

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais

PPGE3M

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMPÓSITOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO
REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS: AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO E
DOS IMPACTOS AMBIENTAIS NO SOLO COM O USO DA FERRAMENTA ACV**

Adriana da Silva Moura

Tese para obtenção de título de doutora em Engenharia

Porto Alegre

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais

PPGE3M

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCMPÓSITOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO
REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS: AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO E
DOS IMPACTOS AMBIENTAIS NO SOLO COM O USO DA FERRAMENTA ACV**

Adriana da Silva Moura

Engenheira Química

Tese realizada no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-graduação de Minas, Metalúrgica e Materiais - PPGE3M, como parte dos requisitos para título de Doutora em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2019

Dedico este trabalho ao meu pai, filhos e marido que, de alguma maneira me incentivaram a chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe pelo suporte e disponibilidade, ao meu marido Bolivar pelo apoio incondicional e aos meus filhos pela compreensão quanto às horas de trabalho.

Aos meus queridos orientadores profa. Ruth Santana (UFGRS) e prof. Claudio Frankenberg (PUCRS), pela orientação, apoio, aprendizado e incentivo à realização deste trabalho, mas principalmente pela amizade.

Às minhas ICs pela grande ajuda na realização das tarefas de laboratório. Harumi Bressan, Ana Minotto e Stéfany Vier.

Ao meu querido amigo Renan Demori, pela amizade e disponibilidade em ajudar sempre.

À Gabriela Messias pela amizade e solidariedade, além do auxílio em alguns ensaios e imagens deste trabalho.

À Fernanda Santos, pelo apoio e ajuda na realização das análises ao longo de dois anos de trabalho no LAPA (PUCRS).

Ao colega Bruno, pelos ensaios de impacto.

Às amigas que fiz no LAPOL (UFRGS), pelo companheirismo, convivência e troca de conhecimentos, em especial à Pilar, Marcele e Luana.

Ao CNPQ pela bolsa auxílio.

A todos que, de alguma maneira contribuíram para realização deste trabalho.

“O que vejo na natureza é uma estrutura magnífica que só compreendemos de modo muito imperfeito, e que não tem como não encher uma pessoa racional de um sentimento de humildade.”

Albert Einstein

PUBLICAÇÕES

- MOURA, A S; Santana, R.M.C; LIMA, L. P. C. Biocomposites polihidroxitirato reforzado con cáscara de arroz tratada In: 15º Congreso internacional de Metalurgia y Materiales - CONAMET, 2015, Concepción.
- LIMA, L. P. C.; Santana, R.M.C; MOURA, A S Efecto del envejecimiento natural del Composite de PP/fibra de bambú en sus propiedades físicas In: Congreso internacional de Metalurgia y Materiales - CONAMET, 2015, Concepción.
- MOURA, A S; Santana, R.M.C; LIMA, L. P. C. Efecto del tratamiento termoquímico de la fibra de coco en el desempeño mecánico de biocomposites In: 15º Congreso internacional de Metalurgia y Materiales - CONAMET, 2015, Concepción.
- MOURA, A S; Santana, R.M.C; LIMA, L. P. C. Efecto del Tratamiento Termoquímico en Estabilidad Térmica en Polvo (Mezilaurus itauba) In: Congreso internacional de materiales - CIM 2015, Paipa, Boyacá.
- MOURA, A S; Santana, R.M.C Eficiencia del tratamiento termoquímico de la cáscara de arroz en la estabilidad térmica de los composites de matriz PHB In: XI Simposio Argentino de Polímeros, Santa Fé. XI Simposio Argentino de Polímeros - SAP 2015.
- MOURA, A S; Santana, R.M.C; LIMA, L. P. C. Eficiencia del tratamiento termoquímico en estabilidad térmica de la cáscara de arroz In: Congreso Internacional de Materiales - CIM 2015, Paipa, Boyacá.
- MOURA, A S; Santana, R.M.C. Eficiencia del Tratamiento Termoquímico en la Estabilidad Térmica de la Fibra de Coco In: XI Simposio Argentino de Polímeros, 2015, Santa Fé - SAP 2015.
- MOURA, A S; Santana, R.M.C Evaluación de la degradación por compostaje de biocompósitos PHB/fibra de coco In: XI Simposio Argentino de Polímeros - SAP 2015. Santa Fé.
- MOURA, A S; Santana, R.M.C; LIMA, L. P. C. Evaluación de la Degradación por Exposición Ultravioleta de Biocomposites (polihidroxitirato) PHB/Fibra de coco In: Congreso internacional de materiales - CIM 2015, 2015, Paipa, Boyacá.

Artigos publicados e submetidos em revistas científicas:

- MOURA, ADRIANA; BOLBA, CASSIO; DEMORI, R.; LIMA, L. P. F. C.; SANTANA, RUTH M. C. Effect of Rice Husk Treatment with Hot Water on Mechanical Performance in Poly(hydroxybutyrate)/Rice Husk Biocomposite. **Journal of polymers and the environment**. , v.26, p.2632 - 2639, 2018.
- MOURA, A. S; Demori, R; LEO, R. M.; FRANKENBERG, C.; Santana, R.M.C. The influence of the coconut fiber treated as reinforcement in PHB (polyhydroxybutyrate) composites. **Materials Today Communications**. , v.18, p.191 - 198, 2019.
- MOURA, A S; Demori, R; FRANKENBERG, C.; Santana, R.M.C Characterization of Composted Soil and Evaluation of Polymeric Composites Degradation. **Modern Environmental Science and Engineering**. (Submetido e Aceito), 2019.

RESUMO

O elevado consumo de polímeros tem trazido sérios problemas ambientais, à medida que potencializa o acúmulo de resíduos sólidos urbanos, normalmente em aterros sanitários ou ainda descartados em locais inadequados. Diante disso, passou a ser de grande interesse o desenvolvimento de materiais amigáveis ao meio ambiente, que possam contribuir para atenuar o problema. Desta forma, o desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis tem sido estimulado pela sociedade. Compósitos poliméricos obtidos a partir de biopolímeros e reforçados com fibras vegetais podem contribuir com a redução de resíduos, devido a sua característica biodegradável, além de solucionar o problema do descarte de resíduos oriundos do agronegócio, como as fibras vegetais. Deste modo, o objetivo deste estudo foi desenvolver compósitos de matriz de PHB (Polihidroxibutirato), polímero biodegradável obtido a partir de recursos renováveis e sintetizado pela bactéria *Rastonia eutropha*, e reforça-lo com fibras de origem vegetal. O desenvolvimento dos compósitos foi determinado a partir da caracterização e melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas em relação a matriz pura. O estudo foi dividido em 3 etapas. Na etapa 1, foram desenvolvidos compósitos termoplásticos de PHB reforçado com fibra vegetal, esta etapa foi subdividida em três fases. Na fase 1 determinou-se a granulometria ótima de 250 µm em compósito PHB com 30% de pó da madeira de Itaúba (ITA). Na fase 2, foi determinado o teor ótimo de reforço ITA sendo selecionada a proporção mássica de 70/30, as quais obtiveram melhores propriedades mecânicas (tração e impacto), térmicas (TGA e DSC) e morfológicas (MEV). Na fase 3 foram testados os reforços ITA, casca de arroz (CA) e fibra de coco (FC). Foram então produzidos os compósitos PHB/ITA, PHB/CA e PHB/FC. Sendo os compósitos PHB/ITA e PHB/CA que apresentaram melhores propriedades. Sendo assim, na etapa 2 foi avaliado a biodegradação do polímero puro PHB e dos compósitos PHB/ITA e PHB/CA (70/30) formam enterrados em solo simulado ao solo de aterro sanitário, previamente preparado, concomitantemente com compósitos de matriz sintética de polipropileno (PP, PP/CA e PP/ITA), para efeito de comparação da degradação e da avaliação dos impactos ambientais. A degradação biótica foi caracterizada através das análises microbiológicas e identificaram gêneros como, *Staphylococcus sp.*, *Enterococcus sp.* e *Streptococcus sp.* Na etapa 3 do estudo, foi realizada uma análise de ciclo de vida (ACV) com o intuito de comprovar os benefícios da substituição do produto sintético PP de origem fóssil pelo PHB, biodegradável, ao longo do ciclo de vida do produto. Este estudo determinou que o tempo de degradação desses materiais biodegradáveis foi de 10 meses, sendo o PHB/CA o compósito com maior perda de massa, com degradação de 95%. Por fim, o estudo comprovou que, a degradação do material desenvolvido não libera elementos tóxicos ao solo durante esse processo.

Palavras – chave: Polihidroxibutirato, fibras vegetais, análise de ciclo de vida, degradação biótica, degradação abiótica, solo compostado.

ABSTRACT

The high consumption of polymers has brought serious environmental problems, as it increases the accumulation of solid urban waste, usually in sanitary landfills or even disposed of in inappropriate places. In view of this, it has become of great interest to develop environmentally friendly materials that can contribute to alleviating the problem. Thus, the development of new biodegradable materials has been stimulated by society. Polymeric composites obtained from biopolymers and reinforced with vegetable fibers can contribute to the reduction of waste, due to its biodegradable characteristic, in addition to solving the problem of the disposal of residues from agribusiness, such as vegetable fibers. Thus, the objective of this study was to develop composites of PHB (Polyhydroxybutyrate) matrix, a biodegradable polymer obtained from renewable resources and synthesized by the bacterium *Rastonia eutropha*, and reinforcing it with fibers of plant origin. The development of composites was determined from the characterization and improvement of mechanical, thermal and morphological properties in relation to the pure matrix. The study was divided into 3 stages. In step 1, thermoplastic composites of PHB reinforced with vegetable fiber were developed, this step was subdivided into three phases. In phase 1, the optimum granulometry of 250 μm in PHB composite with 30% Itaúba wood powder (ITA) was determined. In phase 2, the optimum ITA reinforcement content was determined by selecting the mass ratio of 70/30, which obtained better mechanical (traction and impact), thermal (TGA and DSC) and morphological (SEM) properties. In phase 3, ITA, rice husk (CA) and coconut fiber (FC) reinforcements were tested. The composites PHB/ITA, PHB/CA and PHB/FC were then produced. The composites PHB/ITA and PHB/CA showed the best properties. Therefore, in step 2, the biodegradation of the pure PHB polymer and the composites PHB/ITA and PHB/CA (70/30) were evaluated buried in soil simulated to the previously prepared landfill soil, concomitantly with synthetic matrix composites. polypropylene (PP, PP/CA and PP/ITA), for the purpose of comparing degradation and assessing environmental impacts. Biotic degradation was characterized through microbiological analysis and identified genera such as *Staphylococcus* sp., *Enterococcus* sp. and *Streptococcus* sp. In step 3 of the study, a life cycle analysis (LCA) was carried out in order to prove the benefits of replacing the synthetic PP product of fossil origin with PHB, biodegradable, throughout the product's life cycle. This study determined that the degradation time of these biodegradable materials was 10 months, with PHB /CA being the composite with the highest mass loss, with 95% degradation. Finally, the study proved that the degradation of the developed material does not release toxic elements to the soil during this process.

Keywords: Polyhydroxybutyrate, vegetal fibers, Life cycle assessment, biotic degradation, abiotic degradation, composed soil.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVO	21
2.1. Objetivo geral	21
2.2. Objetivos específicos.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. Compósitos e Biocompósitos	22
3.1.1. Matrizes Poliméricas	23
3.1.2. O Biopolímero Polihidroxitirato (PHB)	24
3.2. Reforços e Cargas.....	33
3.2.1. Fibras Sintéticas.....	35
3.2.2. Fibras vegetais	36
3.2.2.1. Itaúba (Mezilaurus itauba).....	40
3.2.2.2. Fibra de coco (Cocus nucifera).....	41
3.2.2.3. Casca de arroz (Oryza sativa).....	43
3.3. Degradação de polímeros e compósitos poliméricos	45
3.3.1. Degradação abiótica dos polímeros	45
3.3.2. Biodegradação ou degradação Biótica	48
3.3.3. Avaliação da degradação em Composteiras	51
3.4 Análise físico química do solo.....	53
3.5. Análise microbiológica do solo	56
3.6. Análise do ciclo de vida da produção das matrizes poliméricas- ACV.....	58
4. MATERIAIS E MÉTODO	61
4.1. Materiais	61
4.1.1. Fibras Vegetais	61
4.1.2. Matrizes Poliméricas	63
4.2. Caracterização das Fibras	64
4.2.1. Determinação de Umidade das Fibras Vegetais	64
4.2.2. Determinação dos Teores de Lignina, Celulose, Extrativos e Teor de cinzas.....	66
4.3. Processamento dos Corpos de Prova	68
4.3.1. Fase 1 – Etapa 1	68
4.3.2. Fase 2 – Etapa 1	70

4.3.3. Fase 3 –Etapa 1.....	70
4.4. Caracterização	72
4.4.1. Análises Termogravimétricas das fibras vegetais, polímeros e compósitos – TGA e DSC	72
4.4.2. Ensaio Mecânico de Tração dos Polímeros PP e PHB e Compósitos	72
4.4.3. Ensaio Mecânico de Impacto dos polímeros PP e PHB e compósitos	73
4.4.5. Teor de Vazios dos Compósitos PHB/fibras vegetais	73
4.4.6. Absorção de água dos Corpos de Prova	73
4.4.7. Análise Morfológica – Micrografia Eletrônica de Varredura	74
4.5. Etapa 2	74
4.5.1. Preparação do Solo Compostado.....	74
4.5.2. Avaliação da Perda de Massa e Teor de Umidade dos Compósitos e Polímeros Puros.....	77
4.5.3. Análise Granulométrica do Solo.....	77
4.5.4. Densidade do Solo – Método da Proveta.....	77
4.5.5. Densidade de Partículas do Solo	78
4.5.6. Porosidade Total do Solo.....	78
4.5.7. Teste de pH do Solo em Água Ideonizada e KCl 0,01 M	79
4.5.8. Análise da Condutividade Elétrica do Solo	79
4.5.9. Análise da Acidez Trocável do Solo	80
4.5.10. Análise de Nitrogênio no Solo.....	80
4.5.11. Análise de Toxicidade do Solo – <i>Allium Teste</i>	82
4.5.12. Análises Microbiológicas	83
4.5.13. Teste da Catalase	84
4.5.14. Teste de identificação para <i>Staphylococcus sp.</i>	85
4.6. Metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida – ACV	86
4.6.1. Objetivo e escopo	87
4.6.2. Aquisição dos dados	87
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
5.1. Caracterização das Fibras Vegetais	89
5.1.1. Teor de Umidade das Fibras Vegetais.....	89
5.1.2. Avaliação do Teor Lignocelulósico das Fibras Vegetais	90
5.1.3. Análise Termogravimétrica das Fibras Vegetais – TGA e DTG.....	91
5.1.4. Avaliação Morfológica das Fibras Vegetais por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e EDS.....	93

5.2 Avaliação do Efeito da Granulometria do Reforço de Pó de itaúba na Matriz PHB – Fase 1	93
5.2.1. Avaliação das Propriedades Mecânicas – Fase 1	95
5.2.1.1. Avaliação da Resistência à Tração – Fase 1	95
5.2.1.2. Avaliação da Resistência ao Impacto – Fase 1	96
5.2.2. Avaliação da Morfológica dos Compósitos – Fase 1	97
5.3. Avaliação do Teor do Reforço na Matriz Polimérica - Fase 2	99
5.3.1. Análise Térmica dos Compósitos 90/10, 80/20 e 70/30 por TGA – Fase 2	99
5.3.2. Avaliação do Grau de Cristalinidade por Caloria Exploratória Diferencial (DSC)-Fase 2	100
5.3.3. Avaliação das Propriedades Mecânicas dos Compósitos 90/10, 80/20 e 70/30 – Fase 2	101
5.3.3.1. Avaliação da Resistência à Tração dos Compósitos PHB/ITA 90/10, 80/20 e 70/30 – Fase 2	101
5.3.3.2. Avaliação da Resistência ao Impacto dos Compósitos PHB/ITA 90/10, 80/20 e 70/30 – fase 2	103
5.3.4. Análise Morfológica por Imagens de MEV dos Compósitos 90/10, 80/20 e 70/30-Fase 2	103
5.3.5. Avaliação da Absorção de Água – Fase 2	105
5.4. Avaliação do tipo de Fibra Vegetal (ITA, FC e CA) na Matriz Polimérica - Fase 3	106
5.4.1. Análise Térmica por TGA do PHB e dos Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA – Fase 3	106
5.4.2. Análise de DSC do PHB e Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA - Fase 3	107
5.4.3. Avaliação das Propriedades Mecânicas dos Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA -Fase 3	108
5.4.3.1. Avaliação da Resistência à Tração dos Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA - Fase 3	109
5.4.3.2. Avaliação da Resistência ao Impacto dos Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA – Fase 3	110
5.4.4. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA - Fase 3	111
5.4.5. Avaliação do Teor de Vazios dos Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA – Fase 3	113
5.4.6. Avaliação da Absorção de Água do PHB e os compósitos - da Fase 3	114
5.5.1. Avaliação e caracterização física do solo	115
5.5.1.1. Análise granulométrica do solo compostado	115
5.5.1.2. Avaliação da densidade, densidade da partícula (Dp) e Porosidade total do solo	116

5.5.1.3. Avaliação do teor de umidade	118
5.5.2. Avaliação e caracterização física e química do solo	118
5.5.2.1. Análise de pH em KCl e água.	119
5.5.2.2. Avaliação da condutividade elétrica do solo (CE).	121
5.5.2.3. Avaliação da acidez trocável no solo durante a compostagem dos corpos de prova	122
5.5.2.4. Análise dos Nutrientes do Solo durante a compostagem dos corpos de prova – Nitrogênio.	123
5.5.3. Avaliação da toxicidade no solo durante a degradação dos corpos de prova.....	123
5.6. Avaliação da degradação abiótica e biótica em solo simulado das amostras dos polímeros e compósitos poliméricos estudados.....	125
5.6.1. Avaliação da Degradação Abiótica por Perda de Massa dos Corpos de Prova em Solo Compostado.	125
5.6.2. Influência do índice pluviométrico no solo compostado.....	128
5.6.3. Avaliação do teor de umidade médio dos corpos de prova	129
5.6.4. Avaliação da degradação superficial por imagens fotográficas	130
5.6.5. Avaliação da morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	133
5.6.6. Avaliação de Degradação Biótica por Identificação da Presença Microbiológica no Meio.....	137
5.6.7. Avaliação das enzimas envolvidas no processo de degradação – Catalase.....	138
5.6.8. Teste de identificação para <i>Streptococcus sp</i> e <i>Enterococcus sp</i> – Tolerância ao NaCl.	139
5.7. Avaliação dos Impactos da ACV comparativa da produção de PHB e PP	140
6. CONCLUSÃO	142
7. TRABALHOS FUTUROS	144
8. REFERÊNCIAS	145

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIPLAST – Associação brasileira da indústria do plástico

ACV – Avaliação de Ciclo de Vida

CA – casca de arroz

CH₄ – gás metano

CO₂ – dióxido de carbono

D_p – densidade da partícula

D_s – densidade do solo

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

EDS - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

FC – Fibra de coco

ITA – pó de madeira *Mezilaurus itauba*

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

N₂ – gás nitrogênio

P – Fósforo

PE - Polietileno

PET – politereftalato de etileno

pH – potencial de hidrogênio

PHAs – polihidroxicarboxilatos

PHB – polihidroxiacetato

PS – poliestireno

PT – porosidade total

PVC - policloreto de vinila

T_f – temperatura de fusão

TGA – análise termogravimétrica

UFC – unidade formadora de colônia

X_c – Cristalinidade

ΔH – variação de entalpia

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Polímeros e copolímeros PHAs - espécie – substrato.	29
Tabela 2. Microrganismos e meios de degradação de PHA/PHB e PHBV.....	31
Tabela 3. Composição química do coco.	42
Tabela 4. Microrganismos mais comumente encontrados no solo.....	52
Tabela 5. Metodologias de avaliação da biodegradação de polímeros	53
Tabela 6. Propriedades físico-químicas do PHB	63
Tabela 7. Propriedades do Polipropileno usado neste estudo.....	64
Tabela 8. Composição química das fibras CA, FC e ITA usadas nesta pesquisa.....	91
Tabela 9. Resultados obtidos no ensaio de tração para o compósito PHB/ITA.	96
Tabela 10. Análise de DSC das amostras de PHB/ITA com os teores de 10%, 20% e 30%.	101
Tabela 11. Análise de DSC das amostras de PHB, PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA.	108
Tabela 12. Densidade do solo	117
Tabela 13. Teor de umidade do solo compostado.....	118
Tabela 14. Resultados do teste da catalase.	139
Tabela 15. Resultado dos testes de identificação para Staphylococcus sp.....	140
Tabela 16. Resultados da ACV comparativa da produção de PHB e PP.	141

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formação de um compósito (A-reforço, B-matriz, C-compósito).....	23
Figura 2. Classificação dos polímeros.	24
Figura 3. Produção de polímeros no mundo.....	25
Figura 4. Produção global de bioplásticos no mundo, em 2017.	26
Figura 5. Grânulos de PHAs espécie <i>Alcaligenes eutrophus</i>	27
Figura 6. Estrutura química dos PHAs mais comuns e suas propriedades.....	27
Figura 7. Estrutura química do poli (3-hidroxibutirato)	28
Figura 8. Imagem de MEV de esferulitos de PHB.	30
Figura 9. Ciclo de vida do PHB.....	30
Figura 10. Classificação dos compósitos quanto ao reforço.	34
Figura 11. Representação esquemática de reforço disperso na matriz com partículas grandes (A) e reforço particulado pequeno (B).	34
Figura 12. Representação esquemática de fibras contínuas e alinhadas (A), fibras descontínuas (B), fibras descontínuas e orientadas aleatoriamente (C) (CHAWLA, 2012).....	35
Figura 13. Esquema de classificação das fibras de acordo com a origem.	36
Figura 14. Esquema representativo da estrutura de uma fibra vegetal.	37
Figura 15. Estrutura molecular da celulose.....	38
Figura 16. Estrutura molecular da hemicelulose ou polioses.....	39
Figura 17. Estrutura molecular da lignina	39
Figura 18. Esquema genérico da composição química da madeira.	41
Figura 19. Estrutura do coco verde - <i>Cocus nucifera</i>	43
Figura 20. Estrutura do grão de arroz.....	44
Figura 21. Compósito PHB/fibra de coco sem exposição(A), compósito PHB/fibra de coco exposto ao intemperismo natural - degradação hidrolítica (B).	48
Figura 22. Diagrama esquemático de degradação aeróbia e anaeróbia.	49
Figura 23. Esquema genérico de biodegradação.	51
Figura 24. Teste de catalase para identificação de <i>Staphylococcus sp.</i>	57
Figura 25. Morfologia Bacteriana.....	57
Figura 26. Teste de intolerância a NaCl 6,5%, com adição de indicador.....	58
Figura 27. Estrutura da ACV.	59
Figura 28. Fluxograma geral do estudo.	62
Figura 29. Fluxograma representativo da etapa 1.	65
Figura 30. Imagens das análises de composição química das fibras vegetais.....	67

Figura 31. PHB em pó (a), PHB processado (b) e PHB injetado (c)	68
Figura 32. Fibra de Itaúba (a) 250 µm, (b) 500 µm e (c) 710 µm.	69
Figura 33. Processamento dos corpos de prova.	69
Figura 34. PHB em pó (a), Itaúba 250 µm (b) e compósitos PHB/ITA (70/30) (c).	70
Figura 35. PHB em pó (a), fibra de coco 250 µm (b) e compósitos PHB/FC (70/30).	71
Figura 36. PHB em pó (a), casca de arroz 250 µm (b) e compósitos PHB/CA (70/30) (c).	71
Figura 37. Fluxograma descritivo da etapa 2	76
Figura 38. Imagens do composto orgânico introduzido no solo.	75
Figura 39. Imagens das composteiras.	75
Figura 40. Ensaio de condutividade térmica do solo.	79
Figura 41. Imagem do teste da análise da acidez trocável do solo compostado.	80
Figura 42. Análise de nitrogênio do solo compostado.	81
Figura 43. Soluções nas concentrações 0%, 10%, 25% e 50% (a), montagem do sistema (b), raízes em crescimento (c), medições (d).	82
Figura 44. Imagens da análise microbiológica, (a) diluição, (b, c, d) contagem das UFC, (e, f) observação anaeróbia.	84
Figura 45. Imagens do teste da catalase.	85
Figura 46. Teste de tolerância à NaCl.	86
Figura 47. Estrutura da ACV	86
Figura 48. Fluxograma esquemático da produção do PHB.	88
Figura 49. Fluxograma esquemático da produção do PP.	88
Figura 50. Teor de umidade das fibras in natura.	90
Figura 51. Curvas de TGA das fibras vegetais.	92
Figura 52. Curvas de DTG das fibras vegetais.	92
Figura 53. Imagens de MEV das fibras vegetais (a) CA 500X, (b) CA 1000X e EDS, (c) FC 500X, (d) FC 1000X e EDS, (e) ITA 500X e (f) ITA 1000X e EDS.	94
Figura 54. Resistência ao impacto dos compósitos PHB/ITA.	97
Figura 55. Imagens de MEV da superfície de fratura do ensaio de tração dos compósitos PHB/ITA (a) e (b) 250 µm, (c) e (d) 500 µm, (e) e (f) 710 µm.	98
Figura 56. Curvas de TGA dos compósitos PHB/ITA com teores de ITA de 10%, 20% e 30%.	100
Figura 57. Curvas de tensão deformação dos compósitos PHB/ITA 90/10, 80/20 e 70/30.	102
Figura 58. Representação da resistência ao impacto dos compósitos PHB/ITA com teores de 10%, 20% e 30% de reforço.	103
Figura 60. Percentual de absorção de água dos compósitos PHB/ITA.	105
Figura 61. Curvas de TGA das fibras CA, ITA, FC e dos compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA na proporção mássica 70/30.	107
Figura 62. Curvas de tensão X deformação dos compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA.	109

Figura 63. Resistência ao impacto dos compósitos PHB/ITA, PHB/FC E PHB/CA.	111
Figura 64. Imagens de MEV dos compósitos PHB/ITA (a), (b), PHB/FC (c), (d) e PHB/CA (e) e (f).	112
Figura 65. Avaliação do percentual de vazios dos compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA.	113
Figura 66. Absorção de água do PHB e compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA.	114
Figura 67. Distribuição granulométrica do solo compostado.	116
Figura 68. Média do pH do solo em H ₂ O ao longo do tempo da degradação das amostras.	120
Figura 69. Média do pH do solo em KCl ao longo do tempo da degradação das amostras.	120
Figura 70. Condutividade elétrica média do solo.	121
Figura 71. Acidez trocável média do solo durante a degradação dos compósitos.	122
Figura 72. Percentual de nitrogênio no solo.	123
Figura 73. Crescimento das raízes em concentração de solo compostado.	124
Figura 74. Imagens fotográficas da análise de toxicidade (<i>Allium teste</i>), 1, 2 e 3 (PHB/CA); 4, 5 e 6 (PP/CA) e 7, 8 e 9 (branco).	126
Figura 75. Percentual de perda de massa dos corpos de prova.	127
Figura 76. Precipitação mensal de chuvas no ano de 2017.	128
Figura 77. Teor de umidade médio dos corpos de prova durante a degradação.	129
Figura 78. Imagens das amostras do polímero PHB e compósitos PHB/CA e PHB/ITA ao longo do tempo de degradação.	131
Figura 79. Imagens das amostras do polímero PP e compósitos PP/CA e PP/ITA ao longo do tempo de degradação.	132
Figura 80. Micrografias do PHB no tempo zero (A, B e C), PHB após degradação (D, E e F).	134
Figura 81. Micrografias do PP no tempo zero (A, B e C), PP após degradação (D, E e F).	134
Figura 82. Micrografias do PHB/CA no tempo zero (A, B e C), PHB/CA após degradação (D, E e F).	135
Figura 83. Micrografias do PHB/ITA no tempo zero (A, B e C), PHB/ITA após degradação (D, E e F)...	135
Figura 84. Micrografias do PP/CA no tempo zero (A, B e C), PP/CA após degradação (D, E e F).	136
Figura 85. Micrografias do PP/ITA no tempo zero (A, B e C), PP/ITA após degradação (D, E e F).	136
Figura 86. Avaliação e contagem de UFC (a) escala até 10 ⁷ e (b) escala acima de 10 ⁸ , em amostras de solo simulado.	138

1. INTRODUÇÃO

O exponencial crescimento populacional das últimas décadas demanda inovações tecnológicas em todos os setores econômicos. No desenvolvimento de materiais não é diferente. Há uma crescente dependência de matérias primas de fontes renováveis. No entanto, utilizar essas fontes de maneira sustentável tem sido um desafio ambiental, social e econômico.

A busca de novas alternativas de materiais mais sustentáveis nos direciona a uma crescente investigação sobre a exploração florestal, bem como a preocupação com o uso adequado e consciente dos recursos naturais. O cuidado em utilizar completamente os recursos da extração madeireira torna viável o desenvolvimento de novos materiais a partir desses resíduos, (ACOSTA; BOLZAN; LIVIA, 2014). O setor de exploração florestal, relacionado à extração de madeira, é um dos maiores consumidores dos recursos naturais com potencial renovável. No entanto, essa atividade gera um grande volume de resíduos. Estima-se que 40 a 60% do volume total de uma tora tenha aproveitamento comercial, o que significa que, aproximadamente 50% desse volume são resíduos, ou ainda, a cada 10 árvores cortadas 5 não são aproveitadas (MADY, 2000).

Outros resíduos agroindustriais, provenientes da prática da monocultura, necessitam de um aproveitamento ou descarte adequado. Dentre estes destaca-se a casca de arroz, proveniente do cultivo do arroz (*Oryza sativa*), da região oeste do estado do Rio Grande do Sul, mais precisamente nos municípios de Uruguaiana e Itaqui, os maiores produtores nacionais de arroz. A estimativa para safra de 2019 é de 11,2 milhões de toneladas do grão, gerando 2,64 milhões de toneladas de resíduos de casca de arroz, segundo IBGE (2019). Outro resíduo, não menos importante, é a fibra de coco, proveniente do cultivo do coco verde, cujo principal produto é a água de coco e, como produto secundário, a polpa, usada na culinária brasileira. A produção anual do coco verde (*Cocos nucifera*) é de aproximadamente 2 bilhões de frutos, segundo dados da EMBRAPA, ou 2,88 milhões de toneladas, em uma área colhida de 257 mil ha de coqueiros. No entanto, 80 a 85% desse produto são resíduos (MARTINS; ALVES; JÚNIOR, 2014).

O desenvolvimento de materiais compósitos, formados de matriz polimérica reforçados com fibras sintéticas ou vegetais, vem contribuindo com o aproveitamento de resíduos industriais e agroindustriais. O desenvolvimento de materiais mais amigáveis ao meio ambiente é uma das alternativas para minimizar o problema ambiental do acúmulo de resíduos. Estudos avançados em desenvolvimento de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais

foram motivados pela necessidade de proteção ao meio ambiente, associada à viabilidade econômica do aproveitamento de resíduos. (SANTOS et al., 2009).

Os compósitos poliméricos de origem renovável são responsáveis por uma nova linha de materiais mais sustentáveis, além de novas propriedades mecânicas e baixo custo financeiro que podem vir a substituir materiais não renováveis, pois além do reforço ser proveniente de fonte renovável, a matriz polimérica também é biodegradável.

O Polihidroxiacetato (PHA), além de ser um polímero biodegradável em condições apropriadas, é obtido de fontes renováveis como a cana de açúcar. Soma-se a isso o fato da produção desse polímero trazer benefícios ambientais, como o sequestro de carbono pelo plantio da cana de açúcar, bem como os frutos, grãos ou madeira dos reforços. A junção de um polímero de fonte renovável, biodegradável, com rejeitos agroindustriais pode gerar uma valiosa contribuição ambiental, frente aos problemas de descarte de embalagens poliméricas em aterros sanitários, ou ainda em locais impróprios, reduzindo expressivamente seu tempo de degradação.

Nesse sentido, este estudo vem sugerir a importância do uso de fibras vegetais como, o pó da madeira Itaúba, a fibra de coco e a casca de arroz como reforço em material polimérico biodegradável (PHA) e avaliar suas propriedades, degradação biótica e ciclo de vida, comparativamente ao compósito de polímero sintético com matriz de polipropileno (PP). A importância desse estudo está focada na matriz PHA, pois uso dessas fibras como reforço em outras matrizes, tem sido encontrada em outros estudos. No entanto, a formação de compósito com matriz PHA e fibras vegetais é um estudo inédito, devido a composição de dois materiais totalmente biodegradáveis.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

Desenvolver compósitos biodegradáveis a partir de materiais sustentáveis com a matriz (Polihidroxibutirato-PHB), reforçado com fibras vegetais originárias dos resíduos do setor madeireiro e da agroindústria; pó de madeira itaúba (*Itaúba melitus*), fibra de coco (*Cocos nucifera*) e casca de arroz (*Oryza sativa*).

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a influência da granulometria e do teor da fibra para o reforço da matriz PHB e determinar a granulometria ótima.
- Selecionar a fibra com melhor desempenho como reforço do polímero PHB, nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas do compósito constituído.
- Avaliar as variáveis químicas que influenciam o processo de degradação dos compósitos.
- Analisar o impacto ambiental no solo durante a degradação do material compósito.
- Avaliar, através da Análise de Ciclo de Vida, comparativamente o impacto ambiental produzido entre a matriz biodegradável e de matriz sintética.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Compósitos e Biocompósitos

A demanda por novas tecnologias está relacionada ao desenvolvimento de novos materiais. Estes novos materiais devem agregar novas propriedades ou reforçar determinadas propriedades ao material original. Quanto aos polímeros, certas aplicações requerem materiais menos densos, porém mais rígidos, apresentando maior resistência ao impacto ou tração, resistência à corrosão entre outras propriedades. Dentre essas propriedades, algumas necessitam de aplicações estruturais para uso aeroespacial ou subaquático, ou ainda para substituição de materiais mais convencionais como a madeira (RAJAK et al., 2019).

De acordo com a literatura, é considerado um compósito: qualquer formação macroscópica e multifásica de materiais em significativa proporção mássica ou volumétrica e que agreguem novas propriedades quando compartilhadas. Um compósito pode ser formado por dois ou mais materiais distintos, a partir das melhores combinações de suas propriedades (NARAYANA; GUPTA BURELA, 2018). O objetivo do desenvolvimento de um compósito é apresentar melhores propriedades em relação aos materiais isoladamente. Diferentemente das ligas metálicas, os compósitos poliméricos devem conservar as propriedades químicas, físicas e mecânicas de cada material e como consequência somar esses atributos. Normalmente, o novo material é formado de uma matriz reforçada por uma fibra, Figura 1. Dentre as matrizes, estão os materiais poliméricos, metálicos ou cerâmicos (PHAM et al., 2016).

Em relação aos reforços, entre os mais conhecidos estão as fibras de vidro, aramida e de carbono. Entretanto, a classificação dos reforços dos compósitos está relacionada com a sua estrutura física, como comprimento, tamanho, grau de irregularidades, etc. e estes estarão diretamente relacionados com as propriedades do novo material e a sua compatibilidade com a matriz (CANEVAROLO, 2010).

São considerados Biocompósitos os materiais formados por uma matriz de origem natural ou renovável e um reforço de origem natural. O polímero de origem petroquímica é substituído por resina vegetal ou animal e os reforços, como a fibra de vidro, a fibra de carbono, etc., por fibras naturais, como as fibras de madeira, cânhamo, coco, linho, sisal e outras (PICKERING; EFENDY; LE, 2016), conforme a Figura 1. O amplo uso de compósitos biodegradáveis tem crescido nos últimos anos em setores como cosméticos, tecidos, ortodontia

e medicamentos. Estes mercados tendem a substituir significativamente o uso de materiais de origem fóssil por biomateriais, por necessidades ambientais, melhor compatibilidade com tecidos humanos e pela variação do preço do petróleo (ROY et al., 2007).

Existe uma infinidade de biopolímeros, os quais diferem entre si, de acordo com a estrutura ou função, sendo que grande parte destes é sintetizada por organismos vivos. Por esse motivo são classificados por grupos, com base em sua estrutura, segundo MACGREGOR *et al.*, (2001).

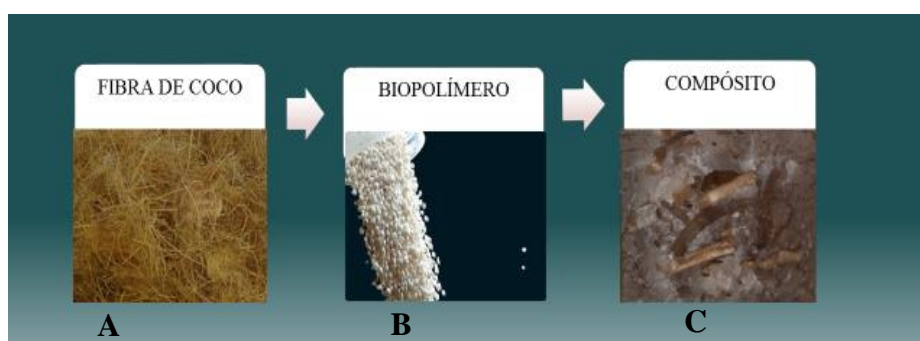


Figura 1. Formação de um compósito (A-reforço, B-matriz, C-compósito).

(MOURA, A. S. . SANTANA. R. M. C. . LIMA. L. P. F. C., 2015).

3.1.1. Matrizes Poliméricas

Polímero é uma macromolécula formada por algumas dezenas ou até milhares de unidades de repetição, os meros ou monômeros. Para a formação das macromoléculas é necessário que ocorra pontos de reatividade entre os monômeros, são as ligações covalentes. O número de ligações está relacionado a funcionalidade do polímero, os grupos funcionais delimitam os pontos de reatividade e esse processo é chamado de polimerização.

Os polímeros podem ser classificados em três grandes grupos: plásticos, elastômeros e fibras. Esses ainda podem ser classificados quanto à fusibilidade a qual, determina as técnicas de processamento do polímero. Dentro dessa classificação estão os termoplásticos: Fundem sob efeito da temperatura e endurecem com o resfriamento, sendo possível molda-los; os termofixos: são geralmente líquidos a temperatura ambiente, a solidificação ocorre através de agentes de cura, este auxilia na formação de estrutura tridimensional do material o que não permite nova moldagem ou reciclagem (MARINUCCI, 2011).

Os polímeros ainda podem ser classificados conforme a sua síntese ou origem, conforme a Figura 2.

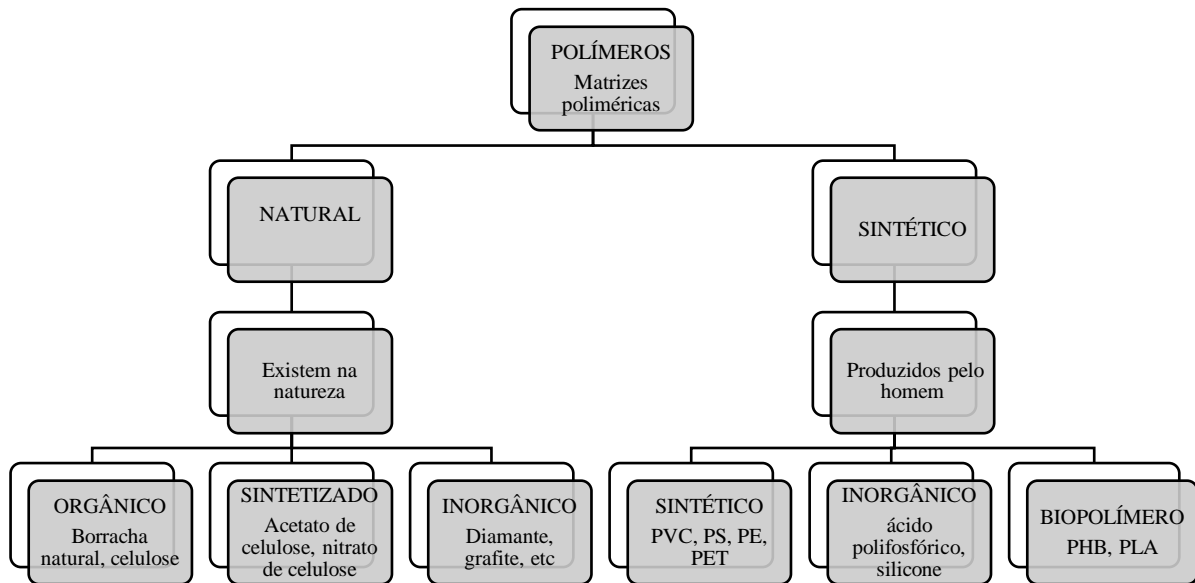


Figura 2. Classificação dos polímeros.

Adaptado (CANEVAROLO, 2010).

3.1.2. O Biopolímero Polihidroxibutirato (PHB)

O interesse por materiais poliméricos biodegradáveis vem crescendo juntamente com o problema ambiental, relacionado ao descarte e acúmulo de resíduos plásticos depositados em aterros sanitários e nos oceanos. Segundo a PLASTICSEUROPE (2018), a produção mundial de polímeros de origem petroquímica foi de 350 milhões de toneladas em 2017. A Figura 3 mostra a distribuição da produção de polímeros no mundo, a China contribui com o maior percentual. O Brasil contribuiu com 6,1 milhões de toneladas dessa produção, no ano de 2017. A produção brasileira está distribuída em 52% para ciclo de vida longa em setores como, construção civil, autopeças e automóveis, máquinas e equipamentos, entre outros; 17% da produção para o ciclo de vida médio, em setores do papel e celulose, têxteis e vestuário, agricultura, além de artigos de comércio em atacado e varejo; e 31% para o ciclo de vida curto, como as embalagens descartáveis de alimentos e bebidas, perfumaria, higiene e limpeza, além de químicos e farmacêuticos, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Plástico -

ABIPLAST (ABIPLAST, 2017). Diante disso, torna-se crucial o desenvolvimento de matérias primas alternativas, como os polímeros biodegradáveis e/ou obtidos de fontes renováveis (SIRACUSA et al., 2008).

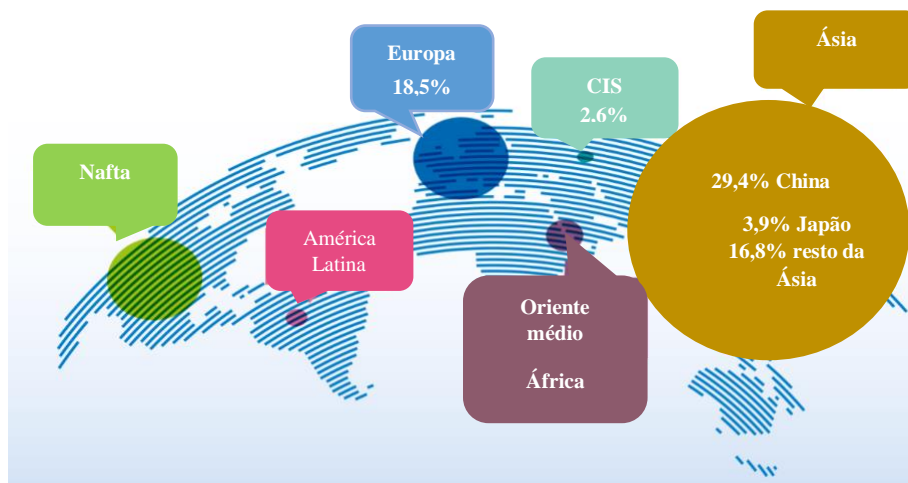


Figura 3. Produção de polímeros no mundo.
(PLASTICSEUROPE, 2018).

Os polímeros biodegradáveis também podem ser denominados como bioplásticos ou polímeros *eco-friendly* e foram desenvolvidos com o intuito de resolver o problema da não biodegradabilidade, presente nos polímeros convencionais (ŠPRAJCAR; HORVAT; KRŽAN, 2012).

Atualmente, existe uma alternativa em biopolímero para quase todos os materiais plásticos convencionais e aplicações correspondentes. Dependendo do material, os biopolímeros têm as mesmas propriedades dos polímeros convencionais e oferecem vantagens adicionais, como uma pegada de carbono reduzida e opções de gerenciamento de resíduos, como compostagem industrial (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2017). Ainda segundo a EB, a produção deste material, no mercado internacional foi de 2,05 milhões de toneladas em 2017. Novamente, a China lidera a produção de biopolímeros, conforme mostra a Figura 4.



Figura 4. Produção global de bioplásticos no mundo, em 2017.

(EUROPEAN BIOPLASTICS, 2017).

A participação de plásticos biodegradáveis permanece mínima no mercado internacional, menos de 1%, o que se explica pelo fato de ainda apresentarem obtenções mais limitadas (baixa escala) que os sintéticos, por serem menos flexíveis e também mais caros. Em contrapartida, existem inúmeras vantagens para sua aplicação na preservação do meio ambiente (GANDINI, 2010).

Os Polihidroxicanoatos (PHAs) são polímeros lineares sintetizados pela fermentação de lipídios e açúcares por bactérias. As famílias de PHAs podem produzir mais de 150 diferentes monômeros, dentre esses, o polihidroxibutirato (PHB), um poliéster que é produzido através de processos biossintéticos da sacarose por meio de bactérias específicas, microrganismos procarióticos e eucarióticos ou por uma cepa delas (ANJUM et al., 2016).

A produção das PHAs se dá em bateladas, através da cultura de microrganismos, entre eles a *Alcaligenes eutrophus*, na qual esses são submetidos ao meio de cultivo adequado e nutridos por substratos apropriados com o objetivo de se obter a rápida multiplicação do mesmo. Uma vez atingido o nível ótimo de população bacteriana, a composição de nutrientes é alterada, forçando o microrganismo a sintetizar o PHA (LU; TAPPEL; NOMURA, 2009). A síntese do polímero orgânico dá-se no interior da parede celular do microrganismo. Ocorre sob a forma de grânulos citoplasmáticos de reserva, que constituem uma fonte de carbono e de energia, em resposta ao estresse ambiental (SERNA-COCK; PARRADO-SABOYA, 2014), (TROSCHL; MEIXNER; DROSG, 2017). A síntese de PHAs por bactérias em um meio nutritivo ocorre quando há excesso de fonte de carbono e a limitação de pelo menos um

nutriente necessário à multiplicação das células (N, P, Mg, Fe, etc), (CHEN, 2010), conforme mostrado por (LEMOS, 2016) na Figura 5.

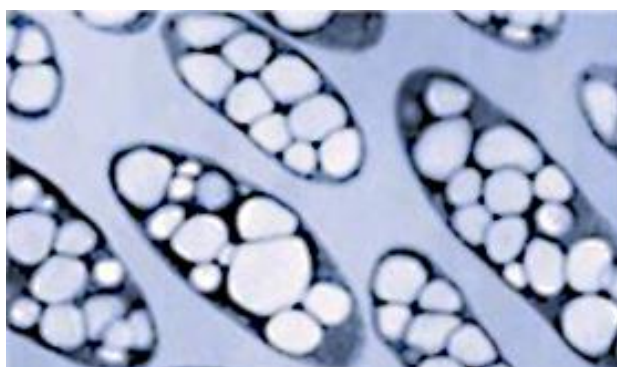


Figura 5. Grânulos de PHAs espécie *Alcaligenes eutrophus*.
(LEMOS, 2016).

