reagentes:

- Poli(ácido láctico) (PLA) (Ingeo™ Biopolymer 6260D, CAS#9051-89-2), fornecido na forma de pellets pela empresa NatureWorks (EUA);
- Erva-mate comercial para chimarrão Tradicional (EP), com data de fabricação em fevereiro de 2019 e número de lote 1411, da indústria Nutrimate Ltda;
- Erva-mate comercial para chimarrão Pura Folha (EF), com data de fabricação em fevereiro de 2019 e número de lote 0219A1, da indústria Madrugada Alimentos Ltda;
- Clorofórmio P.A./ACS (99,8%) estabilizado com Amileno e densidade igual a 1,49 g/mL, adquirido da NEON Reagentes Analíticos.

4.2 SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ERVA-MATE

Para a realização deste estudo foram selecionadas duas marcas de Erva-mate comercial, que diferem entre si quanto à forma de processamento industrial a qual a árvore é submetida. A Figura 10 mostra as distinções em relação à aparência e granulometria da Erva-mate Tradicional (EP), em pó, e da Erva-mate Pura Folha (EF), que conserva as folhas da planta moídas e trituradas. As duas variedades foram utilizadas na forma comercializada, porém, peneirou-se a amostra EP (Figura 10-a) para obter-se melhor homogeneidade superficial.

Figura 10 - (a) Erva-mate Tradicional (EP), após peneiramento para retirada dos palitos de erva presentes, e (b) Erva-mate Pura Folha (EF).



Com o propósito de simular o resíduo de Erva-mate (EM) gerado após o consumo de chimarrão, as amostras selecionadas foram mantidas em repouso em água por 2 h, na temperatura inicial de 80 °C. O excesso de líquido foi retirado com papel filtro e realizou-se secagem em estufa a 60 °C, por 24 h. Em etapa posterior, ambas as amostras foram encaminhadas para a confecção de corpos de prova. Adicionalmente, o resíduo em pó (EP) produzido foi também conduzido à formação de filmes flexíveis.

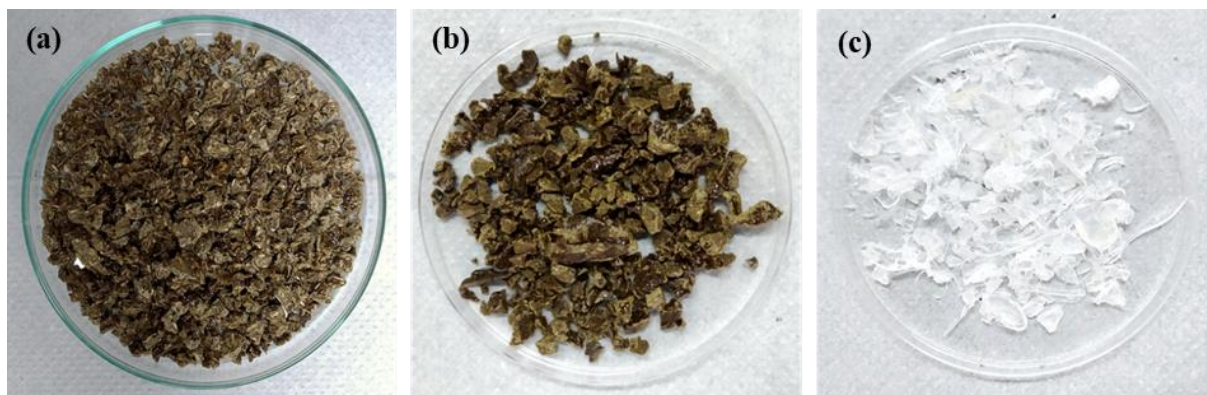
4.3 PROCESSAMENTO DOS CORPOS DE PROVA PLA E PLA/EM

4.3.1 Preparação das misturas

Após etapa de secagem, as amostras de Erva-mate (EM) foram misturadas ao polímero por meio de um misturador *Haake Rheomix OS Polylab*, localizado no Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O equipamento utilizado possui rosca dupla, com razão comprimento/diâmetro (L/D) igual a 25. Prepararam-se duas formulações de misturas poliméricas, na proporção mássica 70/30% m/m para PLA/EP e PLA/EF. Além disso, também optou-se por submeter o PLA virgem ao mesmo processamento aplicado aos compósitos, para que atuasse como referência na comparação de propriedades. As amostras nas três condições foram processadas em temperatura de 190 °C por um tempo total de 6 minutos, com velocidade dos rotores igual a 50 rpm. Para otimizar a mistura das blendas e garantir melhor homogeneização, os *pellets* de PLA virgem foram adicionados ao funil 1 minuto antes da carga vegetal, possibilitando o escoamento do polímero no momento da adição do reforço.

Com a intenção de reduzir a granulometria dos materiais processados no misturador, realizou-se moagem e trituração destes em moinho de facas *Retsch*, modelo SM300, sob velocidade de 1000 rpm, com abertura das peneiras de 1 x 1 cm. A aparência das amostras após mistura e granulação pode ser visualizada na Figura 11.

Figura 11 - (a) PLA/EP (70/30); (b) PLA/EF (70/30) e (c) PLA virgem após processamento em misturador de laboratório e posterior moagem.



4.3.2 Injeção dos corpos de prova

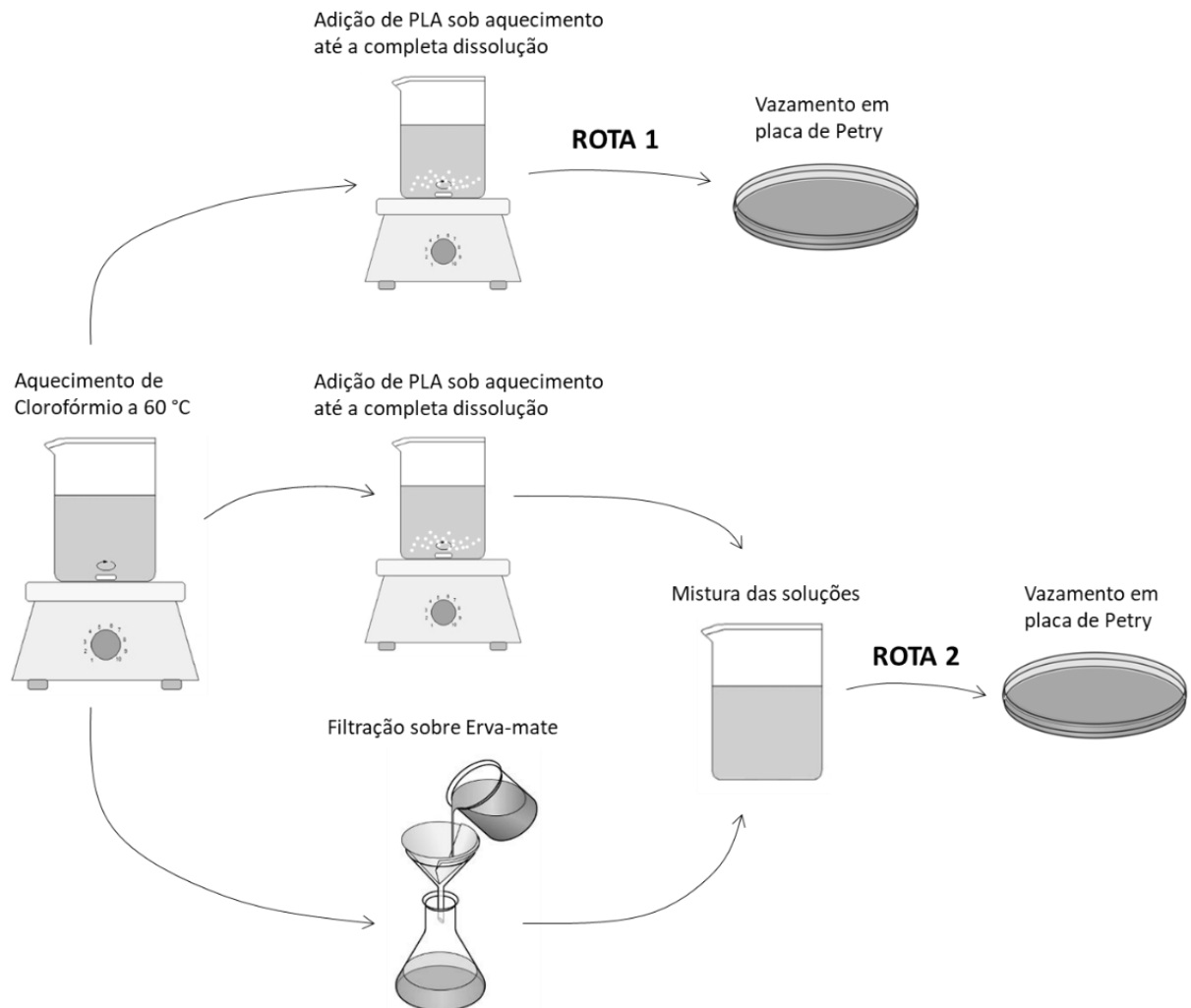
Os corpos de prova foram confeccionados com o auxílio de uma mini-injetora *Thermo Scientific Haake MiniJet II*, pertencente ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Configurou-se temperatura de injeção de 190 °C, com temperatura do molde de 60 °C, sob pressão de injeção de 500 bar e pressão de recalque de 350 bar. O tempo necessário para aquecimento foi de 3 minutos, adotando-se 20 segundos para a injeção, 10 segundos para o recalque e 2 minutos para o resfriamento. O processamento baseou-se na norma ASTM D3641-12, de forma a produzir corpos de prova sem entalhe utilizados em ensaios de impacto.

4.4 PREPARAÇÃO DE FILMES PLA E PLA/EP

Os filmes poliméricos foram preparados em placa de Petry pela técnica de *casting*, utilizando clorofórmio como solvente. Inicialmente, aqueceu-se 30 mL de clorofórmio até que este atingisse a temperatura de 60 °C, adicionando-se na sequência 1 g de PLA puro ao líquido, sob agitação. Para a confecção de filmes poliméricos contendo Erva-mate, além da etapa da dissolução do PLA, repetiu-se o processo de aquecimento de Clorofórmio, para que, desta vez, se adicionasse o líquido a pó de Erva-mate previamente acomodado em papel filtro. Por fim, misturou-se o polímero dissolvido em Clorofórmio ao líquido rico em extrativos de Erva-mate, vertendo-se a mistura em placa de Petry até a evaporação do solvente.

A Figura 12 mostra o protocolo e parâmetros adotados na produção dos filmes poliméricos, onde ROTA 1 relaciona-se à produção de filmes de PLA puro, enquanto ROTA 2 representa os parâmetros seguidos para a fabricação de filmes contendo diferentes teores de Erva-mate. Por este método, foi possível a confecção de filmes de PLA puro e PLA/EP com teor de 1%, 5% e 10% em massa de pó de Erva-mate em relação à massa de Clorofórmio utilizada na solução.

Figura 12 - Esquema das rotas seguidas para a produção de filmes poliméricos de PLA puro e PLA/EP.



4.5 CARACTERIZAÇÃO

4.5.1 Intemperismo natural e compostagem

A fim de estudar a suscetibilidade do material à degradação após o descarte, avaliou-se a perda de massa das amostras (PLA, PLA/EP e PLA/EF) quando expostas a ambiente natural externo e quando enterradas em solo compostado. Para o estudo da degradabilidade do PLA virgem e dos compósitos frente ao intemperismo natural, cinco corpos de prova injetados, referentes a cada formulação, foram expostos a ambiente natural externo no Centro Estadual

de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia (CEPSRM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Figura 13).

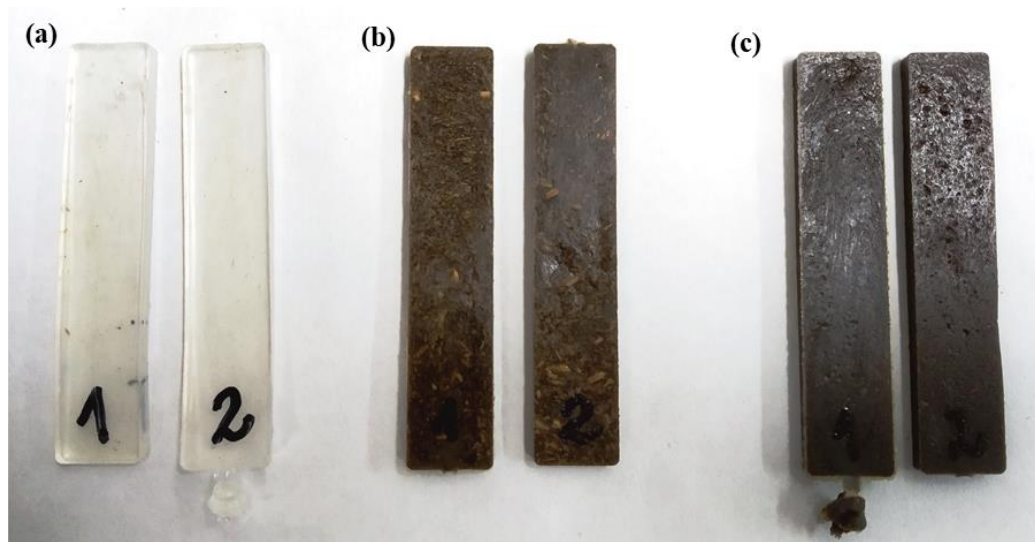
Figura 13 - (a) Estrutura onde foram fixadas as amostras para o monitoramento de intemperismo natural e (b) amostras selecionadas para o ensaio.



O teste foi realizado entre os dias 17 de outubro de 2019 e 14 de novembro de 2019, fixando-se as amostras em ângulo de inclinação de 45° em relação ao solo, conforme dita a norma ASTM D 1435. Durante o período de teste, manteve-se o registro diário da umidade relativa média, precipitação média, temperatura máxima e índice de radiação UV máximo sobre a cidade de Porto Alegre.