A Figura 6 apresenta a estrutura química das PHAs mais comumente sintetizadas e algumas propriedades desses materiais.

<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> $\left[\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \right]_n$ <p>Poli (hidroxialcanoatos)</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\left[\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \right]_n$ <p>Poli (hidroxivalerato)</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> $\left[\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \right]_n$ <p>Poli (hidroxibutirato-co-valerato)</p> </div>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Termoplástico ✓ Biodegradável ✓ Biocompatível ✓ Pouco flexível ✓ Possui grupos funcionais ✓ Massa molar entre 20.000 a 30 milhões ✓ Monomeros quirais ✓ Oticamente não linear ✓ Hidrofóbico ✓ Barreira contra gases
---	--

Figura 6. Estrutura química dos PHAs mais comuns e suas propriedades

Adaptado de Chen (CHEN, 2010).

Dentre as PHAs está o polihidroxibutirato (PHB), um homopolímero composto por unidades monoméricas de quatro átomos de carbono, conforme a Figura 7. Por ser um material sintetizado por bactérias, o PHB possui uma estrutura regular, tornando-o cristalino e quebradiço, pois a sua temperatura de cristalização faz com que o grau de cristalinidade aumente com o tempo, restringindo assim a mobilidade da fase amorfa. Entretanto, essas características podem proporcionar melhorias no material quando recebe cargas ou reforços, na formação de compósitos. (MARCHESSAULT et al., 2005), .

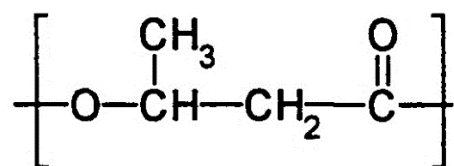


Figura 7. Estrutura química do poli (3-hidroxibutirato)

Maurice Lemoigne, em 1925 na França, descreveu pela primeira vez o PHB – o polihidroxibutirato - como um poliéster alifático, o qual poderia ser produzido no interior citoplasmático das células da bactéria *Bacillus megaterium*. O PHB representa 95% de todo o polímero armazenado no interior desse microrganismo. Posteriormente, foi descoberto que este tinha a função de reserva energética, nas bactérias, na forma de grânulos, assim como o amido e o glicogênio (SALAKKAM, 2012), (SERNA-COCK; PARRADO-SABOYA, 2014).

Existe uma variedade de microrganismos capazes de produzir o PHB, tais como bactérias fotossintéticas, as bactérias negativas e gram positivas. A *Cupriavidus necator* é a mais comum dentre elas. É uma bactéria gram-negativa, com alto poder de produção do PHB, pois é capaz de armazenar em seu organismo por volta de 90% em peso seco de células. *C. necator* pode metabolizar uma ampla gama de fontes de carbono que se acumulam em forma de PHB, tais como hidrocarbonetos, ácidos graxos, bem como o dióxido de carbono (YOUSUF; WINTERBURN, 2016), (TROSCHL; MEIXNER; DROSG, 2017).

Um aspecto relevante na produção do PHB é o fato de que suas propriedades e aplicações dependem diretamente da massa molar e distribuição monomérica. Alguns fatores

como o meio de produção, podem influenciar na formação dessa massa molar. Além disso, isso faz com que cada batelada do polímero produzido pode ter grau de cristalinidade, massa molar e coloração diferente (CHEN, 2010), (BUGNICOURT et al., 2014).

Dentre as bactérias mais utilizadas para síntese do PHB, estão a *Aeromonas caviae*, *Pseudomonas sp*, a *Alcaligenes latus*, a *Comomonas acidvorans* e a *Ralstonia eutropha*, modificada geneticamente para consumir sacarose, dentre outras. A Tabela 2 informa o substrato consumido por essas bactérias para realização da síntese, conforme Daigger; Grady (1982).

Tabela 1. Polímeros e copolímeros PHAs - espécie – substrato.

SUBSTRATO CARBÔNICO	COPOLÍMERO ALEATÓRIO	ESPÉCIE BACTERIANA
Ácido Propiônico Ácido Pentanoico	(R)-3PHB-(R)-3HV	<i>Ralstonia eutropha</i>
Óleos Vegetais Ácidos Graxos	(R)-3PHB-(R)-3HHx	<i>Aeromonas caviae</i>
Açúcar	(R)-3HD-(R)3HA	<i>Pseudomonas sp</i>
Ácido 4-hidroxibutírico	(R)-3HD-4HB	<i>Ralstonia eutropha</i>
γ-Butirolactona		<i>Alcaligenes latus</i>
1,4-Butanodiol		<i>Comomonas acidvorans</i>
1,6-Hexanodiol		

O processo de cristalização dos polímeros ocorre através de núcleos individuais. Cadeias poliméricas se organizam em forma de placas, denominadas de lamelas, as quais orientam-se radialmente, a partir do núcleo. Deste modo, criam-se agregados esféricos denominados de esferulitos. A característica frágil do PHB se deve à formação de grandes esferulitos (MACHADO et al., 2010), conforme Figura 8.

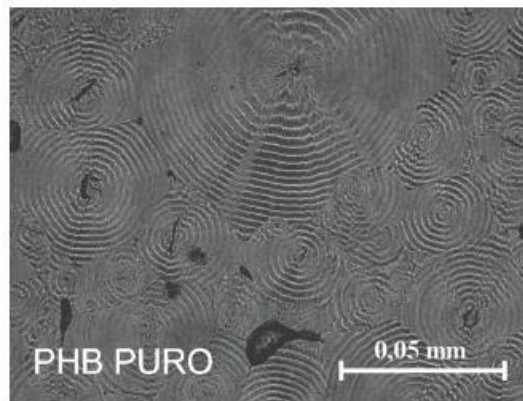


Figura 8. Imagem de MEV de esferulitos de PHB.
(MACHADO et al., 2010).

A degradação do PHB ocorre na presença de microrganismos, como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural. O CO_2 , a água, o CH_4 e outros produtos podem ser gerados por essa decomposição. A Figura 9 mostra o ciclo de vida do PHB ou dos polímeros biodegradáveis em geral.

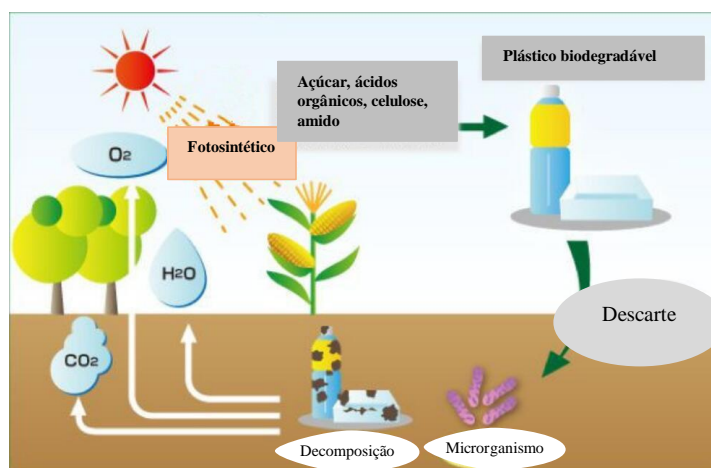


Figura 9. Ciclo de vida do PHB.
(JAE JUN SONG et al., 2000).

O processo de biodegradação ocorre quando o polímero é usado como nutriente por um determinado conjunto de microrganismos que existe no meio em que o material está exposto e em condições de calor e umidade favoráveis. Fungos e bactérias envolvidos no processo deverão ter a capacidade de se degradarem em segurança, sem gerar outros problemas

ambientais, como a proliferação dos microrganismos que os consomem e/ou liberação de produtos tóxicos para o meio ambiente. Emadian; Onay; Demirel (2017) descreveu, em sua publicação sobre biodegradação de polímeros no meio ambiente, uma infinidade de microrganismos capazes de degradarem o PHB, conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Microrganismos e meios de degradação de PHA/PHB e PHBV.

Polímero	Microrganismo	Meio de degradação
PHB	Bactéria <i>Streptomyces sp., Burkholderia capacia. Bacillus sp., Cupriavidus sp. Mycobacterium sp., Nocardiopsis sp.,</i>	Rio
PHB	Bactéria <i>Streptomyces bangladeshensis</i>	Sedimentos
PHA	Bactéria <i>Pseudomonas aerogusina. Bacillus subtilis</i>	Solo
PHA	Bactéria <i>Pseudomonas putida, Leptothrix sp., Variovorax sp.</i>	Água de rio
PHA	Bactéria <i>Pseudomonas fluorescens, Pseudomonas pudida, Pseudomonas aeruginosa, Pseudomonas sp.</i>	Solo
PHA	Fungo <i>Candida albicans, Fusarium oxysporum</i>	Solo
PHB	Bactéria <i>Pseudomonas lemoignei</i>	Solo
PHB	Fungo <i>Asprgillus niger</i>	Solo
PHB	Fungo <i>Penicillium sp., Aspergillus sp.</i>	Solo compostado
PHB	Bactéria <i>Entrobacter sp., Bacillus sp., Gracillibacillus sp.</i>	Água do mar
PHB	Fungo <i>Penicillium sp., Trichoderma pseudokoningii, Paecilomyces, Cogronella sp., Acremonium recifei</i>	Solo
PHBV	Bactéria <i>Actinomadura sp.</i>	Solo
PHBV	Bactéria <i>Microcossus sp., Bacillus sp.</i>	Lodo ativo

Adaptado de Emadian; Onay; Demirel (2017).

Fundada no Brasil há mais de vinte e cinco anos, a empresa PHB Industrial - Biocycle produzia em 2000 cerca de 50 toneladas/ano de PHB, sintetizado a partir da cana de açúcar. Apesar de dominar a tecnologia para fabricar diversos produtos com o polímero e para tornar seu custo competitivo quando comparado ao do plástico convencional, a empresa ainda não é muito difundida no mercado nacional, porém é a única a produzir o PHB no Brasil. (FERREIRA DA SILVA et al., 2007). Descrição da patente:

O estudo desenvolvido que descreve o processo para obtenção de polihidroxibutirato e polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato, por via microbiana, caracterizado por empregar como principal matéria-prima o hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar e os principais açúcares nele contidos, bem como bactérias do gênero *burkholderia* e *achromobacter*. Quando hidrolisado de bagaço é empregado no processo, a eliminação de componentes tóxicos nele presentes, pelo uso de procedimentos físicos e químicos pode ser necessária. As bactérias são cultivadas em meio nutritivo contendo como fontes de carbono o hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar e os principais açúcares nele contidos, além de outros componentes como nitrogênio, fósforo, enxofre, magnésio, potássio e oxigênio, além de micronutrientes como, molibdênio, manganês, cobalto, zinco, níquel, cobre, boro para que ocorra a multiplicação da biomassa celular, bem como precursores de hidroxivalerato como ácidos carboxílicos, álcoois ou hidrocarbonetos com número ímpar de carbono na cadeia principal, quando o copolímero for o produto alvo. A produção de até 80% da biomassa seca em polímero é induzida por meio da limitação ou exaustão, simultânea ou não, no meio de cultura, de um ou mais dos nutrientes essenciais ao crescimento, porém com fornecimento da fonte de carbono. O material produzido é concentrado por métodos convencionais (filtração, centrifugação, sedimentação), extraído empregando-se um solvente orgânico seguido de precipitação com um agente orgânico não solvente. Enzimas (proteases, lipases e lacases, entre outras), em conjunto ou não, podem também ser utilizadas para o rompimento celular, auxiliadas ou não pela presença de tensoativos. A mistura deverá sofrer sedimentação, centrifugação ou filtração, seguida por uma operação de secagem dos grânulos.

3.2. Reforços e Cargas

O desenvolvimento de materiais compósitos está diretamente relacionado ao reforço ou carga utilizado para a constituição do novo material. Os reforços são introduzidos em uma matriz, que pode ser metálica, cerâmica ou polimérica, com a finalidade de acrescentar algum benefício. Dentre estes estão: a redução de custo do material, variação das propriedades mecânicas, densidade ou diferentes aplicações em relação aos materiais convencionais, entre outros (ABBA; NUR; SALIT, 2013).

Os reforços são classificados sob vários aspectos: tamanho das partículas, pó, filamentos ou fibras; orientação do reforço, alinhadas ou dispersas; modo de inserção na matriz, etc. Essas variações estão diretamente relacionadas às propriedades mecânicas do material compósito (MACGREGOR et al., 2001).

Em geral, os reforços particulados (pequeno diâmetro e comprimento) são utilizados com o objetivo de preencher o material como carga, com a finalidade de reduzir custos. Entretanto, esse tipo de reforço pode aumentar substancialmente a dureza do compósito em relação ao material puro. Por outro lado, a utilização de fibras como reforço pode aumentar significativamente a resistência à tração no sentido longitudinal da fibra, dependendo de como estas são dispostas no material, no sentido transversal, longitudinal ou em dispersão, que ainda podem ser alinhadas ou não, contínuas ou descontínuas. Conforme detalhado na Figura 10, adaptada de (CALLISTER, 2009). A inserção de fibras longas e contínuas é predominantemente utilizada para compósitos estruturais avançados, por contribuir substancialmente com o aumento da resistência e rigidez do material, em geral usados na aviação ou em veículos aeroespaciais (CAMPBELL; CAMPBELL, 2004), (HE et al., 2014) e (THAKUR; THAKUR; KESSLER, 2017).

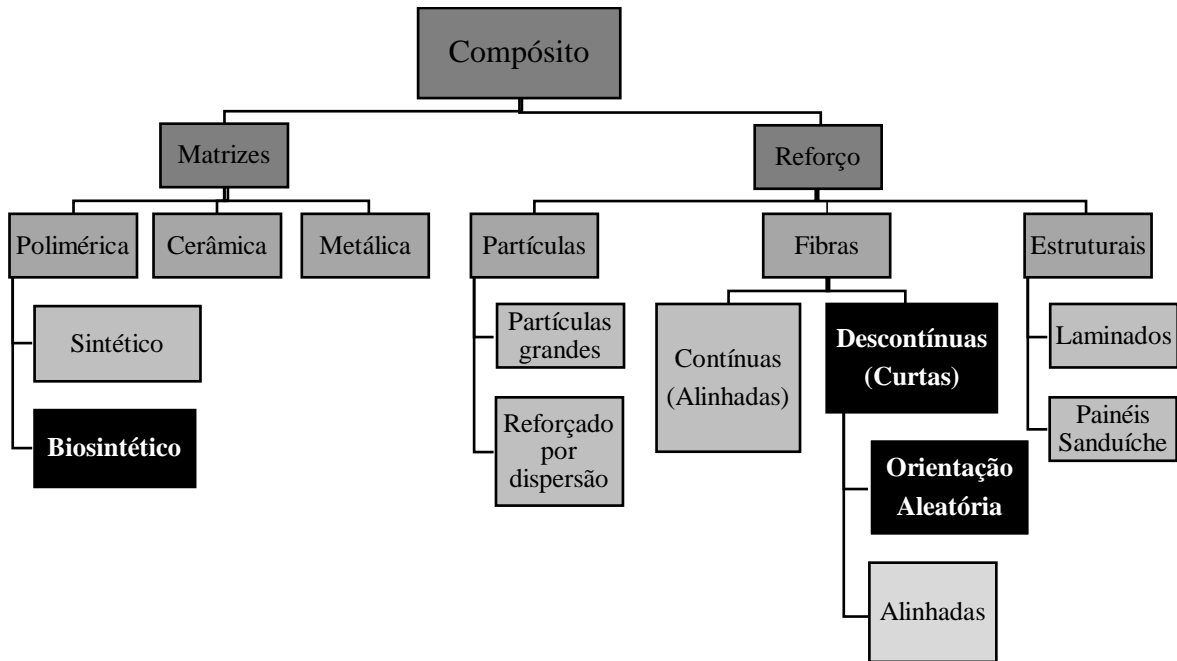


Figura 10. Classificação dos compósitos quanto ao reforço.

Adaptado de (CALLISTER, 2009).

Os reforços particulados estão divididos em partículas grandes ou pequenas, conforme mostra a Figura 11 e estão associados ao aumento da resistência quando bem distribuídos na matriz polimérica. A designação “grande” indica que as interações entre a matriz e o reforço não podem ser consideradas a nível molecular. Entretanto, os reforços considerados “pequenos” são compostos por partículas entre 10 nm e 100 nm, de diâmetro, conferindo, assim, aumento da interação entre a matriz e o reforço e da resistência (SALEM et al., 2016).

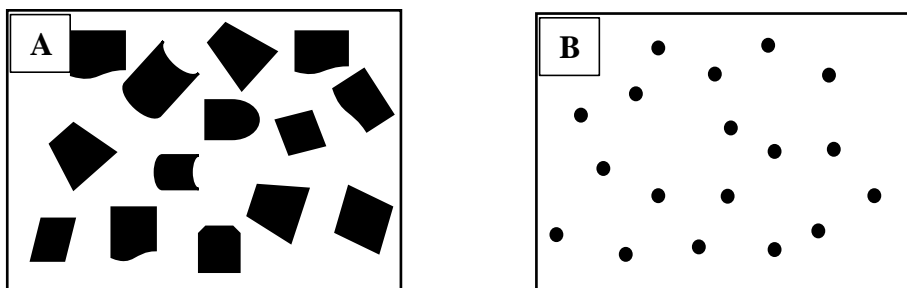


Figura 11. Representação esquemática de reforço disperso na matriz com partículas grandes (A) e reforço particulado pequeno (B).

As propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras dependem da estrutura e posição das fibras, além das propriedades da mesma como material individual. Existe a necessidade de utilização de um comprimento crítico deste reforço para determinação do aumento efetivo da resistência e rigidez. Esse comprimento depende do diâmetro da fibra. Para uma aplicação ótima de reforços como fibra de carbono ou fibra de vidro, esse comprimento é da ordem de 1mm, ou seja, entre 20 e 150 vezes o diâmetro da fibra (CALLISTER; RETHWISCH, 2007), (SALEM et al., 2016). Conforme mostra a Figura 12. A orientação dos reforços também proporcionam propriedades mecânicas definidas, maiores comprimentos de fibras e orientação definida proporcionam melhor resistência a tração do que fibras distribuídas aleatoriamente (DE OLIVEIRA; HELFER; AMICO, 2012).

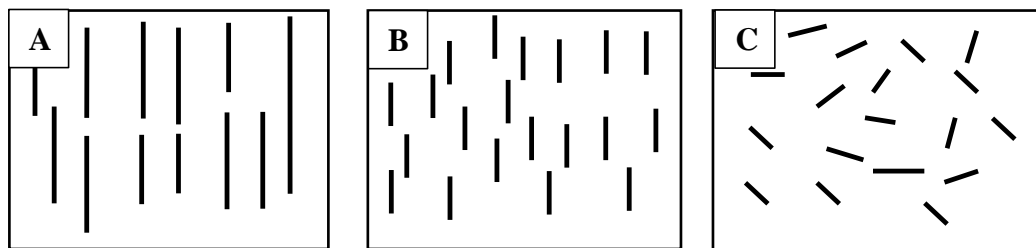


Figura 12. Representação esquemática de fibras contínuas e alinhadas (A), fibras descontinuas (B), fibras descontinuas e orientadas aleatoriamente (C) (CHAWLA, 2012).

3.2.1. Fibras Sintéticas

As fibras sintéticas podem ser amorfos ou poli cristalinos, possuem pequenos diâmetros e são fabricados de materiais poliméricos ou cerâmicos. Fibras sintéticas são materiais utilizados para as mais diversas aplicações, em materiais da engenharia. Suas propriedades são muito atrativas para o desenvolvimento de materiais de alta performance, pois fornecem grande estabilidade estrutural, alta condutividade térmica, alta resistência ao desgaste e a altas temperaturas, entre outras vantagens (RAGHUBANSHI; DIKIO; NAIDOO, 2016). Dentre as mais utilizadas para esse fim estão as fibras de carbono, as fibras de vidro e as fibras de aramida (Kevlar®), que comumente reforçam resinas poliméricas, em compósitos estruturais. Outras fibras como as de nylon e poliéster são muito utilizadas na fabricação de roupas e fiação (NATALI; KENNY; TORRE, 2016).

3.2.2. Fibras vegetais

Atualmente, as fibras vegetais têm atraído o interesse de muitos pesquisadores, por ser um material com grande potencial para substituir reforços de fibras sintéticas, em compósitos poliméricos. A diversidade das fibras pode ser um diferencial, em relação aos materiais comumente usados para esse fim. Além de serem renováveis e biodegradáveis, são leves, de baixo custo e, geralmente, de fácil obtenção (GUEDES; FLORENTINO; MULINARI, 2016). Em 2015, foram consumidas 95,6 milhões de toneladas de fibras no mundo. No entanto, as fibras sintéticas representam 67% desse total, sendo derivadas de recursos não renováveis como o petróleo. Apesar disso, o mercado de fibras naturais tem crescido, a fim de suprir as necessidades de produtos mais sustentáveis, levando em consideração que as fibras naturais são biodegradáveis (DONG et al., 2016), (CHEGDANI et al., 2017).

As fibras vegetais são classificadas conforme a origem na estrutura da planta. Estão distribuídas entre fibras originárias de frutos, sementes ou caule. Conforme o esquema da Figura 13.

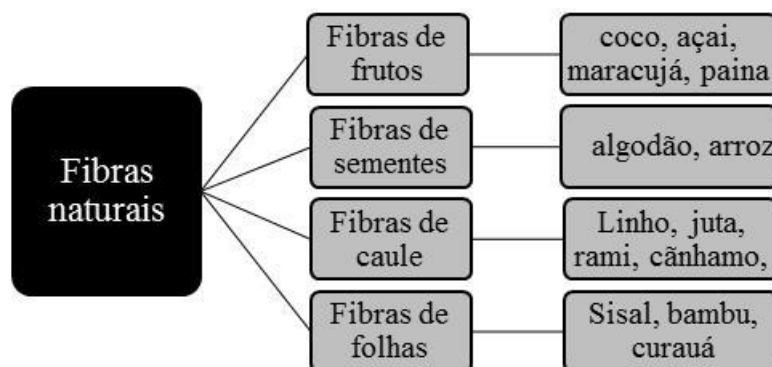


Figura 13. Esquema de classificação das fibras de acordo com a origem.

Adaptado (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

Os materiais lignocelulósicos ainda podem ser divididos em relação à massa molecular. As moléculas de baixo peso molecular são constituídas de matéria orgânica e inorgânica, extrativos e cinzas. Entretanto, as macromoléculas contêm estruturas mais complexas, como os polissacarídeos, lignina, celulose e hemiceluloses. Essas são as responsáveis pelas propriedades físicas do material lignocelulósico. A Figura 14 ilustra a estrutura de uma fibra lignocelulósica.

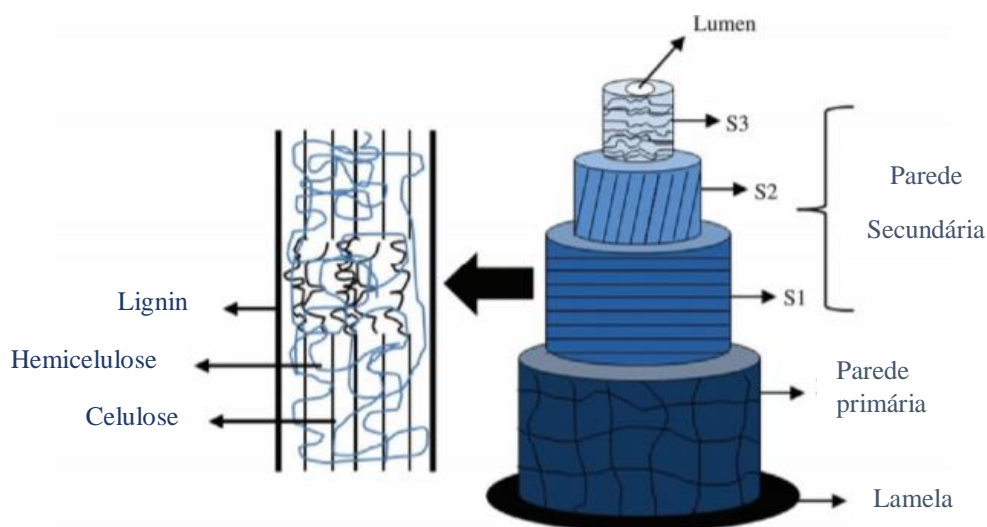


Figura 14. Esquema representativo da estrutura de uma fibra vegetal.

(PEREIRA et al., 2015)

De um modo geral as fibras naturais possuem em média 40% a 60% de celulose, 20% a 40% de hemicelulose e 10 a 25% de lignina. A celulose é o principal componente químico das paredes das fibras. É formada pela ligação repetida de blocos de construção de D-glucose, por ligações glucosídicas e pela presença de três grupos de hidroxilas ligados ao carbono-2, ao carbono-3 e ao carbono-6, confirmando o caráter polimérico da molécula (LEÃO, 2012). A molécula de celulose, mostrada na Figura 15 é formada por duas moléculas de glicose eterificadas com ligações β -1,4-glicosídicas; é chamada de celobiose e contém seis grupos hidroxila, formando ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Suas ligações intramoleculares contribuem com as propriedades relacionadas à rigidez do material lignocelulósico (FENGEL; WEGENER G., 2003) (YANG et al., 2006).

A estrutura denominada de hemicelulose é um polissacarídeo que ocorre associado à celulose, nas paredes celulares. A hemicelulose é formada pela união de monossacarídeos polimerizados, incluindo os carboidratos xilose e arabinose, juntamente com carboidratos mais complexos, como a galactose, a glucose e a manose, ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. É um componente hidrofílico e contém alto grau de ramificação entre suas

cadeias (Figura16), conferindo-lhe a natureza amorfa e grau de polimerização que varia entre menos de 100 e máximo de 200 monômeros.

Outra estrutura das fibras vegetais é a lignina, a qual possui uma estrutura bastante complexa, como mostra a Figura 17, e que pode ser visualizada como uma cadeia formada por várias unidades moleculares de propano-fenol substituídos com vários grupos funcionais. Essa estrutura é responsável pela proteção do tecido vegetal contra a oxidação e a ação de microrganismos. As unidades são interligadas por grupos de éter e ligação carbono-carbono (SILVA et al., 2009). O material lignocelulósico formado por lignina é de baixa densidade e abrasividade. Portanto, essas características contribuem muito quando o material é empregado na substituição de cargas inorgânicas. A utilização da lignina em formulações adequadas e polímeros específicos pode tornar o material totalmente biodegradável (ALEXY; KOŠÍKOVÁ; PODSTRÁNSKA, 2000).

A composição da lignina pode variar de acordo com a sua origem e disponibilidade de nutrientes na sua formação, assim como a celulose e a hemicelulose (FENGEL; WEGENER G., 2003).

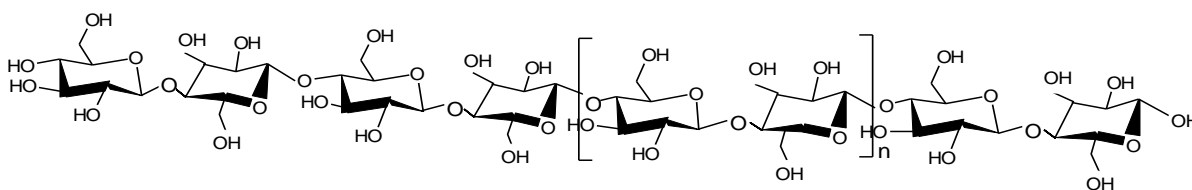


Figura 15. Estrutura molecular da celulose

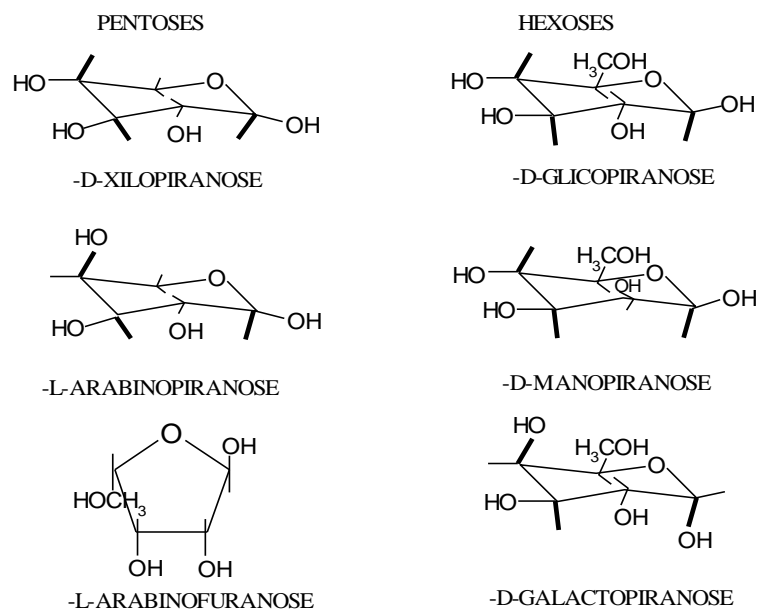


Figura 16. Estrutura molecular da hemicelulose ou polioeses

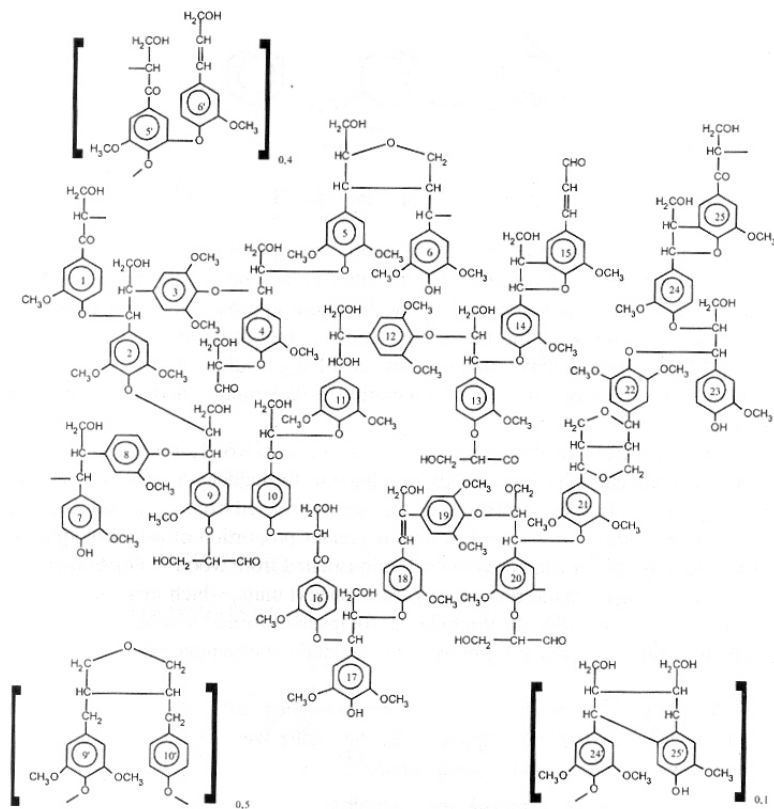


Figura 17. Estrutura molecular da lignina

3.2.2.1. Itaúba (*Mezilaurus itauba*)

As regiões da Amazônia e do estado de Mato Grosso do Sul possuem uma das maiores reservas de espécies tropicais do planeta, tendo papel fundamental no cultivo e extração de madeiras duras para o mercado nacional, principalmente para as regiões sul e sudeste do país. Existem mais de mil espécies não utilizadas comercialmente, em função das características indesejáveis destas espécies, tais como dureza, sílica, óleos, resinas ou simplesmente a baixa resistência e durabilidade da madeira. Acredita-se que em torno de 250 espécies sejam utilizadas por serrarias como produto. No entanto, somente 80 espécies são comercializadas no mercado brasileiro (ITAUBA - PORTAL EMBRAPA, 2019).

A Itaúba (*Mezilaurus itauba*) é uma árvore da família Lauraceae, também conhecida por Louro-Itaúba, Itaúba-Amarela, Itaúba-Abacate, Itaúba-Preta ou Lorê. Nativa do Brasil, sendo cultivada e extraída em estados como Mato Grosso e parte da região amazônica (RIBEIRO et al., 2016). A espécie é de grande importância econômica para a indústria. Dentre os setores que mais utilizam a Itaúba estão: construções hidráulicas, pontes, indústria naval e produção de móveis de alta qualidade. Afirma-se que entre 40 e 60% do volume de madeira extraídos são utilizados adequadamente, sendo o restante desperdiçado; ou seja, quase 50% têm uso para finalidades menos nobres ou são simplesmente degradados como resíduos no meio ambiente (ACOSTA; BOLZAN; LIVIA, 2014). Isto ocorre porque as decisões do aproveitamento da madeira são tomadas em relação à qualidade visual que a madeira apresenta, o que leva a um baixo rendimento do uso da Itaúba (GARCIA et al., 2012). Entretanto, a espécie, que sofre intenso extrativismo, corre o risco de entrar em extinção, considerando-se que tem crescimento lento, em torno de 50 anos, e sua extração ocorre de maneira acelerada. Segundo Moraes (2012), acredita-se que a Itaúba tenha sofrido declínio populacional de pelo menos 30% nos últimos 150 anos e continuará se reduzindo, caso providências de manejo florestal não sejam adotadas.

A madeira é um composto polimérico, formado por 90% de massa lignocelulósica, que contém essencialmente celulose 40%, hemicelulose 30%, lignina 20% e outros elementos de baixa massa molar, os extrativos (ácidos graxos) e as substâncias inorgânicas (cinzas), e que se encontram no lúmen e nos espaços vazios das células, os quais podem ser removidos com o auxílio de solventes de polaridade adequada, conforme o esquema da Figura 18. No entanto, essa concentração pode variar de acordo com cada indivíduo e o local de plantio

(FENGEL; WEGENER G., 2003). Além disso, o grau de cristalinidade da celulose pode definir as propriedades mecânicas da madeira (POLETTO et al., 2012).

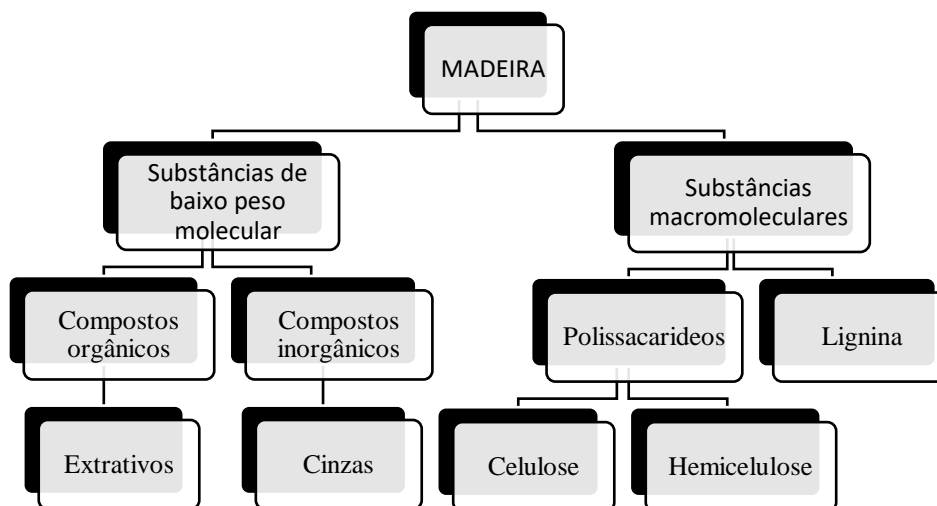


Figura 18. Esquema genérico da composição química da madeira.

(FENGEL; WEGENER G., 2003).

3.2.2.2. Fibra de coco (*Cocos nucifera*)

Com a finalidade de produzir alimentos em larga escala para abastecer o mercado nacional e de exportação, o Brasil é um grande produtor de monoculturas. Dessa prática provêm quantidades substanciais de resíduos de fibras vegetais (ZIMMERMANN et al., 2014). O coco verde (*Cocos nucifera*) está entre esses vegetais. Essa espécie de coqueiro atinge uma altura de até 30 metros e produz em média 130 frutos por ano (LORENZI, 2002). Estima-se que a cultura ocupe uma área de aproximadamente 235 mil hectares com produção de 1,8 milhões de toneladas, distribuídos por quase todo Brasil, concentrados na região Nordeste, principalmente na faixa litorânea (RIBEIRO et al., 2016). A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA relata que a produção anual é de aproximadamente 1,3 bilhão de frutas. O coco verde e o maduro são constituídos por uma fração de fibras consideráveis. Sua casca representa de 80 a 85% do seu peso bruto, sendo este considerado resíduo, que não vem sendo devidamente aproveitado pela indústria (MARTINS; ALVES; JÚNIOR, 2014).

A falta de conhecimento das propriedades da fibra de coco geralmente resulta em descarte desse material, que geralmente é encaminhado para aterros sanitários, vazadouros a céu aberto e/ou ainda depositado na areia de muitas praias, contribuindo com a proliferação de vetores transmissores de doenças, contaminação dos lençóis freáticos e degradação inadequada da biomassa. No entanto, o problema ambiental não se resolve com a redução do resíduo (a casca do coco), visto que isso implicaria a redução da atividade produtiva do cultivo do fruto. Assim, a utilização do resíduo é a solução mais plausível para diminuição do descarte inadequado do coco em aterros sanitários (DA SILVA MOURA et al., 2019).

A Figura 19 mostra as diferentes partes do coco. As fibras que podem ser aproveitadas são oriundas do mesocarpo e têm a maior porcentagem de lignina e cerca de 25% do volume total do fruto. As fibras de coco possuem excelentes propriedades para substituir as fibras sintéticas. Segundo CORRADINI *et al.*, (2009), a composição química do coco brasileiro está representado na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química do coco.

(CORRADINI et al., 2009a).

Composição	Teores
Lignina	37,2 ± 0,8% a 43,9±0,7%
Celulose	31,5±0,1% a 37,4±0,5%

A fibra de coco possui em torno de 350 mm de comprimento, 0,12 mm a 0,25 mm de diâmetro e 1250 kg/m³ de densidade. Tem alta resistência a tração, é resistente à umidade e à degradação microbiana. É uma das fibras com maior teor de lignina em relação a outras fibras naturais (LERTWATTANARUK; SUNTIJITTO, 2015).

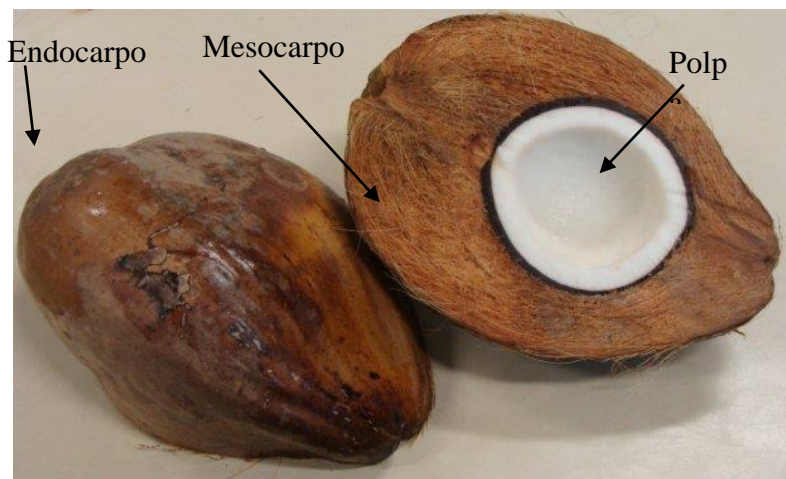


Figura 19. Estrutura do coco verde - *Cocus nucifera*.

(CORREA, 2010).

3.2.2.3. Casca de arroz (*Oryza sativa*)

A produção de arroz no Brasil é uma das maiores do mundo, ficando atrás apenas de países orientais como a Tailândia, Índia e China (CONAB - HISTÓRICO MENSAL ARROZ, [s.d.]). A estimativa para a safra de 2019 é de 11,2 milhões de toneladas do grão, gerando 2,64 milhões de toneladas de resíduos de casca de arroz, segundo (IBGE, 2019).

A projeção de produção dessa cultura prevê que, até 2020, a produção será de 14 milhões de toneladas/ano. Os maiores estados produtores são Rio Grande do Sul, com 64%, da produção nacional, seguido por Santa Catarina, Mato Grosso e Maranhão. Em contrapartida, os rejeitos produzidos por essa mesma safra foram da ordem de 20%, ou seja, por volta de 2,8 milhões de toneladas de casca (MORCELLI, 2012) e (ARROZ — MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, [s.d.]).

A utilização de cascas de arroz ainda é muito limitada. Os destinos mais comuns desse material têm sido a utilização em locais de incubação de frango, para isolamento térmico, ou emprego como aditivo na indústria da construção civil, servindo como reforço para o cimento, na agricultura, como fertilizante, ou ainda como combustível na geração de eletricidade, pois esse material possui alto teor calorífico, aproximadamente 16.720 kJ/kg (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2002). No entanto, o processo de incineração, inadequado, causa grande impacto à saúde humana. Portanto, esse resíduo pode causar problemas críticos em áreas de cultivo de

arroz devido ao acúmulo de volumes significativos que são gerados e não utilizados de forma adequada (CHABANNES et al., 2014).

A casca do arroz representa o subproduto mais volumoso da produção do arroz, sendo considerada como uma capa protetora, formada durante o crescimento dos grãos de arroz. Suas camadas estruturais estão distribuídas em epiderme externa, esclerênquima ou fibra hipoderme, célula parênquima e epiderme interna.

O aproveitamento das cascas de arroz pode ser dificultado pela grande resistência à degradação, pois contêm um alto teor de cinzas. A sílica representa 95% da composição desse teor, além de apresentar Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O e K_2O nos 5% restantes (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2002) (JAMES; RAO, 1986).

Segundo Bevilaqua *et al.*, (2015), o percentual de extrativos da casca de arroz varia em torno de 6% e o teor de cinzas em torno de 16%, desse teor, 95% correspondem a sílica.

A celulose representa 37,10%, a hemicelulose 19,50% e a lignina 17,60%, além de óleos e proteínas. A Figura 20 mostra a estrutura esquemática do grão de arroz.

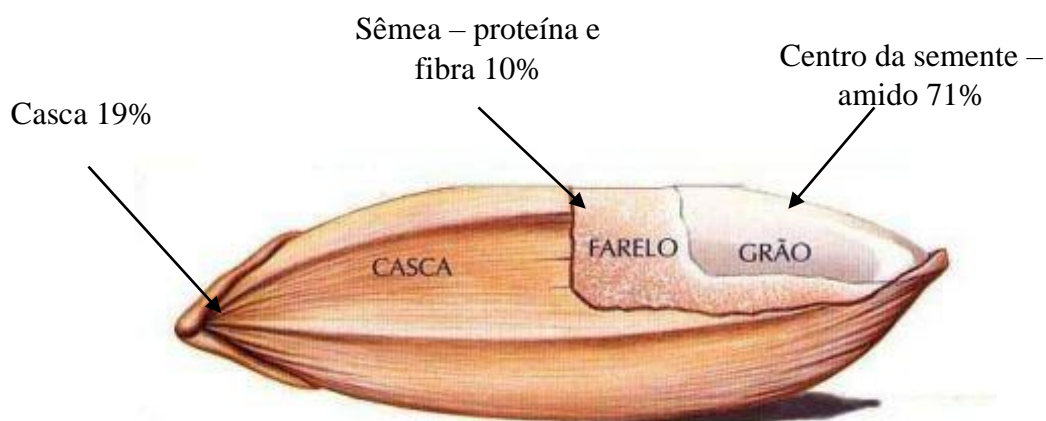


Figura 20. Estrutura do grão de arroz.

(*Oryza sativa*) (NITZKE, JULIO; BIEDRZYCKI, [s.d.])

Reforços de fibras vegetais como a casca de arroz podem contribuir para o desenvolvimento de materiais de engenharia com algumas vantagens em relação às fibras sintéticas, como é o caso da fibra de vidro. Dentre algumas vantagens estão a baixa densidade,

baixo custo, disponibilidade como matéria prima, boa compatibilidade com matrizes poliméricas, boa resistência mecânica e aumento da rigidez, quando utilizada como reforço (MOURA et al., 2018b). Com o alto percentual de lignina é possível obter compósitos com propriedades térmicas e mecânicas melhores do que aqueles que utilizam pó de madeira, por exemplo. Porém, a casca de arroz transfere menos flexibilidade ao compósito, devido ao menor teor de lignina, quando comparado ao compósito com reforço de pó de madeira (BASSYOUNI; WAHEED UL HASAN, 2015).

3.3. Degradação de polímeros e compósitos poliméricos

O volume crescente de resíduos poliméricos, em aterros sanitários, tem sido uma preocupação crescente para a administração pública e a sociedade. Segundo o relatório da WWF - Fundo Mundial para Natureza (WIT et al., 2019), no Brasil, a cada 1 kg de polímero produzido, 0,9 são recolhidos, sendo que 0,6 kg são despejados em aterros, 0,2 kg são descartados inadequadamente e somente 0,1 são reciclados. O descarte em aterro sanitário é o principal “tratamento” desse resíduo. A busca da solução para esse problema socioambiental desencadeou o desenvolvimento de materiais com menor tempo de degradação. A degradação de materiais poliméricos está baseada na cisão das cadeias poliméricas, alterando de forma irreversível as propriedades físicas e químicas do mesmo (SANTOS et al., 2002).

A estrutura molecular do polímero, assim como suas características, grau de cristalinidade, dureza e flexibilidade, são fatores determinantes para a viabilidade do processo de degradação. Esse processo depende de vários fatores externos bióticos (chuva, sol, calor, umidade) e abióticos (fungos e bactérias). Uma combinação dessas variáveis determina o grau de decomposição dos materiais poliméricos, além do tempo de ocorrência desse processo (AMMALA et al., 2010).

3.3.1. Degradação abiótica dos polímeros

Oxo-biodegradação é o termo usado para descrever o processo de degradação dos materiais poliméricos, que ocorre em dois estágios. O primeiro estágio está relacionado com a reação do polímero com o oxigênio, presente no meio. Este é o principal processo de

degradação, responsável pela fragmentação das cadeias carbônicas, tornando-as menores ou até monômeros. Este estágio é considerado um processo abiótico, sendo que a inserção do oxigênio na cadeia carbônica resulta na formação de outros grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois ou ainda aldeídos. O segundo estágio é a biodegradação, ou seja, o consumo dos produtos do primeiro estágio, por microrganismos, como fungos, bactérias e algas. Esses, quando ultrapassam as barreiras como o grau de cristalinidade dos polímeros e os impedimentos espaciais das moléculas, alimentam-se desses produtos e excretam CO₂ e H₂O, além de biomassa e outros produtos (AZWA et al., 2013), (RÅBERG; HAFRÉN, 2008).