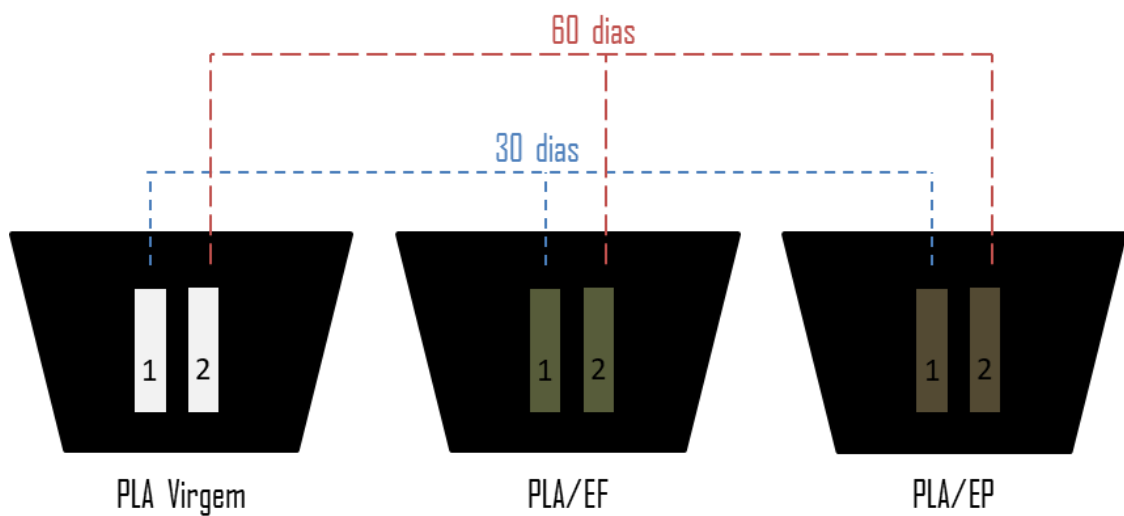
O ensaio de degradação por compostagem teve início no dia 26 de abril de 2019, com a colocação de dois corpos de prova injetados para cada composição (Figura 14) em recipientes contendo terra adubada com compostos orgânicos (húmus). Neste modelo, a biodegradação ocorre através da decomposição aeróbica de matéria orgânica por meio de micro-organismos heterótrofos (ITÄVAARA et al., 2002).

Figura 14 - Corpos de prova de (a) PLA virgem; (b) PLA/EF e (c) PLA/EP selecionados para ensaio de compostagem.



O índice de pH do solo foi controlado semanalmente com o auxílio de fitas indicadoras universais. Ao final do primeiro mês, retirou-se do solo 1 corpo de prova referente a cada formulação, os quais foram secos em estufa a 60 °C por 24 h e pesados em balança de precisão. Reproduziu-se o mesmo processo após dois meses do início da compostagem, concluindo-se a análise em 25 de junho de 2019. A Figura 15 ilustra esquematicamente o procedimento adotado.

Figura 15 - Representação esquemática do procedimento adotado para o ensaio de compostagem.



A perda de massa das amostras para ambos os ensaios foi calculada de acordo com a equação 1, onde m_i e m_f equivalem às massas inicial e final dos corpos de prova, respectivamente.

$$\textit{Perda de massa} (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície das amostras em tempo zero, compostadas e expostas a intemperismo, assim como a seção transversal das amostras submetidas a ensaio de impacto, foi analisada por meio de microscópio eletrônico *JEOL*, modelo JSM 6060, localizado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Estabeleceu-se observação microscópica em magnitudes de 200x e 400x, operando em tensão de 10 kV. Os corpos de prova a serem observados foram cortados manualmente, fixados em suportes e metalizados em ouro.

4.5.3 Brilho e parâmetros de cor

Utilizando espectrofotômetro portátil *BYK*, analisou-se a superfície das amostras injetadas, em tempo zero e após ensaios de degradação, e a superfície dos filmes poliméricos produzidos por *casting*. O ensaio foi realizado em triplicata, em concordância com a norma ASTM D2244-15. Através do sistema de medição de cores CIELab (Comissão Internacional de Iluminantes), consideraram-se os parâmetros adimensionais L^* , a^* , b^* e brilho (g) para a avaliação de propriedades de luminosidade e coloração. Neste modelo, a coordenada L^* representa a claridade da cor, variando de preto ($L = 0$) até branco ($L = 100$), enquanto que o eixo a^* varia de verde (-a) a vermelho (+a), e o eixo b^* varia de azul (-b) a amarelo (+b).

4.5.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de degradação térmica foram realizados com cadinho de Platina em equipamento termogravimétrico *TA Instruments TGA Q50*, localizado no Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Aplicou-se taxa de aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera de N_2 até temperatura de 900 °C, em

concordância com a norma ASTM E 1131-08. Avaliaram-se amostras de PLA virgem e de Erva-mate comercial em pó (EP), bem como os compósitos PLA/EP e PLA/EF.

4.5.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras de pó de Erva-mate, PLA virgem e compósitos foram submetidas a aquecimento utilizando cadinho de Alumínio em calorímetro *TA Instruments DSC Q20*, pertencente ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os ensaios respeitaram a norma ASTM D 3417, adotando taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de N₂, até a temperatura de 200 °C. Manteve-se a temperatura por 5 min para em seguida aplicar-se resfriamento até -80 °C e finalmente reaquecimento até 200 °C (segunda corrida). Todas as informações referentes às transições térmicas dos materiais analisados foram retiradas da curva fornecida pela segunda corrida, uma vez que o primeiro aquecimento tem como objetivo eliminar a história térmica do material (DARTORA, 2018).

Calculou-se a fração cristalina dos polímeros pela razão entre a entalpia endotérmica de fusão da amostra analisada (ΔH_f) e a entalpia teórica do polímero em condição 100% cristalina (ΔH_f^0), tabelada em literatura como 93 J/g (HARRIS; LEE, 2008). Considerou-se a equação 2 para a determinação do índice de cristalinidade dos polímeros (X_c) (SHI et al., 2017), na qual W_{PLA} corresponde à fração mássica de PLA na formulação e ΔH_c representa a entalpia de cristalização à frio, fornecida pelo ensaio.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0 \times W_{PLA}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

4.5.6 Absorção de água

Para os ensaios de absorção de água, os corpos de prova correspondentes ao PLA virgem e compósitos PLA/EP e PLA/EF foram mantidos mergulhados em água em temperatura ambiente por um período de quinze dias, sendo diariamente retirados e submetidos à secagem manual do excesso de líquido. Os testes foram realizados em triplicata, de acordo com a norma ASTM D-570. Através da variação da massa entre a amostra seca (M_1) e após imersão em água (M_2), foi possível calcular a porcentagem de retenção de umidade do material, como indica a equação 3.

$$WA (\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

4.5.7 Ângulo de contato

Os valores de ângulo de contato foram determinados dispondo de uma câmera fotográfica com ajuste de foco e de uma fonte luminosa para projeção das imagens, segundo a norma ASTM D 7334-08. Analisaram-se os corpos de prova de PLA virgem, PLA/EP e PLA/EF, os quais foram posicionados a 3 mm de distância da ponta da agulha de uma seringa contendo água deionizada. Sobre cada amostra pingaram-se três gotas, que foram fotografadas 3 s depois da aplicação e novamente após 3 min, a fim de avaliar a estabilidade do material. Realizaram-se dez ensaios para cada amostra, medindo-se o valor do ângulo a partir da subtração dos valores encontrados para os dois intervalos de tempo, com auxílio do software *Surftens*.

4.5.8 Resistência ao impacto Izod

Os ensaios de resistência ao impacto foram executados em máquina de impacto Izod *Ceast*, modelo Impactor II, localizada no Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Avaliaram-se 5 corpos de prova injetados sem entalhe correspondentes a PLA virgem, PLA/EP e PLA/EF. Os testes foram realizados com pêndulo de 2,75 J sob temperatura ambiente, conforme determina a norma ASTM D256-10.

4.5.9 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros foram adquiridos utilizando um sensor de refletância total atenuada (ATR) em espectrofotômetro FTIR *PerkinElmer Spectrum*, localizado no Instituto Federal do Rio Grande do Sul, na cidade de Farroupilha (RS). As leituras foram realizadas por transmitância na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , analisando-se tanto a superfície dos filmes de PLA e PLA/EP (1%, 5% e 10%), quanto a amostra de Erva-mate em pó (EP).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo é dividido em duas etapas: a primeira delas trata da incorporação de resíduo de Erva-mate em matriz de PLA, discutindo acerca de sua capacidade de degradação e de suas propriedades térmicas, físicas e mecânicas. Na segunda etapa, é estudada a adição de extrato de Erva-mate na produção por *casting* de filmes flexíveis de PLA, analisando seus aspectos estruturais, principalmente no que se refere a grupos funcionais, e suas características colorimétricas.

5.1 ETAPA 1: COMPÓSITOS DE PLA INJETADOS

5.1.1 Degradação

O estudo do desempenho de materiais compósitos exige uma avaliação eficiente quanto à resistência ao envelhecimento natural e à biodeterioração por micro-organismos, uma vez que a exposição dos mesmos ao ambiente natural é capaz de modificar tanto sua aparência quanto suas propriedades mecânicas. Ainda, a avaliação da compostabilidade é importante para o estudo da disposição dos resíduos poliméricos.

A partir da Figura 16 é possível comparar aspectos visuais do PLA puro e dos compósitos PLA/EF e PLA/EP em tempo zero e após a realização de ensaios de intemperismo e compostagem. Verifica-se que o polímero puro não passou por transformações visuais significativas após os ensaios, enquanto que os compósitos apresentaram descolorações e defeitos superficiais.

A Figura 17 mostra a porcentagem de massa remanescente das amostras em função do tempo de ensaio a que foram submetidas. Com exceção do polímero puro, ambos os compósitos sofreram degradação gradual, principalmente as amostras que foram incorporadas com Erva-mate em folha (PLA/EF). Todas as formulações de compósitos mostraram maior perda de massa quando expostas a ensaio de compostagem.

Figura 16 - Comparação visual entre os corpos de prova: (a) PLA em tempo zero; (b) PLA após ensaio de intemperismo; (c) PLA após compostagem; (d) PLA/EF em tempo zero; (e) PLA/EF após intemperismo; (f) PLA/EF após compostagem; (g) PLA/EP em tempo zero; (h) PLA/EP após intemperismo; (i) PLA/EP após compostagem.

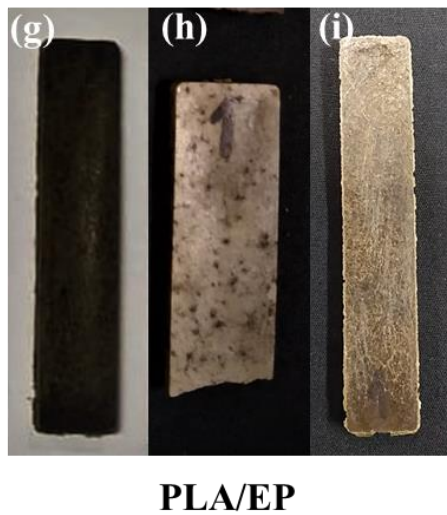
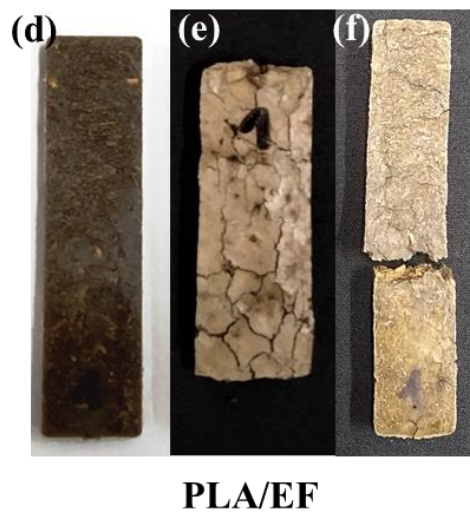
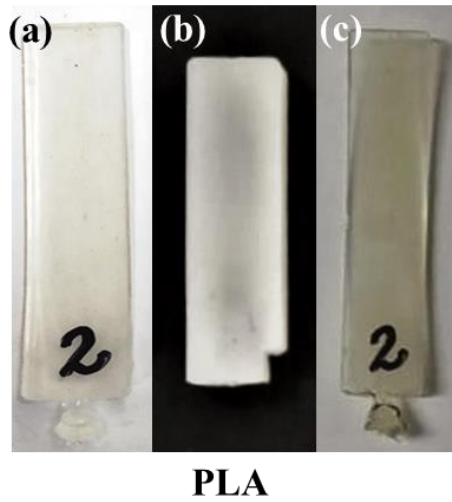
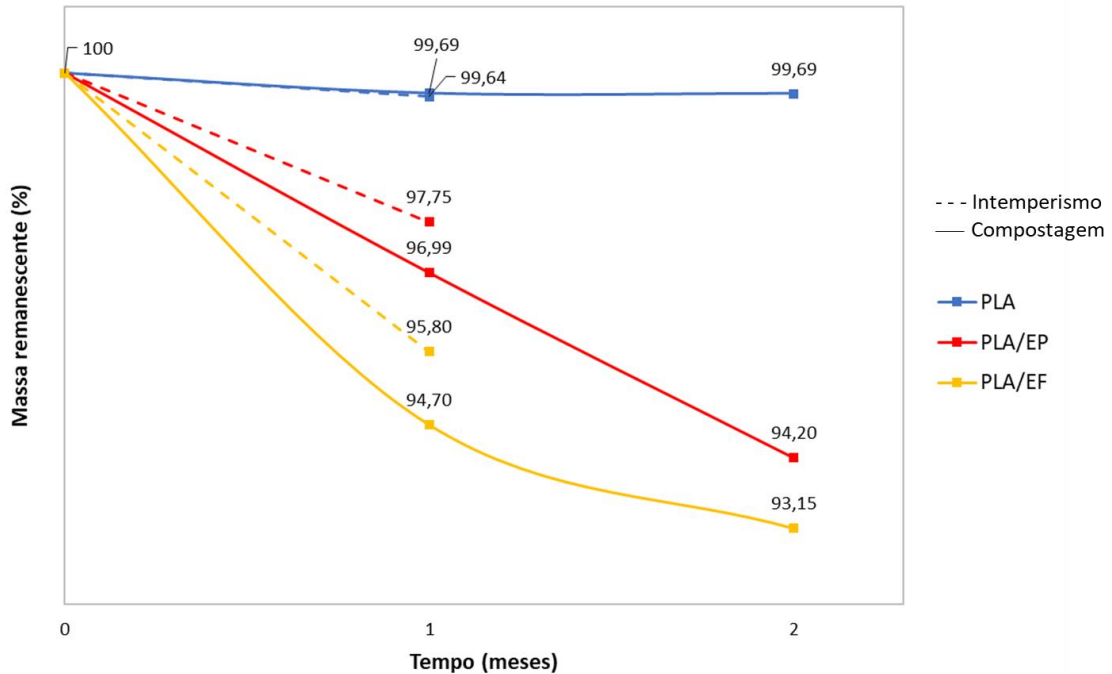


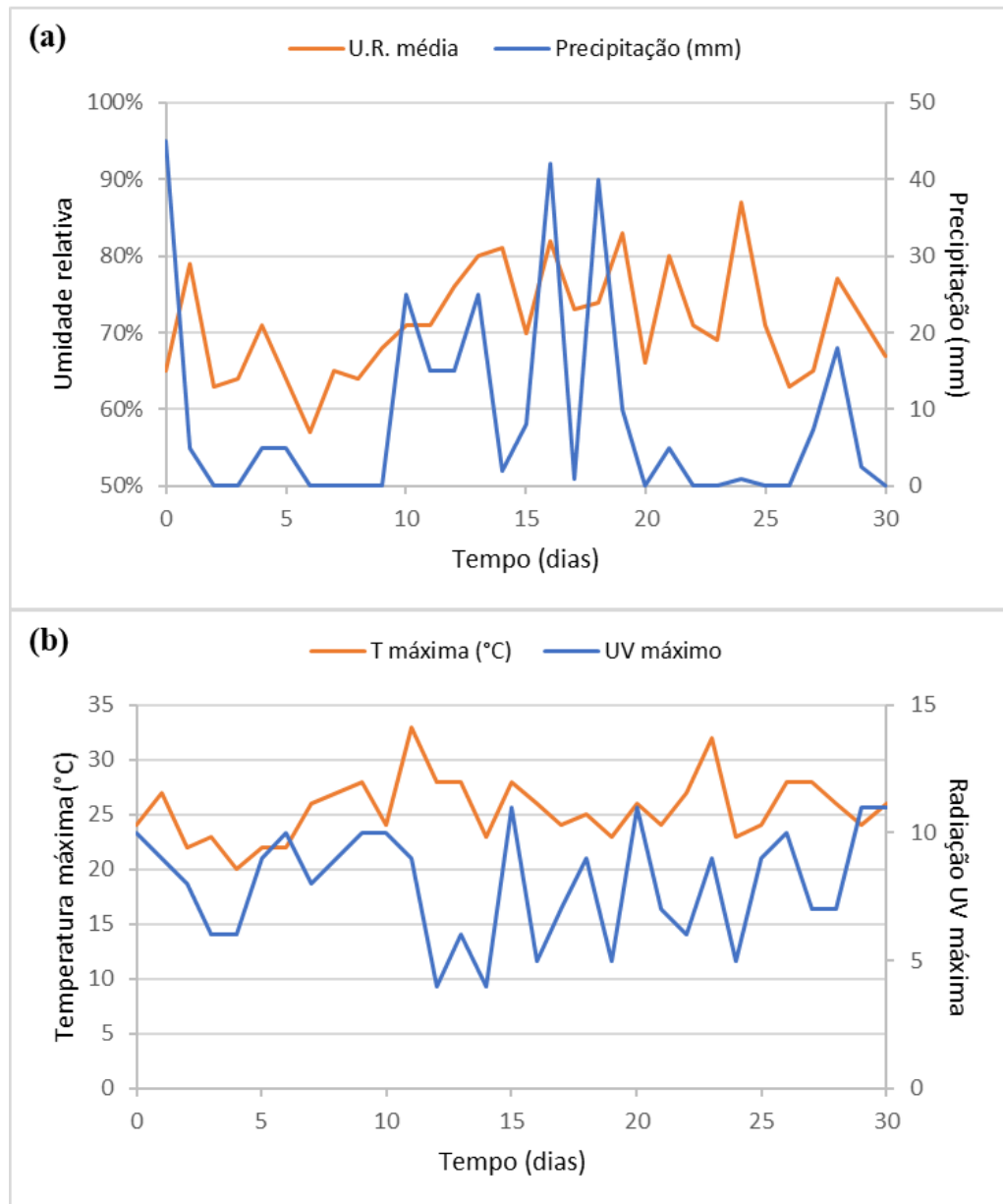
Figura 17 - Perda de massa em função do tempo de intemperismo (linha tracejada) e compostagem (linha contínua) para PLA puro e compósitos PLA/EP e PLA/EF.



Durante o período de ensaio de intemperismo natural, as condições climáticas da cidade de Porto Alegre foram monitoradas, utilizando dados disponibilizados pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) (Figura 18). Nesse intervalo de tempo, observou-se alta umidade relativa diária, de em média 70%. Também verificou-se elevado índice de radiação ultravioleta, o qual alcançou valores de intensidade classificados como extremos em determinados dias do controle. Estes dados, aliados à quantidade de precipitação e à temperatura máxima diária, contribuem para a investigação da degradabilidade das amostras.

De acordo com Azwa et al. (2013), compósitos de matriz polimérica têm grande tendência à absorção da umidade atmosférica, o que afeta a interface entre fibra e matriz, modificando suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. Isso se deve ao alto conteúdo hidrofílico das fibras lignocelulósicas, que absorvem água e acabam por desgastar a superfície do material por dilatação ou delaminação. Dessa forma, a aparência dos compósitos submetidos à umidade torna-se diferente da aparência dos compósitos secos em termos de vazios, porosidades, inchaços e microfissuras. Além disso, a lignina presente nas fibras também é capaz de absorver radiação UV, levando à mudança de coloração dos compósitos (BEG; PICKERING, 2008).

Figura 18 - Monitoramento da (a) umidade relativa média, precipitação e (b) temperatura máxima e radiação UV máxima na cidade de Porto Alegre durante os 30 dias de acompanhamento do ensaio de intemperismo natural.



Embora o PLA seja um polímero biodegradável, é sabido que sua decomposição por compostagem é muito lenta. Entretanto, compostos vegetais são facilmente biodegradados por micro-organismos, como fungos e bactérias, quando enterrados no solo (OHKITA & LEE, 2006). Nesse sentido, a incorporação de Erva-mate ao compósito pode ser responsável pelo aumento da taxa de degradação do material. Além disso, a adição de fibra vegetal pode

melhorar a mobilidade das cadeias poliméricas, o que facilita o processo de hidrólise. Isso conduz à formação de pequenos monômeros e oligômeros de cadeia curta que ficam disponíveis ao ataque de micro-organismos, resultando em uma maior taxa de decomposição (ARRIETA et al., 2018; JARAMILLO et al., 2016). A degradação hidrolítica do PLA produz ácido láctico, levando à diminuição do pH do solo compostado: de 6,0, no início do teste, para 5,0 ao final do segundo mês de ensaio.

As amostras reforçadas com Erva-mate em folha (EF), além de apresentarem a perda de massa mais evidente em ambos os ensaios de degradação biológica, também se mostraram mais quebradiças durante a compostagem (Figura 19). Segundo Ohkita e Lee (2006), essa maior capacidade de degradação pode estar relacionada a uma fraca adesão interfacial entre a matriz polimérica e o reforço, fator que aumentaria a área de contato superficial da fibra vegetal, conseqüentemente facilitando a sua decomposição durante exposição a micro-organismos presentes no solo.

Figura 19 - Rompimento das amostras de PLA/EF após ensaio de compostagem.

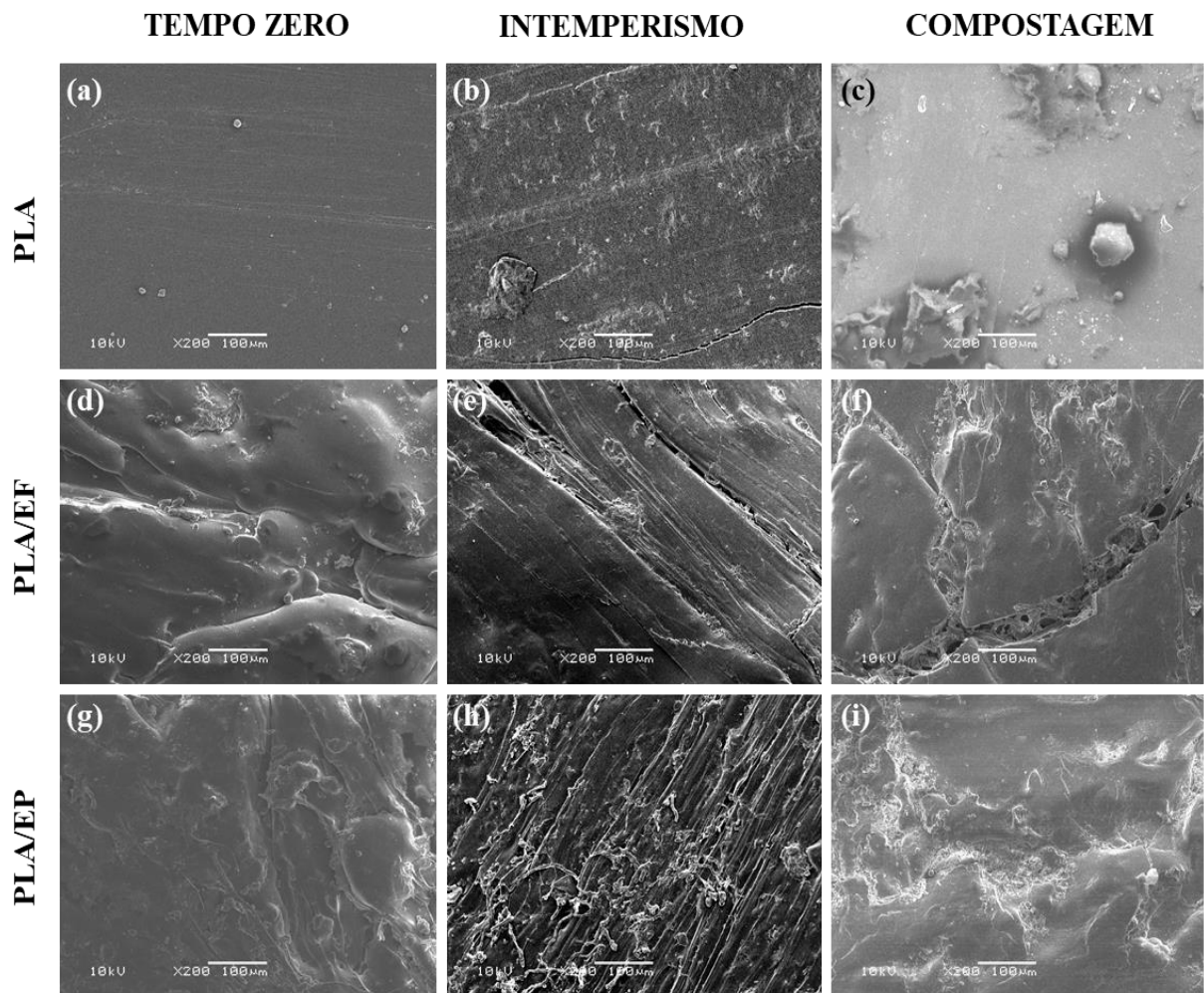


A Figura 20 traz uma comparação morfológica, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), entre o polímero e os compósitos em tempo zero e após ensaios de degradação biológica. Observa-se uma ligeira modificação do PLA puro quando exposto a intemperismo e compostagem (Figura 20-b e Figura 20- c, respectivamente), que passa a apresentar alguns fragmentos soltos e pontos de erosão superficial em comparação à superfície lisa em tempo zero (Figura 20-a).

As duas formulações de compósitos possuem, inicialmente, superfície com rugosidades (Figura 20-d e Figura 20-g), porém desenvolvem rachaduras e vazios durante os

ensaios de degradação, atribuídos à decomposição da Erva-mate. A erosão superficial é mais crítica no compósito PLA/EF, com fendas de degradação nítidas após os períodos de ensaio (Figura 20-e e Figura 20-f). As rachaduras mais evidentes foram vistas no teste de compostagem, indicando que a degradação hidrolítica foi mais favorecida pela presença das fibras em um solo compostado, evidência que vai ao encontro da maior perda de massa encontrada para a amostra nesta condição (Figura 17). A morfologia do compósito PLA/EP mostra uma menor agressão aparente em comparação ao compósito PLA/EF (Figura 20-h e Figura 20-i), sugerindo que o encapsulamento do pó de Erva-mate na matriz polimérica foi melhor realizado, dificultando, assim, a permeabilidade de água e a degradação hidrolítica (SILVESTRIM, 2018).

Figura 20 - Micrografias em MEV em tempo zero e após ensaios de intemperismo e compostagem, para PLA puro e compósitos PLA/EF e PLA/EP.



As mudanças de coloração sofridas pelas amostras estão descritas na Tabela 5. Em relação ao tempo zero, nota-se que o ensaio de intemperismo provocou aumento intenso no parâmetro L^* dos compósitos, o qual se refere à luminosidade (Figura 21-a). O fenômeno de branqueamento dos compósitos ocorre devido à foto-oxidação promovida pela radiação UV. De acordo com Azwa (2013), o oxigênio é utilizado antes que possa se difundir para o interior do material, fazendo com que a degradação se concentre próxima à superfície. Isto faz com que se formem gradientes de oxidação, que causam gradientes de densidade. Este efeito, combinado à quebra das cadeias poliméricas pela redução do peso molecular, faz com que rachaduras sejam iniciadas e propagadas. As fissuras superficiais acarretam a difusão da luz, causando o clareamento do material. Essa afirmação é corroborada pela análise morfológica do compósito PLA/EF, que apresenta maior valor de luminosidade e também maior número de defeitos superficiais após o ensaio de intemperismo.