Em outros casos a ação da luz, do calor, do cisalhamento ou ataque químico também pode provocar a degradação termo-oxidativa, provocando a perda de propriedades. O processo ocorre pela reação com o oxigênio, produzindo CO₂. Esse mecanismo ocorre em quatro etapas: iniciação, propagação, ramificação e terminação (ALBERTSSON; KARLSSON, 1988).

A degradação mecânica é outro fator importante na degradação dos polímeros. Este processo pode ocorrer quando o material ainda está em uso ou em sua instalação, causando, assim, perdas de suas funções ou propriedades. Esta degradação ocorre quando o material é submetido a tensão de forças de tração, compressão ou cisalhamento, além da limitação para o qual foi projetado. Alguns exemplos como, exposição ao intemperismo (local muito ensolarado ou chuvoso), variação brusca de temperatura (neve, altitude), turbulência de água ou ar (em instalações hidráulicas com variações de pressão), entre outros, podem contribuir para o desgaste do material e conseqüentemente à degradação. Esse tipo de degradação pode não ser vista em nível macroscópico, no entanto o material pode sofrer uma falha catastrófica e inutilizar o material. Esse mecanismo de desgaste torna-se ainda mais importante quando sua ocorrência é simultânea a outros fatores que também causam degradação abiótica, como radiações solares, agentes químicos e variações de temperatura. Este ainda pode ser um iniciador do processo de degradação biótica, quebrando as macromoléculas e deixando-as mais acessíveis aos microrganismos (POLETTO, 2016), (BRIASSOULIS, 2007).

Os polímeros também podem sofrer degradação térmica, quando reprocessados, ou seja, reciclados. A perda mássica determina o grau de decomposição em relação à variação de temperatura. Análises termogravimétricas podem determinar a relação da temperatura com a degradação do polímero. A degradação pode ocorrer durante o processamento ou reprocessamento termomecânico dos termoplásticos. Segundo De Paoli, M., (2008) é possível

comprovar matematicamente a degradação dos polímeros, através da metodologia de função de distribuição de cisão de cadeia, proposta pela equação 1, onde n_s é o número de cadeias clivadas ou quebradas, que ocorre no processo de degradação. A Equação 1 descreve o número de cadeias ou moléculas N_T e os sub índices (D) degradadas e (O) original, não degradadas (a referência). Esse método permite calcular a diferença entre o número de cadeias antes e após a degradação, no reprocessamento, por extrusão, do polietileno (PE) e polipropileno (PP), em relação a uma amostra virgem.

$$n_s = N_{T(D)} - N_{T(O)} \quad \text{Equação 1(CÁCERES, 2008)}$$

Os materiais em exposição ao intemperismo ou umidade também podem sofrer degradação hidrolítica (MARINHO; SILVA; MALMONGE, [s.d.]), conforme mostra a Figura 21. Esse processo está baseado na clivagem de grupos funcionais pela ação da água e pode ser catalisado por ácidos, bases e enzimas. A suscetibilidade de um polímero, ou outro material, de sofrer degradação hidrolítica está diretamente relacionada com a sua estrutura química, ou seja, a presença de grupos hidrolisáveis e o ambiente biológico presente (VALAPA; G.; KATIYAR, 2016). Materiais hidrolisáveis contêm em sua estrutura grupos C=O ligados aos elementos O, N ou S, ou seja, ésteres, ácidos carboxílicos, amidas, anidridos, entre outros. A taxa de degradação hidrolítica aumenta conforme o número de grupos hidrolisáveis, a baixa cristalinidade, ausência de ligações cruzadas na superfície do material, facilitando assim a permeabilidade. Um fator determinante para ocorrência do processo é a estrutura morfológica superficial do material, a presença de poros, rugosidade e aspereza, aceleram o processo de degradação pela penetração da água (BUCHANAN, FRASER; CLARKE, 2008), (HIHARA, LLOYD H., ADLER, RALPH P. I., LATANISION, 2014).

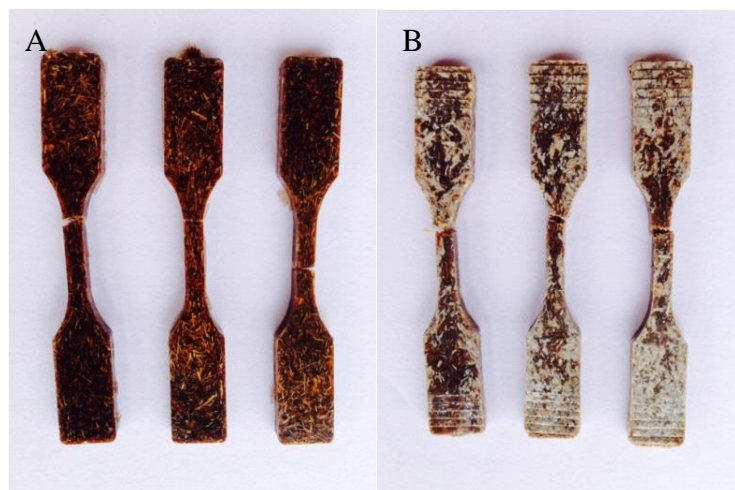


Figura 21. Compósito PHB/fibra de coco sem exposição(A), compósito PHB/fibra de coco exposto ao intemperismo natural - degradação hidrolítica (B).

(MOURA, A. S.; SANTANA, R. C., LEÃO, R. M.; DEMORI, 2015).

Os materiais poliméricos ainda podem sofrer degradação por radiação UV, presença de produtos químicos, etc., não detalhadas neste capítulo. No entanto, esses se enquadram no tipo de degradação abiótica, mencionada neste item, pois ocorrem através do mesmo processo de cisão das cadeias poliméricas por agente não biológico.

3.3.2. Biodegradação ou degradação Biótica

O desenvolvimento de materiais biodegradáveis tem motivado grande interesse, em relação às políticas públicas de resíduos sólidos, visto que o problema de destinação de resíduos sólidos urbanos tem crescido proporcionalmente ao aumento populacional (PERS - RS, 2014).

Polímeros biodegradáveis são polímeros específicos, desenvolvidos com a finalidade de serem capazes de se decompor após o uso. Esse processo deve resultar em CO_2 , N_2 , H_2O , biomassa, sais inorgânicos e gases não tóxicos. São encontrados na natureza ou sintetizados. Dentre estes estão os ésteres e amidas (AVÉROUS; POLLET, 2012).

A deterioração é uma degradação superficial que altera as propriedades mecânicas, físicas e químicas de um determinado material. A biodegradação ou degradação biótica é o processo que pode ocorrer com certos materiais, em condições adequadas (MAZUR; AMARAL; LOPES, 2015). O polímero se decompõe sob a influência de microrganismos vivos,

tais como fungos, algas e bactérias. Os materiais poliméricos biodegradáveis são considerados alimentos para os microrganismos, esses são capazes de liberar enzimas que quebram as moléculas de monossacarídeos simples e aminoácidos presente nos materiais biodegradáveis. A presença de enzimas intracelulares e extracelulares, produzidas por fungos e bactérias, causa a cisão de ligações químicas das cadeias poliméricas, degradando assim o material por oxidação, etc. (MONTAGNA, 2014).

A degradação de materiais poliméricos ocorre em diferentes níveis estruturais: macromolecular, molecular, microscópico e macroscópico, dependendo do mecanismo (LEJA, KATARZYNA; LEWANDOWICZ, 2010).

A degradação por microrganismos pode ocorrer na ausência ou presença de oxigênio, conforme Figura 22.

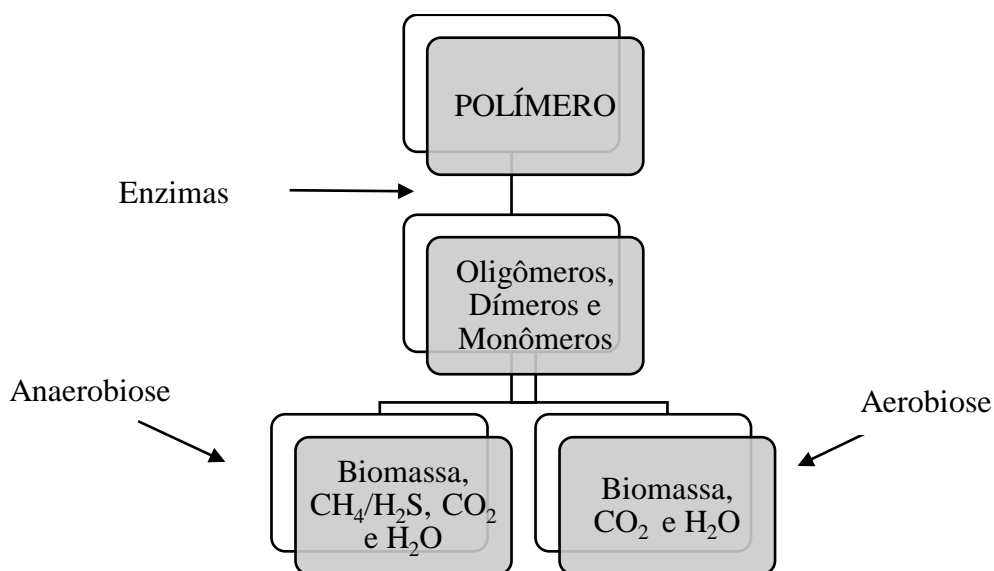


Figura 22. Diagrama esquemático de degradação aeróbia e anaeróbia.

Adaptado (CATTO, 2015).

A biodegradação aeróbia, que ocorre na presença de oxigênio, resulta em compostos orgânicos conforme Equação 2. Esta ocorre em presença de O₂. Conforme a ASTM D-5488-94d, este processo pode ocorrer em aterros ou simplesmente dispostos ao intemperismo (SINGH; SHARMA, 2008).



Equação 2. (BÁTORI et al., 2018).

A biodegradação anaeróbia que, ocorre na ausência de oxigênio, resulta compostos inorgânicos, além dos orgânicos, que, por sua vez, podem ser tóxicos, conforme a Equação 3. Os locais mais prováveis da ocorrência desse processo, são: nas profundezas dos mares e aterros sanitários bem controlados (SIVAN, 2011).



Equação 3. (BÁTORI et al., 2018).

Vários métodos podem ser usados para avaliar os mais variados tipos de degradação biótica e abiótica (LUCAS et al., 2008). Dentre eles estão:

- A rugosidade da superfície com formação de fendas e buracos, alteração na cor e a formação de filmes na superfície do material, a qual indica a modificação das macromoléculas.
- Perda de massa das amostras é uma avaliação frequentemente usada para estimativa da degradabilidade e biodegradabilidade, visto que esta perda pode representar a volatilização de impurezas e compostos solúveis.
- A avaliação interna comprovada por alteração nas propriedades reológicas. Pode ocorrer redução da resistência à tração, perda da elasticidade e alteração das propriedades térmicas do polímero, além da avaliação da redução do grau de cristalinidade, por análises de DSC.
- A formação de produtos também deve ser indicativa de biodeteriorização. Ex.: A formação de glicose é um indicativo da degradação de materiais celulósicos.

O esquema da Figura 23 mostra o possível processo de biodegradação e formação de fragmentos em tamanho reduzido em materiais poliméricos. Em meio propício ocorre o crescimento das comunidades microbianas que, por sua vez liberam enzimas, inicialmente esses

microrganismos alimentam-se da biomassa morta e na ausência dessa começam a consumir os materiais biodegradáveis causando assim, a deterioração do material e conseqüentemente fracionando-o em oligômeros e monômeros.

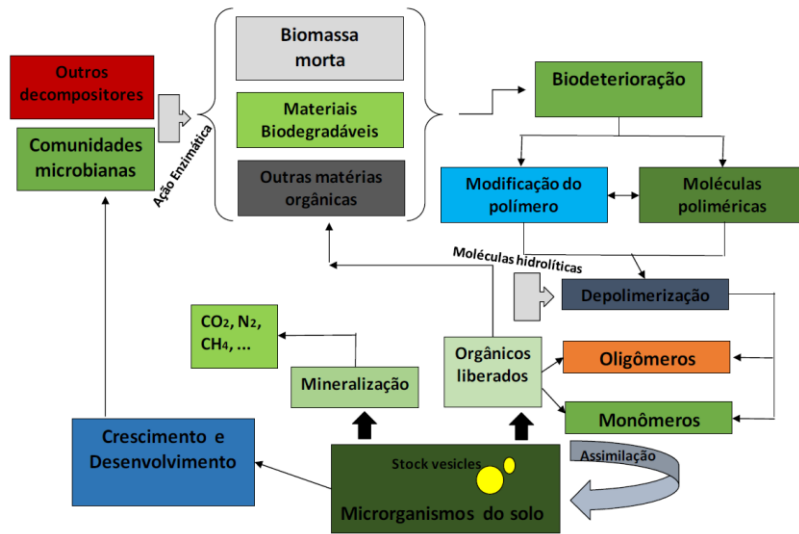


Figura 23. Esquema genérico de biodegradação.

Fonte: (CATTO, 2015).

Quanto à degradação térmica do PHB, esta ocorre com o aquecimento desse poliéster a temperaturas não muito distantes do seu ponto de fusão, de 175°C a 250°C. Nessas condições, ocorre a quebra das ligações ésteres entre as unidades repetitivas e a rápida redução de sua massa molar média. A degradação térmica ou microbiológica do PHB produz principalmente oligômeros, que formam sua cadeia polimérica. Entretanto, o PHB possui estreita janela de processamento e instabilidade térmica próxima à temperatura de fusão, em torno de 165°C (HONG; LIN; LIN, 2008).

3.3.3. Avaliação da degradação em Composteiras

A definição entre um material degradável ou não degradável é determinada pelo tempo que esse processo ocorre. São denominados materiais biodegradáveis aqueles que estão relacionados a uma taxa de degradação por um período de tempo, em condições adequadas de compostagem. Dentre essas condições, estão o pH e a umidade do solo adequados ao

crescimento da flora microbiana, controle dos processos bio-oxidativos e nível de aeração do meio, entre outros. Um dos grandes desafios é simular um ambiente comparativo com o real, encontrado em aterros sanitários, pois a concentração de nutrientes no solo, grau de aeração e condições climáticas podem divergir muito conforme a localização (KALE et al., 2007).

O ambiente biológico propício ao crescimento microbiano está presente no solo, esgoto, lodos, solo compostado e aterros sanitários. Esses ambientes proporcionam o crescimento de uma grande diversidade de microrganismos. Segundo Pelczar; Chan; krieg, (1986), estima-se que numa camada de solo de 15 cm de profundidade em um hectare é possível encontrar uma grande variedade de micróbios. Uma estimativa da quantidade em unidade formadora de colônia (UFC) de microrganismos por área, mais comumente encontrados no solo foram descritos por Pelczar (1986), conforme descritos na Tabela 5.

Tabela 4. Microrganismos mais comumente encontrados no solo.

Adaptado (PELCZAR; CHAN; KRIEG, 1986).

Microrganismo	População estimada no solo (UFC g ⁻¹)
Protozoários	1.000 a 100.000
Algas	1.000 a 500.000
Leveduras	1.000 a 100.000
Fungos (sem leveduras)	5.000 a 900.000
Bactérias	3.000.000 a 500.000.000

As bactérias mais comumente encontradas são as do gênero *Alcaligenes* e *Pseudomonas*, além das *Clostridium*, *Arthrobacter*, *Azotobacter*, *Rhizobium* e *Nitrobacter*. As das espécies *Nocardia*, *Micromonospora* e *Streptomyces* são as mais adaptadas aos solos secos e quentes. Os fungos mais presentes em solos são os *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizoporus*, *Fusarium* e *Cladosporium* (GRISA et al., 2011).

Para o crescimento dessas bactérias e fungos existem parâmetros requeridos para a existência e reprodução dos mesmos. A maioria dos fungos e das bactérias necessitam da presença de oxigênio e, pH mínimo entre 4,5 a 5,0 para os fungos e entre 5,0 e 8,5 para as bactérias. Além disso há a influência da temperatura que deve ser ente 30°C e 37°C para os

fungos. Já as bactérias sobrevivem a uma ampla faixa de temperatura. (BRANDALISE; NICHELE, 2008).

Várias metodologias são utilizadas para avaliar a biodegradação de polímeros ou compósitos poliméricos, em ambiente compostado. A ASTM normatiza vários desses procedimentos:

Tabela 5. Metodologias de avaliação da biodegradação de polímeros

NORMA		REFERÊNCIA
ASTM D6400 – 99	Especifica o padrão para polímeros compostáveis.	(ASTM D6400-99 STANDARDS DEFINED, 2002).
ASTM G160 – 03	Método para determinação de materiais não metálicos em solo compostado simulado.	(ZIMMERMANN et al., [s.d.]).
ASTM D6954-04	Guia Padrão de Exposição e Plásticos de teste que degradam no ambiente por uma combinação de oxidação e biodegradação.	(ASTM D 6954-18 INTERNATIONAL, 2018)
ASTM D6002 - 96 (2002)	Guia padrão para avaliar a compostagem de plásticos ambientalmente degradáveis.	E1 guia padrão para avaliar a compostagem de plásticos ambientalmente degradáveis (retirado 2011), [s.d.].

3.4 Análise físico química do solo

Análise Granulométrica do Solo - O conhecimento do tamanho da partícula que compõe o solo é uma análise difundida com a finalidade de detectar frações de argila, areia silte (nome usado para qualquer fragmento de mineral ou rocha menor do que areia fina e maior do que argila), entre outros. A determinação da granulometria determina o tipo de solo, a textura, a consistência, a permeabilidade e a viscosidade, entre outros. A granulometria permite não somente caracterizar o solo, mas também relacionar essas características com a densidade e porosidade do mesmo que, conseqüentemente, influenciará no percentual de umidade, além de outras variáveis. Existem os mais variados métodos de análise da granulometria do solo. A mais comumente utilizada é a separação por fracionamento total da amostra (RZAŞA; OWCZARZAK, 2013).

Através da análise granulométrica por dispersão pode-se determinar as frações, compostas de partículas com diâmetro entre limites pré-fixados (EMBRAPA, 2011):

- Areia grossa → com diâmetro entre 2 e 0,2 mm
- Areia fina → com diâmetro entre 0,2 e 0,05 mm
- Silte → com diâmetro entre 0,05 e 0,002 mm
- Argila → com diâmetro menor que 0,002 mm

Densidade do Solo – A Equação 4 apresenta a densidade aparente do solo, compreendida como: a densidade do volume de referência como a densidade aparente obtida por compressão uniaxial do solo seco, a peso constante. Esse parâmetro em especial deve ser investigado com o intuito de obter-se a porosidade do solo, característica de maior relevância para caracterização física do solo (KELLER; HÅKANSSON, 2010)

$$D_s = \frac{a}{b} \quad \text{Equação 4. (BARRETO; CLAESSEN, 1997).}$$

Onde:

D_s = densidade do solo

a = massa seca a 105°C (kg)

b = volume (dm³)

Densidade da partícula – A Equação 5 apresenta a variável de densidade da partícula do solo está relacionada ao grau de permeabilidade do solo. Portanto, a partícula pode determinar o comportamento da massa de solo frente ao teor de umidade e a porosidade (KELLER; HÅKANSSON, 2010).

$$D_p = \frac{a}{50-b} \quad \text{Equação 5. (BARRETO; CLAESSEN, 1997).}$$

Onde:

D_p = densidade da partícula

a = massa seca a 105°C (kg)

b = volume (dm³)

Porosidade Total - A porosidade é um parâmetro normalmente utilizado para descrever a compactação do solo. Se o solo for compactado, a densidade aparente aumenta e a porosidade diminui correspondentemente. O grau de compactação está diretamente relacionado à permeabilidade da água, ar e nutrientes no solo. Esse parâmetro também pode estar relacionado à condutividade elétrica no solo e ao nível de absorção de nutrientes como potássio (K), nitrogênio (N), fósforo (P). A presença de toxicidade do solo também pode ter relação com a porosidade (TAN, 2005).

Teor de Umidade - A temperatura e a umidade do solo são influenciadas por vários fatores, como radiação solar incidente, precipitação, infiltração e cobertura do solo. Os fluxos de calor no solo dependem da condutibilidade térmica do mesmo, da densidade e do calor específico, que são produtos da composição, estrutura e umidade do solo. A cobertura do solo influi na quantidade de calor absorvido e emitido e na evaporação do solo. A umidade tem influência direta no crescimento microbiano em solos, pois umidade e temperatura adequados propiciam esse desenvolvimento.

Avaliação da toxicidade - A presença de metais pesados no solo pode ser determinada por técnicas de absorção. No entanto, outros meios pré-avaliativos podem ser úteis como indício da presença desses contaminantes. Dentre esses, mostra-se disponível e aceitável o uso de indicadores ambientais, tais como, plantas e alguns organismos.

O *Allium* teste é um desses métodos de avaliação, que detecta alterações no crescimento em raízes de cebola (*Allium cepa*). Este método é validado pelo Programa Internacional de Segurança Química (IPCS, OMS) e o Programa Ambiental das Nações Unidas como um eficiente teste para análise e monitoramento de substâncias tóxicas no meio ambiente. A diferença do crescimento, comparada a uma amostra não contaminada, pode indicar a presença de metais pesados na amostra (PITTOL et al., 2017).

3.5. Análise microbiológica do solo

Os principais fatores que controlam os processos de transformação de matéria orgânica no solo são a quantidade de material, a composição desse material, o ambiente físico e químico e os organismos que podem decompô-lo. Dentre os mais variados organismos, as bactérias e os fungos apresentam o metabolismo mais capacitado para a conversão da biomassa (ZHAO et al., 2019).

A avaliação do crescimento de microrganismos adequados em ambientes favoráveis pode ser grande aliada à degradação dos polímeros e contribuir ambientalmente para redução dos resíduos sólidos urbanos. Entretanto, o uso de polímeros degradáveis deve ter sua aplicação muito bem definida, pois estes materiais devem sofrer o processo de decomposição somente ao final de vida útil. Portanto, para definir o melhor método de biodegradabilidade é necessário considerar a o local da disposição final deste, enquanto resíduo, e a biota existente no meio de descarte desses materiais poliméricos (CATTO, 2015).

O crescimento microbiano está diretamente relacionado a presença de nutrientes como, o potássio, o nitrogênio, o fósforo, etc, além de fatores como o teor de umidade do meio e a disponibilidade ou não de oxigênio. Alguns fatores podem ser negativos, como a presença de metais no meio de crescimento da biota, pH muito ácido ou básico, além da temperatura, embora a maioria das bactérias sobreviva a uma vasta janela de temperatura (PEOPLES et al., 2014), (RASHID et al., 2016).

Um dos processos microbiológicos envolvido na transformação da biomassa é a avaliação da presença de enzimas, no meio de cultivo. O teste mais importante na identificação da família *Micrococcaceae* utiliza o método da catalase. A família é composta de quatro gêneros: *Planococcus*, *Micrococcus*, *Stomatococcus* e *Staphylococcus*. O gênero *Staphylococcus* apresenta 32 espécies, 14 subnegespécies. Os *Staphylococcus* são divididos em duas categorias: coagulase positivos e coagulase negativos (ANVISA, 2004).

O teste preliminar da catalase é um dos mais utilizados para identificação de bactérias. Em 1893, segundo Rashid *et al.* (2016) uma publicação chamou a atenção para a catalase bacteriana, tornando-a uma das primeiras enzimas bacterianas a ser descrita. Alguns anos depois foi desenvolvido o primeiro esquema de classificação bacteriana com base na catalase, ou seja, baseada em reações químicas. O teste consiste em catalisar a liberação de oxigênio do peróxido de hidrogênio (H₂O₂). É usado para diferenciar as bactérias que produzem uma enzima

catalase, como os estafilococos, de bactérias produtoras de não-catalase, como os estreptococos (SAGAR, 2018). A enzima catalase converte o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água. A liberação do oxigênio se observa pela formação de bolhas. Conforme mostra a Figura 24.

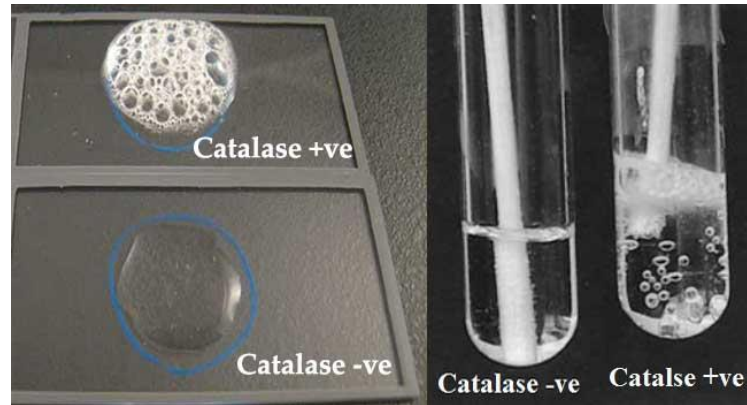


Figura 24 Teste de catalase para identificação de *Staphylococcus* sp.
Fonte: (SAGAR, 2018).

As bactérias são seres unicelulares e procariontes, classificadas como sendo do Reino Monera. Existem milhares de espécies conhecidas que apresentam formas, habitats e metabolismo diferentes, conforme mostra a Figura 25, a morfologia das espécies bacterianas.

Alguns desses microrganismos são causadores de doenças; no entanto, há bactérias com grande importância ecológica, como as espécies fixadoras que participam do ciclo do nitrogênio e as decompositoras da cadeia alimentar e econômica, usadas em vários processos industriais (BACTERIA: DEFINITION, TYPES & INFECTIONS, 2019).

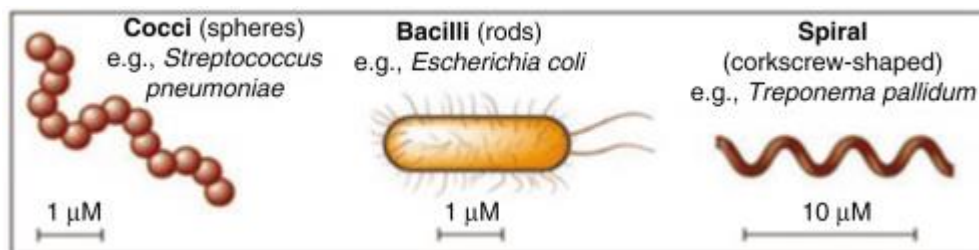


Figura 25. Morfologia Bacteriana.

Fonte: (SHARIF; JAVED; NASIR, 2018)

Outro método de identificação de bactérias é o teste de tolerância ao NaCl, que deve ser aplicado quando o gênero *Staphylococcus* já foi identificado. A análise é um meio de indicar a positividade da presença da *Staphylococcus enterococcus* – Gran positiva, quando há ocorrência de turvação do meio preparado com caldo BHI (meio de cultura apropriado), (YILMAZ; SORAN; BEYATLI, 2006), (AMIR; AHMED, 1993), (ANVISA, 2004). A identificação é realizada conforme ilustra a Figura 26.



Figura 26. Teste de intolerância a NaCl 6,5%, com adição de indicador.

Fonte: (ANVISA, 2019)

3.6. Análise do ciclo de vida da produção das matrizes poliméricas- ACV

A medida que o uso de matrizes poliméricas de bio-produtos aumenta, cresce também a necessidade de uma avaliação minuciosa quanto aos impactos ambientais desses materiais, com a finalidade de verificar tais impactos. Diante dessa problemática, a ferramenta ACV – Análise do ciclo de vida - tem sido utilizada como um método eficaz para quantificar e avaliar as interferências ambientais de processos, produtos ou serviços relacionados ao meio ambiente. Entretanto, a ferramenta ainda pode ser utilizada como meio de análise socioambiental (WILLERS et al., 2017).

Os principais objetivos do conceito de ciclo de vida são: reduzir o uso de recursos naturais, avaliar os impactos gerados por processos de transformação e logística, além de analisar meios do final de vida útil dos materiais. Portanto, a ACV tem contribuído para

consolidar métodos de avaliar os impactos ambientais de produtos de um determinado sistema (ANTON; MCLAREN, 2017).

A estrutura da ACV permite avaliar os impactos ambientais ou associados a um produto durante seu ciclo de vida, desde a obtenção da matéria-prima, passando pelo uso e/ou reciclagem, até o descarte final, por meio da quantificação de entradas e saídas do sistema avaliado. Portanto, ACV é um método estruturado, abrangente e normatizado internacionalmente, constituída pelas etapas de definição de objetivo e escopo, análise de inventário, avaliação de impacto e interpretação. A Figura 27 mostra de forma esquemática as fases da ACV, conforme as normas ISO 14040 e 14044 (HEIJUNGS; HUPPES; GUINÉE, 2010).

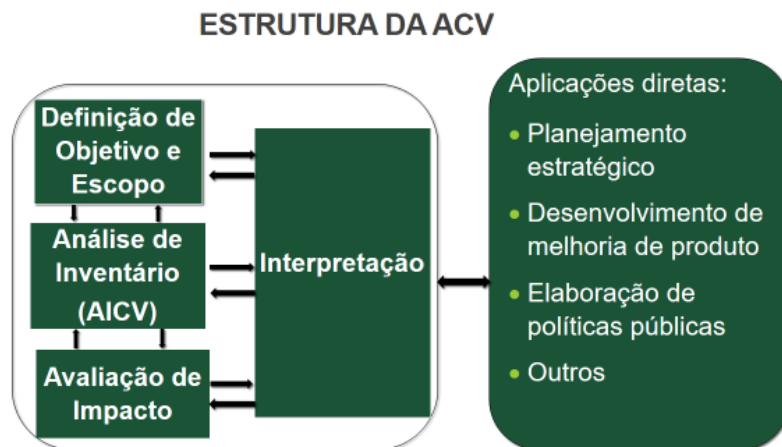


Figura 27. Estrutura da ACV.
(EC-JRC, 2010).

A abrangência de uma ACV pode variar de complexidade e extensão a partir de um único processo, uma comparação entre processos ou ainda uma estratégia de análise, como, por exemplo, um fluxo de referência específico. No entanto, uma ACV pode promover uma gama de resultados, para diferentes objetos de estudo. Exemplo: região geográfica, fase temporal, etc. No entanto, a estrutura da ACV direciona e organiza o estudo de acordo com cada caso específico.

Definição de objetivo e escopo – Nesta fase, é definido o objetivo, ou seja, a motivação para a análise dos impactos. A complexidade do estudo também é definida nessa fase, através da construção do escopo que definirá os limites de abrangência, que pode ser geográfica, temporal ou apenas de uma parte de todo o ciclo de vida do produto.

Análise de Inventário – A fase de inventário define todas as variáveis do estudo e a obtenção de todas as entradas (*inputs*) e as saídas (*outputs*), além de quantificá-las na unidade funcional do estudo, definida na etapa anterior. Nesta fase também é definido como será realizada a coleta de dados, que poderá ser realizada através de questionários, entrevistas e/ou visitas *in loco*, quando se tratar de um estudo primário, ou através de pesquisa, quando o estudo for secundário. Esta fase deverá ser o suporte quantitativo para próxima fase.

Avaliação de Impacto – Na fase de avaliação dos impactos são obtidos os resultados do estudo, os quais são conhecidos os impactos causados pelas variáveis ambientais. Esses impactos podem ser atribuídos à escassez ou extração de recursos naturais ou impactos ao meio ambiente, que ainda podem ser divididos em recursos renováveis e não renováveis. Também são definidos e atribuídos impactos de acordo com cada categoria (acidificação do solo, eutrofização, mudança climática, toxicidade humana, etc). (EC-JRC, 2010), (OMETTO, 2005), (ZABALZA; CAPILLA; USÓN, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODO

Neste capítulo foram descritos os materiais utilizados, bem como a metodologia utilizada para obtenção dos resultados deste estudo. A metodologia empregada foi dividida em três etapas, conforme o fluxograma descrito na Figura 28. A primeira etapa consistiu em três fases. A fase 1: definição da granulometria ótima da fibra utilizada como reforço; fase 2: definição do teor ótimo de reforço, em massa, e a fase 3: definição da melhor fibra. As três fases, citadas, foram caracterizadas por análises através de ensaios mecânicos, térmicos e morfológicos.

A segunda etapa consistiu na caracterização do compósito de PP/fibra, por ensaios térmicos, mecânicos e morfológicos deste compósito, o qual foi exposto à degradação por compostagem juntamente com o compósito selecionado PHB/fibra, para comparação. Nesta etapa foram avaliados: tempo de degradação, influência e caracterização do meio (solo) e avaliação microbiológica, além dos produtos da degradação.

Na terceira etapa foi realizado um estudo de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) comparativo entre os compósitos PHB/fibra e PP/fibra, com o propósito de avaliar os impactos ambientais causados pelo compósito biodegradável.

4.1. Materiais

Os materiais utilizados nesse estudo como reforço da matriz PHB são provenientes de resíduos agroindustriais de diversos setores como, fabricação de móveis no caso da madeira e do agronegócio como, a casca de arroz e as fibras de coco.

4.1.1. Fibras Vegetais

A fibra utilizada nas fases 1 e 2 da Figura 28 foi o pó de Itaúba. Entretanto, a seleção da fibra através das propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas foram obtidas somente na fase 3.

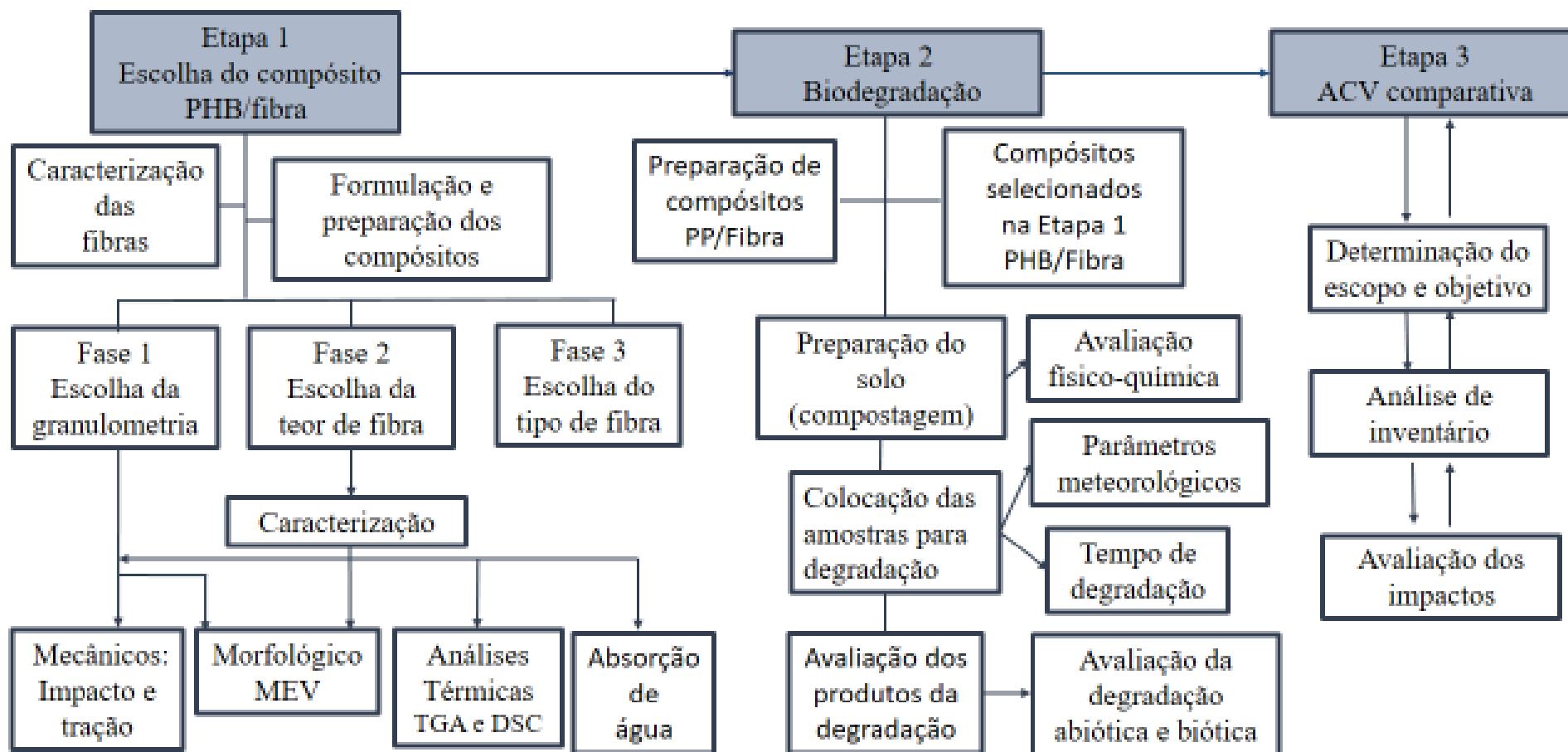


Figura 28. Fluxograma geral do estudo.

As três fibras propostas para esse estudo são oriundas de diferentes locais:

Itaúba – ITA (*Mezilaurus itauba*) – Os resíduos de itaúba, utilizados nesse estudo, são provenientes da indústria moveleira da serra gaúcha e foi cedida pela Universidade de Caxias do Sul (UCS).

Fibra de coco - FC (*Cocos nucifera*) – Este material tem origem de frutos do Nordeste, comercializados no centro oeste e foram fornecidas pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). São procedentes da Cooperativa Agropecuária Rio Formoso dos Produtores de Frutas de Responsabilidade Ltda. (COOPERCOCOS), situada em Planaltina – DF.

Casca de arroz – CA (*Oryza sativa*) - As fibras utilizadas neste estudo são originárias da safra de 2014 e são oriundas da cidade de Uruguaiana no Rio Grande do Sul, cedidas pela cooperativa agrícola da cidade de Uruguaiana/RS.

4.1.2. Matrizes Poliméricas

Foram utilizadas duas matrizes poliméricas: o polihidroxibutirato (PHB) e o polipropileno (PP).

Polihidroxibutirato - O PHB foi fornecido, em pó, pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), procedente da empresa PHB Industrial, localizada na cidade de Serrana no Estado de São Paulo. A descrição das propriedades na Tabela 6 foram fornecidas pela empresa Biocycle.

Tabela 6. Propriedades físico-químicas do PHB. Fonte: (EMPRESA BIOCYCLE, 2016)

Propriedades	Valores
Densidade a 25°C (g/cm ³)	1,4 a 1,5
Massa Molar Ponderal Media (g/mol)	250000 a 600000
Ponto de Fusão (°C)	169 a 172
Temperatura de transição Vítreia (°C)	1 a 5
Temperatura de Decomposição (°C)	250
Cristalinidade (%)	50 a 70
Calor Específico (J/kg.°C)	1,35 a 1,4

Polipropileno - O PP foi fornecido pela UFRGS, laboratório LAPOL (Polipropileno heterofásico CP 141), procedente da BRASKEM. A Tabela 7 descreve algumas propriedades desse polímero.

Tabela 7. Propriedades do Polipropileno usado neste estudo.

Propriedade	Valores	ASTM
Densidade (23°C)	0,900 (g/cm ³)	D-792A
Módulo de Flexão	1,45 (GPa)	D-790
Resistência a Tração no Escoamento	26 (MPa)	D-638
Alongamento no Escoamento	6%	D-638
Dureza Rockwell	85 Escala R	D-785-A
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	56 (J/m)	D-256-A
Resistência ao Impacto IZOD a - 20°C	30 (J/m)	D-256-A
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820kPa	57°C	D-648
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455kPa	110°C	D-648
Temperatura de Amolecimento Vicat - 1kg	149°C	D-1525

Fonte: (CATÁLOGO BRASKEM 2018)

A etapa 1 descrita, foi desenvolvida conforme detalhamento mostrado na Figura 29, e foi distribuída em três fases. Na Figura 29 estão descritos os materiais utilizados, processamentos e métodos de caracterização de forma esquemática.

4.2. Caracterização das Fibras

4.2.1. Determinação de Umidade das Fibras Vegetais

Inicialmente, as fibras vegetais foram mantidas em temperatura ambiente a 25°C por 7 dias, conforme a norma TAPPI 2009 sendo que, logo depois cerca de 2 g de fibra (em triplicata), foram secas em estufa a uma temperatura de 105°C por 24 horas. Após resfriadas em dessecador e pesadas até a massa constante (TAPPI 2002a). O teor de umidade de equilíbrio foi calculado utilizando a Equação 6, onde P_{ar} é o peso das fibras em temperatura ambiente e P_{est} é o peso das fibras após secagem em estufa.

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \frac{P_{ar} - P_{est}}{P_{ar}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

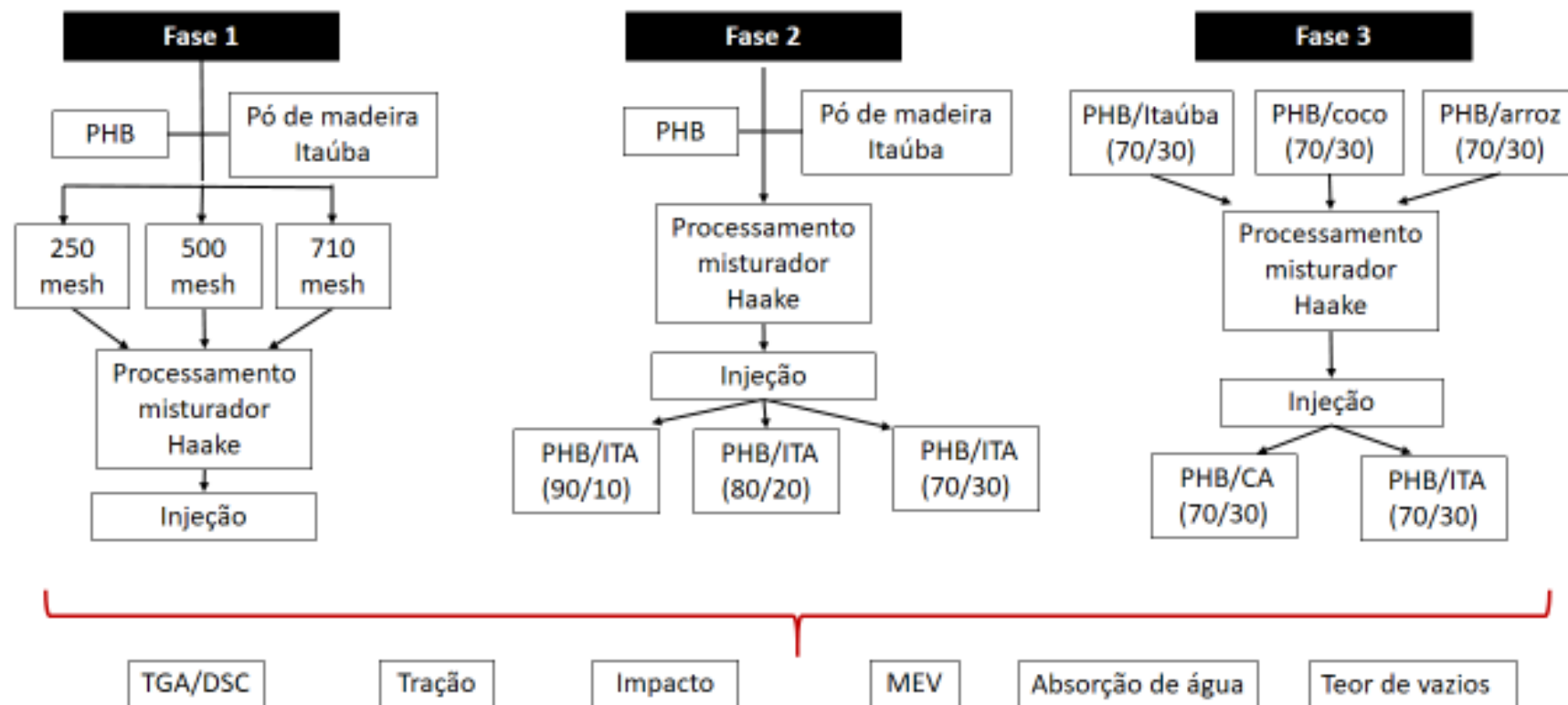


Figura 29. Fluxograma representativo da etapa 1.

4.2.2. Determinação dos Teores de Lignina, Celulose, Extrativos e Teor de cinzas

Para análise da lignina em triplicata foi pesada, aproximadamente, 1 g de amostra seca de cada fibra e colocada em um almofariz, o qual foi adicionado 17 mL de uma solução de H₂SO₄ a 72% (m/m), resfriado entre 10 a 15°C. Após 15 min de agitação com pistilo, a solução foi mantida em descanso por 24 horas. Após esse tempo foi adicionado 306 mL de água destilada e o conteúdo foi transferido para um balão de fundo redondo de 500 mL conectado a um condensador simples, o qual manteve-se sob aquecimento e refluxo por 4 h. A amostra foi então filtrada e lavada até a obtenção do pH neutro e levada à estufa a 60 ± 2°C por 24 horas de acordo com a norma (TAPPI T 222 : ACID-INSOLUBLE LIGNIN IN WOOD AND PULP, 2015). O teor de lignina foi determinado pela Equação 7, onde MFC é a massa do funil seco mais a massa da lignina; MF, massa funil seco; MA, massa da amostra e TL é o teor de lignina.

$$\text{Lignina (TL\%)} = \frac{MFC-MF}{MA} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

O teor de holocelulose foi determinado em erlenmeyer de 500 mL, onde foi colocado cerca de 3 g de fibra seca, a qual foi acrescida 120 mL de água destilada e colocada em mesa agitadora por 1 h. Acrescentou-se 2,5 g de clorito de sódio com pureza de 80% no Erlenmeyer e 1 mL de ácido acético glacial com pureza ≥ 99,85%. O conjunto foi colocado em banho de glicerina a temperatura constante de 70 ± 2°C por uma hora. Após este tempo foi adicionado 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial. Aguardou-se por mais uma hora e adicionou-se uma nova etapa de 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial, prosseguindo com o aquecimento em banho de glicerina por mais 3 horas, totalizando 5 horas de aquecimento. Após este tempo, colocou-se este conjunto em banho de gelo por 30 minutos. Logo depois, filtrou-se e lavou-se as fibras até obtenção do pH neutro. Seguindo a metodologia, o conjunto foi levado à estufa a 80 ± 2°C por 24 horas. O teor de holocelulose foi calculado através a Equação 8, onde TH% indica o teor de holocelulose. Adaptado de Moraes; Rosa; Marconcini, (2011).

$$\text{Holocelulose (TH\%)} = \frac{MFC-MF}{MA} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

A Figura 30 mostra as imagens dos procedimentos de determinação da composição química das fibras.

Para a análise do teor de extrativos, em balão volumétrico, a partir de amostras, em triplicata, de 50 g de fibra seca e 500 mL de água deionizada. O conjunto foi colocado em banho maria a temperatura de 80°C por 3 h, o material foi seco em estufa por 24 horas a temperatura de 105°C. O teor de extrativos foi obtido por diferença de massa conforme indicado em literatura (MOURA et al., 2018a).



Figura 30. Imagens das análises de composição química das fibras vegetais.

Essa metodologia foi utilizada por ser menos agressiva à fibra vegetal, além de não utilizar solventes básicos ou ácidos de alta concentração e que possam gerar resíduos líquidos químicos causadores de impactos ambientais quando descartados. Além de ser eficiente quanto

a solubilidade de extrativos superficiais, de baixa massa molar, em água, sem perda de lignina e celulose. Para a determinação do teor de matéria inorgânica do solo foram distribuídas 3 amostras de fibra seca de aproximadamente 2g em cadinhos calcinados e levados à temperatura de 650°C por 3 horas, em triplicata, em forno mufla. O teor das cinzas totais foi determinado de acordo com a norma ASTM D 2974 International (2014) e calculada por diferença de massa.

4.3. Processamento dos Corpos de Prova

4.3.1. Fase 1 – Etapa 1

Para obtenção da granulometria de 250, 500 e 710 μm do pó de Itaúba foi utilizado um agitador eletromagnético BERTEL - Peneira vibratória, durante 30 min, com 60 rpm. O pó de madeira e o PHB foram secos em estufa, por 48 horas em temperatura de 60°C. Foram processadas duas bateladas de cada composição de tamanho de fibras diferentes em Câmara de Mistura DVE - HAAKE Rheodrive 7 Rheomix OS, a temperatura de 180°C, por 7 minutos com rotação de 60 rpm. As fibras foram introduzidas na câmara juntamente com o polímero, em pó, até completar 70% do volume total. Obteve-se, assim, aproximadamente 100 gramas de cada material compósito e do polímero puro. PHB/Itaúba 250 mesh, PHB/Itaúba 500 mesh e PHB/Itaúba 710 mesh, todos com concentração 80/20, ou seja 80% de PHB (Figura 31) e 20% de fibra (Figura 32), em proporções mássicas e do PHB.

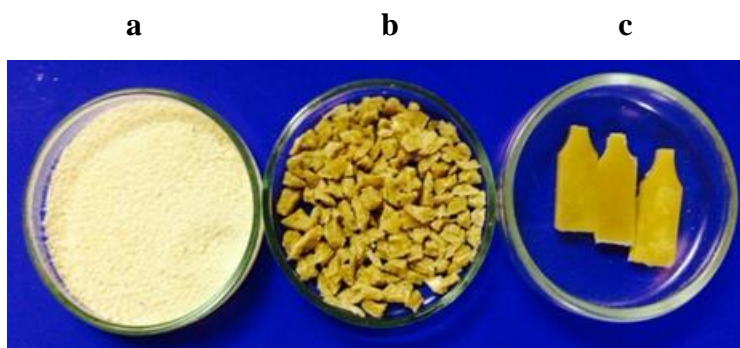


Figura 31. PHB em pó (a), PHB processado (b) e PHB injetado (c)

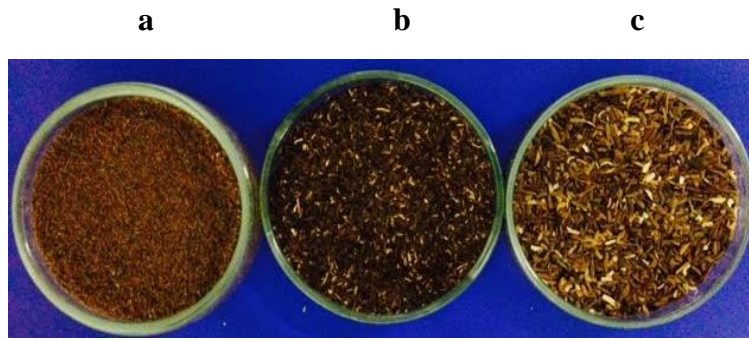


Figura 32. Fibra de Itaúba (a) 250 μm , (b) 500 μm e (c) 710 μm .

Os compósitos foram triturados em moinho picador SM 300 Retsch, com rotação de 1.500 rpm, durante 3 min, até passar por peneira de 13 mm. Posteriormente, o material foi injetado na Mini-injetora Thermo Scientific/Haake modelo Minijet II, a pressão de 450 bar com recalque 300 bar com tempo de injeção de 10 segundos e temperatura de trabalho entre 180°C a 210°C, e temperatura do molde de 40°C. Foram confeccionados 42 corpos de prova do tipo gravata, para ensaio de tração e do tipo izod para ensaio de impacto (Figura 33).



Figura 33. Processamento dos corpos de prova.

4.3.2. Fase 2 – Etapa 1

Com a granulometria ótima selecionada de 250 micra (μm), na fase 1. Foram processados nesta fase (2), 42 corpos de prova, com o processamento e os equipamentos utilizados descritos no item 4.3.1. Nesta fase, foram utilizadas diferentes concentrações de fibra (conforme o fluxograma da Figura 29). Posteriormente, obteve-se os compósitos de PHB/ITA (90/10), PHB/ITA (80/20) e PHB/ITA (70/30).

4.3.3. Fase 3 – Etapa 1

Na fase 3 os compósitos foram processados conforme o item 4.3.1. No entanto, foram utilizadas as três diferentes fibras propostas pelo estudo, conforme o fluxograma da Figura 29, finalizando assim a seleção do reforço. Foram obtidos compósitos com reforços de Itaúba, fibra de coco e casca de arroz, com granulometria de 250 mesh e concentração de 30% de fibra, obtendo-se assim, PHB/ITA (70/30), PHB/FC (70/30) e PHB/CA (70/30), conforme mostrado nas Figuras 34, 35 e 36.

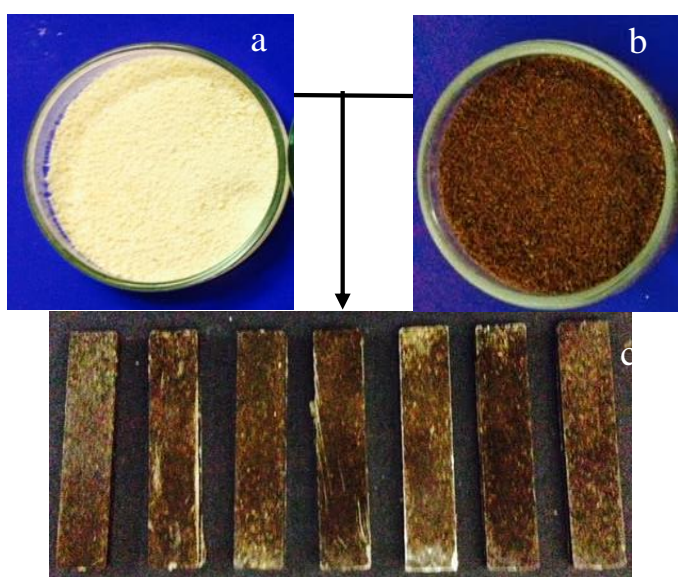


Figura 34. PHB em pó (a), Itaúba 250 μm (b) e compósitos PHB/ITA (70/30) (c).

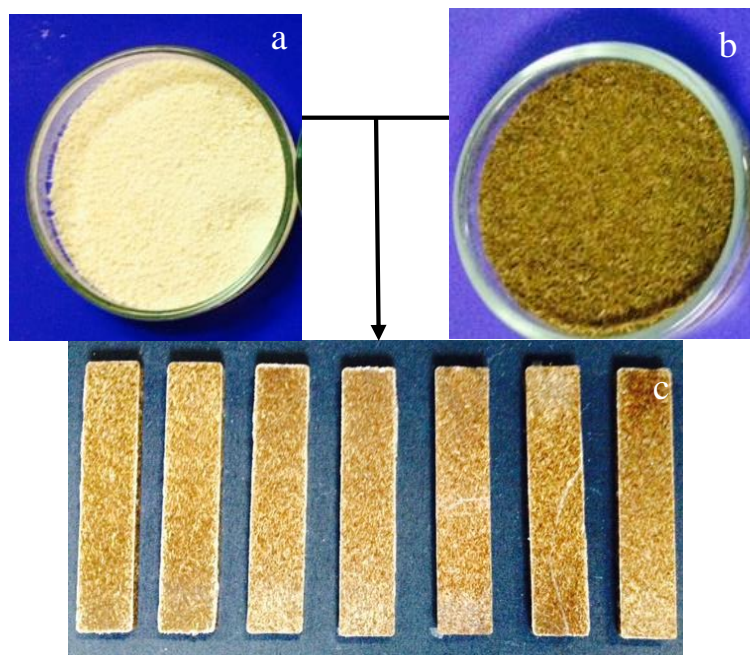


Figura 35. PHB em pó (a), fibra de coco 250 μm (b) e compósitos PHB/FC (70/30).

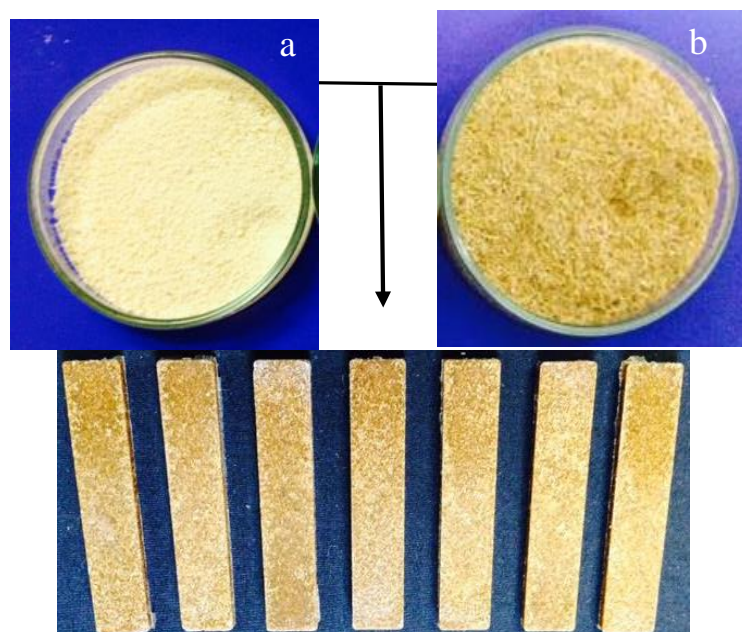


Figura 36. PHB em pó (a), casca de arroz 250 μm (b) e compósitos PHB/CA (70/30) (c).

4.4. Caracterização

4.4.1. Análises Termogravimétricas das fibras vegetais, polímeros e compósitos – TGA e DSC

A análise termogravimétrica TGA permite avaliar a perda de massa que ocorre em uma amostra, quando submetida a uma variação de temperatura, durante um período de tempo. O estudo de degradação térmica dos compósitos foi realizado em equipamento termogravimétrico modelo TA Instruments modelo: TGA Q-50 com vazão de purga de gás inerte de nitrogênio de 50 cm³/min, com faixa de temperatura de 25°C a 840°C e taxa de aquecimento de 20°C/min, conforme ASTM E-1131-2014.

A análise DSC permitiu calcular o percentual do grau de cristalinidade (% X_c), utilizando-se o valor de referência de entalpia de fusão das amostras de PHB 100% cristalinas, ΔH_m=146 J.g⁻¹ obtido na literatura, através da equação utilizada por (MACHADO et al., 2010). As temperaturas e entalpias de fusão e cristalização e o grau de cristalinidade dos materiais foram avaliados utilizando-se o calorímetro exploratório diferencial (DSC) da marca TA Instruments, modelo Q-20. As amostras de aproximadamente 5,0 mg foram submetidas a um estágio de aquecimento, em ambiente inerte de nitrogênio utilizando uma taxa de aquecimento 10°C/min em um intervalo de 25°C a 250°C, conforme ASTM D 3417-99. O grau de cristalinidade foi calculado conforme a Equação (9), onde ΔH_f, é a variação de entalpia de fusão da amostra, ΔH^o_f, é a entalpia de fusão para o padrão PHB e W é a fração mássica do PHB (CATTO, 2015).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^o_f \cdot W} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

4.4.2. Ensaios Mecânico de Tração dos Polímeros PP e PHB e Compósitos

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios Instron modelo 3382, com o auxílio da norma ASTM D-638 com carga de 5000N e velocidade de afastamento 5 mm/min, temperatura de 25°C e umidade de 50%. Foram utilizados 7 corpos

de prova para cada compósito, confeccionados na Mini Injetora Thermo Scientific Haake Minijet II, realizado no LAPOL (laboratório de polímeros) do departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS.

4.4.3. Ensaio Mecânico de Impacto dos polímeros PP e PHB e compósitos

O ensaio de impacto Izod foi realizado em equipamento de Impacto Izod Ceast Impactor II com entalhador Ceast, conforme a norma (ASTM, 2018). Foram utilizados 7 corpos de prova para cada compósito, moldados por injeção, sem entalhe e ensaiados por martelo de 2,75 J, a temperatura ambiente de 25°C. Ensaio este realizado no LAPOL, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS.

4.4.5. Teor de Vazios dos Compósitos PHB/fibras vegetais

Foram determinadas as densidades das amostras dos compósitos, com o objetivo de estimar o teor de vazios. A densidade de cada amostra do compósito foi determinada utilizando-se o método de deslocamento de água ou álcool, segundo a norma ABPE/M001, por princípio de Arquimedes. A densidade das fibras foi medida por picnometria segundo a norma NBR 11936. O teor de vazios foi medido segundo a norma (ASTM D2734 - 94). A medição de conteúdo vazio foi realizada em triplicata.

4.4.6. Absorção de água dos Corpos de Prova

Para o teste de absorção de água dos materiais da fase 3, foram aplicados os testes, por meio de um acompanhamento das evoluções das massas das amostras imergidas em água, por 10 dias.

Ao longo da realização do teste, são avaliadas as variações de massa de cada amostra (corpo de prova) e calculado a partir da massa inicial da amostra ($m_{inicial}$), com relação à massa da amostra medida ao longo do tempo t (m_t), conforme a Equação (10) descrita por (BOUCHONNEAU et al., 2010):

$$\text{Aumento de massa (\%)} = 100 \times \frac{m_t - m_{inicial}}{m_{inicial}} \quad \text{Equação 10}$$

4.4.7. Análise Morfológica – Micrografia Eletrônica de Varredura

Através das imagens de Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) pode-se observar a morfologia da superfície das fibras e dos compósitos, estudados nessa fase, sua orientação e as possíveis alterações e principalmente, o grau de adesão das fibras em discussão com a matriz PHB. As imagens foram realizadas em um microscópio eletrônico JEOL JSM 6060, com voltagem de 10 kV e ampliação de 40 e 400 vezes. As amostras foram cortadas manualmente, fixadas sobre os *stubs*, com fita dupla face e metalizadas com recobrimento em ouro. As imagens das amostras foram obtidas das superfícies de fratura após o ensaio de tração.

4.5. Etapa 2

A Figura 37 mostra o fluxograma resumido das análises realizadas na etapa 2.

4.5.1. Preparação do Solo Compostado

A compostagem é um processo que controla a decomposição biológica e transformação de materiais biodegradáveis em uma substância semelhante ao húmus, chamado de composto.

O solo foi preparado de acordo com a norma ASTM D6400, conforme mostra as Figuras 38 e 39. A norma especifica um método de teste de degradação para plásticos biodegradáveis, que fornece condições de compostagem como um meio de avaliar a biodegradação de materiais. Foram utilizados 10 kg de solo HUMOSOLO (substrato para plantas), distribuídos em 6 floreiras, para uso na degradação dos compósitos PHB/CA, PHB/ITA, PP/CA, PP/ITA, PHB e

PP. A compostagem foi realizada em 3 etapas, a cada 15 dias, de mistura no solo de matéria orgânica derivada de cascas de frutas e parte de legumes crus, sem presença de gorduras ou alimentos cozidos. Os solos com a matéria orgânica foram mantidos em compostagem por 90 dias, antes da inserção dos compósitos e polímeros no solo para compostagem por degradação.



Figura 37. Imagens do composto orgânico introduzido no solo.

Fonte: autor (2018)



Figura 38. Imagens das composteiras.

Fonte: autor (2018)

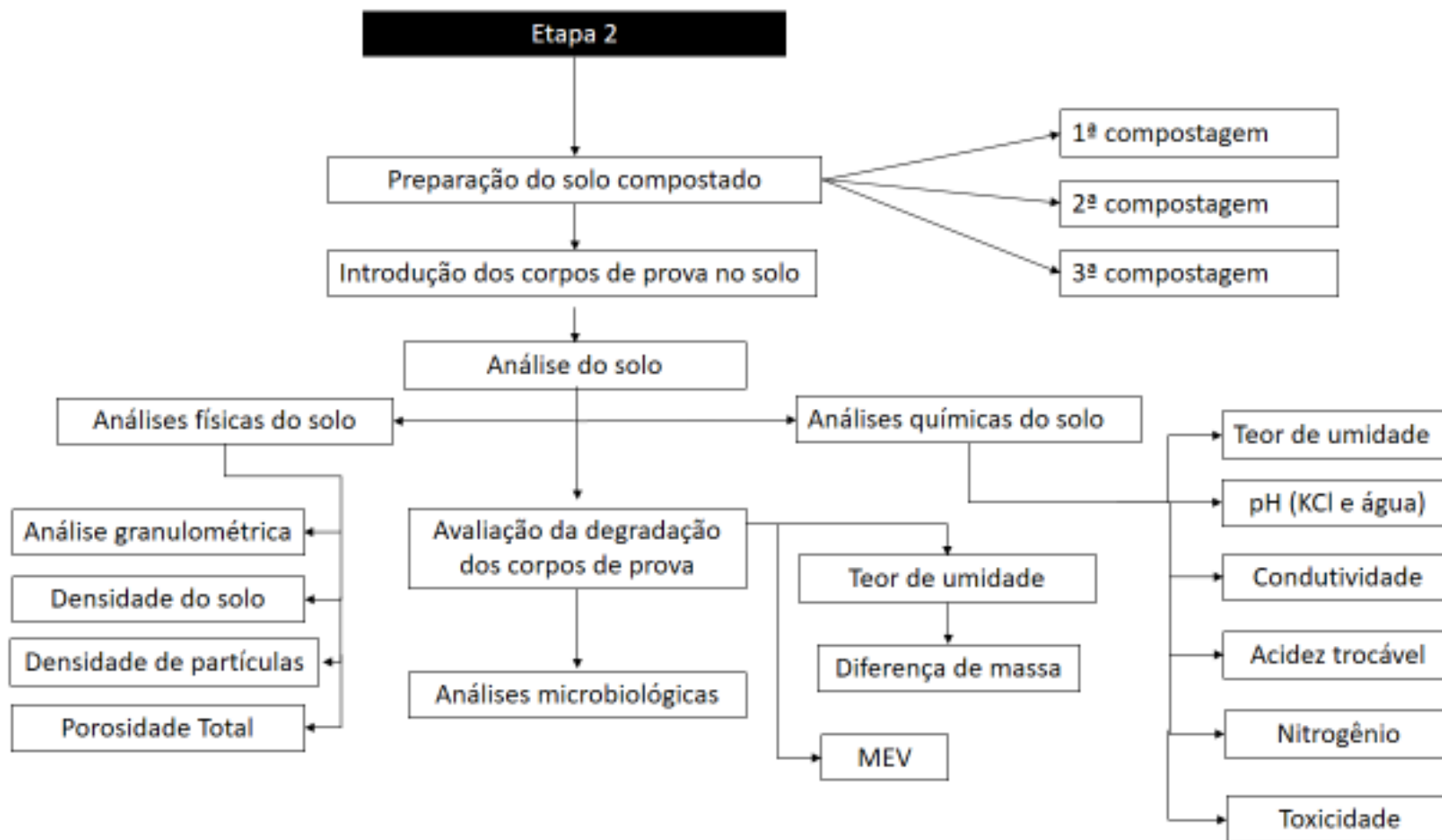


Figura 39. Fluxograma descritivo da etapa

4.5.2. Avaliação da Perda de Massa e Teor de Umidade dos Compósitos e Polímeros Puros

A variação de massa dos corpos de prova foi medida entre março de 2017 e novembro de 2017, durante 10 meses. As amostras foram retiradas do solo com cuidado e limpos com o auxílio de pincel. Após os corpos de prova eram pesados, individualmente, e colocados em estufa à 60°C por 24h e pesados novamente em balança analítica, obtendo-se assim, o teor de umidade. Pela diferença de massa antes e depois da pesagem foi obtido a perda percentual de massa dos compósitos e polímeros puros, durante a compostagem.

4.5.3. Análise Granulométrica do Solo

Essa análise foi realizada com o intuito de separar as frações mais grosseiras das frações finas. Uma massa de solo, original, de aproximadamente 1kg, correspondente a 100% de amostra, foi obtido por diferença das outras frações em relação à amostra original, foi seco a 105°C até o peso constante, o mesmo foi submetido ao peneiramento por dispersão mecânica em agitador eletromagnético, com peneiras de aberturas de 2,0; 1,4; 1,0; 0,710; 0,500 e 0,355 mm, durante 30 minutos. Através da massa retida nas peneiras foi calculada a distribuição conforme o tamanho da partícula. Metodologia adaptada de Análise de solos da EMBRAPA (EMBRAPA, 2011).

4.5.4. Densidade do Solo – Método da Proveta

A determinação da densidade exprime a relação massa por volume de solo. Pesou-se uma proveta de 100mL, completou-se a proveta com solo em alíquotas de 35mL aproximadamente, deixando cair de uma só vez, em seguida compactou-se o solo batendo a base da proveta 10 vezes a fim de, compactar a amostra, o procedimento foi repetido por 3 vezes, até que o nível da amostra ficasse nivelado ao traço de aferimento da proveta. Pesou-se a amostra contida na proveta e calculou-se a densidade, através da Equação (11). Nesta equação

D_s é a densidade da amostra (kg/dm^3), “a” é a massa da amostra seca a 105°C e “b” é o volume de solo na proveta (dm^3), adaptado de Análise de solos da EMBRAPA (EMBRAPA, 2011).

$$D_s = \frac{a}{b} \quad \text{Equação 11}$$

4.5.5. Densidade de Partículas do Solo

A densidade de partículas de solo foi determinada por picnometria. Pesou-se 20g de amostra de solo seco por 12 horas a 105°C e transferiu-se para balão volumétrico aferido de 50mL, adicionou-se álcool etílico, agitou-se o balão para eliminação de bolhas de ar e contabilizou-se o volume de álcool gasto. O cálculo foi realizado segundo a metodologia de análise de solos da EMBRAPA (2011), onde na Equação (12), D_p é a densidade das partículas (kg/dm^3), “a” massa da amostra de solo seco (kg) e “b” o volume de álcool gasto (dm^3).

$$D_p = \frac{a}{50-b} \quad \text{Equação 12}$$

4.5.6. Porosidade Total do Solo

A porosidade do solo determinou o volume total ocupado por água ou o nível de aeração e, foi calculado a partir da densidade das partículas e a densidade total do solo, onde “a” é a densidade da partícula em Kg/dm^3 , “b” é a densidade do solo em Kg/dm^3 e PT é a porosidade total, conforme a Equação (13).

$$PT = \left(\frac{a-b}{a} \right) \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

4.5.7. Teste de pH do Solo em Água Ideonizada e KCl 0,01 M

A análise de pH do solo foi realizada concomitantemente com a pesagem dos compósitos (conforme item 4.5.2) sendo que a medição foi realizada colocando-se 10 mL de solo em proveta de 100 mL, posteriormente adicionou-se 25 mL de água ou KCl 1M. Agitou-se a solução com bastão de vidro, o qual ficou em repouso por 1 hora, após esse tempo agitou-se a solução e mergulhou-se o eletrodo na suspensão homogeneizada e obteve-se a leitura em equipamento pHmetro 1800. O teste foi realizado na PUCRS e em solução com KCl e água deionizada para todas as amostras de solo.

4.5.8. Análise da Condutividade Elétrica do Solo

A condutividade foi medida com a finalidade de avaliar a quantidade de sais presente no solo, de acordo com o índice pluviométrico durante o tempo de degradação dos polímeros e compósitos. Pesou-se 10g de solo compostado e adicionou-se 10 mL de água destilada/esterilizada ao solo, agitou-se em intervalo de 30 min, por 2 horas. Após a solução foi filtrada, na qual fez-se a leitura no condutivímetro da marca ANALION C708. O ensaio foi realizado conforme, manual da EMBRAPA (Figura 40) (EMBRAPA, 2011).

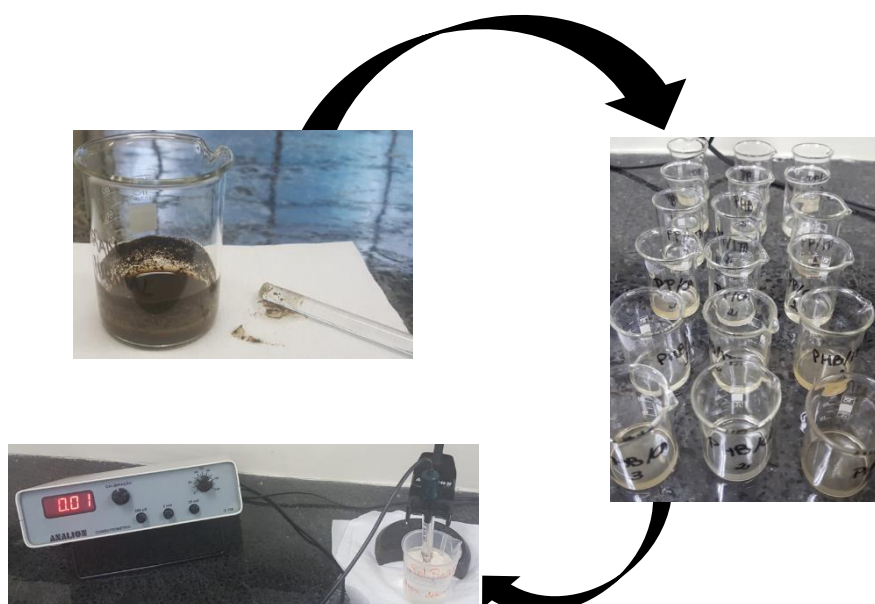


Figura 40. Ensaio de condutividade térmica do solo.

4.5.9. Análise da Acidez Trocável do Solo

Acidez trocável é detectada pela liberação do H^+ pela reação com solução não tamponada de KCl, esta pode ser designada como acidez real. Foi pesado 10 g de solo compostado, onde as amostras (corpos de prova) PHB/CA, PHB/ITA, PP/CA e PP/ITA, além dos polímeros puros PHB e PP estiveram enterradas. Nessas amostras de solo foram adicionados 50 mL de KCl 1 M. As soluções foram agitadas em mesa com agitador mecânico e colocadas em repouso e após foram submetidas à filtração comum e adicionados 20 mL de KCl 1M e 6 gotas de fenolftaleína ao filtrado, o qual foi titulado com NaOH 0,1 M conforme a Figura 41. Norma adaptada da EMBRAPA (EMBRAPA, 2011).

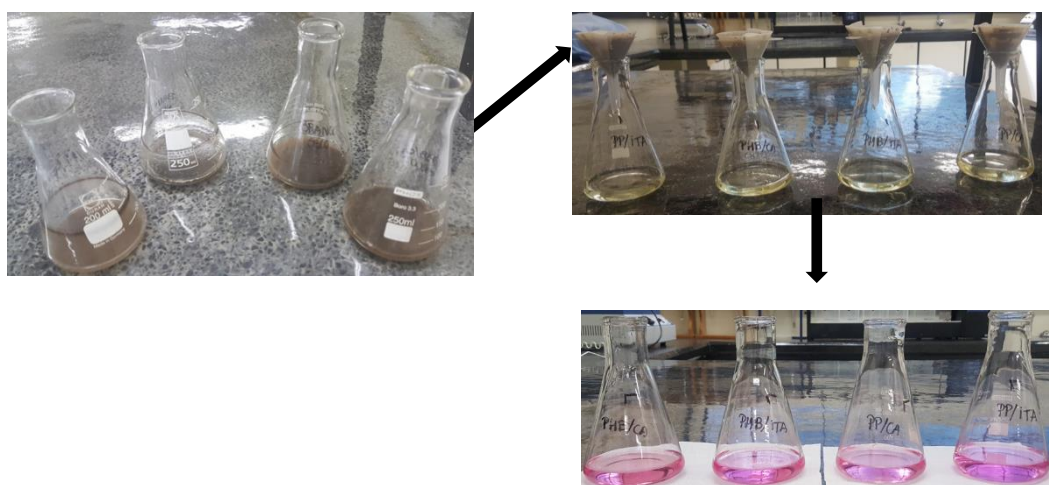


Figura 41. Imagem do teste da análise da acidez trocável do solo compostado.

4.5.10. Análise de Nitrogênio no Solo

O nitrogênio em solos está relacionado com a quantidade de matéria orgânica. Nesse método, o N é convertido em sulfato de amônio através de oxidação com uma mistura de $CuSO_4$, H_2SO_4 e Na_2SO_4 ou K_2SO_4 (mineralização). Em meio alcalino, o sulfato de amônio é convertido da matéria orgânica e libera amônia que, em câmara de difusão, é complexada em

solução de ácido bórico contendo indicador misto, sendo finalmente determinado por titulação com H_2SO_4 ou HCl .

Pesou-se 0,7 g de solo em balão Kjeldahl de 100 mL, sendo adicionado 15 mL da mistura ácida de sulfatos a fim de proceder a digestão, fervendo o conteúdo durante 1 hora ou mais, até completa destruição da matéria orgânica, quando a coloração da amostra fica esverdeada. Reservou-se este material para esfriar e juntou-se 25 mL de água (com agitação para homogeneizar) e adicionou-se 2 gotas de solução de cloreto férrico. Após acrescentou-se solução de $NaOH$ a 30% e transferiu-se 12g (10 mL) da solução parcialmente neutralizada (extrato oriundo da mineralização do N) para microdestilador Kjeldahl e adicionou-se à solução parcialmente neutralizada (extrato oriundo da mineralização do N) 2 mL de soda 30% e proceder a destilação da amônia, a vapor, durante 30 minutos. Finalmente, titulou-se o volume destilado, depois de frio, com solução padronizada de H_2SO_4 $0,005\text{ ml L}^{-1}$, até a mudança da cor roxa ou azulada para rósea, conforme Figura 42.



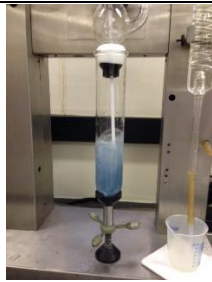
	Amostras após a digestão
	Preparação para destilação
	Destilação da amostra

Figura 42. Análise de nitrogênio do solo compostado.

4.5.11. Análise de Toxicidade do Solo – *Allium Teste*

De um modo geral, o *Allium* teste é uma ferramenta útil para avaliar e classificar a presença de compostos químicos que possam ter relação com a toxicidade em meios de interesse, conforme a norma ASTM STP1216 descrita em (FISKESJÖ, 1993). Para o teste foram preparadas quatro soluções de concentrações de solo diferentes com água destilada, 0 (água sem solo), 10 mL, 25 mL e 50 mL, de solo em 100 mL de solução total. As amostras foram mantidas em agitação mecânica, por 24 horas. Alíquotas foram retiradas para montagem do sistema, conforme a Figura 43 e as raízes das cebolas foram mantidas em contato com a solução por 10 dias, as quais foram avaliadas pelo crescimento das raízes.

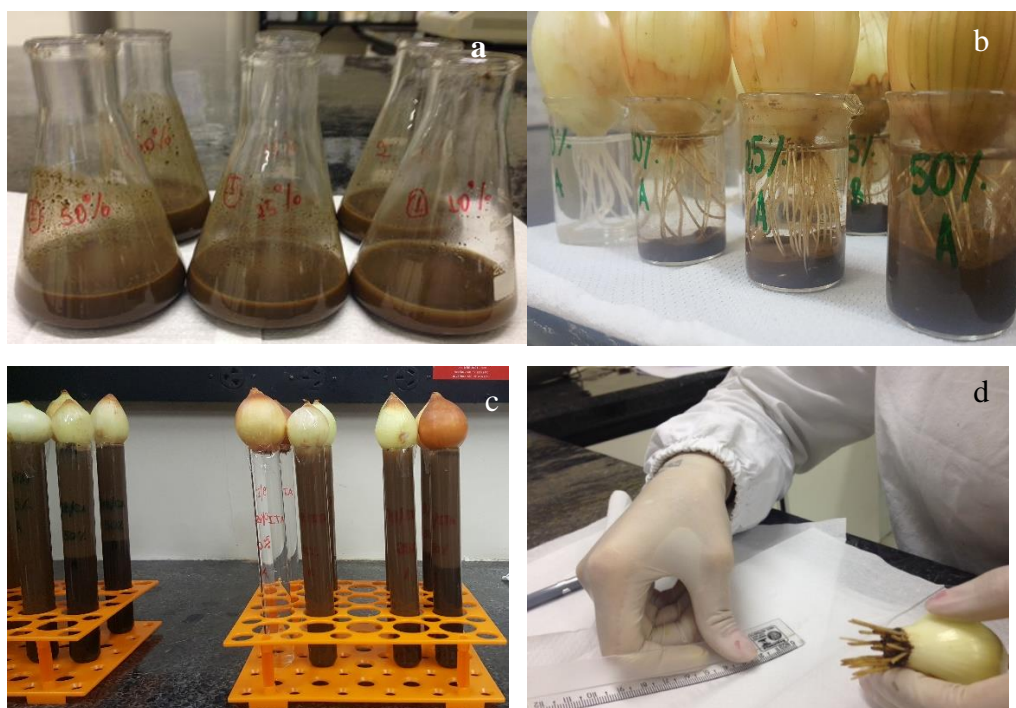


Figura 43. Soluções nas concentrações 0%, 10%, 25% e 50% (a), montagem do sistema (b), raízes em crescimento (c), medições (d).

4.5.12. Análises Microbiológicas

Esse ensaio foi realizado com o intuito de identificar microrganismos, através da contagem do número provável de unidades formadoras de colônias de bactérias ou fungos, entre outros, através de diluições decimais em série conforme descrito por (LICKS, 2018). A diluição inicial foi composta por 10 mL de solução salina de cloreto de sódio a 0,85%, a mesma foi mantida em agitação durante 30 min. As demais diluições decimais foram obtidas com a transferência de 1 mL da solução inicial para tubos de ensaio contendo 9 mL de solução salina, a qual foi homogeneizada por agitação manual, para as posteriores diluições. Para inoculação foram retiradas alíquotas de 0,1 mL de cada diluição seriada, em triplicata. O meio utilizado para o método de contagem de microrganismos heterotróficos foi adaptado de APHA (<APHA 2012 STANDARD METHODS.PDF>, 1999). O meio de cultivo foi preparado com 21% de triptona, 11% de extrato de levedura e 4% de dextrose. As placas permaneceram em estufa a temperatura de 30°C, por um período de 7 dias. A contagem e observação das colônias foi realizada diariamente. De acordo com a Equação 14 onde (LICKS, 2018) estima o número de microrganismos totais através da média aritmética das contagens de cada diluição.

$$\frac{UFC}{mL} = \frac{\text{Número de colônias contadas}}{\text{Volume real da amostra em placas (mL)}} \quad \text{Equação 14}$$

A mesma técnica foi utilizada para realização da contagem microbiana de organismos anaeróbios, entretanto, o material foi mantido em privação de oxigênio, conforme a Figura (44).

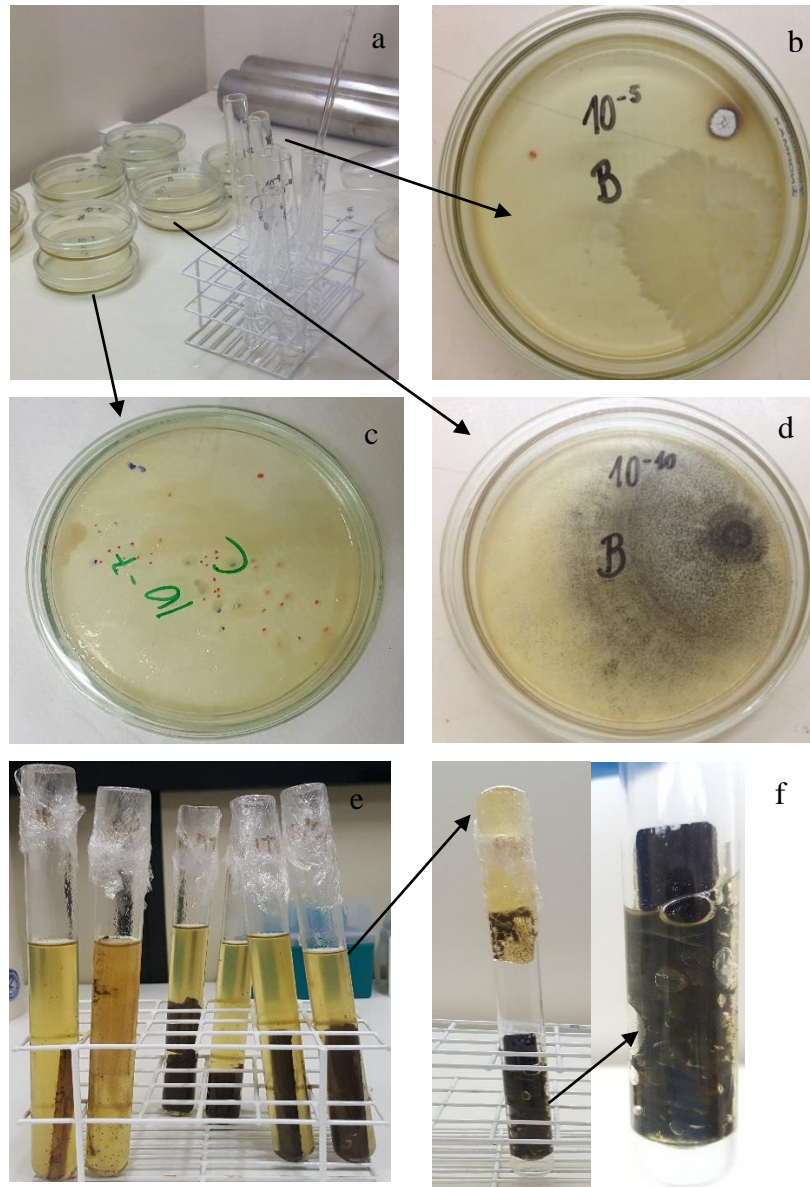


Figura 44. Imagens da análise microbiológica, (a) diluição, (b, c, d) contagem das UFC, (e, f) observação anaeróbia.

4.5.13. Teste da Catalase

O método consiste em inocular uma amostra do meio (solo compostado simulado e raspagem da amostra de compósito), em placa de Petri. O cultivo foi realizado de 18 a 24 horas em Agar. A seguir, foi coletada amostra do material inoculado e colocado sobre uma lâmina, esterilizada com álcool 70% e foi colocada uma amostra de cada emplacamento, evitando tocar

no meio de cultura. O teste foi então realizado adicionando uma gota de peróxido de hidrogênio a 3% em cada lâmina. O resultado positivo/negativo se deu pela observação da formação de bolhas de ar. A Figura 45 mostra o teste em realização.

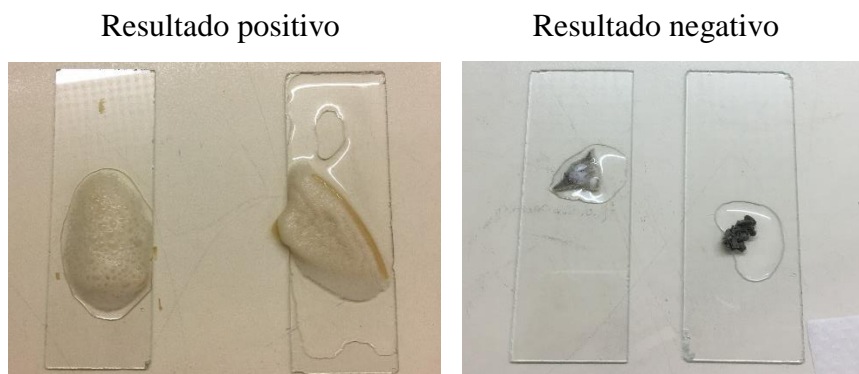


Figura 45. Imagens do teste da catalase.

4.5.14. Teste de identificação para *Staphylococcus sp.*

O princípio desta metodologia tem por objetivo verificar a capacidade do microrganismo crescer em altas concentrações de sal. Tem por finalidade diferenciar *Enterococcus spp.* de *Streptococcus spp.* O método consiste em inoculação das amostras em meio de cultura de caldo BHI, que é composto por nutrientes de cérebro e coração de gado, peptona e dextrose.

Separou-se 2 tubos de ensaio esterilizados com tampa e colocou-se em uma estante de tubos. Com o auxílio de uma pipeta esterilizada, transferiu-se 5 mL do caldo BHI para os tubos de ensaio sendo que um dos tubos de ensaio foi considerado o padrão, ou seja, foi utilizado para comparar com a outra amostra. Separou-se as placas de análise de contagem microbiológica, as quais já possuía crescimento microbiano. Uma amostra do cultivo foi retirada da placa com o auxílio de alça, e em seguida colocada em tubo de ensaio. Os tubos foram fechados e colocados em estufa por 24h a temperatura de 30°C. O meio turvo/positivo (*enterococcus*) e não turvo/negativo (*streptococcus*), comparado com o padrão identificou o positivo/negativo do teste (Figura 46).

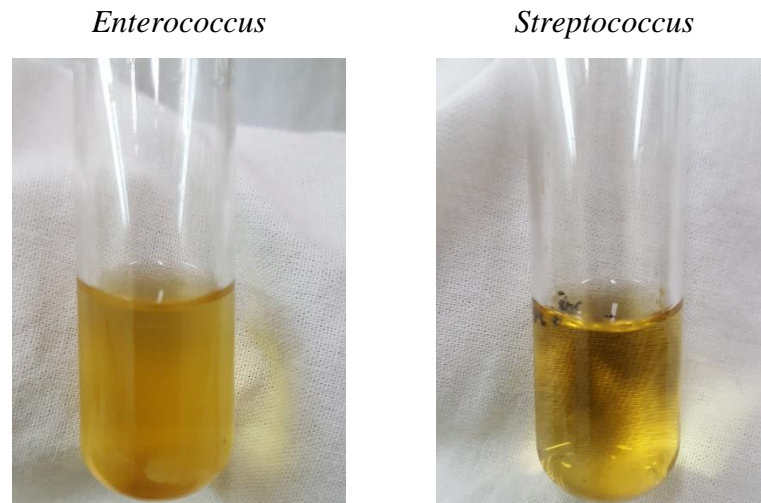


Figura 46. Teste de tolerância à NaCl.

4.6. Metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida – ACV

A metodologia consiste em analisar os impactos causados por um produto ao longo do seu ciclo de vida, considerando todas as fases, ou etapas necessárias para constituição do material ou processo. Dentre essas fases deve-se considerar os impactos causados pela extração dos insumos, transporte, processamento, uso e descarte ou ainda o reuso, conforme a metodologia da ACV, de acordo com a norma ABNT NBR ISO 14044: 2014 – Figura 47.

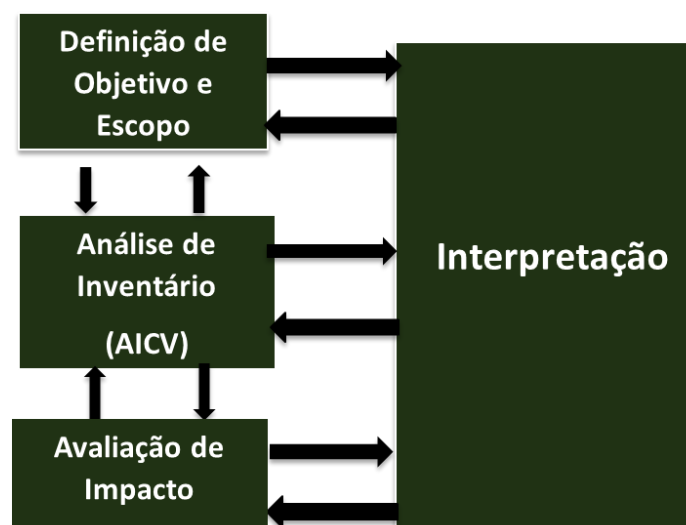


Figura 47. Estrutura da ACV

4.6.1. Objetivo e escopo

A modelagem do estudo foi baseada na obtenção dos polímeros PP e PHB. Portanto, trata-se de ACV comparativa. Realizou-se o presente estudo seguindo os preceitos e requisitos da norma ABNT NBR ISO 14044: 2014. Para realização do estudo foi utilizado o software OpenLCA para o polipropileno-PP, dados primários e dados secundários para o estudo do polímero polihidroxibutirato-PHB, a partir de uma revisão da literatura existente neste domínio.

O objetivo desse estudo foi avaliar os impactos ambientais decorrentes de diversos processos de obtenção dos dois polímeros comparativamente, ao menos quanto a pegada de carbono, responsável pelo processo de obtenção dos dois materiais na sua forma pura. Neste estudo, não foram considerados os reforços utilizados nas matrizes, por falta de informações em relação a produção, tanto em dados primários (banco de dados do software OpenLCA), quanto por dados de secundários, provenientes da literatura.

A unidade funcional adotada foi a produção de 1kg de polímero produzido de PHB e PP. A função do sistema em estudo é a obtenção do polímero para aplicação similar no mercado nacional de materiais poliméricos. Os impactos ambientais levados em consideração foram aqueles que demonstraram resultados mais significativos, portanto, a avaliação abrangeu 3 categorias de impacto ambiental: o potencial de aquecimento global (GWP), o potencial de acidificação (AP) e o potencial de eutrofização (PE).

4.6.2. Aquisição dos dados

As fronteiras do sistema foram estabelecidas de acordo com os dados encontrados na literatura para o polímero PHB, devido à ausência desse em bancos de dados do software OpenLCA. O escopo contemplou a fase agrícola para o polímero PHB até a obtenção do polímero, consolidado como a fase (berço ao portão), até o produto em pó e o polímero PP considerou-se também o escopo berço ao portão, até a obtenção do produto em pellets. Sendo assim, a avaliação abordou impactos ambientais associados com a produção dos dois polímeros desde a preparação do solo para o plantio da cana (dados secundários) até a produção bacteriana, onde é obtido o PHB. Para o PP abordou-se os impactos desde a extração da matéria prima (petróleo e outros insumos), a produção da nafta até a transformação em polímero. As Figuras

48 (produção do PHB) e 49 (produção do PP) representam as entradas e saídas dos escopos em estudo.