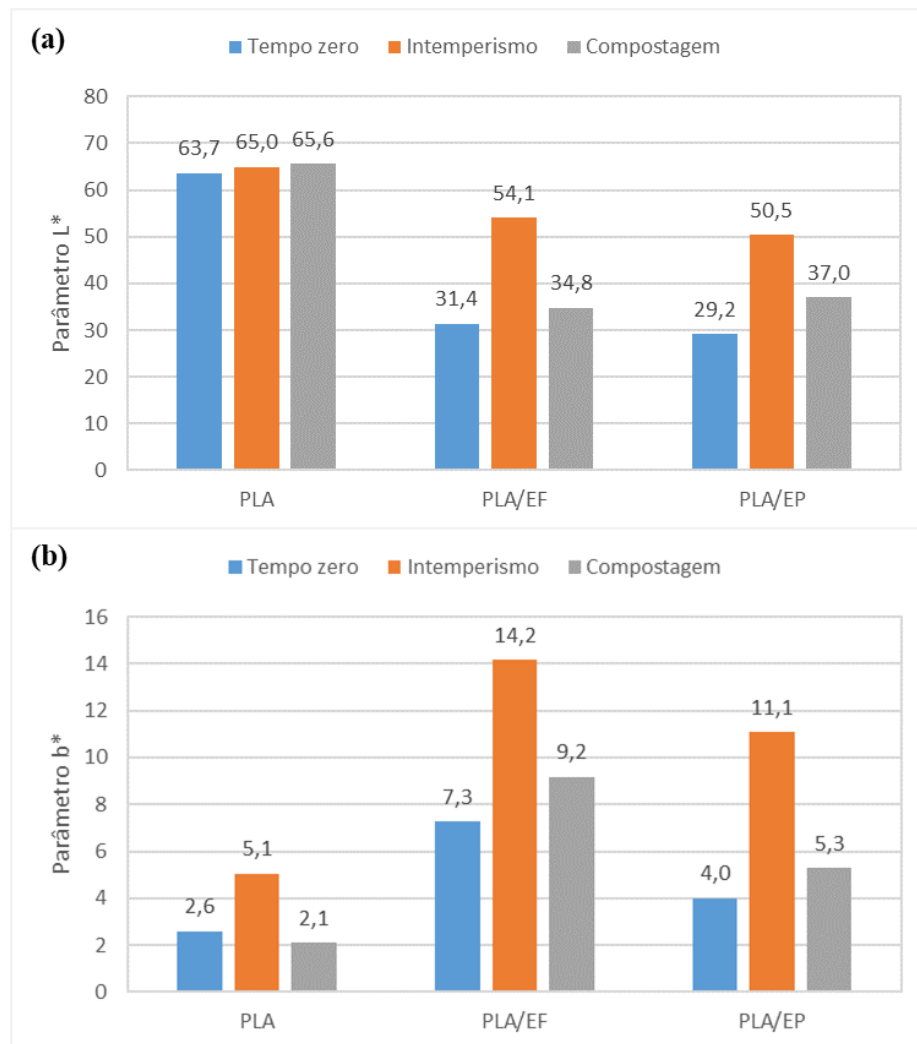
Os valores negativos do canal a^* obtidos para o PLA puro em todas as situações indicam que essas amostras possuem uma maior tendência à coloração esverdeada. Nenhuma diferença significativa foi observada neste parâmetro após os testes realizados. Por outro lado, o parâmetro b^* , que descreve o amarelamento dos materiais, tem expressivo aumento após a exposição ao intemperismo (Figura 21-b). Catto (2015) afirma que o fotoamarelamento é mais evidente nos compósitos, pois a perda da fração leve de lignina durante a degradação conduz à formação de grupos cromóforos, os quais aumentam a absorção de radiação ultravioleta. A tendência amarelada, portanto, é característica da formação de radicais hidroperóxidos (BEG & PICKERING, 2008).

Houve diminuição no brilho (g) de todas as amostras após ensaio de intemperismo, associado, novamente, ao processo degradativo que ocorre devido à cisão das cadeias moleculares (BUTYLINA et al., 2012). Também é possível afirmar que as amostras submetidas à compostagem não apresentaram transformações drásticas de coloração em relação às amostras virgens, mas sim mudanças morfológicas.

Tabela 5 - Resultado da análise de luminosidade (L^*), dois canais de cores (a^* e b^*) e brilho (g) para PLA, PLA/EF e PLA/EP em tempo zero e após ensaios de intemperismo e compostagem.

Amostra	L^*	a^*	b^*	g
PLA (tempo zero)	$63,67 \pm 0,27$	$-1,13 \pm 0,07$	$2,62 \pm 0,14$	$24,21 \pm 0,64$
PLA (intemperismo)	$64,96 \pm 0,14$	$-0,81 \pm 0,21$	$5,06 \pm 0,85$	$19,11 \pm 0,69$
PLA (compostagem)	$65,63 \pm 0,78$	$-1,24 \pm 0,67$	$2,10 \pm 0,27$	$19,92 \pm 0,14$
PLA/EF (tempo zero)	$31,43 \pm 0,35$	$3,77 \pm 0,21$	$7,29 \pm 0,34$	$9,09 \pm 0,22$
PLA/EF (intemperismo)	$54,14 \pm 0,63$	$4,63 \pm 0,78$	$14,17 \pm 0,42$	$3,23 \pm 0,31$
PLA/EF (compostagem)	$34,84 \pm 0,73$	$3,96 \pm 0,42$	$9,18 \pm 0,69$	$3,26 \pm 0,20$
PLA/EP (tempo zero)	$29,21 \pm 0,46$	$2,86 \pm 0,83$	$4,01 \pm 0,85$	$9,02 \pm 0,22$
PLA/EP (intemperismo)	$50,47 \pm 0,73$	$3,73 \pm 0,12$	$11,11 \pm 0,20$	$3,72 \pm 0,08$
PLA/EP (compostagem)	$37,03 \pm 0,39$	$2,18 \pm 0,64$	$5,29 \pm 0,31$	$3,39 \pm 0,87$

Figura 21 - (a) Parâmetro L^* e (b) parâmetro b^* obtidos para as amostras PLA, PLA/EF e PLA/EP em tempo zero e após ensaios de intemperismo e compostagem.



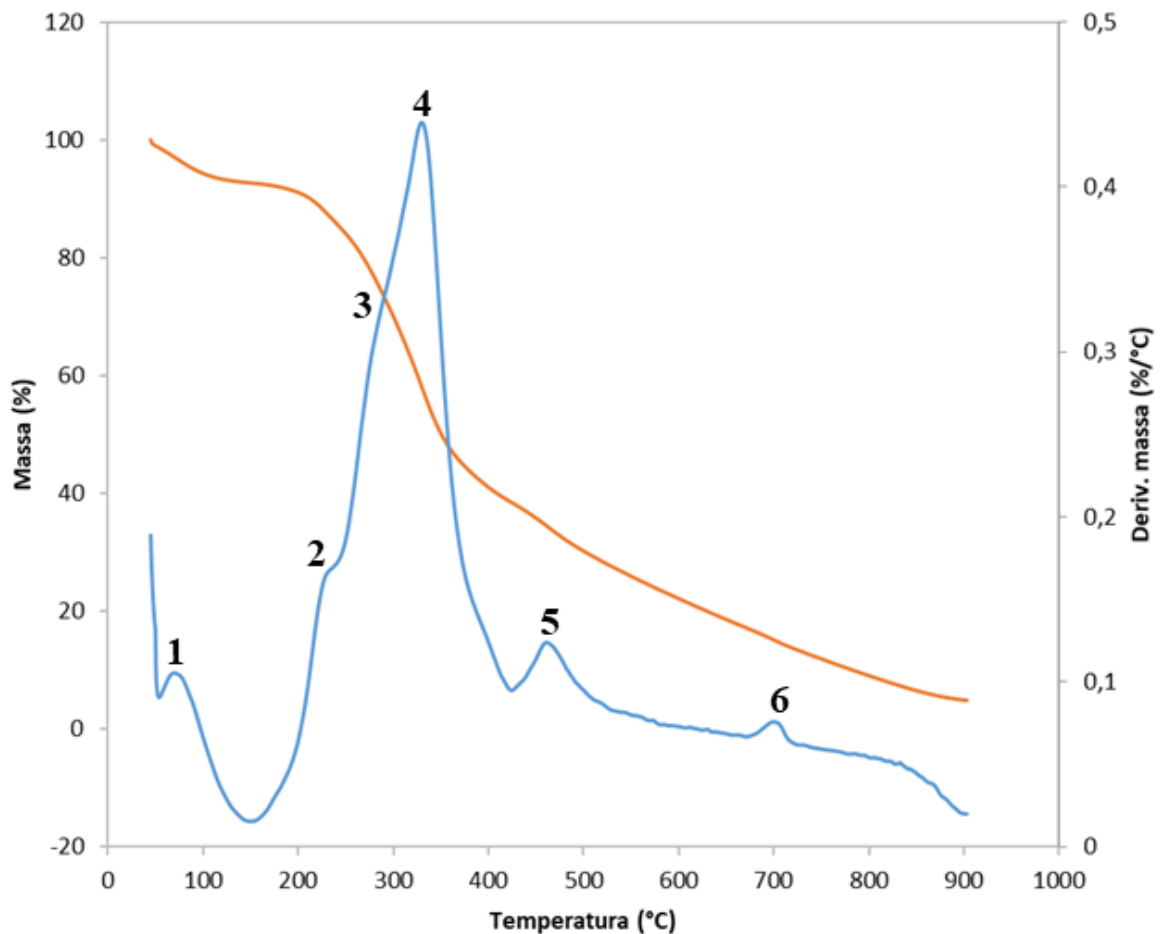
5.1.2 Propriedades térmicas

Fibras vegetais dispersas em matrizes poliméricas são submetidas a calor intenso durante a fabricação do compósito, o que justifica a realização de um estudo térmico para determinar a influência de sua incorporação na estabilidade térmica do material (LUZ et al., 2010). A decomposição térmica da Erva-mate acontece em seis etapas, indicadas na análise termogravimétrica apresentada na Figura 22. As temperaturas de decomposição dos extrativos foram extraídas em função da primeira derivada da curva de perda de massa (DTG). Dessa forma, é possível verificar que o pico mais acentuado da curva DTG ocorre em torno de 330 °C, o qual relaciona-se também à maior queda na curva TGA, correspondendo à perda de massa mais intensa do processo, de 32,6% (etapa 4). Em fibras vegetais, este evento refere-se à desintegração da celulose e é amplamente reportado em literatura, ocorrendo tipicamente em temperaturas entre 200 °C e 330 °C (ARRIETA et al., 2018).

A primeira etapa da decomposição térmica, responsável pela eliminação de 7% em massa da amostra, ocorre em aproximadamente 80 °C e está relacionada à vaporização de umidade da fibra vegetal. Em seguida, observam-se duas pequenas ondulações mascaradas pelo pico de eliminação da celulose, correspondentes à degradação de pectinas e hemicelulose (ARRIETA et al., 2018): a primeira delas, em torno de 225 °C, é relativa a frações menores dos compostos, enquanto que a decomposição completa acontece por volta de 275 °C.

Os dois picos que surgem em 460 °C e 700 °C (etapas 5 e 6), cuja queda é de difícil observação na curva da TGA, possivelmente correspondem à decomposição da lignina com diferentes massas molares, uma vez que esta ocorre em ampla faixa de temperaturas, entre 100 °C e 900 °C (RAYÓN et al., 2015). Afora a degradação da celulose, de alta cinética, as demais etapas ocorrem lentamente, fato corroborado pela menor curvatura dos picos na DTG. O teor de resíduos que permanece ao final do processo, de aproximadamente 5%, geralmente é composto por anéis aromáticos, cujas cinzas são estáveis acima de 600 °C sob atmosfera de nitrogênio (GULLÓN et al, 2018; LUZ et al., 2010).

Figura 22 - Sobreposição das curvas de TGA (em laranja) e DTG (em azul) para a Erva-mate, identificando as principais etapas da decomposição térmica.



Com a sobreposição das curvas de TGA dos compósitos, Erva-mate e PLA (Figura 23-a), conclui-se que a incorporação de fibra vegetal acrescenta estágios referentes à eliminação de compostos orgânicos ao compósito, uma vez que a degradação do PLA homopolímero ocorre em apenas uma etapa, em torno de 355 °C. Verifica-se uma maior estabilidade térmica no polímero virgem, assim como uma menor quantidade de resíduos remanescentes ao final do processo, observação também levantada por Masirek et al. (2007) e Kowalczyk et al. (2011) em estudos utilizando fibras celulósicas como reforço em matriz de PLA.

O perfil das curvas para ambos os compósitos é similar, sugerindo que, embora a adição de carga interfira sobre a estabilidade térmica da matriz, a granulometria da fibra não exerceu um papel considerável neste sentido. Em contraste ao PLA, é notável que os compósitos apresentam uma queda mais suave na curva de perda de massa a partir de 400 °C, evidenciando a existência de constituintes oriundos da Erva-mate em sua composição. Dentre

as quatro amostras, a Erva-mate é o primeiro material a sofrer degradação sob influência da temperatura, entretanto, sua decomposição é mais lenta, devido ao elevado teor de componentes lignocelulósicos (GULLÓN et al., 2018).

A comparação via DTG entre compósitos e polímero virgem (Figura 23-b) mostra, novamente, um mesmo perfil de curva para ambos os compósitos, com quatro etapas detectáveis de decomposição térmica. O primeiro evento acontece em 172 °C e é relativo à eliminação de água e extrativos, da mesma forma como foi observado para a amostra de Erva-mate. A temperatura de decomposição do polímero virgem está na mesma faixa de decomposição da celulose e representa uma intensa perda de massa, portanto, não é possível visualizar individualmente o pico da celulose na degradação dos compósitos. Entretanto, o deslocamento de temperaturas nesta etapa (de 355 °C para 327 °C) também é um indicativo da maior estabilidade térmica do PLA virgem em relação aos compósitos.

Além da etapa referente à decomposição da lignina, também visível na amostra de Erva-mate a 460 °C, é possível observar o aparecimento de uma pequena banda em torno de 356 °C no termograma de ambos os compósitos, em destaque na Figura 23-b. Analisando polifenóis puros, Ambrosi et al. (2014) associam este evento à degradação de ácido clorogênico, a qual foi mencionada em seu estudo como um pico suave a 214,1 °C, seguido de pico intenso a 361,6 °C. No termograma da Erva-mate, esta banda foi mascarada pela etapa de eliminação de celulose, porém, é um interessante indicativo da permanência de compostos antioxidantes na estrutura dos compósitos. As informações sobre o teor de constituintes liberados em cada etapa da decomposição térmica estão especificadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Características da decomposição térmica das amostras de PLA, PLA/EF e PLA/EP.

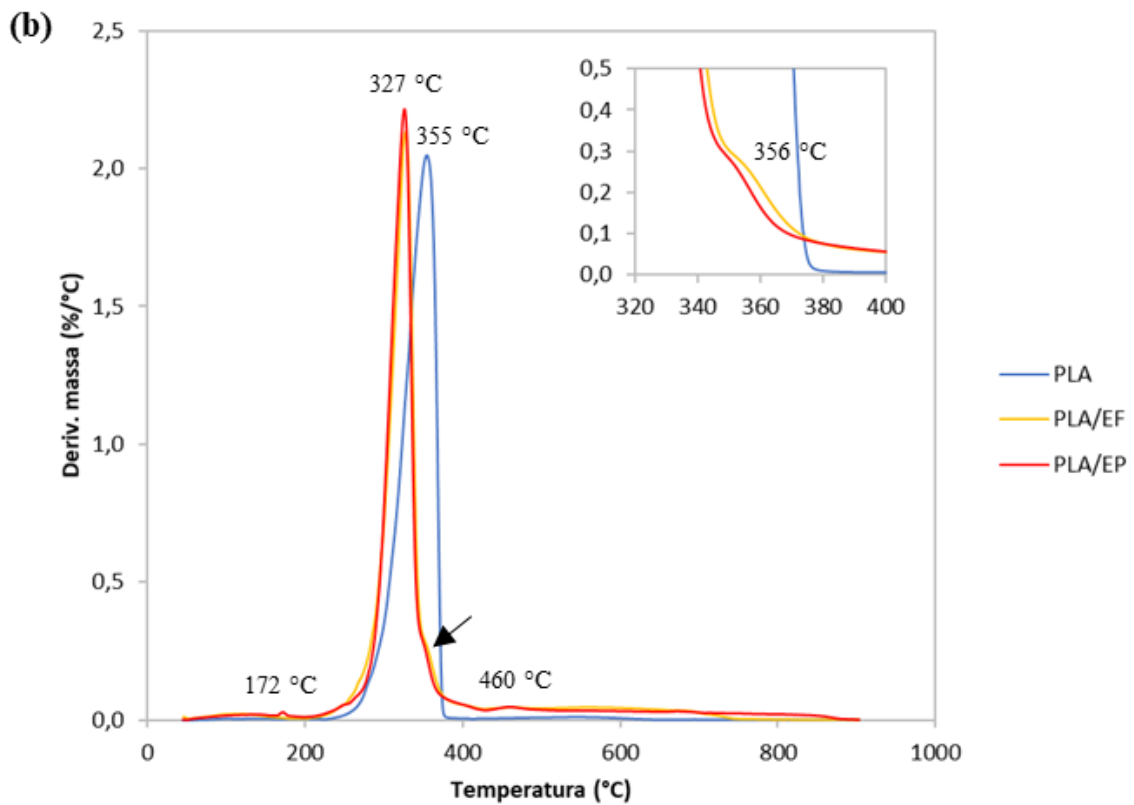
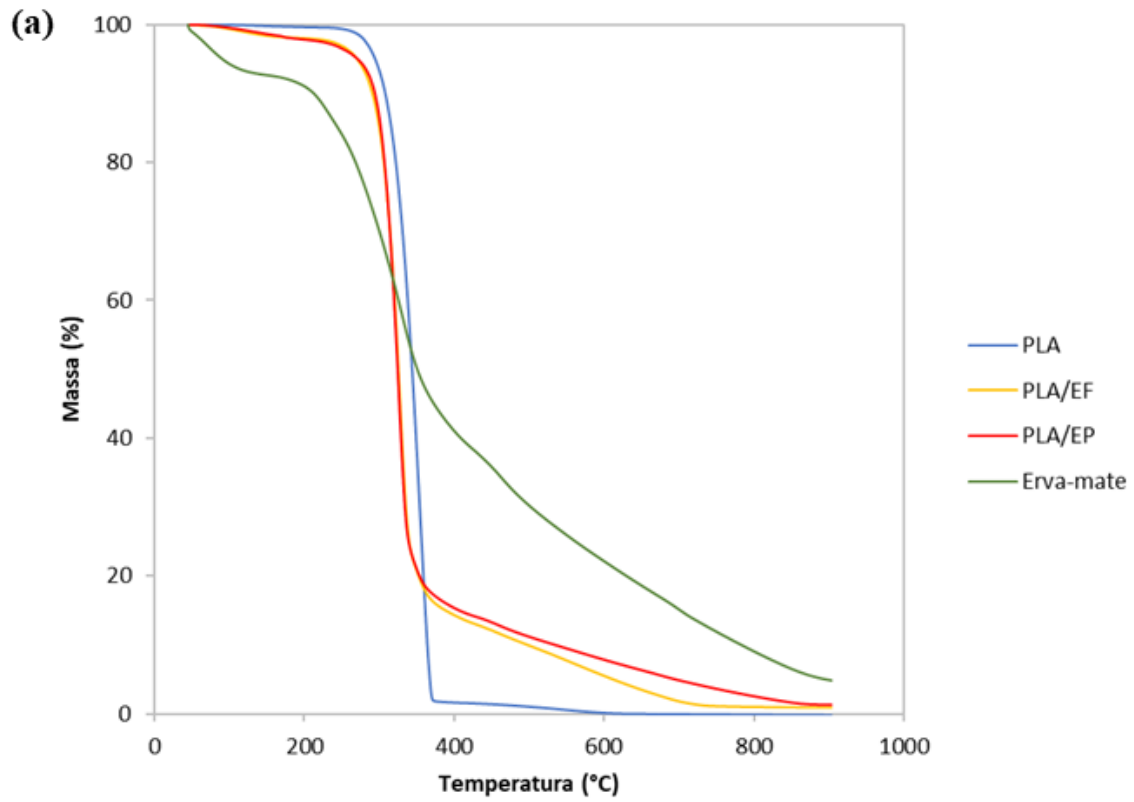
Composição	T _{10%} (°C)	%m ₁	%m ₂	%m ₃	%m ₄	%m ₅	%m ₆	%cinzas
Erva-mate	213	7,0	8,1	13,6	32,6	11,0	22,9	4,8
PLA	308	100,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PLA/EF	291	2,1	75,0	7,6	14,4	ND	ND	0,9
PLA/EP	294	3,9	73,9	8,1	12,8	ND	ND	1,3

T_{10%}: temperatura atingida em 10% de perda de massa.

%m: teor de perda de massa em cada estágio da decomposição térmica.

ND: não detectável.

Figura 23 - (a) Sobreposição das curvas de TGA para Erva-mate, PLA e compósitos, e (b) sobreposição das curvas de DTG para PLA e compósitos, com ênfase para as etapas pertinentes.



A análise térmica realizada por calorimetria diferencial de varredura está representada na Figura 24 e mostra, tanto para compósitos quanto para o polímero virgem, picos de cristalização e de fusão, além de transição de segunda ordem definida. A curva térmica da Erva-mate apresenta banda endotérmica em ampla faixa de temperaturas a partir de 70 °C, devido à diversidade de compostos presentes na fibra. Esta banda se refere à evaporação e eliminação de umidade e extrativos, melhores visualizados na análise via TGA/DTG.

A pequena banda exotérmica junto ao pico endotérmico da fusão, aparente no termograma do polímero virgem e destacada em azul na Figura 24, se relaciona à fusão de pequenos cristalitos e indica que grande parte do polímero se encontra em estado amorfo, devido à rápida taxa de resfriamento aplicada (MULLER et al., 2016). As temperaturas nas quais ocorrem eventos característicos do material, assim como os valores de entalpia e teor de cristalinidade, encontram-se na Tabela 7.

Correa et al. (2003) reportam que a presença de fibra celulósica tende a deslocar a temperatura de cristalização da matriz termoplástica para valores mais elevados, enquanto que Arrieta et al. (2018) afirmam que a presença de partículas de Erva-mate é responsável por reduzir a temperatura de transição vítrea dos compósitos, além de acarretar uma ligeira diminuição em sua temperatura de fusão. Segundo Jaramillo et al. (2016), isso acontece porque os compostos polares (polifenóis) presentes na Erva-mate enfraquecem as ligações intermoleculares da cadeia polimérica, melhorando a sua mobilidade.

Nota-se o aparecimento de um pequeno pico endotérmico durante a fusão da amostra PLA/EP, indicado em vermelho na Figura 24. Masirek et al. (2007) atribuem a ocorrência deste duplo pico de fusão à reorganização lamelar imposta ao compósito, provavelmente devido à formação de cristalitos menos estáveis no decorrer da cristalização a frio. Este fenômeno também pode estar associado à expressiva redução de cristalinidade sofrida pela amostra em comparação ao polímero virgem.

A incorporação de Erva-mate interage com as cadeias poliméricas, dificultando o seu alinhamento e, conseqüentemente, a formação de cristais, ocasionando a diminuição no teor de cristalinidade dos compósitos e tendo relação com a redução da entalpia associada ao pico de fusão (MASIREK et al., 2007). Isto, juntamente à diminuição da temperatura de fusão, indica a existência de uma estrutura cristalina menos estável, exigindo menor energia para a fusão e levando a uma melhor qualidade para uso em fabricação de embalagens (JARAMILLO et al., 2016). A cristalinidade do compósito parece estar intrinsecamente relacionada à granulometria da fase dispersa, uma vez que a amostra incorporada com

partículas em pó apresentou severa redução na porcentagem cristalina. É importante salientar que ambas as análises térmicas confirmaram que o polímero e seus compósitos se mostram termicamente estáveis até temperaturas em torno de 160 °C.

Figura 24 - Curvas térmicas obtidas via DSC para amostras de PLA, PLA/EF, PLA/EP e Erva-mate.

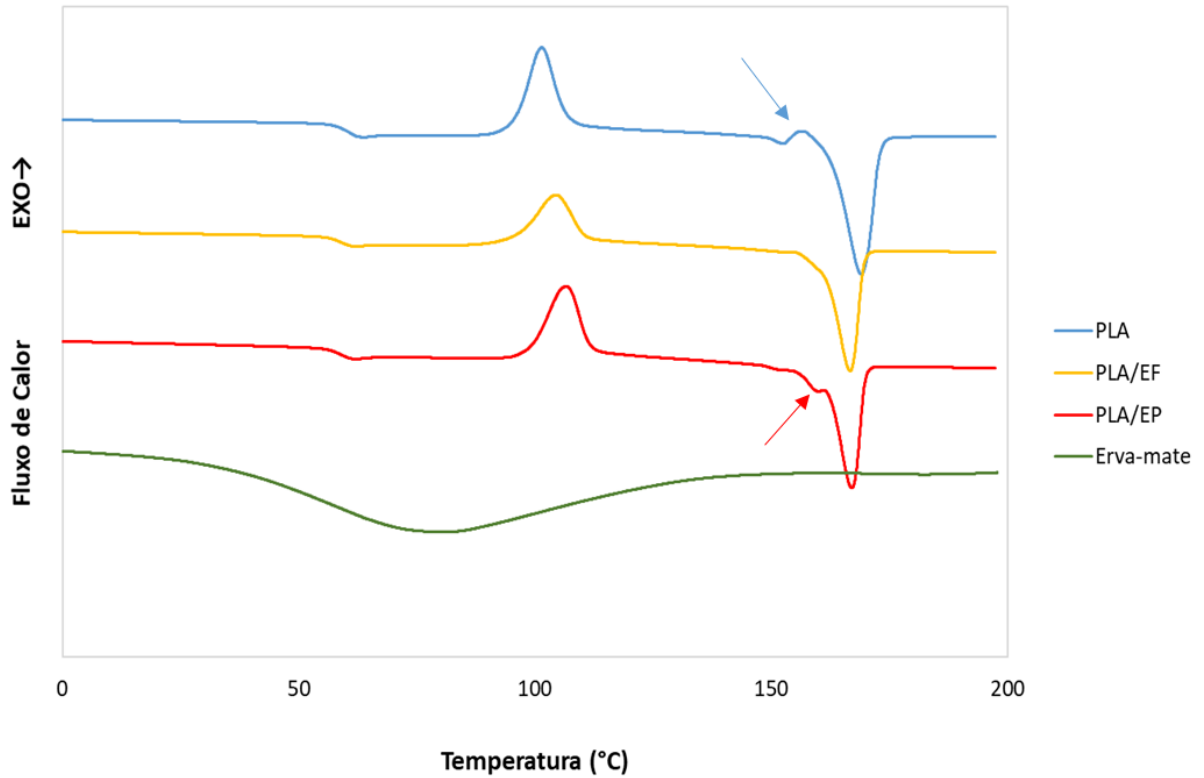


Tabela 7 - Propriedades térmicas das amostras de PLA, PLA/EF e PLA/EP, analisadas via DSC.

	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PLA	61,1	101,4	27,0	169,0	51,8	26,7
PLA/EF	59,0	104,4	18,8	166,7	35,0	24,9
PLA/EP	59,6	106,6	26,3	167,1	33,0	10,3

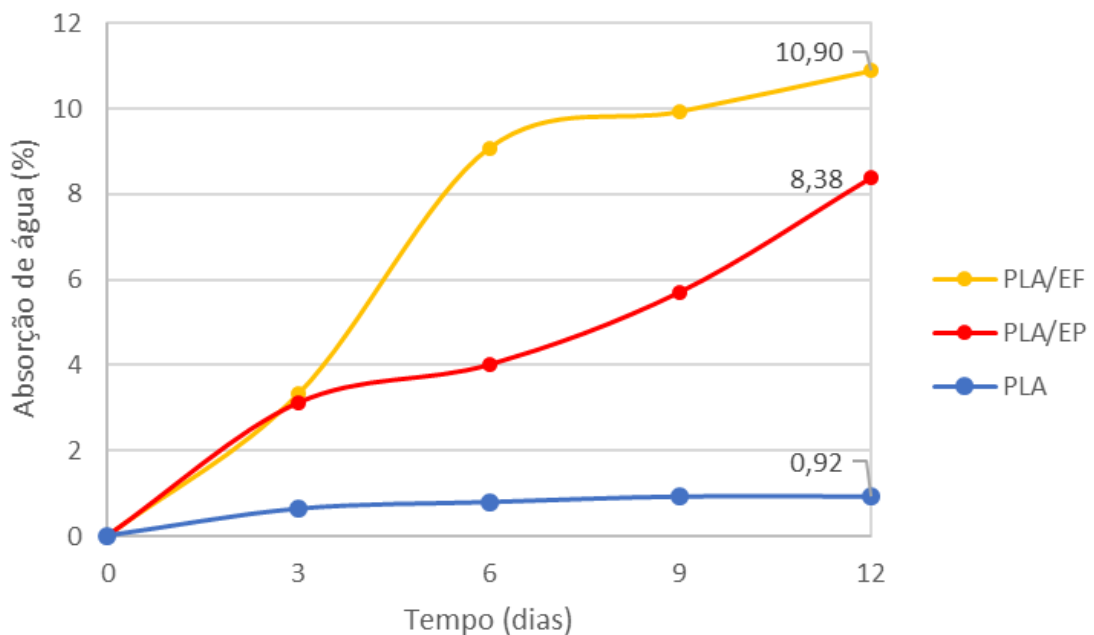
5.1.3 Propriedades físicas

A Figura 25 mostra o efeito da incorporação de fibra vegetal na capacidade de absorção de água dos compósitos de matriz polimérica. Não foram observadas alterações consideráveis na retenção de umidade do polímero puro durante o tempo de condução do

ensaio, alcançando absorção inferior a 1% de sua massa inicial no fim do monitoramento. Por outro lado, a adição das fibras vegetais aumentou expressivamente a capacidade de absorção de umidade da matriz polimérica, principalmente para a amostra PLA/EF. Tawakkal et al. (2012) e Yew et al. (2005) reportaram resultados similares para matriz de poli(ácido láctico) reforçada com fibras celulósicas, evidenciando rápido ganho de massa durante os primeiros dez dias de controle.