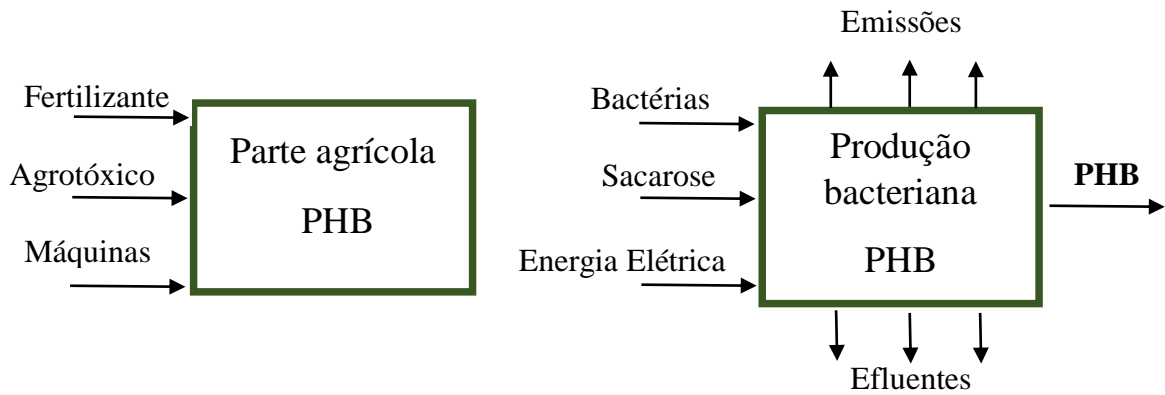


Figura 48. Fluxograma esquemático da produção do PHB.

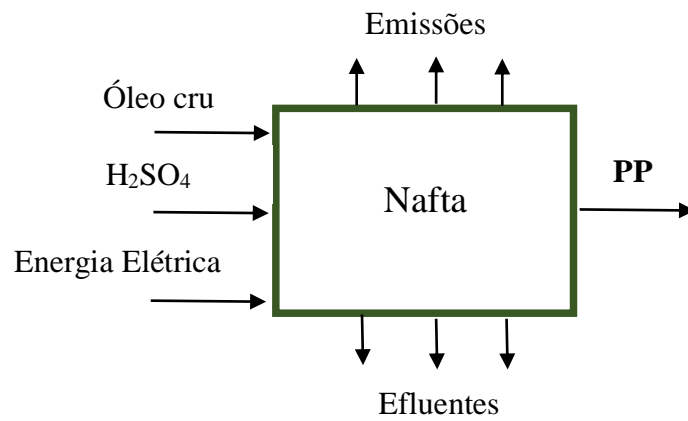


Figura 49. Fluxograma esquemático da produção do PP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão mostrados todos os resultados obtidos das etapas 1, 2 e 3 deste estudo. Desde a caracterização das fibras e os compósitos, bem como a análise da degradação desses materiais, além da ACV híbrida comparativa das matrizes PHB e PP.

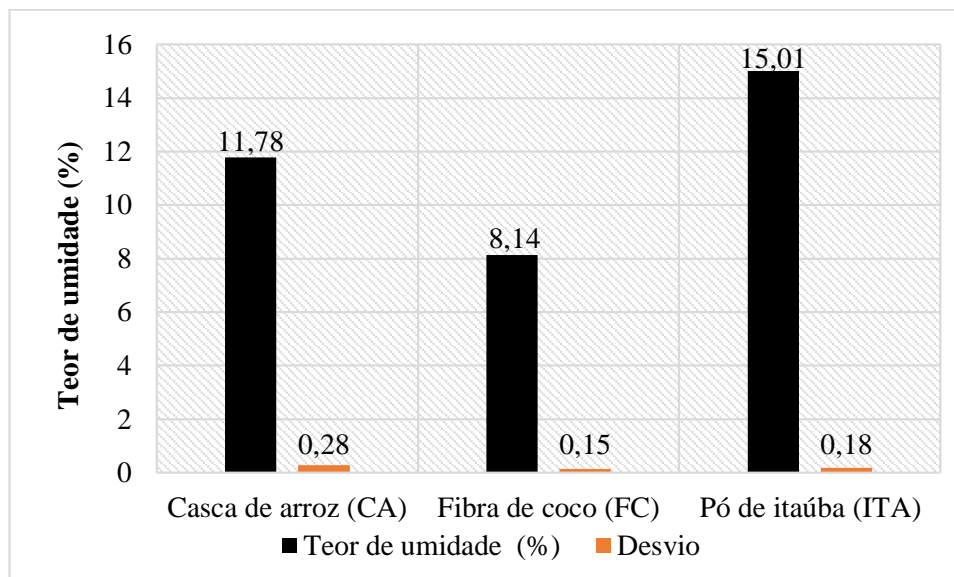
5.1. Caracterização das Fibras Vegetais

As fibras vegetais casca de arroz (CA), fibra de coco (FC) e pó de itauba (ITA) foram caracterizadas com a finalidade conhecer a composição química e a morfologia das fibras antes da inserção como reforço do compósito. Algumas destas características como, composição lignocelulósica podem estar relacionadas com a adesão fibra matriz, além das propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos constituídos com essas fibras (ROWELL; YOUNG; ROWELL, 1996).

5.1.1. Teor de Umidade das Fibras Vegetais

O teor de umidade de uma madeira é a relação entre a massa da água contida no seu interior e a massa no estado completamente seco, o que determina a contração ou expansão das fibras vegetais (BEN'KO; MANISOVA; LUNIN, 2017). Sendo assim, o controle do teor de umidade da madeira (ou da fibra) é indispensável para determinação da aplicação adequada.

Neste estudo, o teor mínimo foi obtido para a fibra de coco 8,14% e o máximo para a madeira (pó de itaúba) 15,01% (Figura 50) resultado que pode ter sido influenciado pela granulometria do pó de itauba, o qual possui maior área de contato, valores semelhantes foram mencionados na literatura. Segundo Gomes et al. (2013), as fibras vegetais são de natureza hidrofílica, o que contribui com a absorção de água, em geral o teor de umidade de materiais lignocelulósicos pode atingir de 8 a 13% (m/m).

Figura 50. Teor de umidade das fibras *in natura*.

5.1.2. Avaliação do Teor Lignocelulósico das Fibras Vegetais

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos para extrativos, lignina, holocelulose, celulose e teor de cinzas para as três fibras. A composição obtida pela metodologia pode corroborar com a análise termogravimétrica mostrando resultados muito próximos de celulose, hemicelulose e lignina. De Menezes et al., (2016) realizou um estudo pelo mesmo método para a caracterização das fibras de bagaço de cana-de-açúcar para caracterização química e obteve valores semelhantes.

Observa-se alto teor de celulose das fibras de coco e itaúba, em relação a casca de arroz, valores semelhantes para teor de celulose foram divulgados por Gaurav et al., (2017), 40 a 50% para madeira, 44,2% para fibra de coco e 35,1%. Para casca de arroz, assim como o teor de lignina apresentado para itaúba foi de 25 a 35% e 34% para a fibra de coco, correspondendo aos valores determinados por esse estudo. No entanto, a referência cita valores próximos de 17% para lignina da casca de arroz, entretanto sabe-se que esses valores estão relacionados ao teor de nutrientes do solo que essas plantas receberam no seu cultivo. Em relação as cinzas, a CA apresenta o maior teor, comparativamente às demais fibras vegetais, devido a presença de sílica (TELI; JADHAV, 2017).

Tabela 8. Composição química das fibras CA, FC e ITA usadas nesta pesquisa.

TEORES (%)	CASCA DE ARROZ (CA)	FIBRA DE COCO (FC)	PÓ DE ITAÚBA (ITA)
Extrativos	4 ± 0,0034	9 ± 0,001	9 ± 0,0002
Lignina	39 ± 2,66	34 ± 11,23	30 ± 2,66
Holocelulose	68 ± 0,003	76 ± 0,005	76 ± 0,009
Celulose	38 ± 0,017	46 ± 0,04	46 ± 0,12
Cinzas	19 ± 0,002	11 ± 0,011	15 ± 0,0005
*TOTAL	100	100	100

*O teor total é composto pelo somatório de extrativos, lignina, celulose e cinzas.

5.1.3. Análise Termogravimétrica das Fibras Vegetais – TGA e DTG

As figuras 51 e 52 representam as curvas de TG e DTG das fibras de ITA, FC e CA. Verificou-se que o primeiro evento, deslocamento da linha base, ocorreu antes dos 100°C. Este pode ser atribuído a perda de umidade para ambas as fibras CA e ITA em torno de 6% e 8% para a FC. Foi possível observar na curva DTG a decomposição mais acentuada, em torno de 285°C, mais evidente para a FC. Este evento está relacionado a decomposição térmica da hemicelulose e a quebra de ligações glicosídicas da celulose e da hemicelulose que ocorre entre 240°C a 400°C. O terceiro evento ocorre entre 400°C a 600°C, atribuído a decomposição da lignina, de acordo com Sanches (SANCHEZ et al., 2010a). Foi possível verificar que a estabilidade térmica da CA é maior, seguida pela fibra ITA e finalmente a FC. Entretanto, o maior percentual de perda de massa ocorre com a fibra ITA, seguida pela FC e CA. O alto teor de resíduos da CA se deve ao percentual de compostos inorgânicos, dentre estes os óxidos de silício e potássio, segundo o estudo de Silva (SILVA, M; SILVA, V.; RODRIGUES, 2012), de caracterização da casca de arroz. A variação dos valores do teor de cinzas na curva da TG em relação ao-da Tabela 8 pode ser justificado pelo hidrolise ácida, método utilizado para análise, que pode quebrar partículas ainda menores ou até a sua dissolução, além disso os valores de extrativos são obtidos por filtragem, podendo assim ter perdido massa durante o processo.

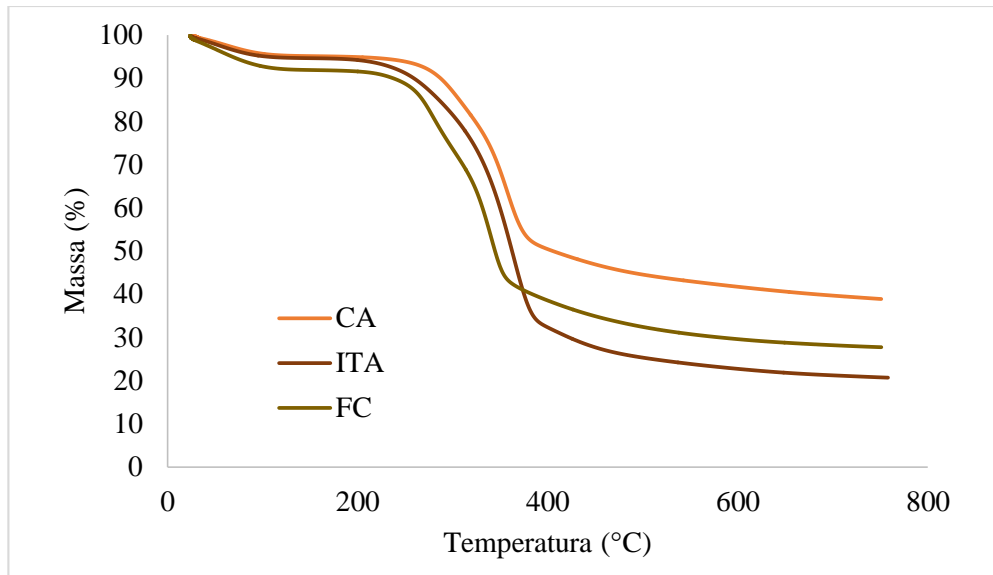


Figura 51. Curvas de TGA das fibras vegetais.

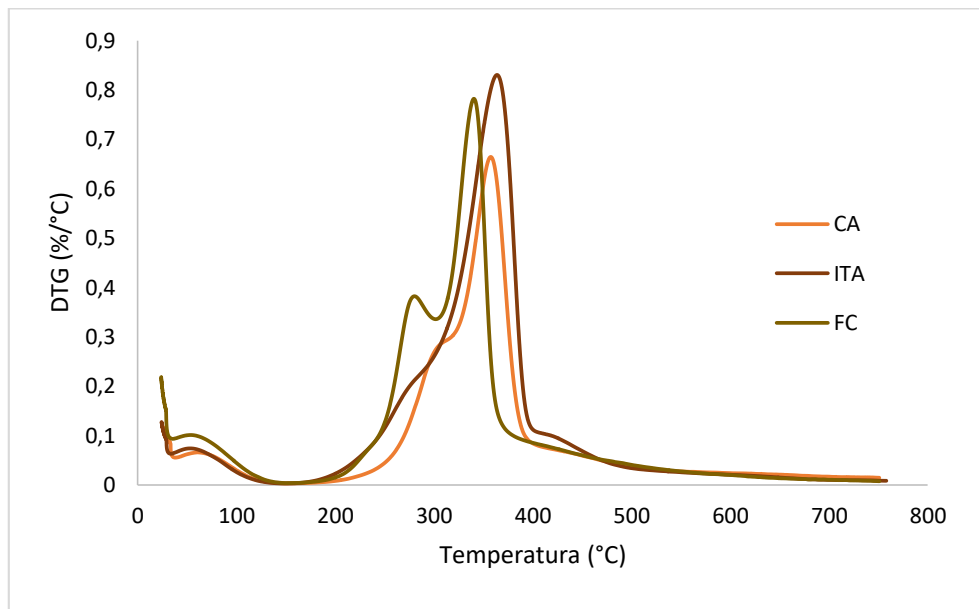


Figura 52. Curvas de DTG das fibras vegetais.

5.1.4. Avaliação Morfológica das Fibras Vegetais por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e EDS.

A Figura 53 mostra as imagens (a) e (b) mostram a fibra da CA e a morfologia característica desta fibra com rugosidade semelhante a picos, no entanto o material lignocelulósico parece conter ceras e extrativos em grande quantidade sobre a camada externa do mesmo, sem reentrâncias ou canais para o interior da fibra. As imagens (c) e (d) mostram características da fibra de coco, tubular, mesmo em granulometria bem reduzida. É possível observar a existência de canais obstruídos por extrativos e gomas, além da rugosidade característica da fibra de coco. Nas imagens (e) e (f) da fibra de madeira itaúba observa-se trincas e ranhuras superficiais e ausência de canais, entretanto há ocorrência de material extrativo sobre a fibra, assim como as outras fibras, visto que as amostras não sofreram nenhum tipo de tratamento químico. Sabe-se que os extrativos, localizam-se preferencialmente nas células de parênquima, canais de goma e nas tiloses que obstruem os vasos (MOURA, A. da S., 2014a). O EDS das amostras identificou a presença de 27,92% de sílica na casca de arroz e 4,45% na fibra de coco (FERNANDES et al., 2017).

5.2 Avaliação do Efeito da Granulometria do Reforço de Pó de itaúba na Matriz PHB – Fase 1

O desenvolvimento dos compósitos poliméricos exigiu uma seleção minuciosa de materiais, ao agregar o reforço o objetivo foi melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e reológicas à matriz PHB.

Nesta fase 1 foi realizada a seleção com base na granulometria ótima com o reforço pó de Itaúba (ITA), foram usadas três granulometrias 250 μm , 500 μm e 710 μm para reforçar a matriz PHB (Polihidroxibutirato). A proporção utilizada do compósito PHB/ITA foi de 80/20 em massa. O reforço ITA foi selecionado para esta fase pela disponibilidade em maior quantidade.

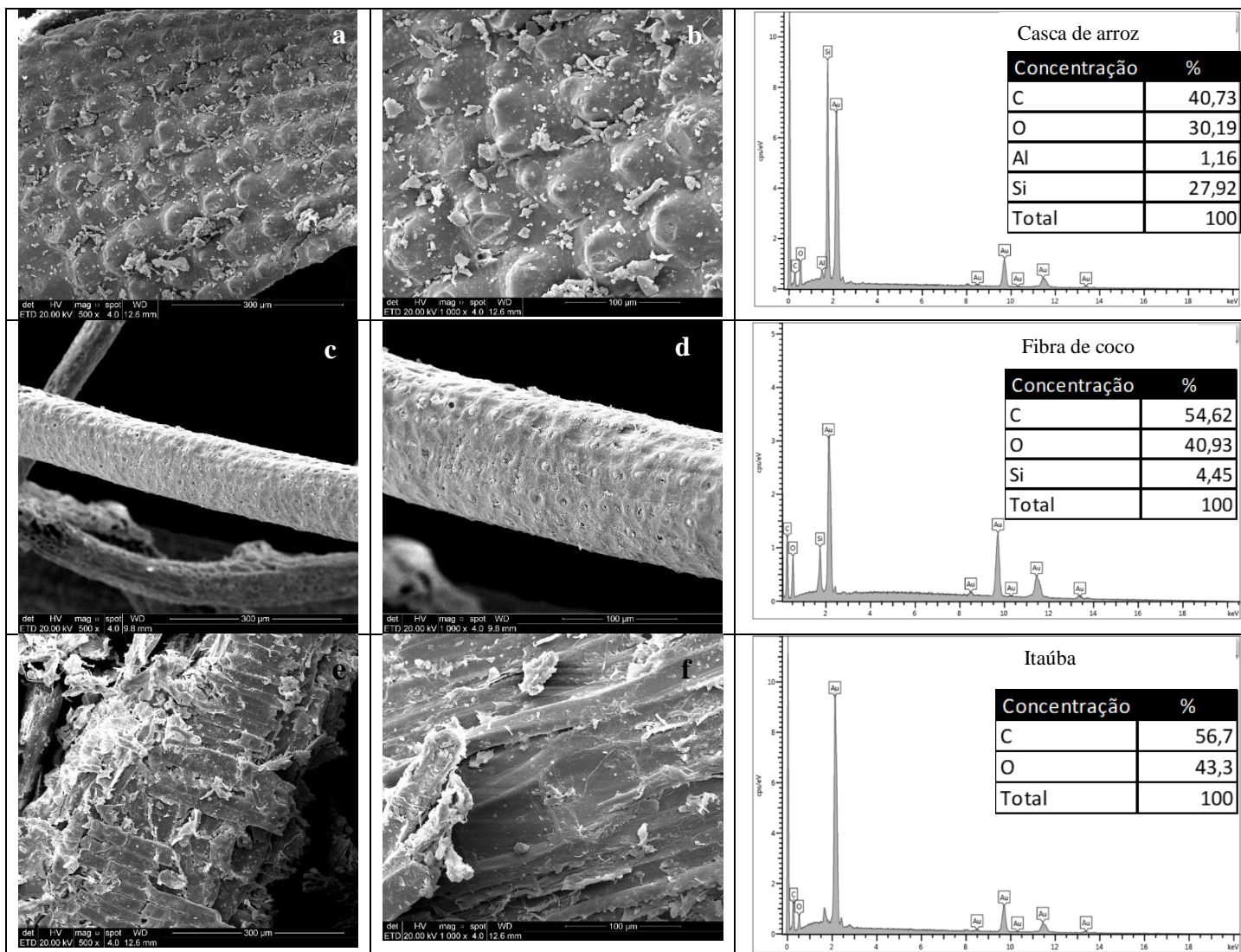


Figura 53. Imagens de MEV das fibras vegetais (a) CA 500X, (b) CA 1000X e EDS, (c) FC 500X, (d) FC 1000X e EDS, (e) ITA 500X e (f) ITA 1000X e EDS.

5.2.1. Avaliação das Propriedades Mecânicas – Fase 1

A necessidade de avaliação das propriedades mecânicas está diretamente relacionada com a capacidade do material de resistir à ação de determinados esforços aos quais este poderá ser submetido. Portanto, as propriedades determinam a maior ou menor capacidade que o material tem para transmitir ou resistir aos esforços que lhe são aplicados. Este estudo avaliou na Fase 1 o desempenho mecânico dos compósitos PHB/ITA com as granulometrias da fibra ITA de 250, 500 e 710 μm à tração (através da avaliação do Módulo Elástico, Tensão e Elongação na ruptura, assim como a resistência ao impacto).

5.2.1.1. Avaliação da Resistência à Tração – Fase 1

A Tabela 9 apresenta os resultados do ensaio de tensão e deformação do compósito PHB/Itaúba variando a granulometria do pó de Itaúba em 710, 500 e 250 micras. Observa-se que com a redução da granulometria do reforço, o módulo do compósito aumenta, destacando-se, o compósito com a fibra ITA de 250 μm . O aumento do módulo para amostra com reforço de 250 μm pode estar relacionado com a boa transferência de tensão da matriz para o reforço, na interface polímero-itaúba. Alguns fatores como o diâmetro, o comprimento, a orientação e distribuição da partícula contribuem para essa transferência de tensão quando esses fatores agem de forma positiva, ou seja, oferece boa compatibilidade com a matriz polimérica.

Segundo o estudo de Catto 2015a o compósito PP-EVA-serragem de eucalipto, a boa compatibilidade da fibra com a matriz se deve a interações químicas entre os grupos anidrido e as hidroxilas da celulose na interface polímero-madeira contribuindo para o aumento da rigidez do material. Da mesma forma, essa boa interação entre as fases PHB-itaúba é devido a afinidade química entre elas, pois ambas as estruturas são polares. A Tabela 10 mostra os valores obtidos pelo ensaio em relação aos parâmetros de módulo elástico, elongação e tensão na ruptura.

Tabela 9. Resultados obtidos no ensaio de tração para o compósito PHB/ITA.

Propriedade	Tamanho da partícula		
	710µm	500µm	250µm
Módulo elástico (MPa)	1904 ± 356	1751 ± 387	2461 ± 418
Tensão na ruptura (MPa)	17,2 ± 2,16	17,5 ± 1,52	18,9 ± 1,60
Deformação na ruptura (%)	1,7 ± 0,23	1,7 ± 0,24	1,5 ± 0,17

A tensão na ruptura dos compósitos PHB/ITA nas diferentes granulometrias, obtida pelo ensaio de tração possibilitou verificar que não houve variação significativa, comparativamente, entre as três diferentes granulometrias. No entanto, a Tabela 9 apresenta valores de deformação dos compósitos reforçados com a granulometria de 710 e 500 µm de fibra um pouco mais elevado que o compósito reforçado com 250 µm. Essa variação se deve a estrutura física e comprimento da fibra, que pode ter contribuído, minimamente, com a resistência ao esforço de tração do compósito, no momento da ruptura devido a maior área de contato entre a fibra e a matriz polimérica. Visto que, esse resultado pode ser correlacionado com aumento da rigidez e consequentemente redução da capacidade de deformação do material. Resultados semelhantes foram relatados por Machado et al. 2010a, no ensaio de tração do PHB e PHB reforçado com pó de madeira de *Pinus eliottis*.

5.2.1.2. Avaliação da Resistência ao Impacto – Fase 1

A Figura 54 representa o resultado do ensaio de resistência ao impacto Izod realizado para os compósitos PHB/ITA (80/20) com reforço nas granulometrias de 250, 500 e 710 µm. Observa-se uma considerável diferença quanto à resistência ao impacto do compósito reforçado com fibra de Itaúba de 250 µm de granulometria em relação aos outros compósitos. Esse efeito, provavelmente, está relacionado ao tamanho da partícula, além disso, a área de contato do reforço com a matriz contribui para melhor interação do compósito (THOMASON; RUDEIROS-FERNÁNDEZ, 2018). Em relação aos compósitos reforçados com maior granulometria, o número de vazios pode ter interferido na menor absorção da energia durante o ensaio. Segundo estudos de Muthuraj et al. (2016), há influência na avaliação da absorção do

impacto em certos materiais tem relação com os parâmetros de processamento de Biocompósitos, dentre eles estão, a temperatura e o comprimento de fibra, são os que têm efeito mais significativo.

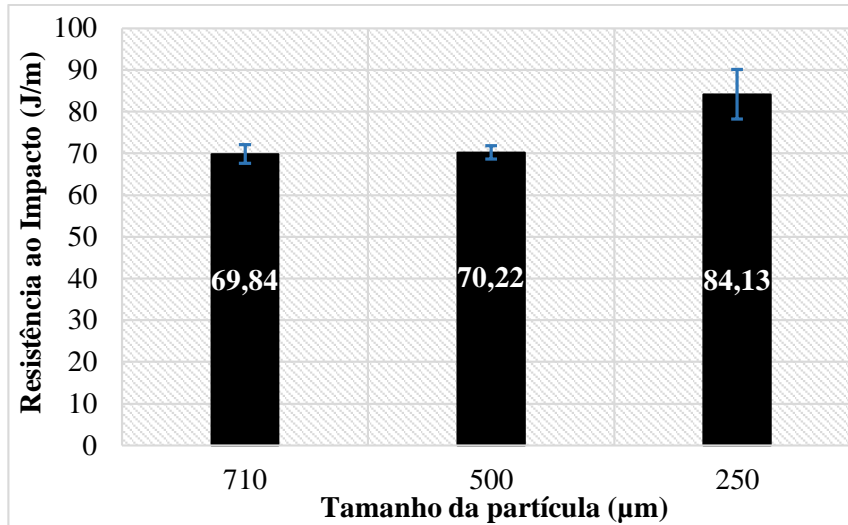


Figura 54. Resistência ao impacto dos compósitos PHB/ITA.

5.2.2. Avaliação da Morfológica dos Compósitos – Fase 1

Na Figura 55 são apresentadas as micrografias da superfície de fratura do ensaio de tração dos compósitos PHB/ITA, com granulometrias de 250, 500 e 710 µm. Foi possível visualizar através das imagens de MEV, que as figuras (a), (c) e (e), apresentam boa dispersão da fibra na matriz de maneira semelhante. Verificou-se a presença de pequenos vazios para as figuras (a) e (c), reforço de 250 µm e 500 µm, respectivamente, em maior número quando comparados a figura (e). Pode-se considerar que em relação a adesão interfacial fibra-matriz, no geral todas as granulometrias obtiveram bom acoplamento da matriz sobre a fibra. No entanto, na imagem com maior amplitude do compósito com reforço de 250 µm, figura (b), apresenta menor espaçamento entre a matriz e a fibra, corroborando com os resultados do ensaio de resistência ao impacto, bem como, com o módulo elástico da Tabela 9.

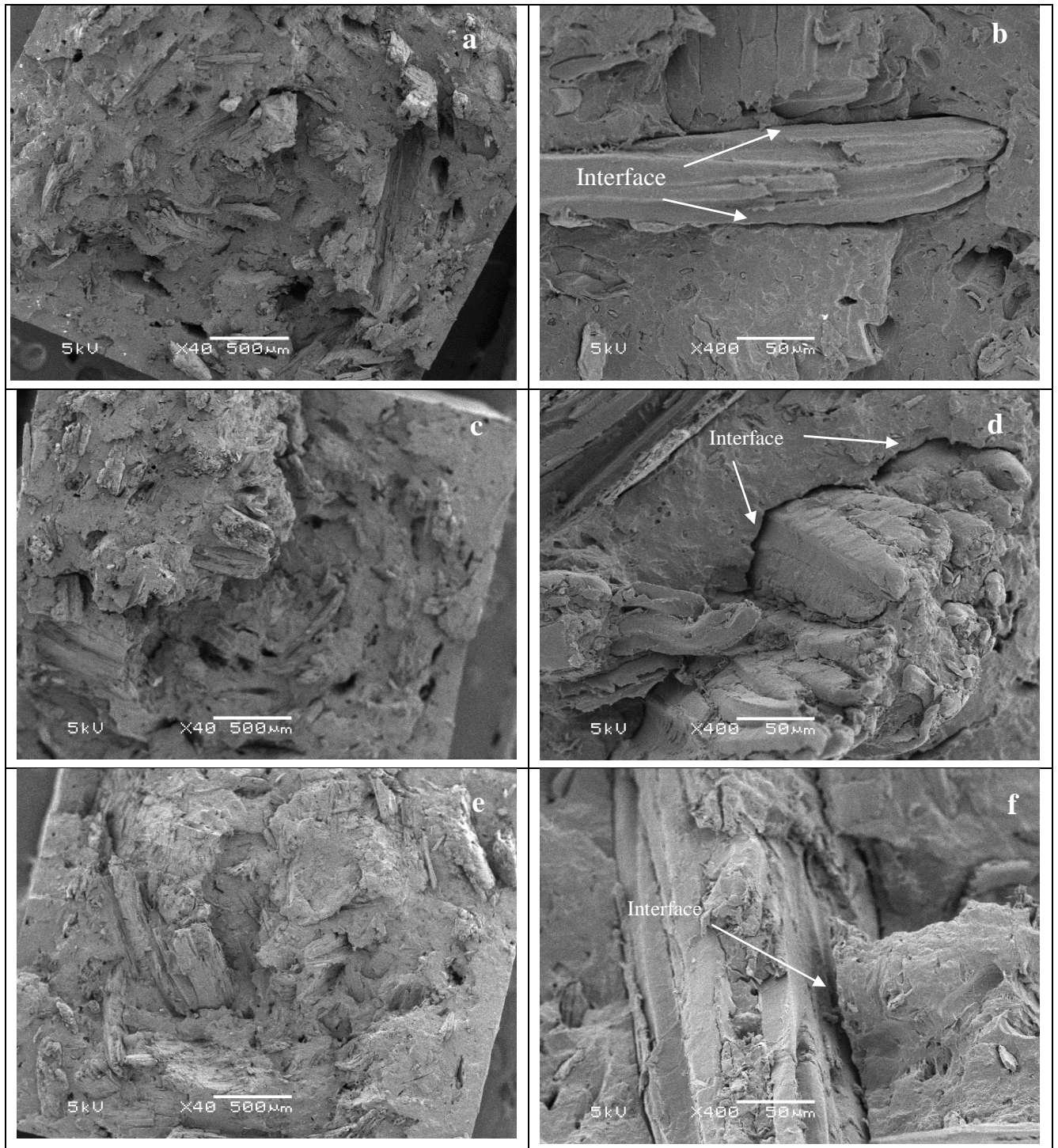


Figura 55. Imagens de MEV da superfície de fratura do ensaio de tração dos compósitos PHB/ITA (a) e (b) 250 μm, (c) e (d) 500 μm, (e) e (f) 710 μm.

5.3. Avaliação do Teor do Reforço na Matriz Polimérica - Fase 2

A avaliação dos resultados obtidos na fase 1 permitiu selecionar a granulometria das fibras que atendesse as melhores propriedades em relação às propriedades térmicas e mecânicas.

A segunda fase consistiu em analisar o teor de reforço ótimo com granulometria de 250µm resultante da a partir da análise da fase 1, conforme fluxograma da Figura 29. Nesta fase (2), foram formulados compósitos de PHB/ITA com proporções mássicas de: 90/10, 80/20 e 70/30.

5.3.1. Análise Térmica dos Compósitos 90/10, 80/20 e 70/30 por TGA – Fase 2

A Figura 56 mostra as curvas termogravimétricas dos compósitos PHB/ITA, com 10%, 20% e 30% de reforço e o PHB puro.

Inicialmente, observa-se um pequeno desvio da linha base nos primeiros 100°C, relacionado, provavelmente, com a umidade presente nas amostras dos compósitos. Esse fato é mais acentuado para o compósito reforçado com 30% de fibra é visível na ampliação. Nota-se que a inserção da fibra no PHB contribuiu para o aumento da estabilidade térmica, aumentando de 221°C do PHB puro a aproximadamente 230°C para os compósitos com reforço de 10 e 20% e 250°C do compósito com reforço de 30% de fibra. A temperatura de início da degradação do compósito reforçado com 30% é anterior aos demais o que pode significar a presença de maior quantidade de componentes de baixa massa molar na fibra de reforço, as quais degradam a uma temperatura menor, conforme a Figura 56 (ampliação). O outro evento visualizado nas curvas são a degradação da hemicelulose e celulose, a partir de 300°C até aproximadamente 400°C. Segundo o estudo de Poletto *et al.*, (2012), sugere que a decomposição da hemicelulose ocorre entre 180°C e 350°C e da celulose entre 275°C e 350°C, devido à maior quantidade de energia necessária para a decomposição da celulose. Entretanto, a lignina sofre degradação entre 250°C até 600°C, aproximadamente, o que corresponde ao final da degradação dos compósitos. Na Figura ampliada, observa-se um desvio da linha base em torno dos 150°C que pode ser atribuída a umidade, principalmente, oriunda do reforço lignocelulósico, bem como relativo aos extrativos de baixa massa molar que decompõem a essa temperatura (MOURA, 2014b). O teor

de cinzas resultante foi de 4,6% e 4,5% para os compósitos de maior carga, 30% e 20%, respectivamente. Esse resultado está relacionado ao teor de sílica presente na madeira Itaúba conforme a literatura apresenta (RODRIGUES; SANTANA, 2008), (MOURA et al., 2018b). O percentual de resíduo obtido para o compósito com 10% de reforço foi de 0,1%. Portanto, o reforço contribuiu para o aumento da temperatura de decomposição inicial do material, tornando-o um pouco mais resistente termicamente.

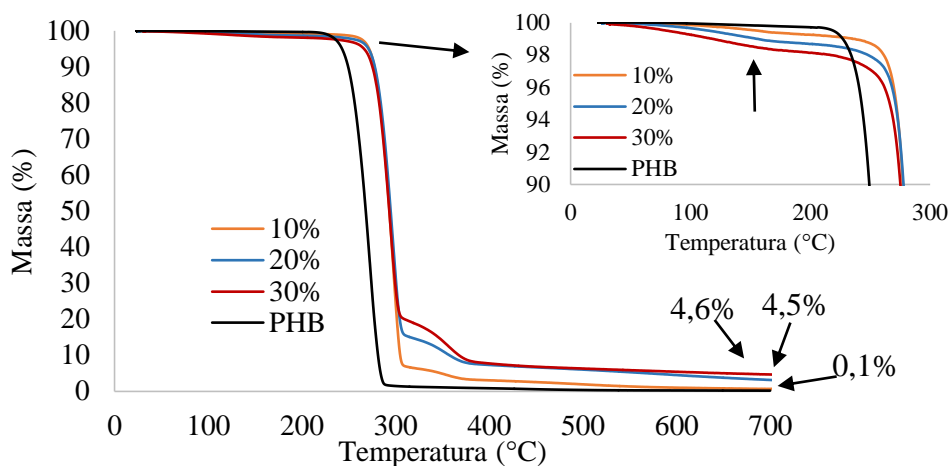


Figura 56. Curvas de TGA dos compósitos PHB/ITA com teores de ITA de 10%, 20% e 30%.

5.3.2. Avaliação do Grau de Cristalinidade por Caloria Exploratória Diferencial (DSC)-Fase 2

A Tabela 10 demonstra os resultados obtidos na análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) dos compósitos PHB/ITA com 10, 20 e 30% de reforço de pó de itaúba com a granulometria de 250 μm .

Segundo a análise, foi possível observar que temperatura de fusão não apresentou deslocamento considerável entre as diferentes amostras. No entanto, é possível verificar que os compósitos com teor de 80/20 e 70/30 de reforço de fibra obtiveram menor grau de cristalinidade, em relação ao polímero puro e a menor concentração de reforço (90/10). A literatura relata que a concentração de agente nucleante tem influência no grau de cristalinidade dos polímeros ou no caso de compósitos, pois a fibra com essa granulometria (250 μm) tem papel de agente nucleante (WYPYCH, 2016). A redução do grau de cristalinidade pode estar relacionada com a formação de esferulitos de menor tamanho e consequentemente conformação

de cadeia, levando ao menor grau de cristalinidade (Handbook of Nucleating Agents, 2016). Os estudos de outros autores corroboram com este mesmo resultado (GOMES et al., 2017) e (WU; WU; ZHANG, 2016), segundo esses autores a farinha de madeira pode ser um agente de nucleação eficiente na cristalização isotérmica de fusão e cristalização a frio isotérmico de poli(ácido láctico) (PLA), o qual também foi investigado por DSC, os quais observaram a redução da cristalização com a inserção de fibras.

Tabela 10. Análise de DSC das amostras de PHB/ITA com os teores de 10%, 20% e 30%.

Amostras	T _f (°C)	ΔH _f (J.g-1)	X _c (%)
PHB	164	94,54	65
PHB/ITA (90/10)	164	80,1	50
PHB/ITA (80/20)	170	80,9	44
PHB/ITA (70/30)	169	79,9	38

5.3.3. Avaliação das Propriedades Mecânicas dos Compósitos 90/10, 80/20 e 70/30 – Fase 2

A avaliação das propriedades mecânicas nesta fase está diretamente relacionada com a determinação da concentração ótima de reforço para o desenvolvimento do material. A fase 2 avaliou as propriedades mecânicas de tração, através da análise do módulo elástico, tensão e alongação na ruptura dos compósitos PHB/ITA reforçados com 10, 20 e 30% de reforço de pó de Itaúba, com granulometria de 250 μm; assim como a resistência ao impacto.

5.3.3.1. Avaliação da Resistência à Tração dos Compósitos PHB/ITA 90/10, 80/20 e 70/30 – Fase 2

A Figura 57 representa a média das curvas obtidas pelo ensaio de tração dos compósitos PHB/ITA 90/10, 80/20 e 70/30. Foi possível avaliar o módulo elástico do PHB/ITA 70/30, comparativamente entre os três teores de concentração. Conseqüentemente, o material desenvolvido com maior concentração de reforço pode contribuir com o aumento da rigidez do material em relação aos compósitos reforçados com menores teores.

Conforme Vianna; Correa e Razzino (2004), em estudo sobre os efeitos do tipo de poliestireno de alto impacto (HIPS) nas propriedades de compósitos termoplásticos reforçados com farinha de resíduo de madeira, observou o aumento do módulo elástico, simultaneamente, com o aumento do percentual de reforço, resultado que corrobora com este estudo. Semelhantes resultados também foram obtidos por Machado *et al.*, (2010), no estudo de PHB reforçado com pó de madeira com amostras sem e com irradiação, confirmando assim, o aumento da rigidez dos compósitos proporcional ao aumento do módulo elástico.

Em relação a elongação, segundo a média das amostras testadas, essas tiveram comportamento semelhante, com pequena variação para o compósito 80/20. Os resultados da tensão na ruptura e do aumento da elongação dos compósitos com maior concentração de reforço (PHB/ITA 70/30) mostraram maiores valores, esse resultado confirma a avaliação do estudo de Correa *et al.*, (2003), em desenvolvimento de compósito de polipropileno reforçado com farinha de madeira em concentrações diferentes que, mostrou que o agente de acoplamento favoreceu esse resultado. No entanto, esse estudo com PHB/ITA não utilizou nenhum agente de acoplamento o que justifica a baixa cristalinidade.

As concentrações com melhor interação têm maior resistência a tensão de ruptura, nesse caso os compósitos 70/30 e 80/20. Esses resultados são também corroborados por Ishizaki et al. (2006) em estudo de caracterização de compósito de polipropileno reforçado com fibra de coco.

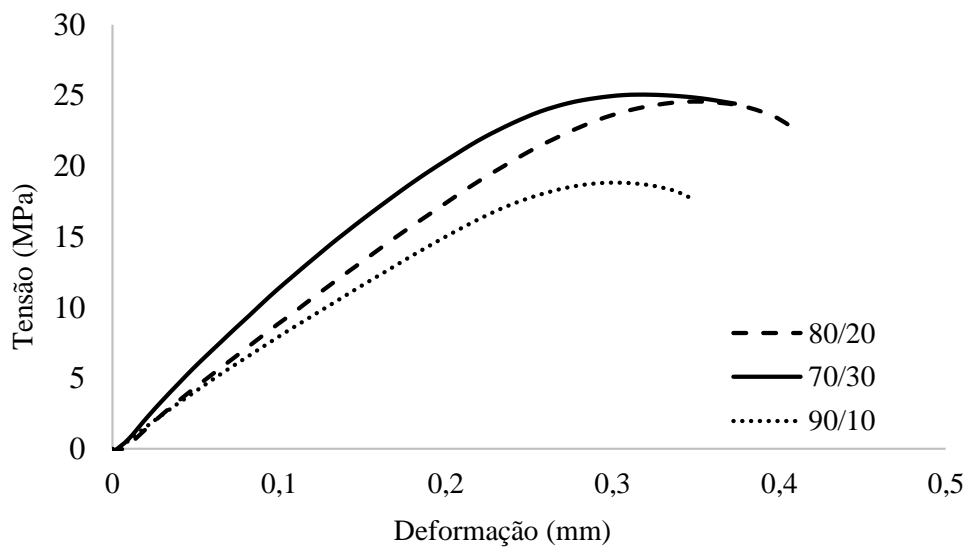


Figura 57. Curvas de tensão deformação dos compósitos PHB/ITA 90/10, 80/20 e 70/30.

5.3.3.2. Avaliação da Resistência ao Impacto dos Compósitos PHB/ITA 90/10, 80/20 e 70/30 – fase 2

A Figura 58 mostra a representação média do ensaio de resistência ao impacto e os desvios das amostras testadas dos compósitos PHB/ITA 90/10, 80/20 e 70/30.

Foi possível observar através desse ensaio que todos os compósitos tiveram comportamento semelhante quanto à absorção da energia ao impacto. O compósito 70/30 apresenta desvio elevado, o que pode significar que o aumento do teor de reforço contribuiu para heterogeneidade da amostra. Esse fato corrobora com estudo que avaliou as características estruturais de poliéster reforçado com fibra de buriti, o qual confirma que o aumento da concentração de fibras naturais como reforço em compósitos poliméricos contribuiu para o aumento da tenacidade do material (BARBOSA, 2011).

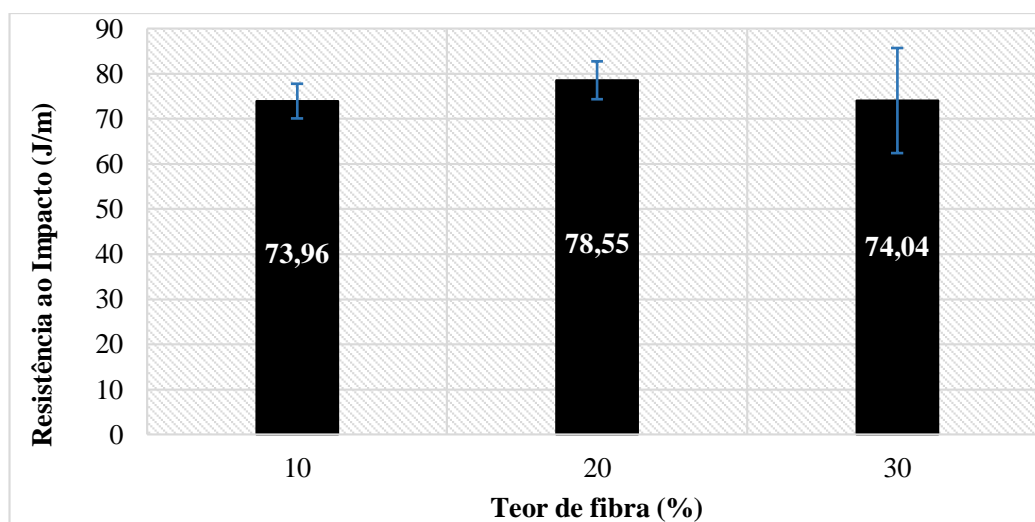


Figura 58. Representação da resistência ao impacto dos compósitos PHB/ITA com teores de 10%, 20% e 30% de reforço.

5.3.4. Análise Morfológica por Imagens de MEV dos Compósitos 90/10, 80/20 e 70/30-Fase 2

A Figura 59 mostra as imagens das micrografias da superfície de fratura do ensaio de tração dos compósitos PHB/ITA, com compósitos reforçados com teor de 10%, 20% e 30%. Através das imagens (a) e (b), com teor de 10%, (c) e (d) com 20% e figuras (e) e (f), com teor de 30%. É possível observar a boa dispersão das fibras na matriz, para os três casos, com poucas ocorrências de *pull-out* e formação de vazios, nas figuras (a), (c) e (e). No entanto, com a

ampliação das imagens foi possível verificar falhas do compósito com concentração de 10%. É nítida a imagem que mostra o descolamento da interface fibra matriz e a formação de falhas ao redor do reforço, que pode estar relacionado com a tensão aplicada durante o ensaio de tração e conseqüentemente à propagação de trincas. Comparativamente, os compósitos com maior concentração (80/20 e 70/30) de reforço tiveram melhor adesão entre a matriz e a fibra, resultado esse que pode ser corroborado com os ensaios mecânicos e térmicos dos compósitos.

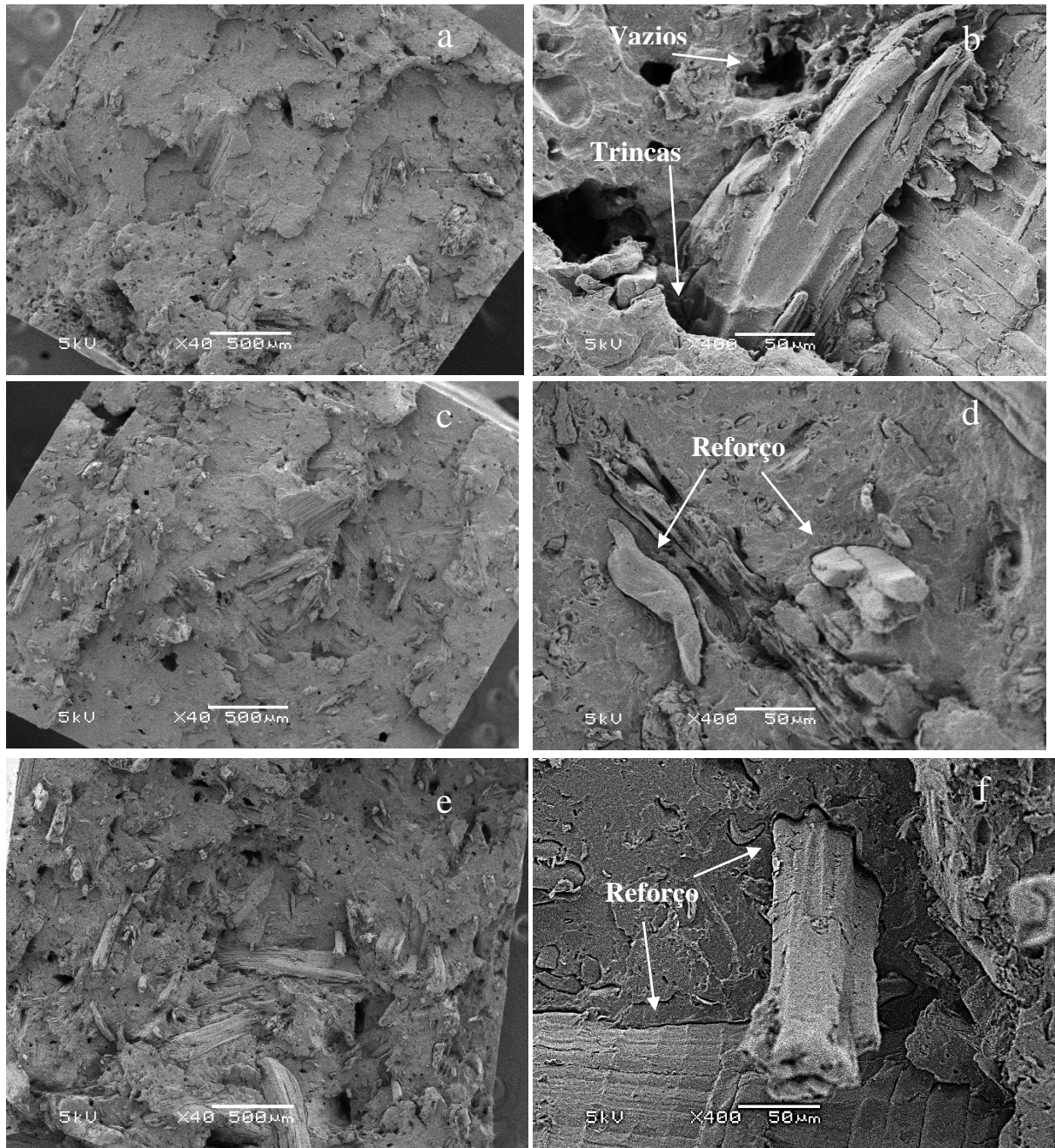


Figura 59. Imagens de MEV da superfície de fratura do ensaio de tração dos compósitos PHB/ITA, com reforço de 10% (a) e (b), 20% (c) e (d) e 30% (e) e (f).