Conforme discutido anteriormente, a tendência à retenção de umidade está intrinsecamente relacionada à degradabilidade do material. Em fibras celulósicas, essa habilidade é produto, principalmente, da formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila livres nas moléculas de celulose e nas moléculas de água. Além disso, a maior capacidade de absorção de água dos compósitos pode indicar dificuldades de adesão entre fibra e matriz, o que resulta em rachaduras e vazios entre PLA e reforço, ocasionando fácil penetração e armazenamento da umidade (DEMIR et al., 2006). Dessa forma, a água pode agir como um agente de hidrólise para a matriz polimérica, acelerando a deterioração dos compósitos (YEW et al., 2005) e justificando os resultados obtidos nos ensaios de degradabilidade, que mostraram maior erosão da amostra PLA/EF.

Figura 25 - Efeito da incorporação de fibra vegetal na capacidade de absorção de água em compósitos de matriz polimérica.



As medidas de ângulo de contato são usadas para caracterizar a molhabilidade da superfície e sua natureza, sendo dependentes da energia superficial do substrato. O acompanhamento atingiu valores máximos ao começo do teste (3 s) e diminuiu com o aumento o tempo (180 s) para todas as amostras avaliadas, como pode ser consultado na Tabela 8. A diferença entre os valores encontrados nos dois intervalos de tempo determina a cinética do ângulo de contato (AC).

Em geral, cargas vegetais têm alta polaridade e apresentam ângulo de contato inferior a 90°, sendo classificadas como superfícies hidrofílicas (CATTO, 2015). Verificou-se que os compósitos apresentaram os mais baixos valores de AC e conseqüentemente maior molhabilidade, resultado também encontrado por Mattos et al. (2014) em estudo utilizando resíduo de Erva-mate em matriz de polipropileno (PP).

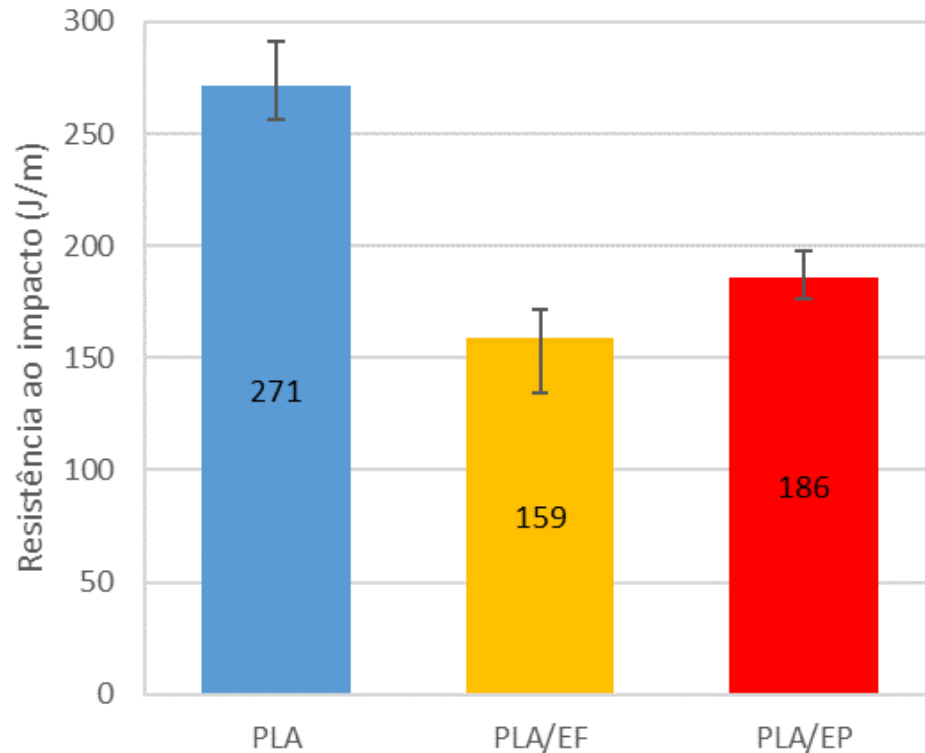
Tabela 8 - Cinética do ângulo de contato das amostras de PLA, PLA/EF e PLA/EP, medido após 3 s e 180 s de contato.

Amostra	Tempo (s)		ΔAC (°)
	3	180	
PLA	84,1	78,1	6,0
PLA/EF	73,4	71,3	2,1
PLA/EP	73,1	67,9	5,2

5.1.4 Propriedades mecânicas

A adesão de fibras lignocelulósicas à matriz polimérica acarreta importantes modificações nas propriedades mecânicas do compósito. A Figura 26 representa graficamente a significativa diminuição na resistência ao impacto dos compósitos em comparação ao polímero puro, com ênfase para a amostra PLA/EF. Oksman et al. (2003) e Bax & Müssig (2008) correlacionam a redução dessa propriedade mecânica a uma adesão interfacial insuficiente entre matriz e reforço, a qual pode acarretar descolamento durante os testes mecânicos.

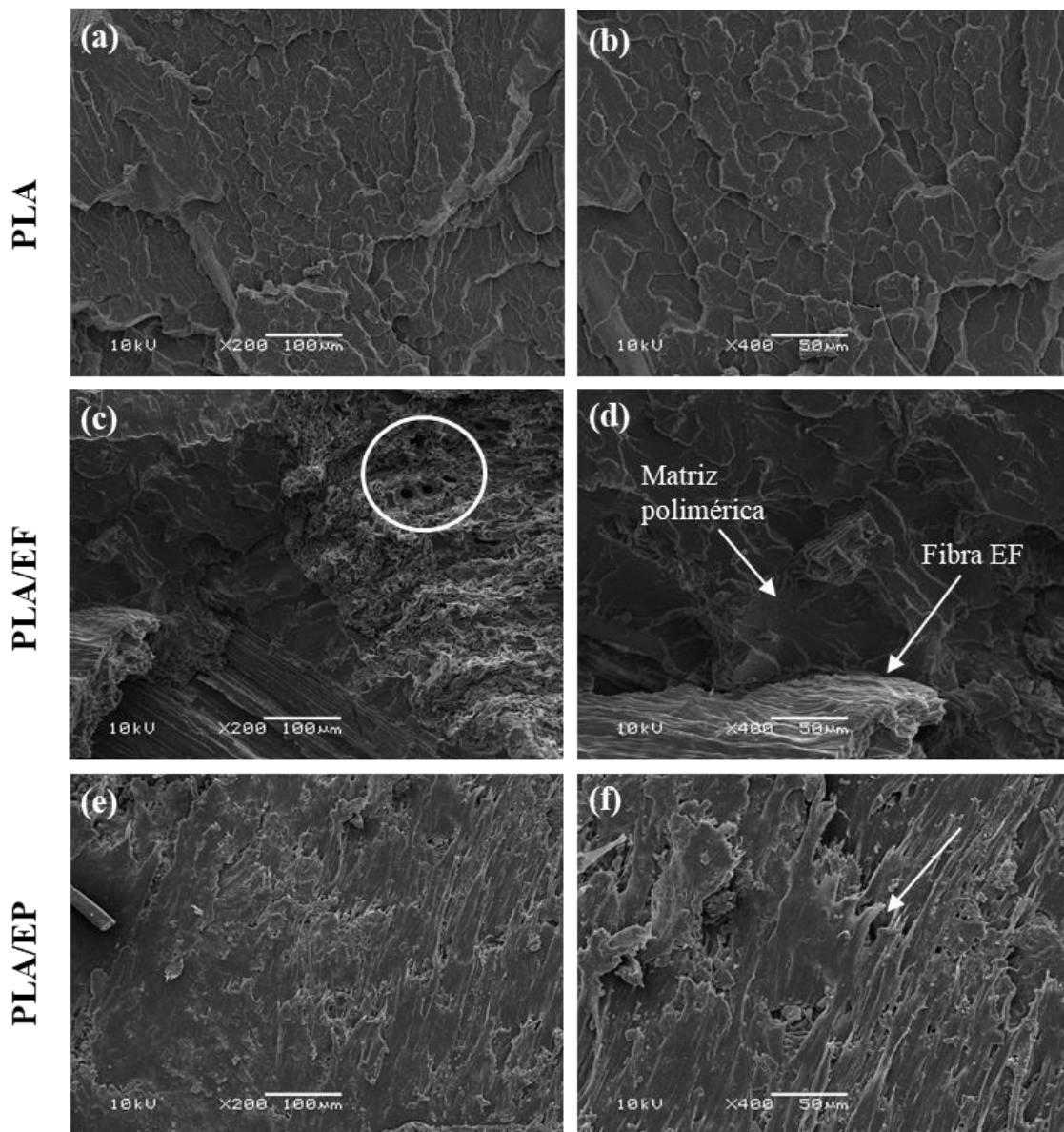
Figura 26 - Resistência ao impacto obtida para amostras de PLA, PLA/EF e PLA/EP.



Analisando-se morfologicamente a superfície de fratura por meio de microscopia eletrônica de varredura, observa-se a ocorrência de esburacamentos na estrutura dos compósitos, ao contrário do que acontece no polímero puro (Figura 27-a e Figura 27-b). Juntamente às fibras (Figura 27-d), são visíveis pequenos vazios na superfície do compósito PLA/EF, os quais estão indicados na Figura 27-c e se devem à separação de pequenos pedaços da fibra em decorrência da fratura. Este comportamento também foi observado em ensaio de impacto por Masirek et al. (2007), que ainda citam a aparência de desfolhamento na matriz polimérica, relacionando-a à fratura frágil de regiões cristalizadas.

Em oposição ao que ocorre na amostra PLA/EF, a presença das fibras não é discernível no compósito reforçado com Erva-mate em pó (PLA/EP), sugerindo uma melhor dispersão do reforço na matriz (Figura 27-e). Entretanto, a formação de cavidades ainda é notável, como destacado na Figura 27-f. Os vazios observados podem ser uma evidência de fraca adesão interfacial entre fibra e matriz (HANSEN et al. 2019), o que corrobora com a diminuição da resistência ao impacto obtida, embora seja esperado que a natureza hidrofílica do PLA permita uma boa interação entre as fases (BAX & MÜSSIG, 2008).

Figura 27 - Micrografias em MEV da superfície de fratura para PLA puro e compósitos PLA/EF e PLA/EP, utilizando magnificações de 200 X e 400 X.



5.2 ETAPA 2: FILMES DE PLA PRODUZIDOS POR *CASTING*

5.2.1 Identificação de compostos oriundos do extrato de Erva-mate

A técnica de espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR) foi empregada a fim de avaliar os grupos funcionais presentes nas moléculas orgânicas, bem como para verificar a possível permanência de compostos antioxidantes nos filmes após a utilização de Erva-mate como extrato.

Verifica-se, pela sobreposição dos espectros de FTIR (Figura 28-a), que a adição de extrato de Erva-mate aos filmes de matriz polimérica é responsável pela diminuição da intensidade das bandas referentes ao PLA, proporcionalmente ao teor de extrato adicionado à composição. No espectro da Erva-mate, destaca-se intensa banda derivada do estiramento do grupo Hidroxila na faixa de 3300 cm^{-1} , a qual é característica de compostos fenólicos. Em seguida tem-se, em 2925 cm^{-1} , banda referente a ligações C-H (GULLÓN et al., 2018).

Na faixa de 1625 cm^{-1} pode-se observar uma banda de grande intensidade referente a grupos funcionais da Carbonila (GULLÓN et al., 2018). As várias bandas existentes na faixa de 1500 a 1240 cm^{-1} possivelmente correspondem a compostos fenólicos, relacionados à atividade antioxidante da amostra (SIRIPATRAWAN & HARTE, 2010; LIANG et al., 2016), enquanto que o saliente pico em 1030 cm^{-1} pode se referir ao estiramento de aminas alifáticas (GULLÓN et al., 2018).

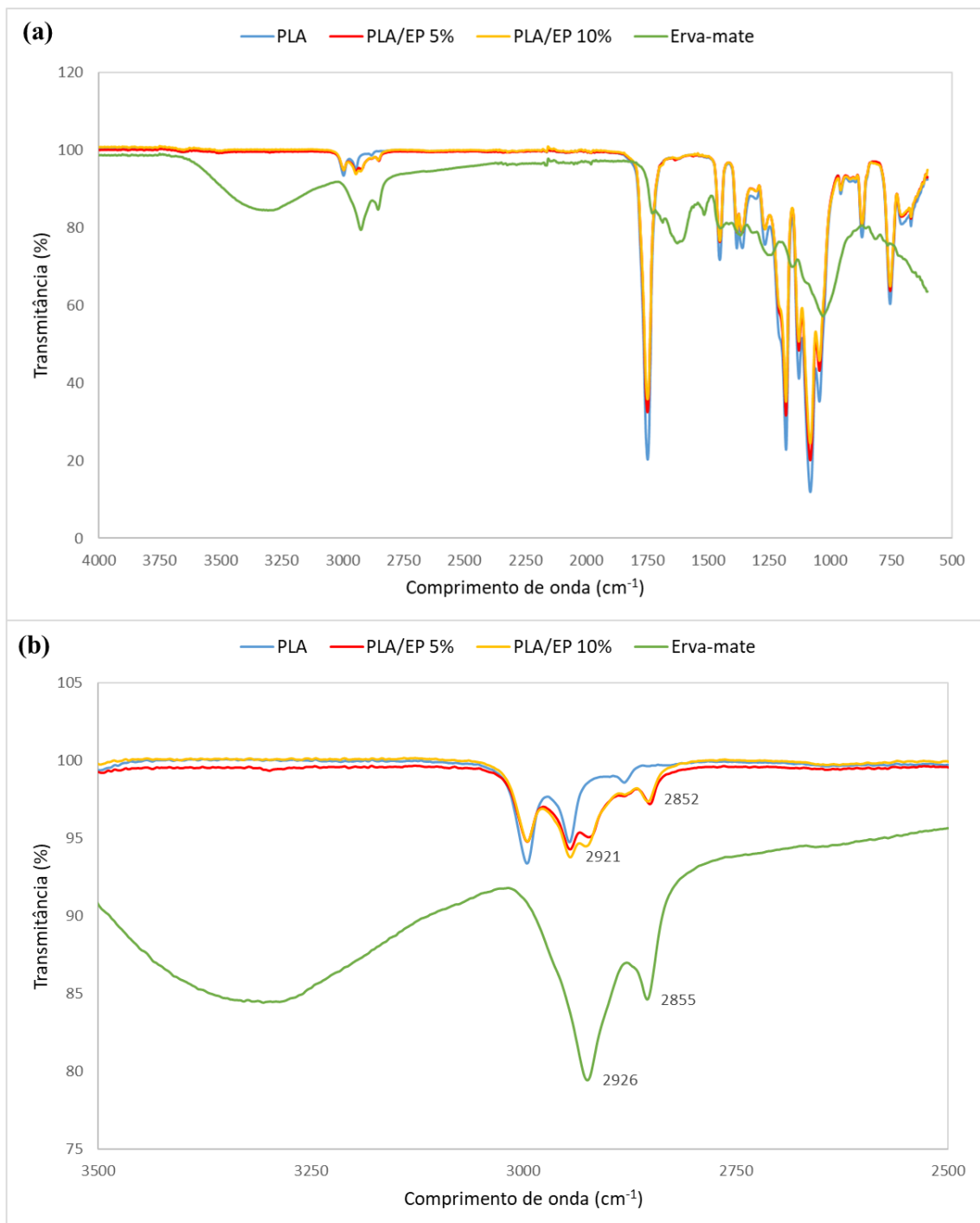
No espectro do PLA puro, destaca-se o pico em 1750 cm^{-1} , referente ao grupo funcional Carbonila. Ainda, se sobressaem os picos presentes na faixa de 1270 a 1070 cm^{-1} , derivados da ligação C-O. De menor intensidade citam-se os picos duplos em 3000 e 2950 cm^{-1} , correspondentes à vibração do grupo $-\text{CH}_2$, e a série de bandas presentes entre 1450 e 1300 cm^{-1} , que são indicativas da ligação C-H (EDITH et al., 2006).