5.3.5. Avaliação da Absorção de Água – Fase 2

A Figura 60 apresenta os resultados do ensaio de absorção de água dos compósitos PHB/ITA nas concentrações 10%, 20% e 30% de reforço. O período do ensaio teve duração de 8 dias consecutivos.

Observa-se que para os compósitos com maiores concentrações de reforço (20% e 30%) a absorção percentual de água foi consideravelmente maior, em relação a amostra de menor concentração (10%), o que era esperado, devido a hidrofiliabilidade da celulose das fibras. Danso (2017), em seu estudo avalia essa característica das fibras e a sua relação com as propriedades mecânicas dos compósitos diante da retirada da umidade do reforço.

O comportamento dos dois materiais (matriz e reforço), em relação a absorção de água diferem significativamente, em relação a difusão da água. Na matriz, a ocorrência se dá preferencialmente nos volumes livres (defeitos ou trincas) e no reforço (fibras), essa absorção se dá no interior, permeando até as fibrilas do material lignocelulósico (caráter higroscópico). O que facilita a absorção de água, contribuindo assim para o aumento da massa do compósito quando em contato com a umidade. Razera avaliou minuciosamente a absorção de água em matriz fenólica reforçada com fibras lignocelulósicas encontrou resultados semelhantes (RAZERA, 2006).

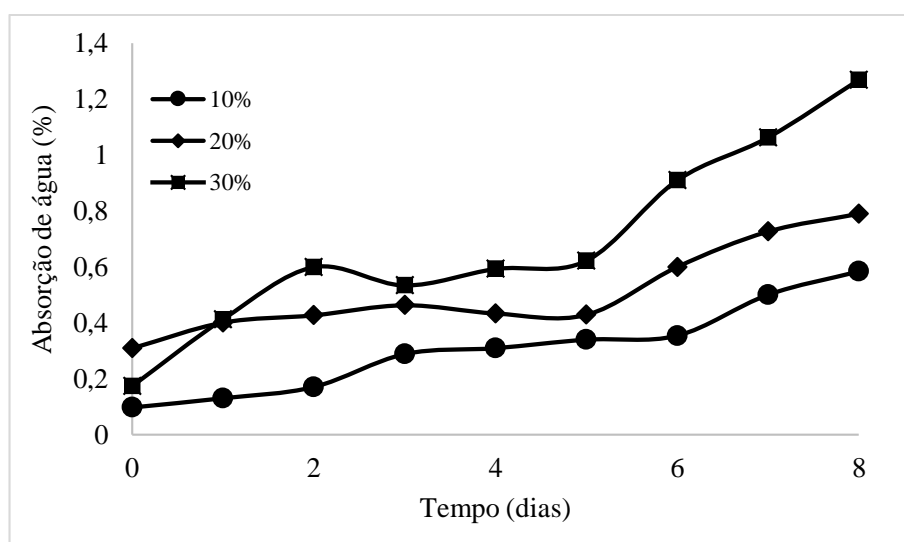


Figura 59. Percentual de absorção de água dos compósitos PHB/ITA.

A avaliação dos resultados obtidos na fase 2 permitiu selecionar a concentração de 70/30 (m/m) das fibras que atendessem as melhores propriedades em relação às propriedades térmicas, mecânicas e morfológica.

5.4. Avaliação do tipo de Fibra Vegetal (ITA, FC e CA) na Matriz Polimérica - Fase 3

Após a definição da granulometria do reforço 250 µm (Fase 1) e a concentração do reforço (30%), na Fase 2, a Fase (3), foi definida a variedade do reforço. A seleção da fibra foi definida através da avaliação da seleção das melhores propriedades térmicas, mecânicas e reológicas para reforçar o PHB, dentre elas estão a Itaúba (ITA), já utilizada nas fases anteriores, a fibra de coco (FC) e a casca de arroz (CA).

5.4.1. Análise Térmica por TGA do PHB e dos Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA – Fase 3

A Figura 61 apresenta as curvas termogravimétricas do PHB puro, as fibras ITA, CA e FC, assim como dos compósitos PHB/ITA, PHB/CA e PHB/FC, considerando o tamanho de partícula ótimo de 250 µm e o teor ótimo de fibra de 30% determinados nas fases 1 e 2 respectivamente.

Observa-se no início da curva, há um pequeno desvio da linha base que pode ser atribuído a umidade da amostra, em torno de 65°C. A decomposição do PHB tem início em 210°C, enquanto que os compósitos têm o início da sua degradação em torno de 250°C. O início da decomposição é atribuído ao compósito PHB/FC (278°C), posteriormente o PHB/CA (282°C) e o PHB/ITA (286°C), conforme mostra no detalhe (ampliação). O segundo evento de decomposição pode ser atribuído a hemicelulose, a partir de 180°C, celulose a partir de 275°C e lignina até 600°C, de acordo com Poletto *et al.*, 2012, que avaliou a decomposição térmica da madeira com os mesmos componentes. Com esses resultados foi possível afirmar que, em geral, a inserção de reforço de fibras naturais na matriz PHB contribuiu consideravelmente para o aumento da temperatura de degradação dos compósitos, a presença de compostos lignocelulósicos tornou o material compósito mais resistentes termicamente. Em relação aos resíduos, o compósito com maior teor (9%), foi atribuído ao compósito PHB/CA devido,

provavelmente, à grande quantidade de sílica presente na casca de arroz (MOURA, A. DA S.; LEÃO, R. M; LUZ, 2013). O teor de resíduos para o compósito PHB/FC são corroborados com a literatura em estudo de sobre a composição química da fibra de coco (CORRADINI et al., 2009b). Do mesmo modo Bakar, Rohani Abu; Yahya, Rosiyah; Gan (2016) afirmaram que a casca de arroz pode conter até a 16% de sílica, em seu estudo sobre a obtenção de sílica a partir da casca de arroz.

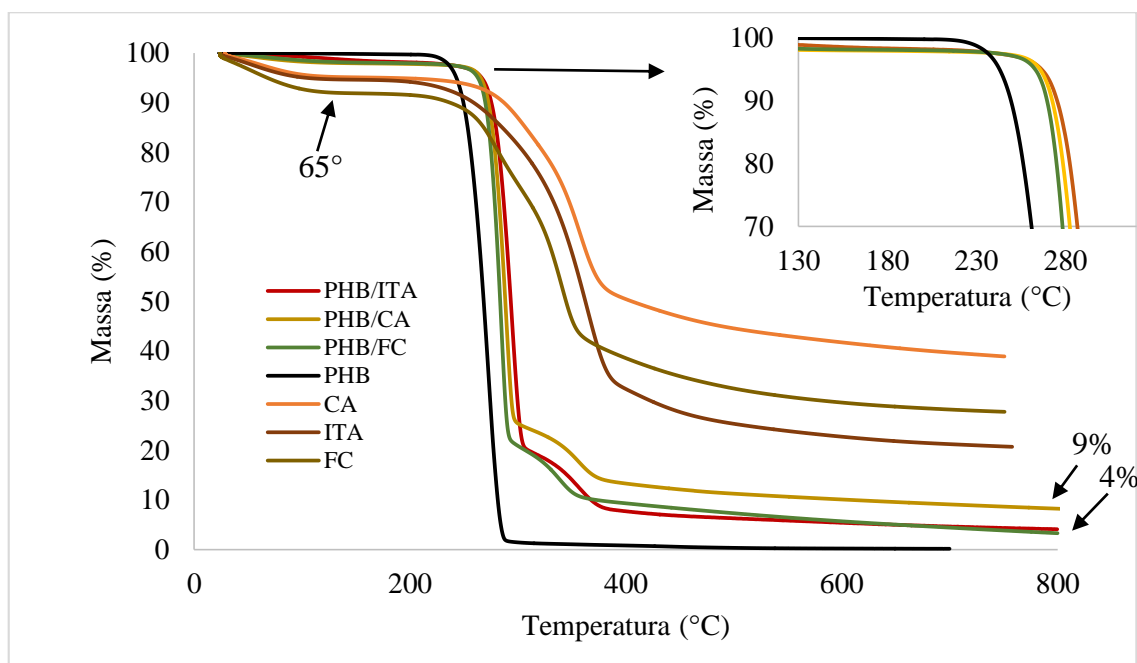


Figura 60. Curvas de TGA das fibras CA, ITA, FC e dos compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA na proporção mássica 70/30.

5.4.2. Análise de DSC do PHB e Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA - Fase 3.

A Tabela 11 apresenta os resultados da análise calorimétrica DSC dos compósitos PHB/ITA, PHB/CA e PHB/FC, comparativamente ao PHB.

Observa-se que a temperatura de fusão teve deslocamento para maior temperatura para todos os compósitos, em relação ao PHB puro. Resultado esse, desejável para o desenvolvimento de um compósito. Os menores valores de entalpia de fusão dos compósitos PHB/FC e PHB/CA comparativamente ao PHB/ITA e pode estar relacionada com a temperatura de fusão de compostos de menor massa molar, necessitando assim de menor energia para fundi-los, resultado semelhante foi obtido por Lee; Wang, (2006) em seu estudo de PLA reforçado

com Bambu. Em relação a variação no grau de cristalinidade dos compósitos é possível afirmar que pó de Itaúba seguido da casca de arroz tiveram um melhor desempenho por ter um comportamento de agente nucleante. Um dos principais requisitos de bons agentes de nucleação é a sua facilidade de dispersão no polímero fundido. O que não acontece com a fibra de coco, devido a sua característica física de ser mais alongada. Conseqüentemente, a dispersão é prejudicada, na massa fundida, o que provoca uma dispersão não homogênea na matriz de PHB limitando a eficiência de nucleação (PAOLI, 2008).

Tabela 11. Análise de DSC das amostras de PHB, PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA.

Amostra	T_f	ΔH_f (J.g⁻¹)	X_c (%)
PHB	164	94,5	64,7
PHB/ITA	170	79,9	38,3
PHB/FC	172	52,7	25,3
PHB/CA	165	60,6	29,0

5.4.3. Avaliação das Propriedades Mecânicas dos Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA -Fase 3

A avaliação das propriedades mecânicas nesta fase está relacionada com a as características lignocelulósicas de cada reforço para o desenvolvimento do material. A fase 3 avaliou as propriedades mecânicas de tração, através da análise do módulo elástico, tensão e alongação na ruptura dos compósitos PHB reforçado com pó de itauba (PHB/ITA), PHB reforçado com fibra de coco (PHB/FC) e PHB reforçado com casca de arroz (PHB/CA), com granulometria de 250 μ m e concentração de 30% de fibras em 70% de matriz.

5.4.3.1. Avaliação da Resistência à Tração dos Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA - Fase 3

A Figura 62 apresenta os resultados do ensaio de tração de resistência e deformação dos compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA, na composição 70/30 (em massa), 70% de PHB e 30% de reforço de fibras curtas com granulometria de 250 μm .

Os compósitos PHB/ITA e PHB/CA obtiveram os maiores módulos, o que indiretamente corresponde aos compósitos com maior rigidez dentre os concorrentes. O que pode significar a melhor interação entre fibra e a matriz, conforme afirmam Facca; Kortschot e Yan, (2006), em seu estudo de estimativa do módulo elástico de termoplásticos reforçados com fibras naturais. Entretanto, o PHB/FC obteve o menor desempenho em relação à rigidez, fator esse que pode estar relacionado a diferença do grau de cristalinidade dos dois compósitos PHB/ITA e PHB/CA, em relação ao PHB/FC, conforme resultado apresentado na tabela 12 (DSC). O maior percentual de cristalinidade atribui maior dificuldade para deformar o material, obtendo assim maior resistência à tração. Segundo Batista et al., (2016), polímeros semicristalinos ou compósitos resfriados lentamente podem promover maior rigidez devido ao aumento da cristalinidade, fator esse que influencia na resistência à tração.

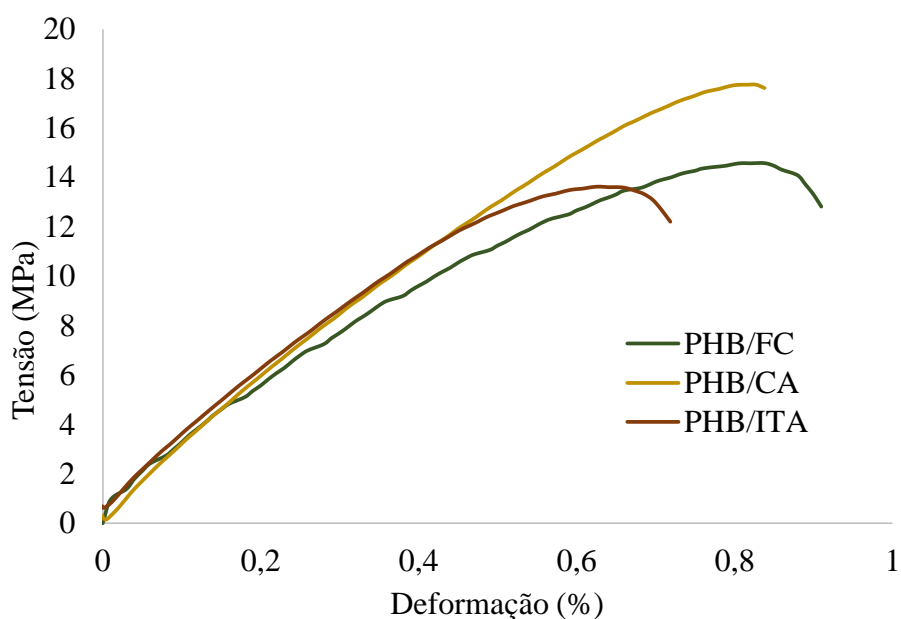


Figura 61. Curvas de tensão X deformação dos compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA.

Considerando-se o desvio padrão do ensaio pode-se afirmar que o PHB/CA e o PHB/FC tiveram melhor desempenho em relação a tensão na ruptura. Pode-se atribuir esse resultado aos fatores de boa interação da interface com a matriz, além do maior grau de cristalinidade dos dois compósitos e ainda, ao formato da fibra natural, salienta-se que o formato da fibra de coco é mais alongado do que as fibras de casca de arroz e itaúba que, são mais puntiformes. Corroborando esse resultado com a análise DSC (SABA; PARIDAH; JAWAID, 2015). A tensão máxima para o compósito PHB/CA apresenta indícios de uma boa adesão da fibra com a matriz, dificultando assim o arrancamento da fibra durante o ensaio.

5.4.3.2. Avaliação da Resistência ao Impacto dos Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA – Fase 3

A Figura 63 mostra os resultados da média e o desvio padrão de cinco corpos de prova testados, do ensaio de resistência ao impacto para os compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA,

Observa-se que para os compósitos PHB/ITA e PHB/CA, 77,8 J/m e 77,9 J/m, respectivamente, não houve variação significativa, entre eles. No entanto, o compósito PHB/FC teve um desempenho inferior para este ensaio, 63,5 J/m, frente aos concorrentes. Esse resultado pode estar relacionado à formação de vazios ocasionada pelo processamento, ou mesmo pela menor interação da fibra de coco (FC) com a matriz PHB.

A literatura descreve que a concentração ótima de fibra tem influência no desempenho do ensaio de resistência ao impacto, os estudos também sugerem que, uma melhor adesão interfacial entre a matriz e às fibras levará a uma maior resistência ao impacto. Entretanto, o bom desempenho da absorção de energia durante o ensaio está relacionado a transferência da mesma da matriz para a fibra. Thomason e Rudeiros-Fernández (2018), menciona como principal influência, nos níveis de absorção de impacto, a adesão da fibra com a matriz, dentre outros.

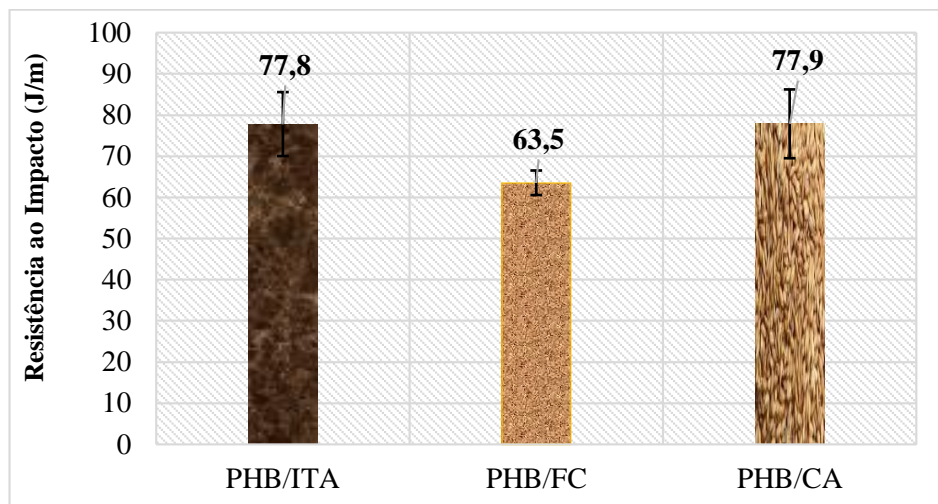


Figura 62. Resistência ao impacto dos compósitos PHB/ITA, PHB/FC E PHB/CA.

5.4.4. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA - Fase 3.

As imagens de MEV dos compósitos, PHB/ITA (a) e (b), PHB/FC (c) e (d) e PHB/CA (e) e (f) são apresentadas na Figura 64. Estas foram obtidas da superfície de fratura do ensaio de tração, discutido do item 5.4.3.1.

Através das imagens obtidas do resultado do ensaio de tração, ou seja, do corte transversal da amostra, foi possível avaliar que, a dispersão das fibras na matriz PHB foi semelhante para os três casos, todos tiveram boa dispersão. No entanto, na figura (a) PHB/ITA visualiza-se alguns vazios, provavelmente resultantes do processamento. O mesmo se observa na figura (c) PHB/FC, entretanto, esse com características que parecem ser provenientes do arrancamento das fibras (*pull-out*), durante o ensaio de tração. A figura (d) PHB/CA mostra uma superfície íntegra tanto em relação a dispersão, quanto a vazios do arrancamento das fibras.

Nas micrografias de maior ampliação das Figuras 64 (b), (d) e (f) foi possível avaliar a interface entre a fibra e matriz dos compósitos. Em geral, todas as imagens, aparentemente, tiveram uma boa adesão. Entretanto, a figura (c) do compósito PHB/FC demonstra que essa adesão é fraca devido ao alto percentual de *pull-out*. Não houve acoplamento da matriz, em nenhum dos casos. Em algumas áreas (destacadas nas figuras) é possível visualizar o grau de proximidade da interface. Esses resultados confirmam as discussões já levantadas nos ensaios mecânicos e térmicos. As imagens morfológicas dos compósitos que apresentaram melhor desempenho foram PHB/ITA e PHB/CA. Estudos como o de Sahari e Sapuan (2011), em

compósito de PLA reforçado com fibras naturais de bambu e Lei *et al.*, (2007), em HDPE reforçado com fibras naturais, possuem melhor adesão quando as fibras são submetidas a algum tratamento físico químico.

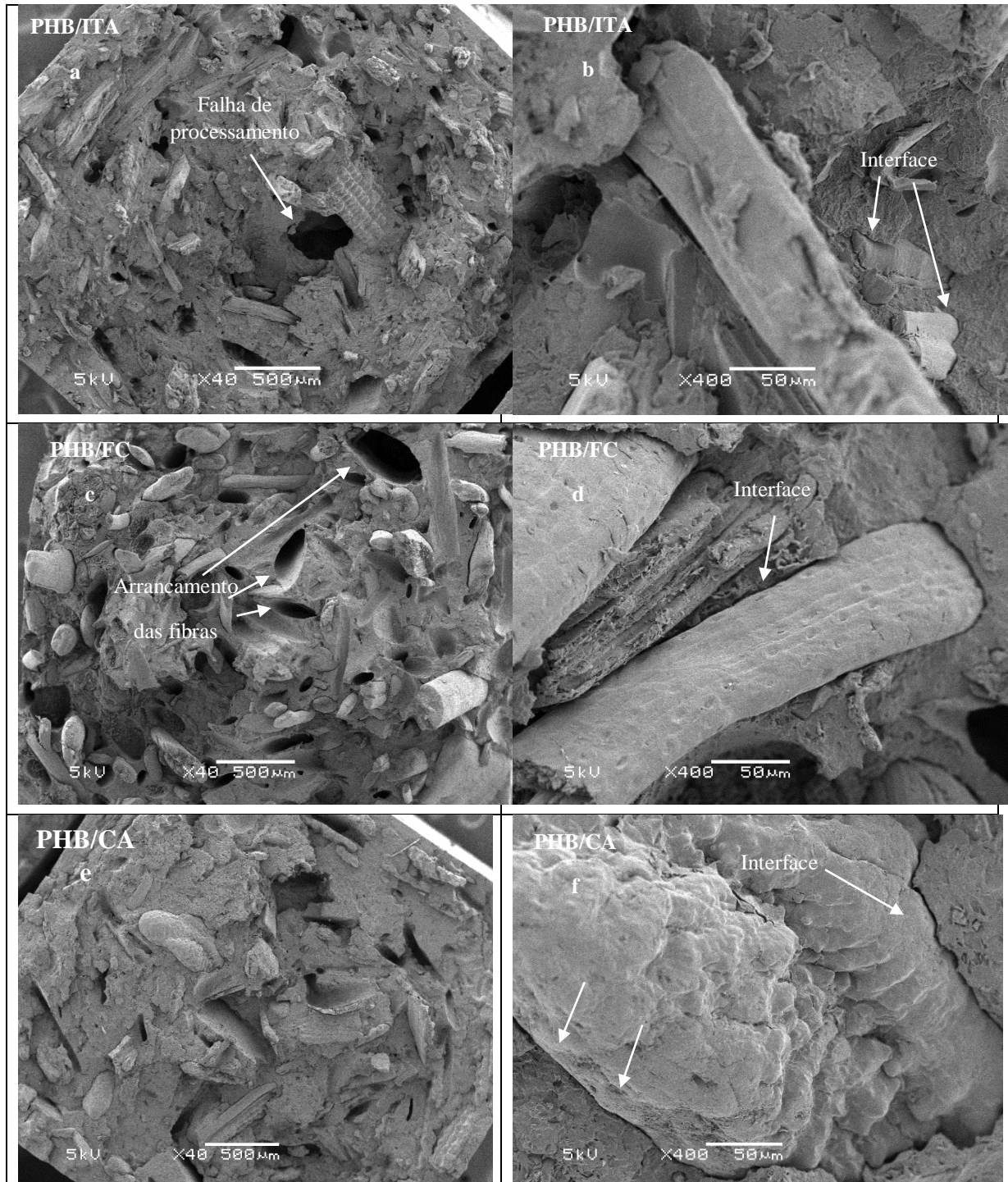


Figura 63. Imagens de MEV dos compósitos PHB/ITA (a), (b), PHB/FC (c), (d) e PHB/CA (e) e (f).

5.4.5. Avaliação do Teor de Vazios dos Compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA – Fase 3

A Figura 65 representa o teor de vazios comparativo entre os compósitos reforçados com as diferentes fibras vegetais, PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA.

O compósito PHB/FC obteve o maior teor de vazios frente aos outros dois compósitos, PHB/ITA e PHB/CA. Esse resultado está relacionado com os dados obtidos do módulo elástico, conforme a Figura 62 (tensão/deformação) do item 5.4.3.1, demonstrando a melhor interação entre a fibra e a matriz do compósito reforçado com Itaúba (ITA) e casca de arroz (CA). O maior teor obtido 8,3 para o compósito PHB/FC pode estar relacionado com o aprisionamento de bolhas, durante o processamento, ou pela baixa adesão na interface entre a matriz e o reforço. Resultado esse, que pode ser corroborado com as imagens de MEV da Figura 63. Entretanto, essas bolhas podem estar localizadas somente na matriz; resultado este de uma infinidade de fatores, como: as alterações nos parâmetros de processamento inadequados, dentre eles estão, o tempo de injeção, pressão, temperatura, ou ainda formulação do compósito. A umidade absorvida pelo reforço é outro fator de grande influência para formação de vazios.

Segundo Sanchez, E. M. S. *et al.*, (2010), a baixa densidade dos materiais compósitos reforçados com fibras naturais é consequência da fraca adesão entre a fibra e a matriz, o que não ocorre em compósitos reforçados com fibras sintéticas. Pode-se relacionar essa afirmação com a fraca adesão do compósito PHB/FC.

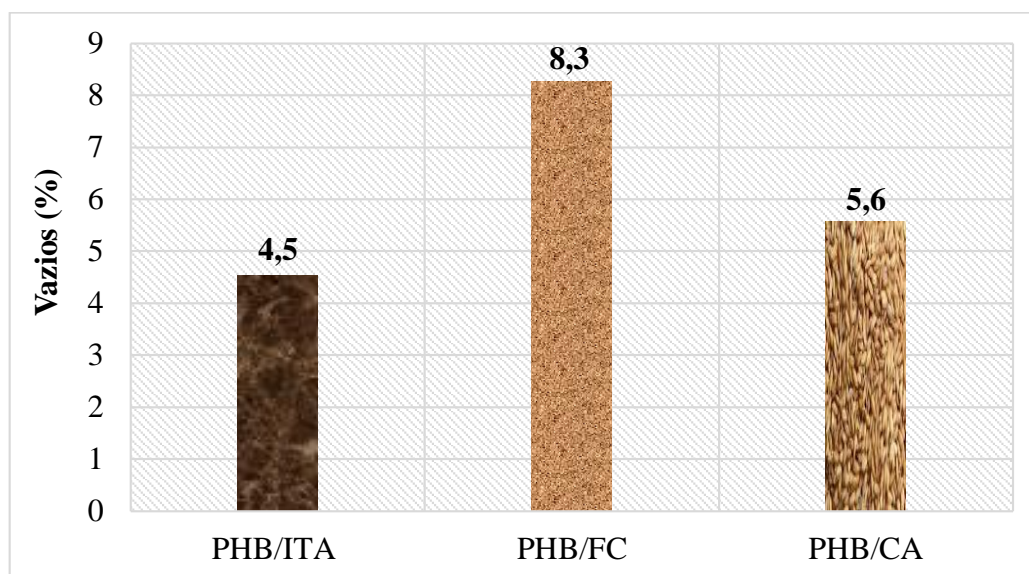


Figura 64. Avaliação do percentual de vazios dos compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA.

5.4.6. Avaliação da Absorção de Água do PHB e os compósitos - da Fase 3

A Figura 66 mostra os resultados do ensaio de absorção de água do PHB e compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA, por um período de 7 dias. Este período foi determinado em função da estabilização da absorção da umidade.

Observa-se que em relação a absorção dos compósitos, de maneira geral, é muito superior em relação ao PHB. O maior teor ocorreu para o compósito PHB/FC 5,3 % de absorção de água. Os resultados mostram que o polímero puro tem caráter hidrofóbico, com absorção em torno de 0,5%. Entretanto, com o passar do tempo em contato com a umidade este poliéster sofre degradação hidrolítica (WOODARD; GRUNLAN, 2018). No entanto, a adição das fibras tornou o material hidrofílico. Justificável, pois os materiais lignocelulósicos tem alto poder de absorção de umidade, devido a sua estrutura fibrilar, que facilitam a permeabilidade da água, o que facilita o ganho de massa pelo compósito. Os espaços vazios também justificam a maior absorção de água. Fato ocorrido com o PHB/FC, que pode ser comprovado através das imagens de MEV da Figura 64, do item 5.4.4. Esses resultados também foram encontrados por Joyyi *et al.*, 2017, em estudo das propriedades compostas e biodegradação de poli (3HB-co-3HHx) reforçados com fibras de kenaf curtas. Em estudo de compostos de matriz de polipropileno reforçados com fibras de coco, Gelfuso; Silva; Thomazini (2011), também obteve resultados próximos de 12% de absorção de água para ensaio de 200 horas de imersão das amostras.

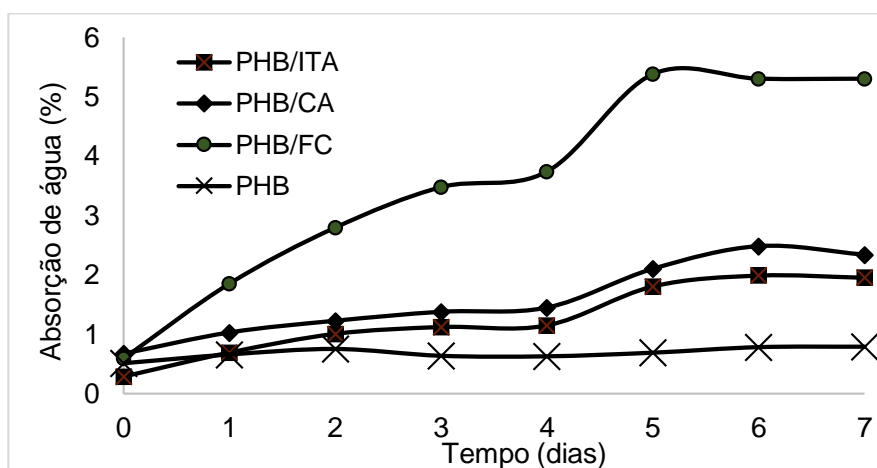


Figura 65. Absorção de água do PHB e compósitos PHB/ITA, PHB/FC e PHB/CA.

Após a caracterização dos compósitos realizada na etapa 1, foi definido através dos resultados que, os compósitos PHB/CA e PHB/ITA tiveram resultados mais expressivos para o desenvolvimento dos materiais compósitos com relação às propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas em relação a matriz pura PHB.

5.5. Avaliação físico-química do solo compostado - Etapa 2

Nesta etapa serão apresentados os resultados da caracterização do solo compostado, dentre os principais resultados foram avaliados a granulometria do solo, a umidade do solo, o grau de nutrientes, o nível de acidez através do pH e a condutividade elétrica. O intuito de realizar essas análises no solo foi relacionar a influência do comportamento desses parâmetros com a degradação dos corpos de prova dos compósitos e polímeros puros enterrados nesse meio.

5.5.1. Avaliação e caracterização física do solo

Esta etapa consistiu em caracterizar o solo compostado antes e durante a degradação dos compósitos desenvolvidos na Etapa 1, os quais foram enterrados, conforme descrito na metodologia. O objetivo foi acompanhar o comportamento físico, químico e microbiológico do solo durante a compostagem e degradação ou não dos compósitos.

5.5.1.1. Análise granulométrica do solo compostado

A análise granulométrica das partículas do solo pode sofrer influências de vários parâmetros físicos dentre eles o mais importante é a umidade do solo, a retenção dessa umidade a lixiviação de nutrientes, dentre outros. A Figura 67, mostra a distribuição granulométrica da amostra de solo oriundas do solo compostado deste estudo.

A amostra de solo analisada teve uma distribuição relativamente homogênea, com o maior percentual 21,94% de partículas de até 2 mm e 20,7% de partículas finas (pó). O restante

da amostra se manteve bem distribuída, determinando um solo homogêneo (Figura 50). As partículas maiores permitem a penetração da água da chuva e da umidade do ambiente, bem como a permeabilidade por todo o solo. Segundo (CARVALHO; DE ALMEIDA, 2004) a granulometria das partículas são determinadas conforme a norma NBR 6502 e o cálculo do percentual do maior diâmetro dividido pelo percentual do menor diâmetro (U), determina a uniformidade do solo. Conforme a norma citada solos com $U < 5$, o solo é considerado uniforme.

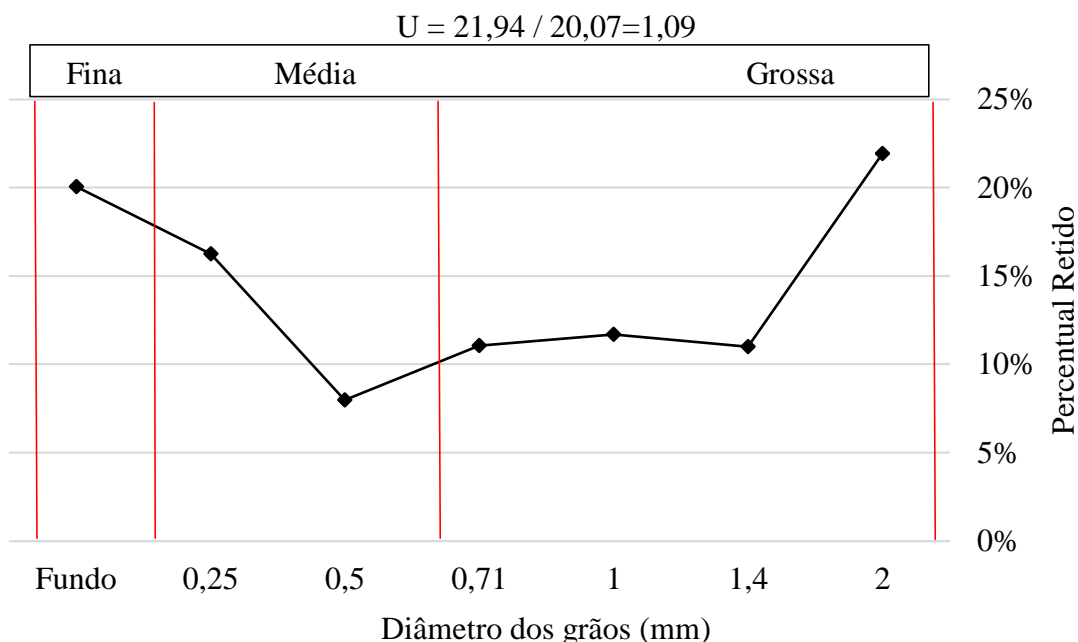


Figura 66. Distribuição granulométrica do solo compostado.

5.5.1.2. Avaliação da densidade, densidade da partícula (D_p) e Porosidade total do solo.

Nos ensaios realizados, em triplicata, obteve-se a densidade do solo de $0,915 \text{ g/cm}^3$, a densidade da partícula do solo $1,706 \text{ g/cm}^3$ e a porosidade total do solo $46,28\%$, conforme a Tabela 12, o que caracteriza um solo argiloso e neste caso tendendo a manter um grau de umidade adequado e propício ao crescimento microbiano.

Os resultados obtidos para densidade do solo estão relacionados com o nível de compactação durante o ensaio e conseqüentemente com a porosidade obtida. Quanto maior a densidade menor a porosidade do solo. A alta densidade do solo pode implicar na falta de oxigenação, acarretando prejuízos ao crescimento microbiano e gerando baixa umidade. Neste

estudo, o controle desses parâmetros foi de suma importância para a verificação do crescimento da biota que, provavelmente influenciaram a degradação das amostras de compósitos poliméricos (FROEHLICH; MILES; ROBBINS, 1985). Solo com densidades entre 0,90 e 1,30 ou massa específica de 900 a 1.300 kg m⁻³, são considerados solos argilosos, indicando assim uma boa aeração e baixa compactação.

A densidade de partículas do solo é uma importante propriedade para o cálculo da porosidade do solo, muitos estudos assumem um valor constante. Entretanto, sabe-se que a densidade da partícula está relacionada com a composição química do solo (SCHJØNNING et al., 2017). Os solos compostos de minerais possuem densidades que variam de 2,4 a 2,9 g.cm³, e esses valores são afetados pelo tipo mineral, por exemplo, gesso, biotita e hematita. Segundo (RÜHLMANN; KÖRSCHENS; GRAEFE, 2006), solos ricos em componentes orgânicos, possuem densidade de partícula que podem variar entre 1,0 e 1,5 g/cm³ dependendo do grau de decomposição.

De acordo com a EMBRAPA, a porosidade é constituída pelo espaço vazio, após o arranjo dos componentes da parte sólida do solo e que, em condições naturais, pode ser ocupada por água e ar, (EMBRAPA, 2011). O perfil de porosidade do solo pode contribuir na colonização do solo por fungos e bactérias, além da difusão de nutrientes, que é fator de suma importância para esse estudo.

Segundo (DA VEIGA et al., 2007), em seu estudo de compressibilidade e penetrabilidade de solos do sul do Brasil, foram encontrados resultados de porosidade total entre 51% a 59%. No entanto, os autores citados investigaram solos manipulados por manejo agrícola, onde o solo é revolvido de tempos em tempos, reduzindo a sua compactação. Não foram encontrados dados de porosidade total em aterro sanitário, o qual esse estudo se assemelha.

Tabela 12. Densidade do solo

Amostra	Densidade do solo (g/cm ³)	Densidade da partícula do solo (g/cm ³)	Porosidade Total (%)
1	0,949	1,655	42,62
2	0,848	1,625	47,78
3	0,948	1,839	48,43
Média	0,915	1,706	46,28
Desvio	0,06	0,116	3,18

5.5.1.3. Avaliação do teor de umidade

Condições ambientais como a umidade e pH desempenham um papel significativo no grau de biodegradação de bioplásticos. Por esse motivo a realização dessas análises foram de suma importância para esse estudo. O resultado foi originário de amostras em triplicata. O interesse foi verificar se o teor de umidade era adequado ao desenvolvimento de organismos que pudesse auxiliar a degradação dos compósitos poliméricos.

Conforme Guariz *et al.* (2009) a umidade do solo exerce grande influência quanto a compactação e aeração do solo e conseqüentemente propicia o ambiente adequado ao desenvolvimento de plantas e microrganismos.

Alguns autores descrevem o teor de umidade para degradação do PHB em torno de 70% (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017), ou seja similar a um lodo. No entanto, a finalidade desse estudo foi simular um aterro sanitário, o qual suas condições de umidade e temperatura ficam expostas ao intemperismo natural. A umidade encontrada no solo foi de 45,93% conforme descrito na Tabela 13.

Tabela 13. Teor de umidade do solo compostado

Amostra	Teor de Umidade (%)
1	45,73
2	45,91
3	46,15
Média	45,93
Desvio	0,21

5.5.2. Avaliação e caracterização física e química do solo

As avaliações física e química do solo foram realizadas durante os meses de março/2017 a janeiro/2018, onde os corpos de prova estiveram enterrados para verificação da degradação

dos polímeros e compósitos. Foram medidos, o teor de umidade, o pH em água e KCl, a condutividade elétrica, a acidez trocável e o percentual de nitrogênio no solo.

5.5.2.1. Análise de pH em KCl e água.

Os processos de acidificação do solo, em solos arejados, podem ser consequência da produção de vários ácidos, da absorção de íons pela biota, das entradas e transformações do nitrogênio por matéria orgânica ou fertilizantes, ocorrendo assim a deposição ácida. No entanto, alguns processos ecossistêmicos também podem diminuir o pH do solo (BOLAN; CURTIN; ADRIANO, 2005).

Os níveis de pH no solo controlam vários processos químicos. No entanto a importância desse controle, nesse estudo, visa identificar o nível de toxicidade do solo em decorrência da degradação dos polímeros e compósitos poliméricos. Alguns estudos consolidados (VELOSO *et al.*, 1992; HUE; CRADDOCK; ADAMS, 1986) afirmam que, o pH abaixo de 5 é um indicativo da presença de metais no solo, o que resultaria em algum nível de toxicidade do solo. Por esse motivo é imprescindível avaliar o pH, afinal não é desejável que a degradação possa causar danos ao meio ambiente em que se degrada, nesse caso o solo.

A Figura 68 apresenta a média dos valores de pH desde a preparação do solo compostado até o tempo de degradação dos polímeros e compósitos poliméricos. Foi possível verificar que o pH se manteve na faixa de 7,3 a 7,5 em média para todos os solos simulados os quais degradavam os corpos de prova poliméricos. Valores esses que descartam a presença de metais no solo compostado analisado.

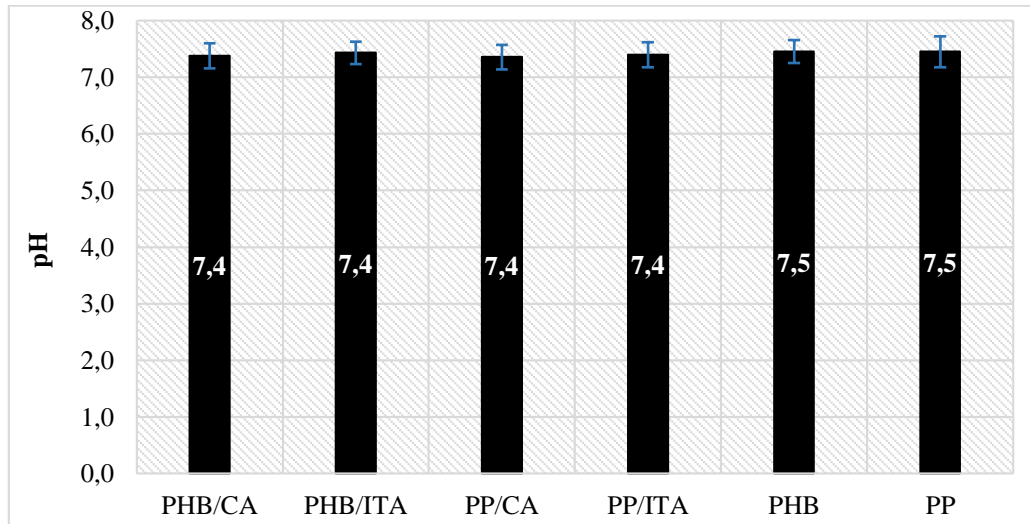


Figura 67. Média do pH do solo em H₂O ao longo do tempo da degradação das amostras.

Os níveis de pH também foram testados em KCl. Essa metodologia é utilizada com a finalidade de avaliar o pH em solos com alcalinidade alterada, devido ao uso de elementos alcalinos para correção da acidez no solo. Os resultados apresentados na Figura 69 mostram resultados semelhantes com as medições de pH em água (Fig. 68) o que pode determinar que o solo não tem interferência do uso de substâncias para correção da alcalinidade. Desta forma, pode-se afirmar que os níveis de pH indicam a ausência de metais no solo (BOLAN; CURTIN; ADRIANO, 2005).

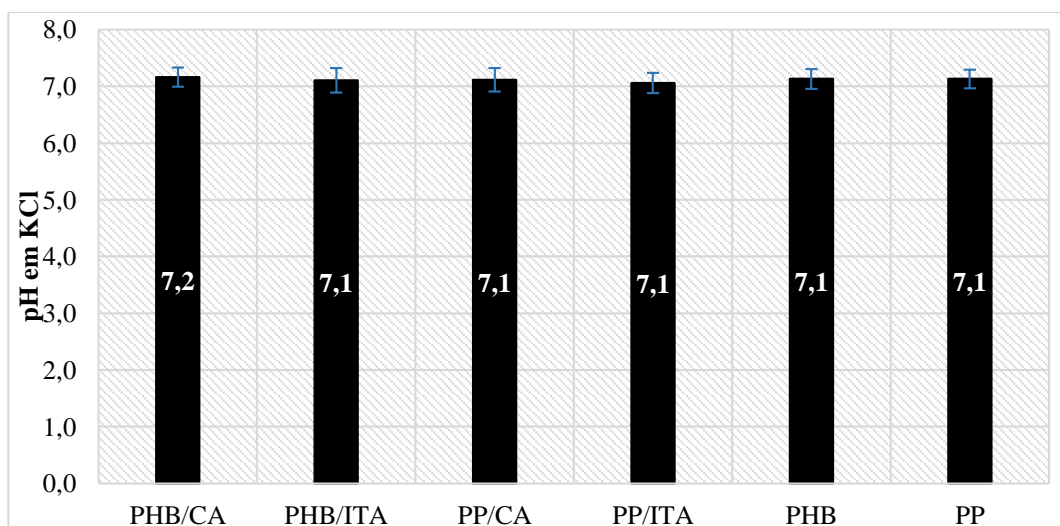


Figura 68. Média do pH do solo em KCl ao longo do tempo da degradação das amostras.

5.5.2.2. Avaliação da condutividade elétrica do solo (CE).

A Figura 70 mostra a média e o desvio padrão das amostras do acompanhamento da condutividade elétrica do solo durante o tempo de compostagem dos materiais (agosto/2017 a janeiro/2018). O objetivo desse ensaio foi verificar a atividade das partículas elétricas no solo (íons e cátions) contidos em sais presente no solo, argila ou até percentual de areia, ou ainda fazendo parte da matéria orgânica (LESCH, 2005). A dissociação de ácidos ou bases pode ter relação com a atividade de degradação e velocidade com que essa ocorre nos corpos de prova.

Verificou-se que os valores médios mais elevados da CE ocorreram para os compósitos reforçados com casca de arroz (CA), podendo-se assim concluir que, a atividade elétrica ocorreu devido a presença da fibra CA e não da degradação do polímero biodegradável PHB.

A justificativa para essa ocorrência seria a presença do alto teor de sílica na casca de arroz conforme mostra (SZEWCZUK-KARPISZ; WISNIEWSKA, 2019), onde enfatizam a mobilidade eletroquímica no solo em presença de SiO_2 .

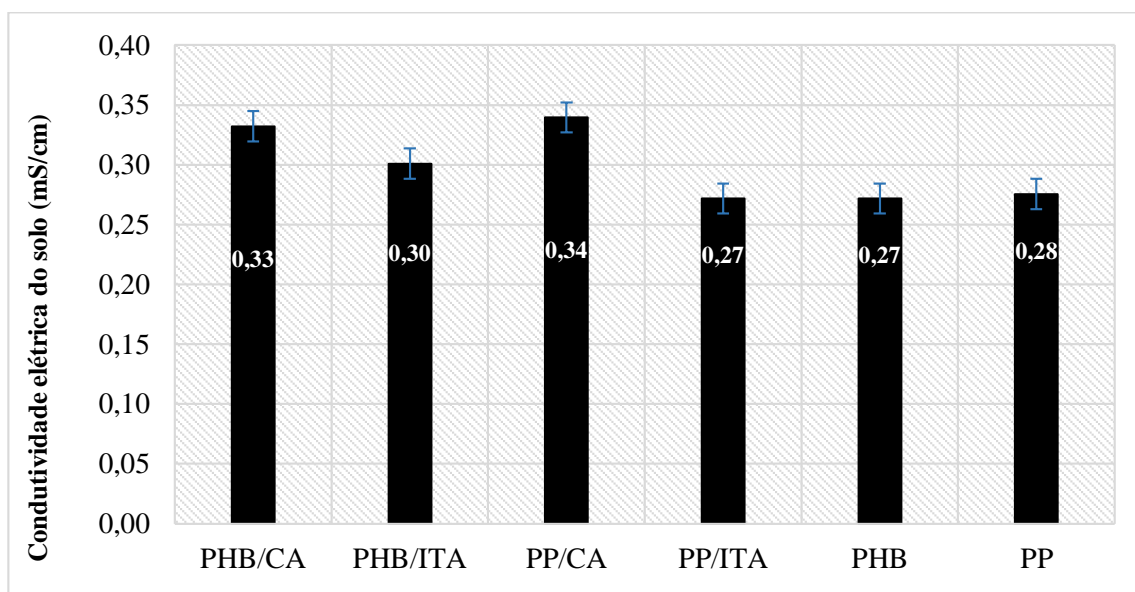


Figura 69. Condutividade elétrica média do solo.

5.5.2.3. Avaliação da acidez trocável no solo durante a compostagem dos corpos de prova

A avaliação da acidez trocável no solo foi um fator determinante para verificação da presença de metais no solo (EMBRAPA, 2011). A análise determinou a presença de cátions, pela decomposição da matéria orgânica, conforme mostra a Figura 71. Segundo Cunha *et al.* (2015), existem particularidades de cada solução extratora, no caso em estudo ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$) não é totalmente adequado para quantificar somente as formas trocáveis do elemento Al. A alta concentração salina da solução tende a dissolver não só as formas monoméricas dos compostos de Al, como também outras formas de Al inorgânicos. De maneira geral, nem todo o Al quantificado pelo $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ participa das reações de troca no complexo coloidal do solo, com isso o Al trocável pode ser superestimado. No entanto, nesse estudo os valores médios e seus desvios bem reduzidos em relação ao que Cunha *et al.* (2015) consideraram alto para acidez trocável do alumínio (em torno de 4 cmol kg^{-1}), quando superestimados.

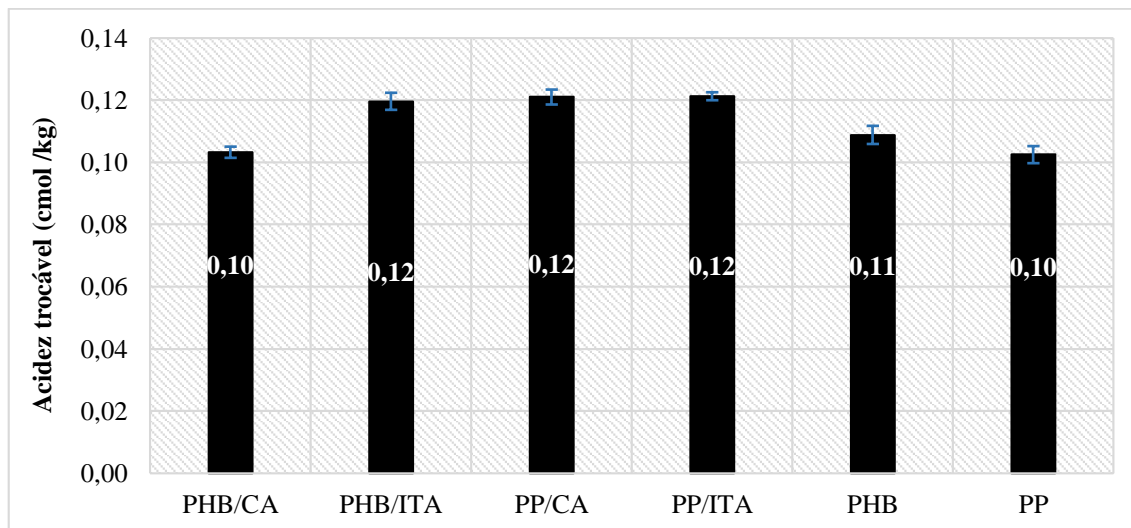


Figura 70. Acidez trocável média do solo durante a degradação dos compósitos.

5.5.2.4. Análise dos Nutrientes do Solo durante a compostagem dos corpos de prova – Nitrogênio.

O principal objetivo para avaliação desse nutriente no solo foi verificar a decomposição e fixação da matéria orgânica do composto aplicado no solo antes do enterramento dos corpos de prova (BREMNER, 1960) e depois do tempo de degradação. Os resultados obtidos conforme os dados da Figura 72, foram obtidos em dois momentos para verificar o teor percentual de nitrogênio. Segundo Soest e Van (2016), solos compostados possuem em média 12,6% de N, valores aproximados para a medição final desse estudo. Os valores acima do esperado na medição inicial, se devem provavelmente, a adição dos compostos orgânicos à terra que, não haviam sido digeridos até a primeira análise realizada.

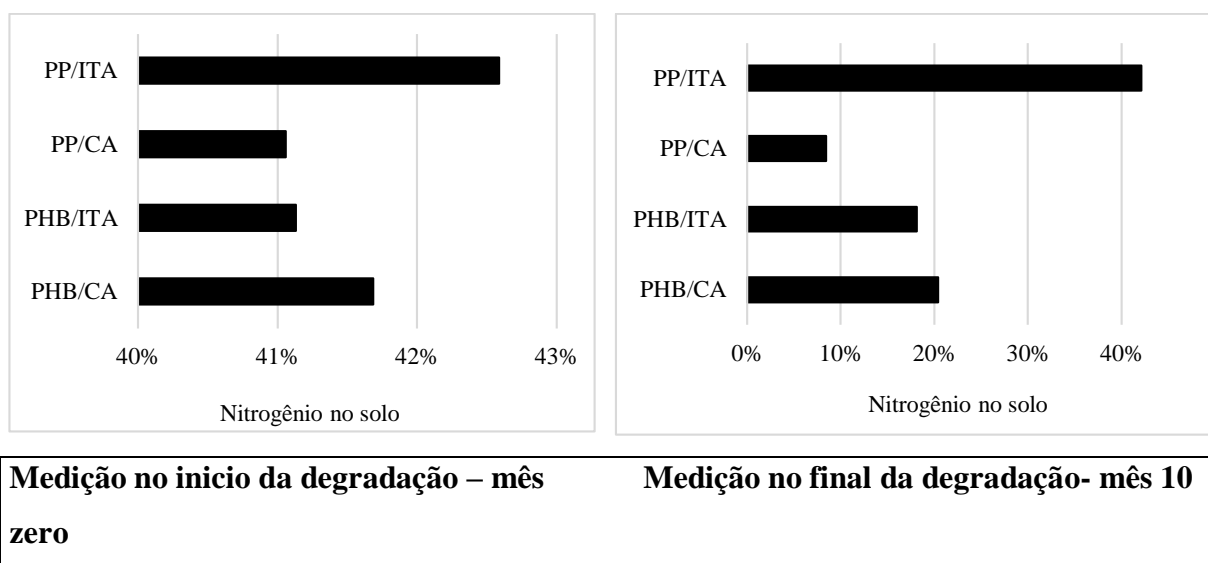


Figura 71. Percentual de nitrogênio no solo.

5.5.3. Avaliação da toxicidade no solo durante a degradação dos corpos de prova

O objetivo desse ensaio foi analisar se havia presença de metais pesados no solo compostado e a liberação de materiais tóxicos durante a degradação dos corpos de prova, este ensaio é amplamente utilizado para este fim, conforme relata a literatura (LIMAN; ACIKBAS; CIĞERCI, 2019).

O ensaio foi realizado em amostras de solo, as quais estavam em degradação os corpos de prova dos polímeros puros (PHB e PP) e os compósitos (PHB/CA, PHB/ITA, PP/CA e

PP/ITA), conforme mostram as Figuras 73 e 74 (imagens fotográficas). A avaliação foi realizada por 3 meses consecutivos durante o período de degradação, de março a junho de 2018. Durante os experimentos o crescimento das raízes da espécie *Allium cepa* (cebola comum) se manteve positivo e constante para todas as amostras analisadas, não havendo necessidade de repetições, comprovando a ausência de toxicidade (CHANDRA et al., 2005). Observou-se o crescimento maior das raízes para os solos compostados e com degradação polimérica em andamento maior, comparativamente ao solo não compostado e sem material em degradação, usado como referência (branco), o que indica a presença de nutrientes no solo compostado, sendo o que provavelmente auxiliou o maior crescimento das raízes dos bulbos (FARIA; SILVA; MENDES, 2007). Esses nutrientes podem ser de origem orgânica do composto acrescido ao solo ou ainda que, as degradações dos corpos de prova estariam liberando nutrientes para o solo e contribuindo com a melhoria da qualidade do mesmo.

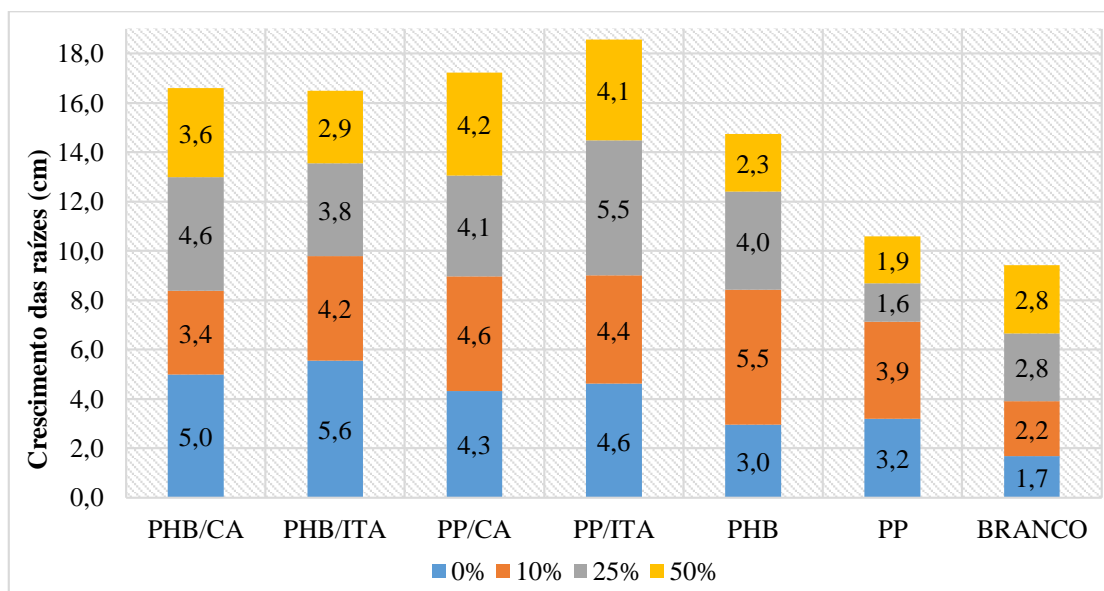


Figura 72. Crescimento das raízes em concentração de solo compostado.

5.6. Avaliação da degradação abiótica e biótica em solo simulado das amostras dos polímeros e compósitos poliméricos estudados.

A avaliação da degradação dos corpos de prova foi realizada através da perda de massa, análise microbiológica do meio, imagens fotográficas e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.6.1. Avaliação da Degradação Abiótica por Perda de Massa dos Corpos de Prova em Solo Compostado.

A perda de massa foi realizada por 10 meses a partir do mês de agosto/2017 até janeiro/2018. A Figura 75 mostra um percentual de degradação considerável para os compósitos de matriz biodegradável, o que era esperado. O PHB/CA, degradou em média 95%, o PHB teve 15% de sua massa perdida e o PHB/ITA em torno de 6% de degradação. O PHB reforçado com casca de arroz mostrou ser o compósito mais suscetível a degradação. Sabendo-se que os materiais poliméricos são degradados, inicialmente, pela fase amorfa (CHINAGLIA; TOSIN; DEGLI-INNOCENTI, 2018), este fato explica a ampla degradação do PHB/CA, cujo o percentual de cristalinidade (X_c) obtido para compósito foi de 29,5% (Tabela 11), o que contribui para o ataque de compostos que auxiliam a degradação. Segundo Montagna (2014), nessa região são gerados radicais livres que podem permear até as regiões cristalinas, ampliando assim a degradação por todo o material. Acredita-se que, a maior dispersão da granulometria da CA influenciou na criação de tensões internas criando fissuras e vazios para a entrada da umidade e a lixiviação de componentes do material.

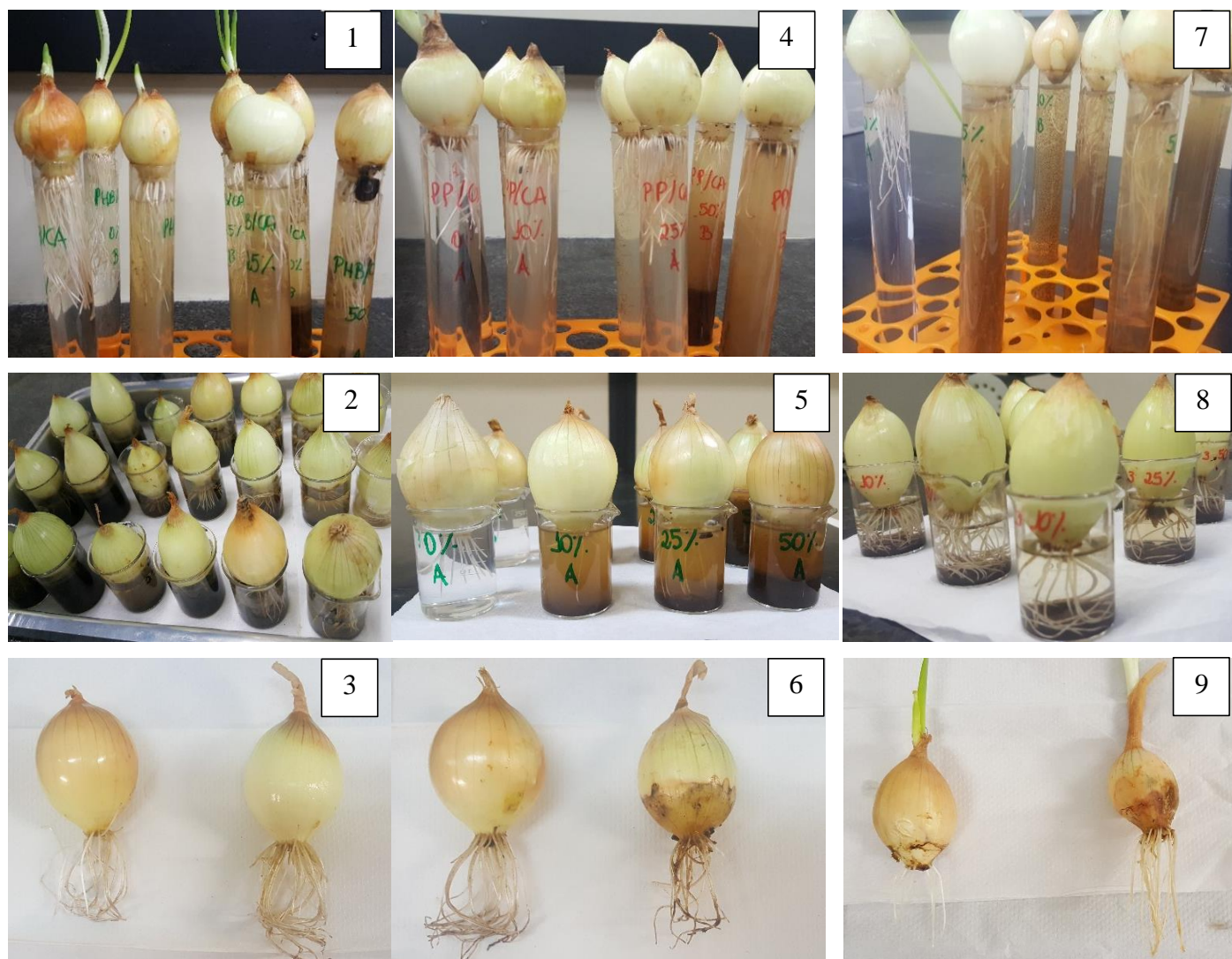


Figura 73. Imagens fotográficas da análise de toxicidade (*Allium teste*), 1, 2 e 3 (PHB/CA); 4, 5 e 6 (PP/CA) e 7, 8 e 9 (branco).

Segundo Emadian; Onay e Emirel (2017) o PHB em degradação no solo, sob condições reais de temperatura e umidade podem ter até 98% de perda de massa e compósitos reforçados com até 40% de casca de arroz em solo a temperatura média de 35°C tiveram mais que 90% de degradação. O teor de celulose das fibras, tanto da CA, em torno de 51%, quanto da ITA, próximo de 46%, podem ter contribuído para a degradação desses materiais. Os polissacarídeos são suscetíveis a degradação por microrganismos e atacam a hemicelulose e celulose que aceleram o processo de degradação (CARASCHI; RAMOS; LEÃO, 2008)(RYCZKOWSKI, 2002).

Os compósitos poliméricos com a matriz de poliolefina (PP) tiveram percentuais de perda de massa desprezíveis, PP/CA em torno de 0,18%, PP/ITA 2% e o PP teve um pequeno aumento de massa, provavelmente, devido a formação de bolhas e rugosidade no corpo de prova o qual pode ter encapsulado algum teor de umidade. Conforme Montagna (2014), a degradação do PP pode estar relacionada a algum contaminante ou impureza do processamento que, pode ter contribuído para formação de rugosidade, facilitando assim, a cisão de algumas cadeias, provocando fissuras que propiciaram a absorção de umidade. Portanto, segundo esse ensaio foi possível verificar que todos os corpos de prova com matriz PHB sofreram degradação por perda de massa e os corpos de prova com matriz. Entretanto, para corpos de prova com matriz PP não foram constatadas perdas de massa.

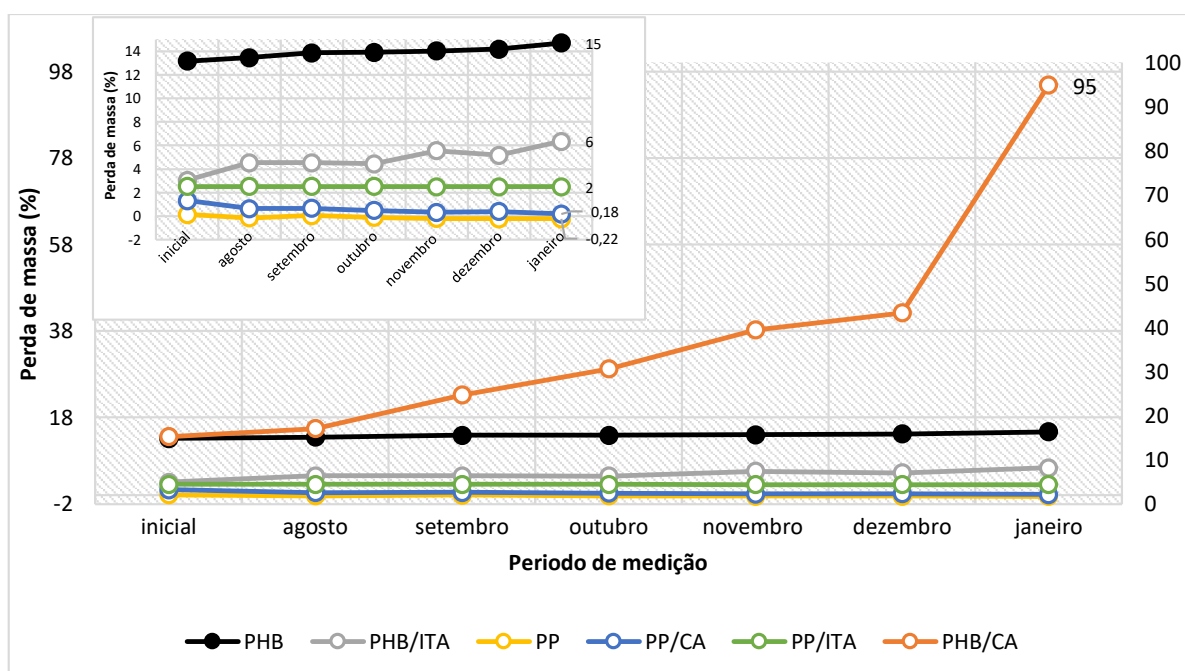


Figura 74. Percentual de perda de massa dos corpos de prova.

5.6.2. Influência do índice pluviométrico no solo compostado

Conforme a descrição da metodologia, os corpos de prova foram mantidos em solo compostado em ambiente exposto ao intemperismo, com a finalidade de simular um aterro sanitário. Os corpos de prova foram enterrados no solo compostado em março/2017, 90 dias após a primeira compostagem conforme a norma ASTM D6400. Sabendo-se que o PHB sofre degradação eletrolítica (CASARIN et al., 2011), houve a necessidade de acompanhar o índice pluviométrico do período em que o solo esteve exposto (somente o solo, nos 3 primeiros meses) e o período de degradação dos corpos de prova foi de 9 meses. Completando assim, o período de 1 ano (janeiro de 2017 a janeiro de 2018).

Conforme mostra a Figura 76 a precipitação média do ano de 2017 (INMET - INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 2017), foi possível verificar que os meses mais chuvosos foram janeiro, maio, junho e outubro. Dentre esses meses: maio, junho e outubro, a presença de umidade, provavelmente, pode ter contribuído para aceleração da degradação dos corpos de prova, visto que, houve alagamento constante, nesses meses, nas composteiras. Os poliésteres sofrem degradação hidrolítica na presença de água conforme relata a literatura (CASARIN et al., 2011). Portanto, foi possível afirmar que o aumento da quantidade de precipitação contribuiu para a degradação hidrolítica dos corpos de prova.

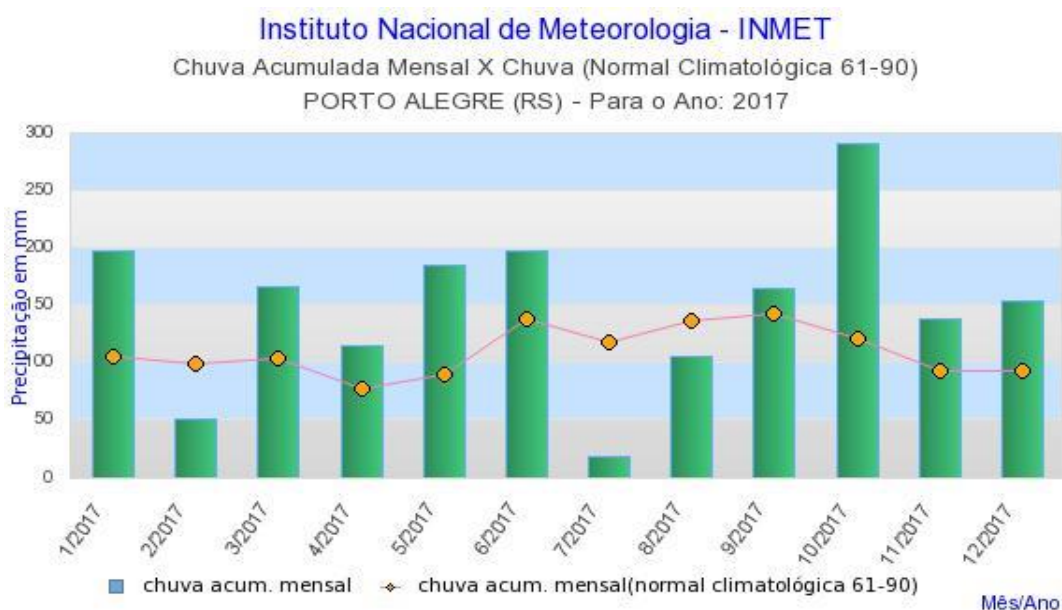


Figura 75. Precipitação mensal de chuvas no ano de 2017.
(INMET - INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 2017).

5.6.3. Avaliação do teor de umidade médio dos corpos de prova

O teor de umidade dos corpos de prova foi acompanhado durante 6 meses (agosto/2017 a janeiro/2018). A finalidade foi acompanhar a perda de massa real dos corpos de prova, conforme descrito na metodologia.

A Figura 77, mostra o alto teor de umidade para o PHB/CA 15,69%, seguido pelo PHB/ITA 6,93%, o que permite relacionar a absorção de umidade com o nível de degradação dos compósitos conforme discutido no item 5.6.1. A presença umidade desses compósitos está relacionada não só com o teor de fibras no compósito como também a afinidade eletrolítica do PHB na superfície dos corpos de prova (SHEN; ZHANG; WEI, 2009), (ZENG et al., 2016). O que contribuiu para absorção do teor de umidade das amostras ao longo dos meses da degradação.

O resultado dessa avaliação foi significativo, pois há relação entre este resultado e a perda de massa analisado no item 5.6.1, bem como a análise morfológica dos corpos de prova.

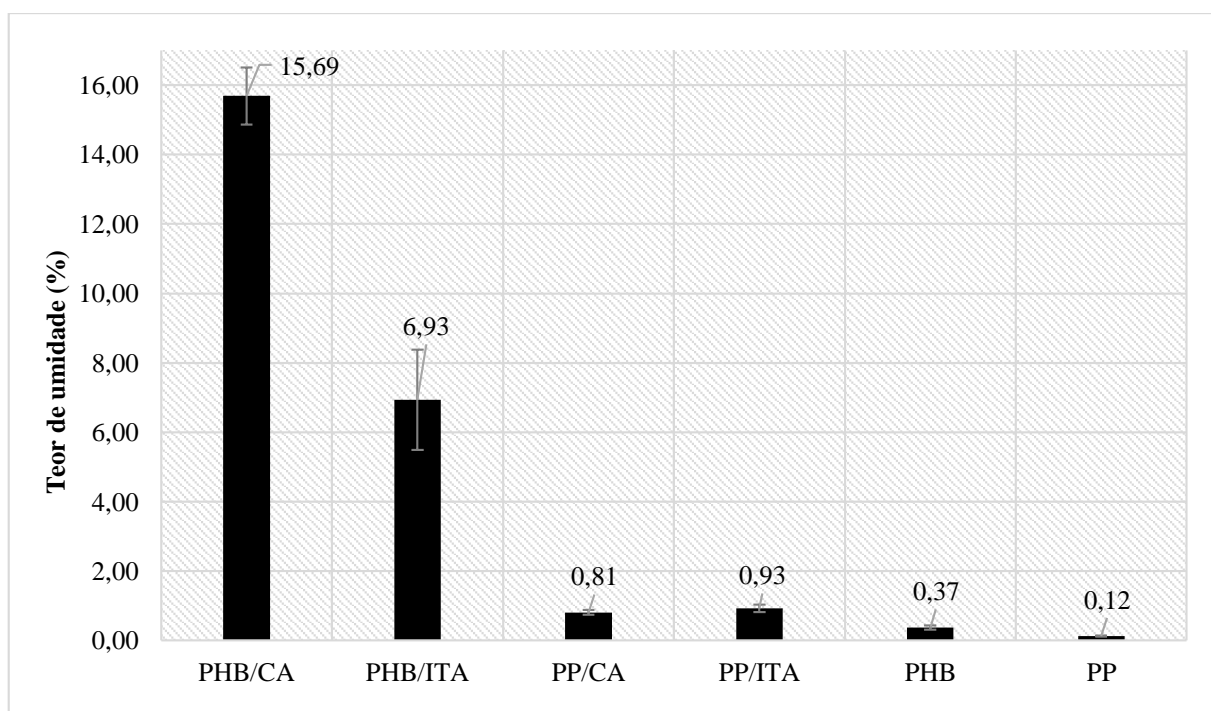


Figura 76. Teor de umidade médio dos corpos de prova durante a degradação.

5.6.4. Avaliação da degradação superficial por imagens fotográficas

As imagens foram obtidas durante a pesagem dos corpos de prova para obtenção da perda de massa e acompanhamento da degradação. Na Figura 78 são apresentadas fotografias do PHB puro e dos compósitos PHB/CA e PHB/ITA, do tempo zero (linha 1), antes do enterramento dos corpos de prova no solo compostado, com um mês após o tempo de degradação (linha 2), do tempo 6, seis meses de degradação e finalmente com 10 meses de degradação. O ensaio foi finalizado no tempo de 10 meses devido a quase total deterioração do compósito PHB/CA, dificultando a pesagem, pois o material PHB/CA se decompôs totalmente nesse período.

Foi possível avaliar que os corpos de prova do PHB e do compósito PHB/ITA mantiveram-se íntegros apesar da visível degradação superficial, No PHB foi visível a formação de bolhas e uma espécie de rugosidade interna, no corpo de prova. O compósito PHB/ITA perdeu totalmente o brilho superficial, a partir do primeiro mês de enterramento dos corpos de prova e nos meses finais mostrados na tabela (6 e 10 meses) o material mostrou-se frágil e quebradiço, apresentando muitas trincas na superfície.

Na Figura 79 são apresentadas fotografias do PP puro e dos compósitos PP/CA e PP/ITA, do tempo zero (linha 1), antes do enterramento dos corpos de prova no solo compostado (simulando aterro sanitário), com um mês após o tempo de degradação (linha 2), do tempo 6, seis meses de degradação e finalmente com 10 meses de degradação.

Como aguardado, os corpos de prova não se degradaram como é possível visualizar nas imagens fotográficas, corroborando assim com os resultados da perda de massa e imagens de MEV. No entanto, nessa fase o estudo foi comparativo com a finalidade de reafirmar a não degradação comparativamente com outros compósitos de matriz biodegradável, além de avaliar os impactos no solo desses materiais.

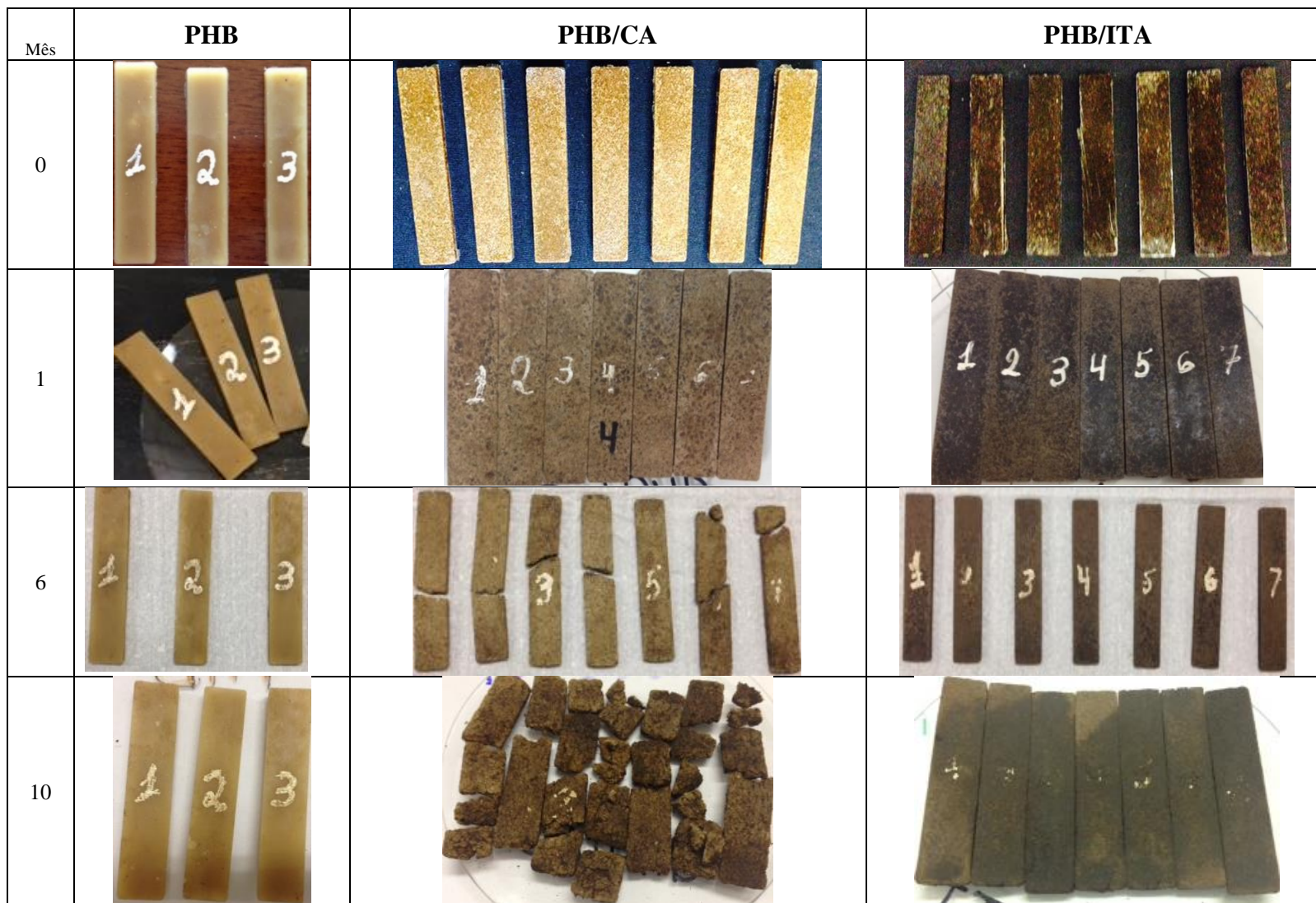


Figura 77. Imagens das amostras do polímero PHB e compósitos PHB/CA e PHB/ITA ao longo do tempo de degradação.



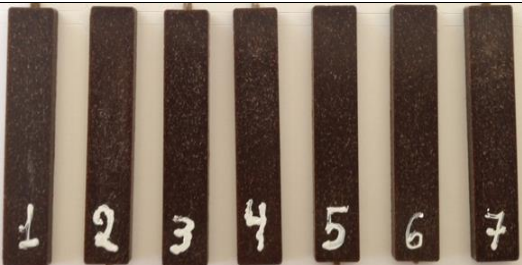









Mês	PP	PP/CA	PP/ITA
0			
1			
6			
10			

Figura 78. Imagens das amostras do polímero PP e compósitos PP/CA e PP/ITA ao longo do tempo de degradação.

5.6.5. Avaliação da morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A morfologia das amostras foi avaliada pelas imagens de MEV das amostras de PHB avaliadas no tempo zero e com 10 meses de degradação em solo compostado, na tentativa de simular uma degradação em aterro sanitário. Como era esperado, foi possível comprovar a degradação do polímero puro PHB utilizando a MEV. Na Figura 80 F, com amplitude de 4000X, pode-se visualizar concavidades e desgaste do material (GUTIERREZ-WING et al., 2010). Este resultado corrobora com o item 5.6.1 desse estudo o qual avalia a perda de massa do material.

A Figura 81 mostra as imagens das amostras de PP no tempo zero e após o tempo dos corpos de prova sob o solo compostado. Como, também esperado, não houve degradação para o PP puro, pois trata-se de uma poliolefina sem qualquer aditivo que pudesse auxiliar a degradação, pois nesse estudo apenas meios naturais e não impactantes ao meio ambiente foram estudados para degradação dos materiais em discussão.

Em relação a Figura 82 que contemplam imagens do compósito PHB/CA no tempo zero e após a degradação, visualiza-se nas imagens D e E a quase total deterioração do material durante o tempo de exposição ao solo compostado. A degradação esperada é comprovada com a considerável perda de massa de aproximadamente 95%. Outros resultados como as análises do solo, com condições de pH, condutividade, etc., favoráveis, conforme as avaliações, também podem ter contribuído para degradação deste compósito, bem como para o compósito PHB/ITA, conforme as imagens de MEV da Figura 83 (DE LEMOS et al., 2017). No entanto, a Figura 83F desse compósito demonstra que a degradação foi bem menos acentuada do que o compósito PHB/CA. Esse fato pode ter relação com o nível de lignina ou constituição celular da madeira itaúba, a qual possui proteção natural contra degradação por microrganismos (DURGANTE; BOTUCATU, 2017).

Através das Figuras 84 e 85, PP/CA e PP/ITA, respectivamente, foi possível verificar um pequeno desgaste superficial dos compósitos, mais nítido nas Figuras 85F e 86F devido a aproximação de 4000X, o qual é possível identificar pequenas trincas na superfície, devido provavelmente a absorção da umidade pelo reforço lignocelulósico, formando assim um caminho para absorção de água no material.

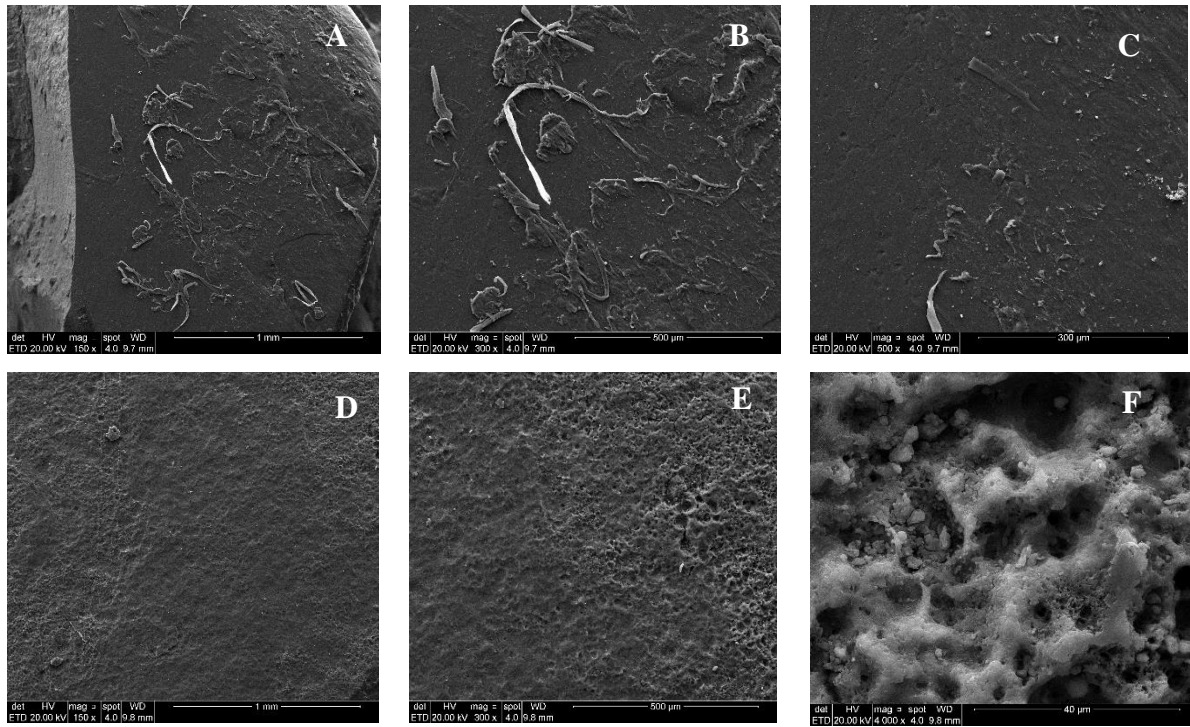


Figura 79. Micrografias do PHB no tempo zero (A, B e C), PHB após degradação (D, E e F).

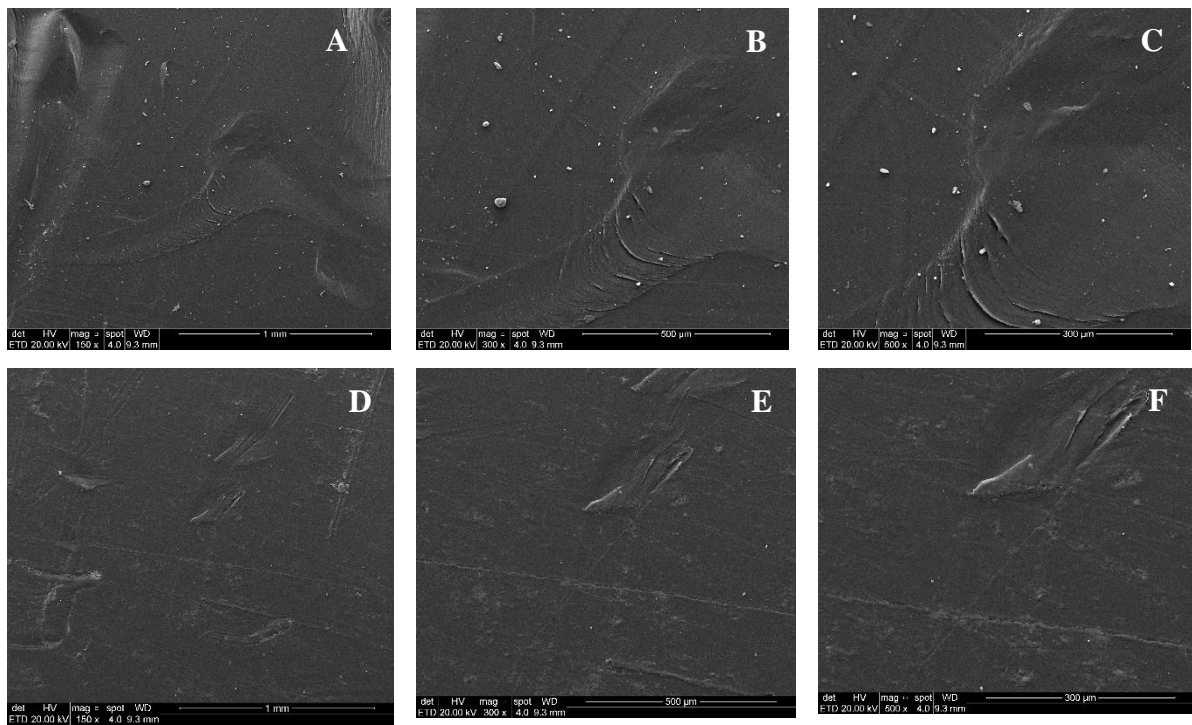


Figura 80. Micrografias do PP no tempo zero (A, B e C), PP após degradação (D, E e F).

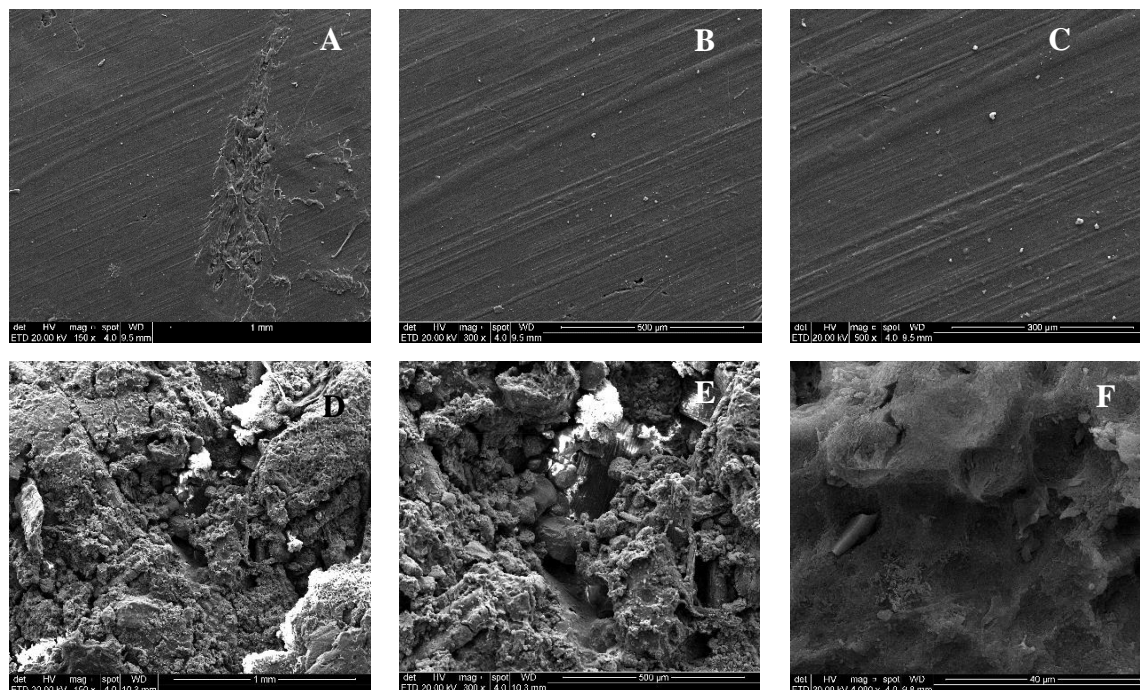


Figura 81. Micrografias do PHB/CA no tempo zero (A, B e C), PHB/CA após degradação (D, E e F).

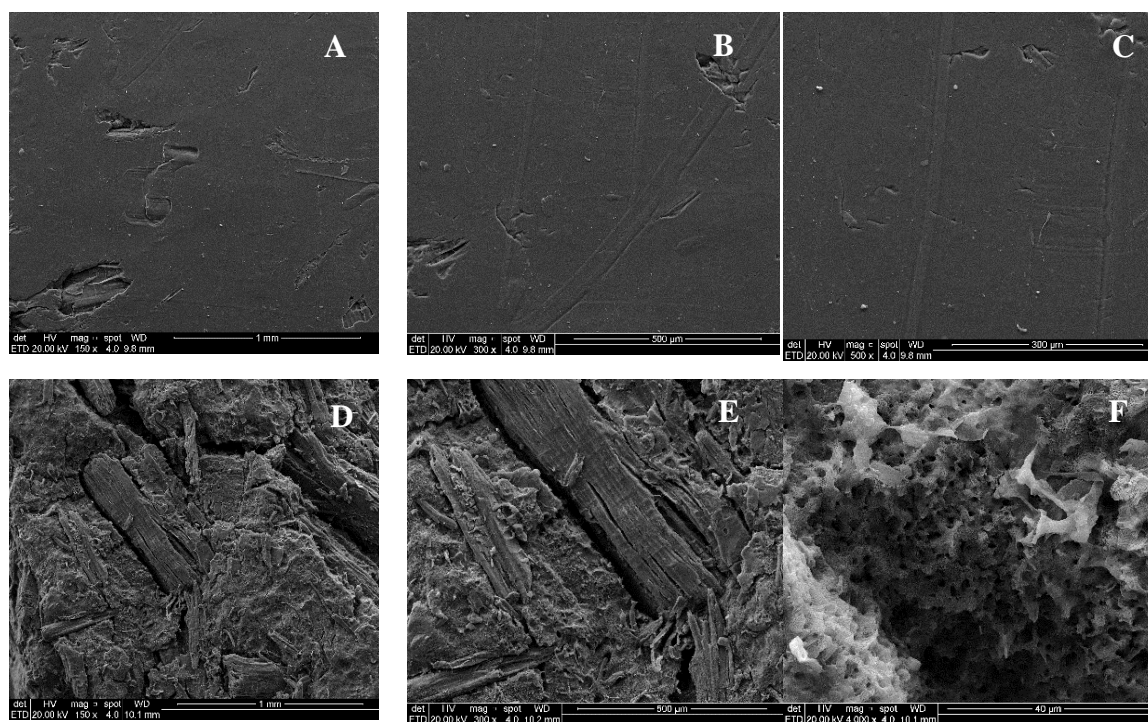


Figura 82. Micrografias do PHB/ITA no tempo zero (A, B e C), PHB/ITA após degradação (D, E e F).