As únicas bandas acrescentadas ao espectro dos filmes de PLA/EP em comparação ao polímero puro foram as associadas às vibrações das ligações C-H, em 2921 e 2852 cm^{-1} , as quais se replicam no mesmo comprimento de onda observado para a Erva-mate (Figura 28-b). Estas podem dizer respeito aos pigmentos fotossintéticos presentes nas fibras vegetais, que conferem a cor verde à Erva-mate (SCHMALKO et al., 2005; SCHMALKO, 2001). De fato, Militão (2013) menciona bandas de absorção da clorofila em 2927 e 2985 cm^{-1} , de aspecto similar às reproduzidas nos filmes EP.

Embora diversos autores reportem a permanência de compostos ligados à atividade antioxidante na confecção de filmes utilizando extrato de Erva-mate (ARRIETA et al., 2018; JARAMILLO et al., 2018) e a manutenção da atividade antioxidante após sucessivas extrações (COLPO et al., 2016), através da análise por FTIR-ATR não foram observadas evidências de sua transposição para os filmes produzidos neste estudo. A maioria dos compostos fenólicos, relacionados à bioatividade, são encontrados em bandas até 1700 cm^{-1} (LIANG et al., 2016), as quais podem ter sido mascaradas pelos intensos picos relacionados ao polímero puro presentes nessa região do espectro. Nesse sentido, é recomendável que testes mais precisos sejam conduzidos em trabalhos futuros.

Entretanto, também não foram encontradas bandas que indicassem a presença de clorofórmio remanescente (NOGUCHI et al., 1994), considerando que este foi o solvente utilizado para a confecção dos filmes. Dessa forma, ainda que não confirmada a manutenção do potencial antioxidante nos filmes de PLA/EP, a ausência de clorofórmio no produto final contribui como um indicativo de segurança para a sua utilização em embalagens.

Figura 28 - (a) Sobreposição dos espectros de FTIR obtidos para Erva-mate e filmes de PLA e PLA/EP e (b) ampliação da região do espectro influenciada pela adição de extrato de Erva-mate.



5.2.2 Aspectos colorimétricos

Uma vez que a coloração dos filmes pode influenciar na aceitabilidade do consumidor a embalagens plásticas, as mudanças colorimétricas associadas à incorporação de extrato de Erva-mate aos filmes de PLA foram estudadas. Ocorreram consideráveis transformações de acordo com o teor de extrato adicionado, as quais podem ser visualizadas na Figura 29 e estão descritas na Tabela 9.

Figura 29 - Filmes poliméricos produzidos por *casting*: (a) PLA puro; (b) PLA/EP 1%; (c) PLA/EP 5% e (d) PLA/EP 10%.

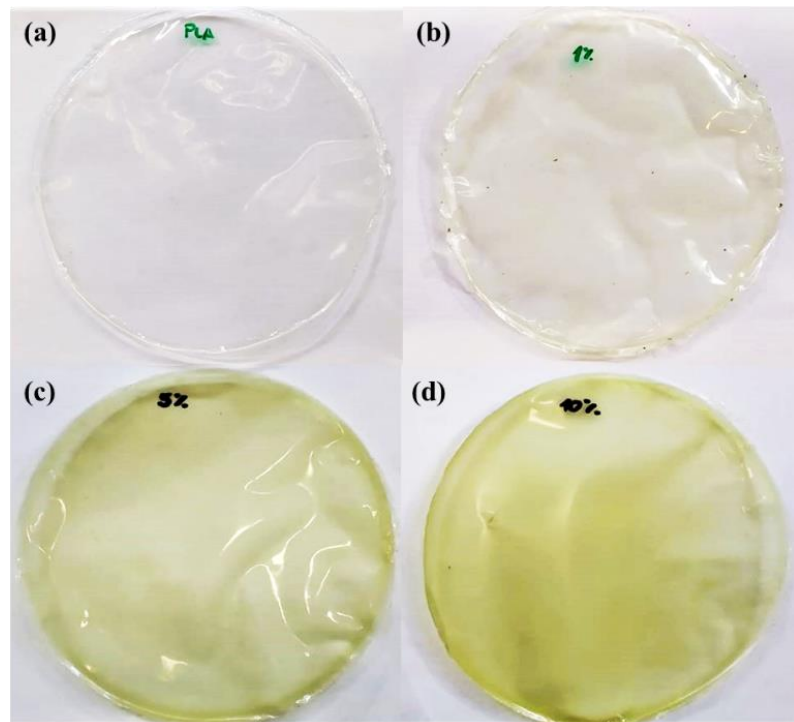
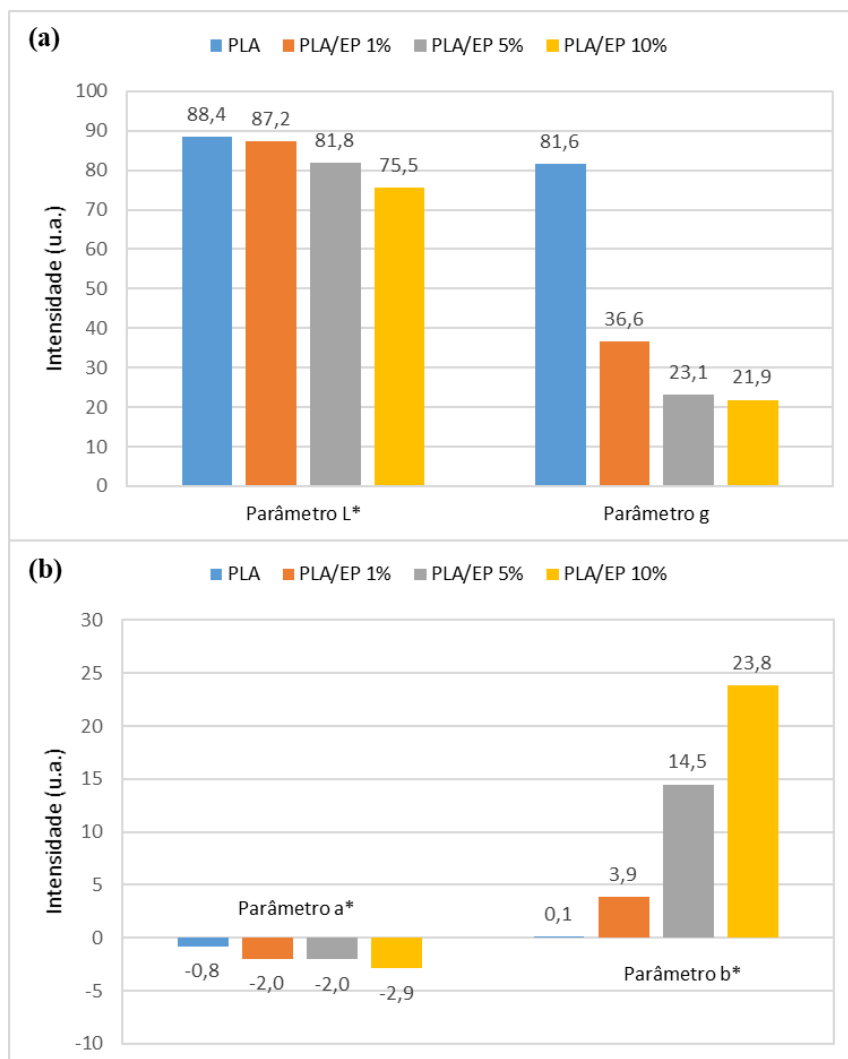


Tabela 9 - Resultado da análise de luminosidade (L^*), dois canais de cores (a^* e b^*) e brilho (g) para filmes de PLA e PLA/EP.

AMOSTRA	L^*	a^*	b^*	g
PLA	$88,43 \pm 0,39$	$-0,82 \pm 0,22$	$0,09 \pm 0,14$	$81,62 \pm 0,34$
PLA/EP 1%	$87,25 \pm 0,35$	$-1,98 \pm 0,20$	$3,87 \pm 0,42$	$36,63 \pm 0,78$
PLA/EP 5%	$81,83 \pm 0,27$	$-2,04 \pm 0,12$	$14,48 \pm 0,28$	$23,06 \pm 0,64$
PLA/EP 10%	$75,51 \pm 0,46$	$-2,91 \pm 0,64$	$23,81 \pm 0,15$	$21,87 \pm 0,42$

A análise de luminosidade, correspondente ao parâmetro L^* , mostra uma diminuição proporcional da transparência do material com o aumento do teor de extrato de Erva-mate. A diminuição do parâmetro a^* sugere uma propensão ao esverdeamento, aspecto notável pela análise visual dos filmes. O canal b^* apresenta aumento condizente com o aumento do teor de Erva-mate, indicando uma forte tendência ao amarelamento. O índice de brilho (g) se relaciona à morfologia alcançada durante a secagem do filme, correspondendo à rugosidade superficial do material. Este parâmetro apresentou drástica redução, acompanhando a proporção de Erva-mate adicionada. As mesmas tendências foram observadas em análises realizadas por Jaramillo et al. (2015) no desenvolvimento de biofilmes baseados em amido de mandioca contendo extrato de Erva-mate. As transformações colorimétricas sofridas podem estar relacionadas às bandas atribuídas à clorofila verificadas na espectroscopia por infravermelho, e estão representadas graficamente na Figura 30.

Figura 30 – (a) Parâmetros L^* e g ; e (b) parâmetros a^* e b^* obtidos para os filmes de PLA e PLA/EP.



6 CONCLUSÕES

A apresentação das conclusões desse trabalho foi dividida em duas etapas, de forma a condizer com as duas fases de realização do estudo. São expostas, na Etapa 1, as conclusões referentes aos compósitos de PLA reforçados com resíduo de Erva-mate. Na Etapa 2, citam-se as conclusões obtidas através dos resultados analisados para os filmes de PLA contendo extrato de Erva-Mate. Com o desenvolvimento do estudo, foi possível afirmar que os resíduos de Erva-mate podem ser utilizados tanto na forma de compósitos, quanto na forma de filmes biodegradáveis.

6.1 ETAPA 1

- Foi possível o desenvolvimento de um compósito biodegradável de matriz de Poli(ácido láctico) reforçado com resíduo de Erva-mate na proporção 70/30, com duas diferentes granulometrias: partículas em pó (EP) e em folha (EF).
- Ambos os compósitos apresentaram perda de massa superior ao polímero puro quando submetidos a ensaios de intemperismo e compostagem. Dentre estes, a compostagem foi o ensaio responsável por maior perda de massa em percentual.
- A partir de análise por MEV, observou-se que a morfologia da matriz polimérica não sofreu transformações consideráveis após os ensaios de degradação, entretanto, os compósitos desenvolveram rachaduras e cavidades.
- O ensaio de intemperismo provocou aumento intenso nos parâmetros de luminosidade dos compósitos, além de causar amarelamento e diminuição do brilho.
- A análise térmica dos compósitos mostrou maior estabilidade térmica no polímero virgem. Por TGA/DTG, comprovou-se a existência de constituintes oriundos da Erva-mate na composição dos compósitos.
- Por DSC observou-se a diminuição do teor de cristalinidade dos compósitos em relação ao polímero puro, devido à interação da Erva-mate com as cadeias poliméricas. O compósito PLA/EP foi o que apresentou a mais severa redução do teor cristalino.
- A adição de fibras vegetais aumentou consideravelmente a capacidade de absorção de umidade da matriz polimérica, corroborando os resultados encontrados nos ensaios de degradação.

- Tanto o polímero quanto os compósitos apresentam superfícies hidrofílicas e, conseqüentemente, boa molhabilidade.
- Verificou-se que o compósito PLA/EF corresponde à formulação com maior capacidade de deterioração, apresentando maior perda de massa nos ensaios de degradação, bem como rachaduras mais evidentes em MEV e maior capacidade de retenção de umidade.
- Obteve-se redução da resistência ao impacto nos compósitos, provavelmente relacionada a uma adesão interfacial insuficiente entre matriz e reforço. Por meio de MEV, verificou-se que a morfologia da superfície de fratura dos compósitos apresenta pequenos vazios, sendo mais um indicativo de fraca interação entre as fases.

6.2 ETAPA 2

- Por técnica de *casting*, foi possível a confecção de filmes poliméricos de matriz PLA contendo teores de 1%, 5% e 10% de extrato de Erva-mate em pó (EP).
- A incorporação de extrato de Erva-mate aos filmes diminuiu a intensidade das bandas associadas ao PLA em análise por FTIR-ATR, acrescentando ao espectro do polímero bandas referentes às vibrações das ligações C-H.
- Embora por FTIR-ATR sejam identificáveis as bandas referentes a compostos fenólicos no espectro da Erva-mate, tais picos não são detectáveis nas curvas dos filmes.
- Não foram detectadas evidências da permanência da atividade antioxidante nos filmes poliméricos, embora a degradação térmica dos compósitos sugira a presença de pico associado à decomposição de compostos antioxidantes.
- A não identificação de clorofórmio remanescente nos espectros dos filmes sugere que a confecção dos mesmos para a utilização em embalagens é segura neste aspecto.
- A incorporação de Erva-mate aos filmes acarretou aumento do branqueamento e da tendência ao amarelamento e esverdeamento dos mesmos, além de provocar diminuição dos parâmetros de brilho.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização da granulometria dos dois tipos de reforço utilizados para a produção dos compósitos.
- Emprego de agente compatibilizante na fabricação dos compósitos, a fim de otimizar a adesão entre fibra e matriz e obter uma melhora de suas propriedades mecânicas.
- Realização de estudo reológico sobre o índice de fluidez dos compósitos.
- Avaliação da atividade antioxidante dos filmes poliméricos por meio de análise de óleo de soja em contato com as amostras.
- Realização de ensaios de degradabilidade para os filmes poliméricos desenvolvidos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARRIETA, M. P. et al. Recovery of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) residue for the development of PLA-based bionanocomposite films. **Industrial crops and products**, v. 111, p. 317-328, 2018.

AURAS, Rafael; HARTE, Bruce; SELKE, Susan. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835-864, 2004.

AZWA, Z. N. et al. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials & Design**, v. 47, p. 424-442, 2013.

BAX, Benjamin; MÜSSIG, Jörg. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. **Composites science and technology**, v. 68, n. 7-8, p. 1601-1607, 2008.

BEG, Mohammad Dalour Hossen; PICKERING, Kim L. Accelerated weathering of unbleached and bleached Kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1939-1946, 2008.

BITENCOURT, Schaiane Silveira. Desenvolvimento de biocompósitos de poli (L-ácido láctico)(PLLA) com serragem de madeira. **Revista Matéria**, v. 22, n. 4, 2017.

BIZ, Debora Portella et al. Chemical and Thermal Evaluation of Grass Mate (*Ilex Paraguariensis* St. Hil.) Native Progenies, From Kaiowá And Guarani Indigenous Communities/MS. **International Journal of Current Research**, v. 8, p. 9430-29435, 2016.

BRACESCO, N. et al. Recent advances on *Ilex paraguariensis* research: minireview. **Journal of ethnopharmacology**, v. 136, n. 3, p. 378-384, 2011.

BRAMBILLA, Vanessa Cristina. Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e degradação de compósitos de poli (ácido láctico)/buriti. 2014. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de Caxias do Sul.

BRANDT, Marlon; SILVA, Naiara Sampaio. A coleta da erva-mate pela população cabocla do Vale do Rio do Peixe e Oeste de Santa Catarina: apropriação privada da terra e rupturas (décadas de 1900 a 1940). **Sociedade & Natureza**, v. 26, n. 3, p. 459-469, 2014.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista eletrônica de materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BUTYLINA, Svetlana; HYVÄRINEN, Marko; KÄRKI, Timo. Accelerated weathering of wood–polypropylene composites containing minerals. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 11, p. 2087-2094, 2012.

CANTERLE, Liana Pedrolo. Erva-mate e atividade antioxidante. 2005. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Santa Maria.

CATTO, André Luis. Resistência ao intemperismo natural e ataque fúngico de compósitos polímero-madeira. 2015. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

CHA, Dong Su; CHINNAN, Manjeet S. Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 44, n. 4, p. 223-237, 2004.

CHEN, Hongyan; MIAO, Menghe; DING, Xin. Influence of moisture absorption on the interfacial strength of bamboo/vinyl ester composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 2013-2019, 2009.

COLPO, Ana C. et al. Yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.)-based beverages: How successive extraction influences the extract composition and its capacity to chelate iron and scavenge free radicals. **Food chemistry**, v. 209, p. 185-195, 2016.

CORREA, Carlos A. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.

DA SILVEIRA, Tayse Ferreira Ferreira et al. Chlorogenic acids and flavonoid extraction during the preparation of yerba mate based beverages. **Food research international**, v. 102, p. 348-354, 2017.

DAINELLI, Dario et al. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, p. S103-S112, 2008.

DANIEL, Omar. **Erva-mate: sistema de produção e processamento industrial**. Dourados, MS: UFGD; UEMS, 2009.

DARTORA, P. Cristalização e morfologia do poli(ácido láctico) com agente nucleante heteropolissacarídeo de fonte natural. 2008. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

DE LEMOS, Alessandra Luiza; DE MARTINS, Ricardo Martins. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos à base de poli (ácido láctico) e fibras naturais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 2, p. 190-197, 2014.

DE PAIVA, Jane MF; FROLLINI, Elisabete. Matriz termofixa fenólica em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 2, p. 78-87, 2013.

DEMIR, Hasan et al. The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 3, p. 447-456, 2006.

DITTENBER, David B.; GANGARAO, Hota VS. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 8, p. 1419-1429, 2012.

EDITH, Dellacherie et al. Surface characteristics of PLA and PLGA films. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 5, p. 2758-2764, 2006.

ESMELINDRO, Maria Carolina et al. Caracterização físico-química da erva-mate: influência das etapas do processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 193-204, 2002.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, p. 811-816, 2006.

FUNDAÇÃO ELLEN MACARTHUR. **The New Plastics Economy - Rethinking the future of plastics**, 2016. Disponível em:

http://www3.weforum.org/docs/WEF_The_New_Plastics_Economy.pdf

GARLOTTA, Donald. A literature review of poly (lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001.

GULLÓN, Beatriz et al. Yerba mate waste: A sustainable resource of antioxidant compounds. **Industrial crops and products**, v. 113, p. 398-405, 2018.

HAN, J. K. et al. Loss of 2-tertiary-butyl-4-methoxy phenol (BHA) from high-density polyethylene film. **Polymer Engineering & Science**, v. 27, n. 13, p. 934-938, 1987.

HAN, Jung H. New technologies in food packaging: Overview. In: Innovations in food packaging. **Academic Press**, 2005. p. 3-11.

HANSEN, Betina et al. Thermal and thermo-mechanical properties of polypropylene composites using yerba mate residues as reinforcing filler. **Industrial Crops and Products**, v. 140, p. 111696, 2019.

HARRIS, A. M.; LEE, E. C. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n. 4, p. 2246-2255, 2008.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo agropecuário**, 2017.

IÑIGUEZ-FRANCO, F. et al. Antioxidant activity and diffusion of catechin and epicatechin from antioxidant active films made of poly (L-lactic acid). **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 60, n. 26, p. 6515-6523, 2012.

ITÄVAARA, M.; KARJOMAA, S.; SELI, J. Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions. **Chemosphere**, v. 46, n. 6, p. 879-885, 2002.

JAMSHIDIAN, Majid et al. Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 9, n. 5, p. 552-571, 2010.

JARAMILLO, Carolina Medina et al. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150-159, 2016.

JARAMILLO, Carolina Medina et al. Biofilms based on cassava starch containing extract of yerba mate as antioxidant and plasticizer. **Starch-Stärke**, v. 67, n. 9-10, p. 780-789, 2015.

JOHN, Maya Jacob; THOMAS, Sabu. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

KOWALCZYK, M. et al. Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 10, p. 1509-1514, 2011.

LIANG, Ningjian et al. Application of attenuated total reflectance–Fourier transformed infrared (ATR-FTIR) spectroscopy to determine the chlorogenic acid isomer profile and antioxidant capacity of coffee beans. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 64, n. 3, p. 681-689, 2016.

LIMA, Juliana de Paula et al. Distribution of major chlorogenic acids and related compounds in Brazilian green and toasted *Ilex paraguariensis* (Maté) leaves. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 64, n. 11, p. 2361-2370, 2016.

LOPEZ-RUBIO, Amparo et al. Overview of active polymer-based packaging technologies for food applications. **Food Reviews International**, v. 20, n. 4, p. 357-387, 2004.

LUNT, James. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer degradation and stability**, v. 59, n. 1-3, p. 145-152, 1998.

LUZ, Sandra M. et al. Thermal properties of polypropylene composites reinforced with different vegetable fibers. **Advanced Materials Research**, v. 123-125, p. 1199-1202, 2010.

MARINELLI, Alessandra L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MASIREK, Robert et al. Composites of poly (L-lactide) with hemp fibers: Morphology and thermal and mechanical properties. **Journal of applied polymer science**, v. 105, n. 1, p. 255-268, 2007.

MATEOS, Raquel et al. Improved LC-MSn characterization of hydroxycinnamic acid derivatives and flavonols in different commercial mate (*Ilex paraguariensis*) brands. Quantification of polyphenols, methylxanthines, and antioxidant activity. **Food chemistry**, v. 241, p. 232-241, 2018.

MATSUMOTO, Ruth Lobato Teixeira. Atividade antioxidante do chá mate (*Ilex paraguariensis*). 2008. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo.

MATTOS, Bruno D. et al. Properties of polypropylene composites filled with a mixture of household waste of mate-tea and wood particles. **Construction and Building Materials**, v. 61, p. 60-68, 2014.

MILITÃO, Luciana Veríssimo. Análise Físico-Química e Fotodinâmica de Clorofila em Dendrímeros de Poliglicerol. 2013. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Itajubá.

MULLER, Justine et al. Influence of plasticizers on thermal properties and crystallization behaviour of poly (lactic acid) films obtained by compression moulding. **Polymer International**, v. 65, n. 8, p. 970-978, 2016.

NAMPOOTHIRI, K. Madhavan; NAIR, Nimisha Rajendran; JOHN, Rojan Pappy. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource technology**, v. 101, n. 22, p. 8493-8501, 2010.

NOGUCHI, Takumi; MITSUKA, Tomoya; INOUE, Yorinao. Fourier transform infrared spectrum of the radical cation of β -carotene photoinduced in photosystem II. **FEBS letters**, v. 356, n. 2-3, p. 179-182, 1994.

OHKITA, Tsutomu; LEE, Seung-Hwan. Thermal degradation and biodegradability of poly (lactic acid)/corn starch biocomposites. **Journal of applied polymer science**, v. 100, n. 4, p. 3009-3017, 2006.

OKSMAN, Kristiina; SKRIFVAR, Mikael; SELIN, J.-F. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. **Composites science and technology**, v. 63, n. 9, p. 1317-1324, 2003.

OZDEMIR, Murat; FLOROS, John D. Active food packaging technologies. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 44, n. 3, p. 185-193, 2004.

PAGLIOSA, Cristiane Manf . Caracteriza o química do resíduo de ervais e folhas "in natura" de erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.). 2012. **Disserta o de mestrado**. Universidade Federal de Santa Catarina.

PATHAK, Vinay Mohan et al. Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 4, n. 1, p. 15, 2017.

PEREIRA, Paulo Henrique Fernandes et al. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 9-22, 2015.

PIRES, Damaris Aparecida de Cassia Krul et al. A Erva-Mate no Planalto Norte Catarinense: os compostos bioativos como variável na determina o das especificidades necessárias ao reconhecimento como Indica o Geográfica. **Desenvolvimento Regional em debate: DRd**, v. 6, n. 2, p. 207-227, 2016.

PRZYGODDA, Franciele et al. Effect of erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil., Aquifoliaceae) on serum cholesterol, triacylglycerides and glucose in Wistar rats fed a diet supplemented with fat and sugar. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 20, n. 6, p. 956-961, 2010.

RAMÍREZ-AMBROSI, María et al. Encapsulation of apple polyphenols in β -CD nanosponges. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 80, n. 1-2, p. 85-92, 2014.

RAYÓN, Emilio et al. Microstructure, mechanical, and thermogravimetric characterization of cellulosic by-products obtained from biomass seeds. **International Journal of Food Properties**, v. 18, n. 6, p. 1211-1222, 2015.

ROONEY, Michael L. Introduction to active food packaging technologies. In: Innovations in food packaging. **Academic Press**, 2005. p. 63-79.

SALDANHA, Luciane Arias. Avaliação da atividade antioxidante in vitro de extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) verde e tostada e chá verde (*Camellia sinensis*). 2005. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo.

SATYANARAYANA, Kestur G.; ARIZAGA, Gregorio GC; WYPYCH, Fernando. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. **Progress in polymer science**, v. 34, n. 9, p. 982-1021, 2009.

SCHEIDT, GESSIEL NEWTON. Avaliação química e térmica de Erva-Mate: uma contribuição para a sustentabilidade na reserva indígena Kaiowá e Guarani, Caarapó, MS. 2007. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Católica Dom Bosco.

SCHMALKO, Miguel E.; ALZAMORA, Stella M. Color, chlorophyll, caffeine, and water content variation during yerba mate processing. **Drying technology**, v. 19, n. 3-4, p. 599-610, 2001.

SCHMALKO, Miguel E.; SCIPIONI, Patricia G.; FERREYRA, Darío J. Effect of water activity and temperature in color and chlorophylls changes in yerba mate leaves. **International Journal of Food Properties**, v. 8, n. 2, p. 313-322, 2005.

SHI, Y. D. et al. Morphology, rheological and crystallization behavior in thermoplastic polyurethane toughed poly (L-lactide) with stereocomplex crystallites. **Polymer Testing**, v. 62, p. 1-12, 2017.

SILVESTRIM, Rafael Ghesla. Desenvolvimento de compósito biodegradável com matriz de poli ácido láctico reforçado com fibra vegetal de alta resistência da árvore embira. 2018. **Trabalho de conclusão de curso**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SIRIPATRAWAN, Ubonrat; HARTE, Bruce R. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. **Food Hydrocolloids**, v. 24, n. 8, p. 770-775, 2010.

SOTÉRIO, Carolina; ROSADA, Laís Ferraz; MARIA, Willian Urtado. Aplicação do resíduo da Erva-Mate do chimarrão como catalisador em reações orgânicas. **Conselho Regional de Química – IV Região**, 2015.

SPINACÉ, Márcia AS et al. Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisal× curauá. **Polímeros**, 2011.

TANG, X. Z. et al. Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 52, n. 5, p. 426-442, 2012.

TAWAKKAL, Intan Syafinaz MA et al. Mechanical and physical properties of kenaf-derived cellulose (KDC)-filled polylactic acid (PLA) composites. **BioResources**, v. 7, n. 2, p. 1643-1655, 2012.

YEW, G. H. et al. Water absorption and enzymatic degradation of poly (lactic acid)/rice starch composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 3, p. 488-500, 2005.