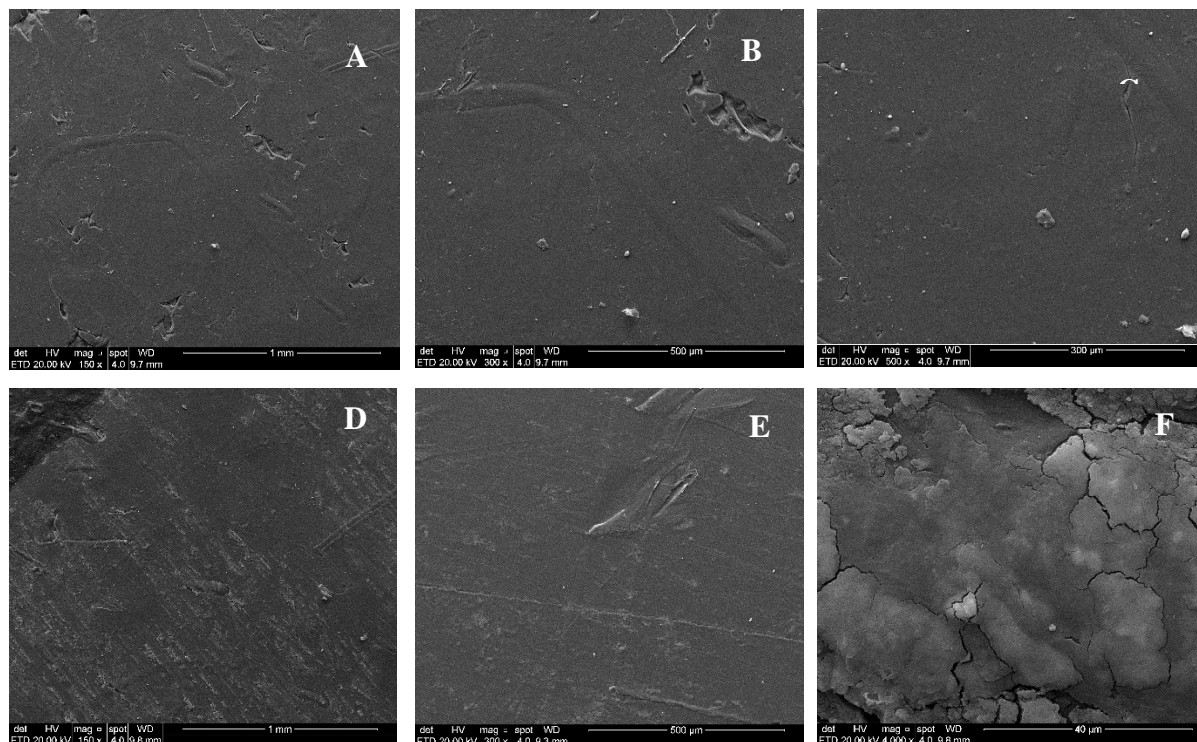


Figura 83. Micrografias do PP/CA no tempo zero (A, B e C), PP/CA após degradação (D, E e F).

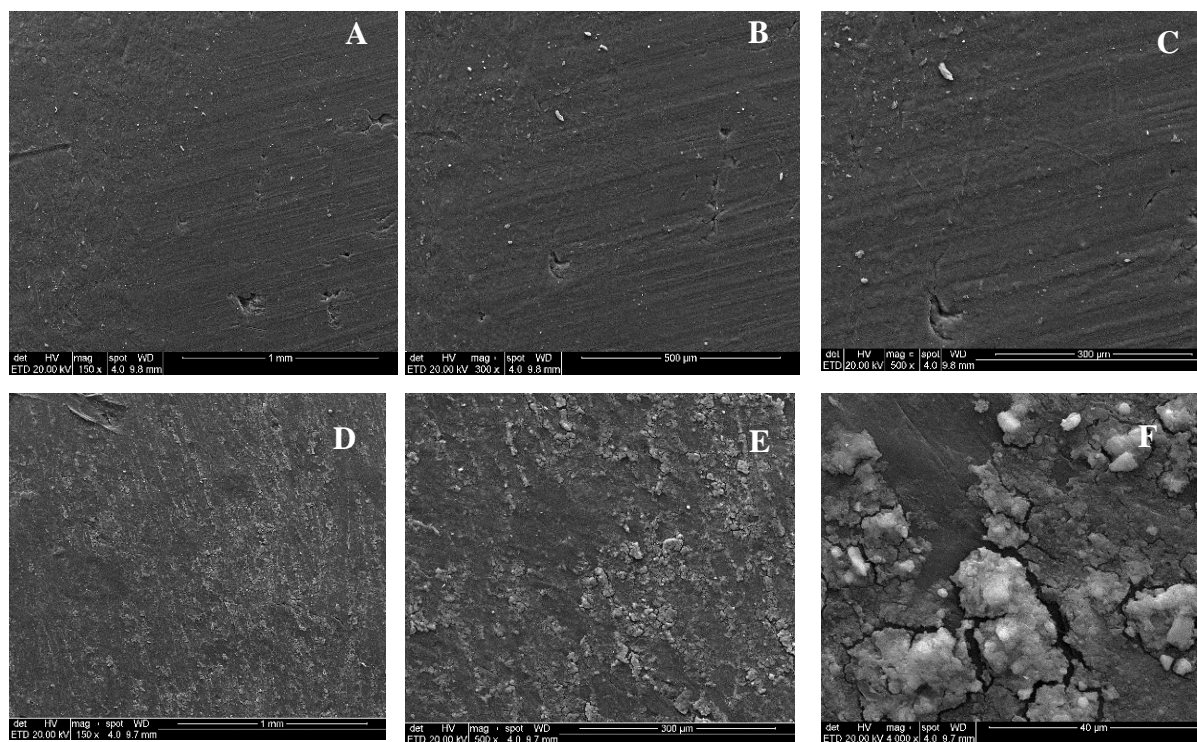


Figura 84. Micrografias do PP/ITA no tempo zero (A, B e C), PP/ITA após degradação (D, E e F).

5.6.6. Avaliação de Degradação Biótica por Identificação da Presença Microbiológica no Meio.

Nos processos de degradação biótica dos materiais poliméricos, os microrganismos e os polímeros coexistem no mesmo ambiente. O sistema utilizado, nesta pesquisa, foi de composteiras, conforme já descrito na metodologia. O objetivo foi identificar a presença desses microrganismos no solo durante a degradação das amostras e relacioná-los a avaliação abiótica dos corpos de prova.

A Figura 86 mostra a contagem biológica das amostras em UFC.mL⁻¹ (Unidade Formadora de Colônia/mililitro) de solo das amostras em degradação (composteiras com solo simulado). O número de colônias foi determinado pelo plaqueamento dos níveis de diluição de 10⁻⁴ a 10⁻⁷, conforme Guerra (2016) e Licks (2018).

A Figura 86a mostra o desenvolvimento microbiano até a escala 10⁷. Foi possível verificar que as amostras que tiveram menor crescimento de microrganismos foram as que mais degradaram, resultado este que corrobora com a perda de massa descrita no item 5.6.1. Para a amostra PHB/CA, com o menor crescimento microbiano, para os três dias consecutivos de teste, pode-se observar neste mesmo período a maior degradação das amostras poliméricas, assim é provável que o excesso de matéria orgânica decorrente da degradação e dos nutrientes já presente no solo tenha inibido o crescimento da população microbiana. A variação de nutrientes orgânicos pode causar alteração às comunidades microbianas (FERREIRA; STONE; MARTIN-DIDONET, 2017), enfatizando no seu estudo que esse excesso de nutrientes pode ter origem na compostagem orgânica, bem como na degradação dos próprios corpos de prova que degradam em CO₂, água e compostos inorgânicos como corroboram (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017). A Figura 86b demonstra o fato de que a degradação dos compósitos e polímeros pode ter inibido o crescimento das colônias, visto que a amostra PP é uma olefina e não degrada. No entanto, as amostras de solo das composteiras de PP/fibra não tiveram crescimento das colônias de acordo com o PP puro, o que leva a crer que a inibição da proliferação dos microrganismos está relacionada com a degradação da matéria orgânica (fibras – material lignocelulósico). Segundo Wantzen *et al.* (2008) a decomposição de material polimérico lignocelulósico é complexa em função da sua estrutura e composição. Ao contrário dos substratos monoméricos, os polímeros vegetais são degradados por enzimas extracelulares, e os produtos de despolimerização são compartilhados por toda a comunidade microbiana.

Além disso, os tecidos vegetais são pobres em elementos biogênicos (N, P, Mg, Fe, etc), enquanto a produção de enzimas extracelulares necessita de quantidades extras desses elementos. A deficiência de elementos biogênicos leva ao maior risco de desequilíbrio metabólico: inibição catabólica da síntese de enzimas, acúmulo de produtos inibitórios e pode chegar a morte acelerada da biota pelo substrato. Consequentemente, pode-se afirmar que a inibição pode estar focada na degradação do reforço (material lignocelulósico).

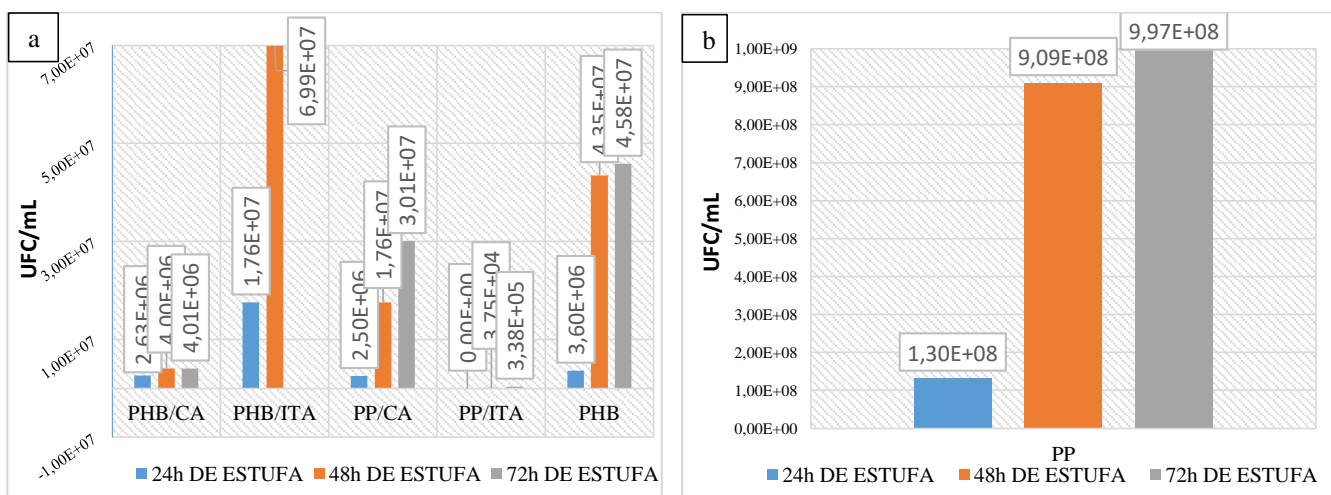


Figura 85. Avaliação e contagem de UFC (a) escala até 10^7 e (b) escala acima de 10^8 , em amostras de solo simulado.

5.6.7. Avaliação das enzimas envolvidas no processo de degradação – Catalase

O teste da catalase indica a presença da enzima capaz de metabolizar o peróxido de hidrogênio H_2O_2 e gerar H_2O e O_2 . A avaliação da presença de enzimas referem-se às ações catalíticas que clivam moléculas poliméricas em oligômeros, dímeros ou monômeros por enzimas ou radicais livres, secretados por microrganismos (DUSSUD; GHIGLIONE, 2014). A geração dos produtos da reação com peróxido de hidrogênio é um indicativo da presença da bactéria do gênero *Staphylococcus* sp – Gram positiva (ANVISA, 2004). Foram avaliadas amostras inoculadas de todas as composteiras, onde continham os corpos de provas dos compósitos e polímeros puros. A Tabela 14 mostra o resultado do teste, o qual foi possível identificar a presença desse microrganismo nas amostras de solo de PP/CA, PHB, PP/ITA e PHB/ITA. A identificação foi realizada nas diluições 10^4 até 10^7 . O resultado positivo ou negativo para a presença de *Staphylococcus* sp. deu-se na porção mais diluída para cada

amostra. Resultado esse que corrobora parcialmente com a contagem microbiana, entretanto, outros microrganismos que, diferem da *Staphylococcus sp* devem compor o teste de contagem microbiana, conforme afirma a literatura (PATHAK; NAVNEET, 2017).

Tabela 14. Resultados do teste da catalase.

ANÁLISE DA CATALASE		
*Amostra (diluição)	Resultado	Bactéria presente
PHB 10 ⁻⁴	Positivo	<i>Staphylococcus sp.</i>
PP 10 ⁻⁴	Negativo	
PHB/CA 10 ⁻⁶	Negativo	
PHB/ITA 10 ⁻⁷	Positivo	<i>Staphylococcus sp.</i>
PP/CA 10 ⁻⁶	Positivo	<i>Staphylococcus sp.</i>
PP/ITA 10 ⁻⁶	Positivo	<i>Staphylococcus sp.</i>

* As amostras analisadas são de solo das proximidades dos corpos de prova

5.6.8. Teste de identificação para *Streptococcus sp* e *Enterococcus sp* – Tolerância ao NaCl.

O teste de tolerância ao NaCl a 6,5% foi utilizado para verificar a capacidade de alguns microrganismos crescerem em presença do sal (ANVISA, 2004). Foram avaliadas amostras de solo inoculadas de todas as composteiras contendo os corpos de provas dos compósitos e polímeros puros. O teste foi realizado com tempo de espera positivo ou negativo de 24h. A turvação do conteúdo define a espécie de *Staphylococcus sp*. A Tabela 15 mostra o resultado do teste de identificação dos gêneros *Enterococcus* e *Streptococcus* reveladas nesse teste.

Foi possível verificar que todas as amostras com conteúdo lignocelulósico (fibras) ou PHB, ou seja, material biodegradável, tiveram resultado positivo para bactéria do gênero *Streptococcus* e a amostra a qual não houve detecção da degradabilidade do corpo de prova (PP puro), o teste revelou a presença de bactérias do gênero *Enterococcus*, conforme mostra a Tabela 17. Segundo Dussud e Ghiglione (2014) mostraram a presença de gêneros, além do *Streptococcus sp*, identificadas no meio de degradação de polímeros. Foram também identificadas *Bacillus sp.*, *Staphylococcus sp.*, *Diplococcus sp.*, *Micrococcus sp.*, *Pseudomonas sp.* e *Moraxella sp.* O que leva a crer que, a presença da *Staphylococcus*, *Streptococcus* e

Enterococcus é benéfica à degradação de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais.

Tabela 15. Resultado dos testes de identificação para *Staphylococcus sp.*

ANÁLISE DE TOLERÂNCIA AO NaCl 6,5%	
Amostra (diluição)	Bactérias
PHB 10 ⁻⁶	<i>Streptococcus sp</i>
PP 10 ⁻⁴	<i>Enterococcus sp</i>
PHB/CA 10 ⁻⁶	<i>Streptococcus sp</i>
PHB/ITA 10 ⁻⁷	<i>Streptococcus sp</i>
PP/CA 10 ⁻⁷	<i>Streptococcus sp</i>
PP/ITA 10 ⁻⁶	<i>Streptococcus sp</i>

5.7. Avaliação dos Impactos da ACV comparativa da produção de PHB e PP

O resultado da ACV híbrida, com dados primários obtidos pelo software OpenLCA e dados secundários das fontes (HARDING et al., 2007), (AKIYAMA; TSUGE; DOI, 2003) e (KENDALL, 2012), comparativamente. A pegada de carbono dos dois processos de produção, do PP e do PHB, na categoria de impacto GWP₁₀₀ Global Warming Potential-potencial de aquecimento global, Potencial de Acidificação e Potencial de Eutrofização, devido a fase de plantio agrícola para o PHB, são comparados conforme mostra a Tabela 16. O intuito foi mostrar os dados benéficos de impactos ambientais ao meio ambiente ao que se refere a substituição do PP pelo PHB, mesmo quando não são utilizados reforços, antes considerados resíduos (fibras vegetais). Os impactos relacionados aos compósitos PHB/CA e PP/CA, PHB/ITA e PP/ITA não foram discutidos neste estudo devido a impossibilidade de inserir processos não existentes no banco de dados do software e a impossibilidade de criação do mesmo, na versão utilizada.

As emissões para a produção de 1 kg de PHB, conforme os dados obtidos pelo OpenLCA comprovaram que, os dados de emissão de CO₂ mostram que a produção do PHB é

ambientalmente vantajosa em relação a produção do PP pois a fase agrícola do PHB, o plantio da cana-de-açúcar e ainda o uso do resíduo de um processo agrícola como insumo na produção colabora no balanço negativo na emissão de CO₂.

Para Harding et al., (2007) a produção de açúcar e o uso de fertilizantes apresentam uma alta contribuição para a eutrofização, acidificação e a geração de vapor na produção, sendo assim o maior contribuinte para a de categoria aquecimento global. Entretanto, para Akiyama; Tsuge e Doi, (2003) a maior contribuição dos impactos é da energia elétrica usada no processo de produção do PHB.

Para este estudo comparativo híbrido, com impactos para o PP obtidos a partir do OpenLCA e do PHB a partir dos estudos de Akiyama e Harding, foi possível comprovar o impacto esperado para o PP maior que o PHB, no entanto esses resultados devem-se ao detalhamento dos inventários de cada cenário proposto pelos diferentes estudos do PHB, bem como o escopo proposto para cada estudo.

Tabela 16. Resultados da ACV comparativa da produção de PHB e PP.

	Aquecimento global (kg de CO ₂ eq./kg de PHB ou PP)	Potencial de Acidificação (g de SO ₂ eq./kg de PHB ou PP)	Potencial de Eutrofização (g PO ₄ ⁻³ eq./kg de PHB ou PP)	Fonte
PP	4,3	15	0,34	OpenLCA
PHB	1,9	8,8	0,32	Harding et al., 2007
PHB	2,6	13	0,59	Akiyama et al., 2003

6. CONCLUSÃO

Os objetivos dessa tese, foram atendidos quanto ao desenvolvimento de um novo material com propriedades mecânicas superiores ao polímero puro com a inovação do uso de materiais antes considerados resíduos, rápida degradabilidade em relação ao seu similar de origem fóssil (PP-polipropileno) e ambientalmente amigável. Resultados desse estudo levaram as seguintes conclusões:

Em relação a escolha da melhor granulometria, foi possível concluir que de acordo com os ensaios mecânicos que, o módulo obtido para a granulometria de 250 μm , foi substancialmente mais elevado e permitiu associar o resultado do ensaio de impacto, a maior rigidez do material e melhor adesão entre a fibra e a matriz, com a menor granulometria dentre as três analisadas (250, 500 e 710 μm).

Na fase 2, a qual determinou a concentração ótima de reforço. Os resultados morfológicos de imagens de MEV e ensaios mecânicos permitiram verificar a boa adesão interfacial da fibra com a matriz, dentre as concentrações avaliadas, o que permitiu atribuir, o teor de reforço selecionado de 30% de fibra.

Na seleção das fibras como o melhor reforço (ITA, FC e CA), os que apresentaram melhor estabilidade térmica, menor percentual de vazios e boas propriedades mecânicas, foram os compósitos reforçados com as fibras de itaúba e casca de arroz.

Através do ensaio mecânico de tração o melhor desempenho obtido para o compósito PHB/ITA, maior módulo elástico, provou a sua maior rigidez em relação aos outros compósitos. O resultado do ensaio de impacto foi definitivo, comprovando a superioridade para o compósito PHB/ITA e para a associação com o resultado do ensaio de tração, visto que, o desempenho para os compósitos PHB/ITA e PHB/CA obtiveram resultados similares em módulo e superior ao PHB/FC. A boa adesão dos dois compósitos e a avaliação morfológica contribuiu para esta constatação, visto que, foi possível observar, nas imagens de MEV, uma infinidade de vazios na superfície obtida pelo ensaio de tração o compósito PHB/FC. A avaliação do percentual de vazios dos compósitos confirma, o menor valor para o PHB/ITA, em torno 4,5%, enquanto que, o PHB/CA foi de 5,6% e o PHB/FC de 8,6%, assim como o menor percentual de absorção de

água e maior módulo elástico no ensaio de tração, confirmando os resultados obtidos do melhor desempenho, de uma maneira geral, para os compósitos PHB/ITA e PHB/CA.

Os resultados da etapa 1 do estudo permitiram concluir que a produção dos compósitos mais favoráveis, quanto a melhoria das propriedades foram o PHB/ITA e o PHB/CA, o que permitiu as suas avaliações quanto a degradação em relação aos mesmos compósitos produzidos com matriz sintética de propriedades semelhante, o PP. Concluiu-se uma diferença significativa quanto ao tempo de degradação dos compósitos com matriz PHB em torno de 95% de decomposição em 10 meses para o PHB/CA e 15% para o PHB/ITA, frente a matriz PP os quais, seus compósitos tiveram percentuais insignificantes de degradação durante os 10 meses de teste, em solo simulado a um aterro sanitário. Comprovou-se também que a degradação desses novos compósitos poliméricos PHB/ITA e PHB/CA não liberam compostos tóxicos para o meio ambiente no processo e colaboram para o processo de ciclo de vida do produto, visto que, o material resultante do processo de degradação pode retornar ao processo produtivo no plantio da cana de açúcar.

A ACV híbrida comparativa confirmou que o processo de produção do PHB *versus* PP gerou um balanço de CO₂ positivo, quanto as emissões devido a fase agrícola do PHB que, leva em consideração o plantio da cana de açúcar e maior absorção de CO₂. Foi determinada uma redução média de 47% na produção de PHB em relação ao PP para a categoria de impacto Aquecimento Global e 27% menor para a média do PHB em relação a categoria de impacto Acidificação, no entanto a categoria Eutrofização não sofreu redução por se tratar de um processo biológico.

O estudo ainda contribuiu com a identificação de alguns gêneros de bactérias presente na degradação desses materiais, como *Staphylococcus sp.*, *Enterococcus sp.* e *Streptococcus sp.*, possibilitando a contribuição em estudos futuros na degradação de resíduos sólidos urbanos.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Identificar bactérias e fungos (indivíduos), isoladamente que atuem diretamente na degradação dos materiais desenvolvidos, com a finalidade de propiciar um meio de degradação mais rápida.
- Avaliar a degradação aeróbia dos compósitos por respirometria, comparativamente ao método de solo compostado.
- Aplicar outros reforços de resíduos agroindustriais a mesma matriz e avaliar sua degradação.
- Estudo da aplicação e design do material desenvolvido para uso na indústria de cosmético.

8. REFERÊNCIAS

- <apha 2012 standard methods.pdf>. [s. l.], 1999. Disponível em: <https://www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_1000-3000.pdf>. Acesso em: 16 ago. 2018.
- ABBA, Hammajam Alhaji; NUR, Ismarrubie Zahari; SALIT, Sapuan Mohd. Review of Agro Waste Plastic Composites Production. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, [s. l.], v. 01, n. 05, p. 271–279, 2013. Disponível em: <<http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/jmmce.2013.150411>>. Acesso em: 13 mar. 2017.
- ABIPLAST. Patrocínio Ouro. [s. l.], 2017. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/03/Perfil-2017.pdf>>. Acesso em: 6 maio. 2019.
- **ABNT NBR ISO 14044: 2014 - Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Requisitos e orientações.** 2014. Disponível em: <<https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=316461>>. Acesso em: 27 nov. 2019.
- ACOSTA, E. D.; BOLZAN, A.; LIVIA, M. A. Supercritical extraction of residues *Mezilaurus itauba* and application of mathematical models. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s. l.], v. 95, p. 92–99, 2014.
- AKIYAMA, Minoru; TSUGE, Takeharu; DOI, Yoshiharu. Environmental life cycle comparison of polyhydroxyalkanoates produced from renewable carbon resources by bacterial fermentation. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 80, n. 1, p. 183–194, 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391002004007>>. Acesso em: 16 jun. 2019.
- ALBERTSSON, Ann-Christine; KARLSSON, Sigbritt. The three stages in degradation of polymers—polyethylene as a model substance. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 35, n. 5, p. 1289–1302, 1988. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.1988.070350515>>. Acesso em: 20 nov. 2016.
- ALEXY, P.; KOŠÍKOVÁ, B.; PODSTRÁNSKA, G. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties. **Polymer**, [s. l.], v. 41, n. 13, p. 4901–4908, 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386199007144>>. Acesso em: 11 nov. 2016.
- AMIR, Rubina; AHMED, Nuzhat. **SALT-TOLERANCE IN MANGROVE SOIL BACTERIA** *Pakistan Journal of Marine Sciences*. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://aquaticcommons.org/16094/1/PJMS2.2_129.pdf>. Acesso em: 14 maio. 2019.
- AMMALA, Anne et al. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 36, p. 1015–1049, 2010.
- ANJUM, Anbreen et al. Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: A review of recent advancements. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 89, p. 161–174, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016303774>>. Acesso em: 6 maio. 2019.

- ANTON, Assumpcio'; MCLAREN, Sarah J. In quest of reducing the environmental impacts of food production and consumption. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 140, p. 387–398, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616313956>>. Acesso em: 14 maio. 2019.
- ANVISA. **Deteção e Identificação de Bactérias de Importância Médica**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/servicosade/microbiologia/mod_5_2004.pdf>. Acesso em: 14 maio. 2019.
- ANVISA. **Gram-positivos**. 2019. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/servicosade/controle/rede_rm/cursos/boas_praticas/modulo4/id_ent2.htm>. Acesso em: 21 nov. 2019.
- **Arroz — Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. [s.d.]. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/camaras-setoriais-1/arroz>>. Acesso em: 10 dez. 2019.
- ASTM. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics 1. **Astm D256**, [s. l.], n. January, p. 20, 2018. Disponível em: <<http://www.ansi.org>>. Acesso em: 10 dez. 2019.
- **ASTM D-638 - Método padrão de teste para Propriedades de tração de plásticos**. [s.d.]. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/doc/50791726/ASTM-D-638>>. Acesso em: 10 jan. 2017.
- ASTM D 6954-18 INTERNATIONAL. **D6954-18 Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation andASTM D 6954-18 International**, 2018.
- **ASTM D2734 - 94 Standard Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics**. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2734-94.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2019.
- ASTM D6002 - 96 (2002) e1 Guia padrão para avaliar a compostagem de plásticos ambientalmente degradáveis (Retirado 2011). Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D6002.htm>>
- ASTM D6400-99 standards defined. **BioCycle**, [s. l.], v. 43, n. 3, p. 61, 2002.
- **ASTM D6400 – Compostable Product Test – Composting | Situ Biosciences LLC**. [s.d.]. Disponível em: <<http://www.situbiosciences.com/biodegradation/astm-d6400-biodegradation-test-composting/>>. Acesso em: 9 ago. 2018.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM D 2974 - Standard test methods for moisture, ash, and organic matter of peat and other organic soils. This standard is issued under the fixed designation D2974; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon indicates an editorial change since the last revision or reapproval. **ASTM International**, 2014. p. 1–4. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D2974.htm>>. Acesso em: 19 ago. 2018.
- AVÉROUS, Luc; POLLET, Eric (EDS.). **Environmental Silicate Nano-Biocomposites**. London: Springer London, 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4471-4108-2>>. Acesso em: 14 nov. 2016.
- AZWA, Z. N. et al. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials & Design**, [s. l.], v. 47, p. 424–442, 2013. Disponível em:

- <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306912007832>>. Acesso em: 13 nov. 2016.
- **Bacteria: Definition, Types & Infections.** 2019. Disponível em: <<https://www.livescience.com/51641-bacteria.html>>. Acesso em: 14 maio. 2019.
 - BAKAR, ROHANI ABU; YAHYA, ROSIYAH; GAN, Seng Neon. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. **Procedia Chemistry**, [s. l.], v. 19, p. 189–195, 2016.
 - BARBOSA, Anderson de Paula. **CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE BURITI.** 2011. Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos do Goytacazes, [s. l.], 2011. Disponível em: <http://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/Tese-de-doutorado-_fibras-de-Buriti_.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2017.
 - BARRETO, Washington de oliveira; CLAESSEN, Maria Elisabeth Christine. **Manual de Métodos de Análise de Solo.** Rio de Janeiro. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Manual+de+Metodos_000fzvhotqk02wx5ok0q43a0ram31wtr.pdf>. Acesso em: 15 maio. 2019.
 - BASSYOUNI, M.; WAHEED UL HASAN, S. 13 – The use of rice straw and husk fibers as reinforcements in composites. In: **Biofiber Reinforcements in Composite Materials.** [s.l: s.n.]. p. 385–422.
 - BATISTA, Natassia Lona et al. Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates. **Materials Research**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 195–201, 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392016000100195&lng=en&tlng=en>. Acesso em: 30 abr. 2019.
 - BÁTORI, Veronika et al. Anaerobic degradation of bioplastics: A review. **Waste Management**, [s. l.], v. 80, p. 406–413, 2018.
 - BEN'KO, E. M.; MANISOVA, O. R.; LUNIN, V. V. Effect of moisture content on the interaction between lignocellulosic materials and ozone. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 91, n. 7, p. 1190–1196, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S0036024417070056>>. Acesso em: 11 out. 2018.
 - BEVILAQUA, Daiane B. et al. Sustainable succinic acid production from rice husks. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, [s. l.], v. 1, p. 9–13, 2015.
 - BOLAN, N. S.; CURTIN, D.; ADRIANO, D. C. ACIDITY. In: **Encyclopedia of Soils in the Environment.** [s.l.] : Elsevier, 2005. p. 11–17.
 - BOUCHONNEAU, Nadège et al. Análise da absorção de água em dois polímeros expandidos: desenvolvimento do módulo de fluabilidade de um mini-robô submarino. **Polímeros**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 181–187, 2010.
 - BRANDALISE, Rosmary Nichele; NICHELE, Rosmary. Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli(álcool vinílico). [s. l.], 2008.
 - BREMNER, J. M. Determination of nitrogen in soil by the Kjeldahl method. **The Journal of Agricultural Science**, [s. l.], v. 55, n. 01, p. 11, 1960. Disponível em: <http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0021859600021572>. Acesso em: 4 abr. 2019.
 - BRIASSOULIS, D. Analysis of the mechanical and degradation performances of optimised agricultural biodegradable films. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 92, n. 6, p. 1115–1132, 2007.

- BUCHANAN, FRASER; CLARKE, S. A. .. Jordan G. R. **Degradation Rate of Bioresorbable Materials: Prediction and Evaluation**. Limited ed. Cambridge: Woodhead Publishing in Materials, 2008. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=EgukAgAAQBAJ&pg=PA147&dq=degradation+hydrolytic&hl=pt-BR&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=degradation+hydrolytic&f=false>
- BUGNICOURT, E. et al. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. **Express Polymer Letters**, [s. l.], v. 8, n. 11, p. 791–808, 2014. Disponível em: <<http://www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0005219&mi=c>>. Acesso em: 7 maio. 2019.
- CÁCERES, Carlos A. Cisão de Cadeia na Degradação Termo-Mecânica do Poliestireno sob Múltiplas Extrusões Chain Scission in the Thermo Mechanical Degradation of Polystyrene under Multiple Extrusions. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], v. 18, n. 4, p. 348–352, 2008.
- CALLISTER, Wd; RETHWISCH, Dg. **Materials science and engineering: an introduction**. [s.l: s.n.]. v. 94
- CALLISTER, William D. **Materials Science and Engineering**. [s.l: s.n.]. v. 29
- CAMPBELL, F. C.; CAMPBELL, F. C. Chapter 2 – Fibers and Reinforcements: The String That Provides the Strength. In: **Manufacturing Processes for Advanced Composites**. [s.l: s.n.]. p. 39–62.
- CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://kupdf.com/download/ci-ecirc-ncia-dos-polimeros-canevarolo-jr-sebasti-atilde-o-v-pdf_58d16a1bdc0d60ca08c34623_pdf>. Acesso em: 3 maio. 2018.
- CARASCHI, JC; RAMOS, UM; LEÃO, ALL. Compósitos biodegradáveis de polihidroxibutirato (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedades e degradação. **Acta Scientiarum. ...**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 1609–1614, 2008. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/277235448>>. Acesso em: 21 abr. 2019.
- CARVALHO, Gil; DE ALMEIDA, Paulo. UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA FACULDADE DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE TRANSPORTES Caracterização Física e Classificação dos Solos. [s. l.], p. 145, 2004. Disponível em: <https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/32576506/APOSTILA_SOLOS.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1547147235&Signature=q8ph515vQ9ktLmiwXLsIpXdoX3w%3D&response-content-disposition=inline%3Bfilename%3DUNIVERSIDADE_FEDERAL_DE_JUIZ_DE_F>. Acesso em: 10 jan. 2019.
- CASARIN, Suzan Aline et al. Study on in Vitro Degradation of Bioabsorbable Polymers Poly(Hydroxybutyrate-Co-Valerate)-(PHBV) and Poly(Caprolactone)-(PCL). **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, [s. l.], v. 2, p. 207–215, 2011. Disponível em: <<http://www.scirp.org/journal/jbnb>>. Acesso em: 8 abr. 2019.
- CATTO, André Luis. **Resistência ao Intemperismo Natural e Ataque Fúngico de Compósitos Polímero-Madeira**. 2015. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, [s. l.], 2015. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/118838/000969186.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 26 jan. 2017.
- CHABANNES, Morgan et al. Use of raw rice husk as natural aggregate in a lightweight insulating concrete: An innovative application. **Construction and Building Materials**,

- [s. l.], v. 70, p. 428–438, 2014.
- CHANDRA, Saurabh et al. Comparative biomonitoring of leachates from hazardous solid waste of two industries using Allium test. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 347, n. 1–3, p. 46–52, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969705000069>>. Acesso em: 8 abr. 2019.
 - CHAWLA, Krishan K. **Composite Materials: Science and Engineering - Krishan K. Cha - Google Livros**. Third ed. [s.l.] : Springer, 2012. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=ET09xfkprSkC&printsec=frontcover&dq=composites&hl=pt-BR&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=composites&f=false>
 - CHEGDANI, Faissal et al. Scale effect on tribo-mechanical behavior of vegetal fibers in reinforced bio-composite materials. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 150, p. 87–94, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353817304529>>. Acesso em: 7 maio. 2019.
 - CHEN, Guo-Qiang. Plastics Completely Synthesized by Bacteria: Polyhydroxyalkanoates. In: **Microbiology Monographs**. [s.l: s.n.]. v. 14p. 17–37.
 - CHINAGLIA, Selene; TOSIN, Maurizio; DEGLI-INNOCENTI, Francesco. Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 147, p. 237–244, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391017303816>>. Acesso em: 16 abr. 2019.
 - **Conab - Histórico mensal arroz**. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-arroz>>. Acesso em: 8 maio. 2019.
 - CORRADINI, Elisângela et al. COMPOSIÇÃO QUÍMICA, PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DA FIBRA DE FRUTOS DE CULTIVARES DE COCO VERDE 1 CHEMICAL COMPOSITION, THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES FOR CULTIVARS OF IMMATURE COCONUT FIBERS. **Rev. Bras. Frutic**, [s. l.], v. 31, n. 3, p. 837–846, 2009. a.
 - CORRADINI, Elisângela et al. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, [s. l.], v. 31, n. 3, p. 837–846, 2009. b. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-29452009000300030&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 16 jan. 2017.
 - CORREA, Carlos A. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 154–165, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000300005&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 6 dez. 2016.
 - CORREA, Maria Urbana De. EMBRAPA - Coprodutos. **Embrapa Tabuleiros Costeiros**, [s. l.], 2010. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/tabuleiros-costeiros>>. Acesso em: 23 jan. 2017.
 - CUNHA, Gabriel Octávio de Mello et al. Formas de Alumínio em Solos Ácidos Brasileiros com Teores Excepcionalmente Altos de Al³⁺ Extraível com KCl. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s. l.], v. 39, n. 5, p. 1362–1377, 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832015000501362&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 4 abr. 2019.
 - DA SILVA MOURA, Adriana et al. The influence of the coconut fiber treated as

- reinforcement in PHB (polyhydroxybutyrate) composites. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 18, p. 191–198, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492818301144>>. Acesso em: 8 maio. 2019.
- DA VEIGA, Milton et al. Soil compressibility and penetrability of an Oxisol from southern Brazil, as affected by long-term tillage systems. **Soil and Tillage Research**, [s. l.], v. 92, n. 1–2, p. 104–113, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167198706000286>>. Acesso em: 25 abr. 2019.
 - DAIGGER, Glen T.; GRADY, C. P. Leslie. An assessment of the role of physiological adaptation in the transient response of bacterial cultures. **Biotechnology and Bioengineering**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 1427–1444, 1982. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/bit.260240614>>. Acesso em: 9 nov. 2016.
 - DANSO, Humphrey. Properties of Coconut, Oil Palm and Bagasse Fibres: As Potential Building Materials. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 200, p. 1–9, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705817328357>>. Acesso em: 30 abr. 2019.
 - DE LEMOS, Alessandra Luiza et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: Thermal, morphological and mechanical characterization. **Revista Materia**, [s. l.], v. 22, n. 2, 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762017000200507&lng=en&tlng=en>. Acesso em: 30 abr. 2019.
 - DE MENEZES, Fabrícia F. et al. Obtainment and Characterization of Lignin from Enzymatic Hydrolysis of Sugarcane Bagasse of 2G Ethanol Process in Pilot Scale. In: CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS 2016, **Anais...** [s.l: s.n.] Disponível em: <www.aidic.it/cet>. Acesso em: 27 nov. 2019.
 - DE OLIVEIRA, Felipe Hörlle; HELFER, Ana Luiza; AMICO, Sandro Campos. Mechanical behavior of unidirectional curaua fiber and glass fiber composites. In: MACROMOLECULAR SYMPOSIA 2012, **Anais...** [s.l: s.n.] Disponível em: <www.ms-journal.de>. Acesso em: 18 nov. 2019.
 - DELLA, V. .; KÜHN, I.; HOTZA, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. **Materials Letters**, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 818–821, 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X02008790>>. Acesso em: 12 nov. 2016.
 - DONG, Zhen et al. Preparation and properties of cotton stalk bark fibers and their cotton blended yarns and fabrics. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 139, p. 267–276, 2016.
 - DURGANTE, Elias Taylor; BOTUCATU, Severo. **ALINE FERNANDA DE BRITO RESISTÊNCIA DA MADEIRA DE VÁRIAS ESPÉCIES DE EUCALIPTO A ORGANISMOS XILÓFAGOS E INTEMPERISMO APÓS TRATAMENTO COM CCB POR SUBSTITUIÇÃO DE SEIVA** Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp Campus de Botucatu, para obtenção do título de Doutora em Agronomia (Programa Energia na Agricultura). 2017. [s. l.], 2017. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/153117/brito_af_dr_botfca.pdf?sequence=4>. Acesso em: 30 abr. 2019.
 - DUSSUD, Claire; GHIGLIONE, Jean François. Bacterial degradation of synthetic plastics. **Marine litter in the Mediterranean and Black Seas**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 43–

- 48, 2014. Disponível em: <<https://oceans.taraexpeditions.org/en/m/science/news/bacterial-degradation-of-synthetic-plastics/>>. Acesso em: 24 abr. 2019.
- EC-JRC. **General guide for life cycle assessment—detailed guidance. ILCD Handbook—International Reference Life Cycle Data System**. First edit ed. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://lct.jrc.ec.europa.eu/>>. Acesso em: 15 maio. 2019.
 - EMADIAN, S. Mehdi; ONAY, Turgut T.; DEMIREL, Burak. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, [s. l.], v. 59, p. 526–536, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X1630561X>>. Acesso em: 16 abr. 2019.
 - EMBRAPA. **Documentos 132 Manual de Métodos de Embrapa**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2011. Disponível em: <<http://www.cnps.embrapa.br/publicacoes/>>. Acesso em: 13 ago. 2018.
 - **Empresa Biocycle**. 2016. Disponível em: <<http://www.biocycle.com.br/site.htm>>. Acesso em: 25 nov. 2019.
 - EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastic Market Data 2017 European Bioplastics**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.european-bioplastics.org>. Acesso em: 6 maio. 2019.
 - FACCA, Angelo G.; KORTSCHOT, Mark T.; YAN, Ning. Predicting the elastic modulus of natural fibre reinforced thermoplastics. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 37, n. 10, p. 1660–1671, 2006.
 - FARIA, Clementino Marcos Batista; SILVA, Davi José; MENDES, Alessandra Monteiro Salviano. **Cultivo de Cebola no Nordeste**. nov/2007. 3 ed. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.cpatsa.embrapa.br:8080/sistema_producao/spcebola/adubacao.htm>. Acesso em: 8 abr. 2019.
 - FENGEL, D.; WEGENER G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions - Google Livros**. [s.l: s.n.].
 - FERNANDES, Iara Janaína et al. Characterization of silica produced from rice husk ash: Comparison of purification and processing methods. In: MATERIALS RESEARCH 2017, **Anais...** : Universidade Federal de Sao Carlos, 2017.
 - FERREIRA DA SILVA, Luiziana et al. PRODUÇÃO BIOTECNOLÓGICA DE POLI-HIDROXIALCANOATOS PARA A GERAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS NO BRASIL. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 30, n. 7, p. 1732–1743, 2007.
 - FERREIRA, Enderson Petrônio de Brito; STONE, Luis Fernando; MARTIN-DIDONET, Claudia Cristina Garcia. Population and microbial activity of the soil under an agro-ecological production system. **Revista Ciencia Agronomica**, [s. l.], v. 48, n. 1, p. 22–31, 2017. Disponível em: <www.ccarevista.ufc.br>. Acesso em: 23 abr. 2019.
 - FISKESJÖ, G. The Allium Test — A Potential Standard for the Assessment of Environmental Toxicity. In: **Environmental Toxicology and Risk Assessment: Second Volume**. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1993. p. 331–331–15.
 - FROEHLICH, H. A.; MILES, D. W. R.; ROBBINS, R. W. Soil Bulk Density Recovery on Compacted Skid Trails in Central Idaho 1. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 49, n. 4, p. 1015, 1985. Disponível em: <<https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/49/4/SS0490041015>>. Acesso em: 11 jan. 2019.

- GANDINI, Alessandro. Epoxy Polymers Based on Renewable Resources. In: **Epoxy Polymers**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. p. 55–78.
- GARCIA, Felipe Manente et al. Rendimento no desdobro de toras de itaúba (*Mezilaurus itauba*) e tauari (*Couratari guianensis*) segundo a classificação da qualidade da tora. **Floresta e Ambiente**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 468–474, 2012.
- GAURAV, N. et al. **Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review** **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2017.
- GELFUSO, Maria Virginia; SILVA, Pedro Vieira Gurgel Da; THOMAZINI, Daniel. Polypropylene matrix composites reinforced with coconut fibers. **Materials Research**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 360–365, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392011000300013&lng=en&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 18 jan. 2017.
- GOMES, Jailton Weber et al. Absorção de água e propriedades mecânicas de compósitos poliméricos utilizando resíduos de MDF Water absorption and mechanical properties of polymer composites using waste MDF. [s. l.], 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1915>>. Acesso em: 25 set. 2018.
- GOMES, Thiago S.; VISCONTE, Leila L. Y.; PACHECO, Elen B. A. V. Substituição da fibra de vidro por fibra de bananeira em compósitos de polietileno de alta densidade: parte 1. Avaliação mecânica e térmica. **Polímeros**, [s. l.], n. ahead, p. 0–0, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/2013nahead/aop_0909.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2019.
- GRISA, Ana M. C. et al. Degradação biológica do PVC em aterro sanitário e avaliação microbiológica. **Polímeros**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 210–216, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282011000300009&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 19 nov. 2016.
- GUARIZ, Hugo Roldi et al. **Revista Brasileira de agroecologia**. [s.l: s.n.]. v. 4 Disponível em: <<http://revistas.aba-agroecologia.org.br/index.php/rbagroecologia/article/view/9011>>. Acesso em: 21 fev. 2019.
- GUEDES, Julia; FLORENTINO, Wagner Martins; MULINARI, Daniella Regina. Chapter 4 – Thermoplastics Polymers Reinforced with Natural Fibers. In: **Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems**. [s.l: s.n.]. p. 55–73.
- GUERRA, André Fioravante. **Microbiologia de Alimentos - Métodos de contagem microbiana**. 1ª ed. Valença. Disponível em: <www.microbiologia-de-alimentos.com>. Acesso em: 22 abr. 2019.
- GUTIERREZ-WING, Maria T. et al. Anaerobic Biodegradation of Polyhydroxybutyrate in Municipal Sewage Sludge. **Journal of Environmental Engineering**, [s. l.], v. 136, n. 7, p. 709–718, 2010. Disponível em: <<http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0000208>>. Acesso em: 30 abr. 2019.
- **Handbook of Nucleating Agents**. [s.l.] : Elsevier, 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20150014617>>. Acesso em: 29 abr. 2019.
- HARDING, K. G. et al. Environmental analysis of plastic production processes: Comparing petroleum-based polypropylene and polyethylene with biologically-based poly-β-hydroxybutyric acid using life cycle analysis. **Journal of Biotechnology**, [s. l.],

- v. 130, n. 1, p. 57–66, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165607001514>>. Acesso em: 16 jun. 2019.
- HE, Guansong et al. Effect of multistage tensile extrusion induced fiber orientation on fracture characteristics of high density polyethylene/short glass fiber composites. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 100, p. 1–9, 2014.
 - HEIJUNGS, Reinout; HUPPES, Gjalt; GUINÉE, Jeroen B. Life cycle assessment and sustainability analysis of products, materials and technologies. Toward a scientific framework for sustainability life cycle analysis. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 95, n. 3, p. 422–428, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391009003607>>. Acesso em: 15 maio. 2019.
 - HIHARA, LLOYD H., ADLER, RALPH P. I., LATANISION, Ronald M. **Environmental Degradation of Advanced and Traditional Engineering Materials - Google Livros**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2014. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=dUzGAAAAQBAJ&pg=PA360&dq=degradation+hydrolytic&hl=pt-BR&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=degradation+hydrolytic&f=false>
 - HONG, Shinn-Gwo; LIN, Yi-Che; LIN, Chia-Hau. Crystallization and degradation behaviors of treated polyhydroxybutyrates. **Reactive and Functional Polymers**, [s. l.], v. 68, n. 11, p. 1516–1523, 2008.
 - HUE, N. V.; CRADDOCK, G. R.; ADAMS, Fred. Effect of Organic Acids on Aluminum Toxicity in Subsoils1. **Soil Science Society of America Journal**, [s. l.], v. 50, n. 1, p. 28, 1986. Disponível em: <<https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/50/1/SS0500010028>>. Acesso em: 23 fev. 2019.
 - IBGE. **IBGE | Agência de Notícias | IBGE prevê safra de grãos 3,1% maior em 2019**. 2019. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/23539-ibge-preve-safra-de-graos-3-1-maior-em-2019>>. Acesso em: 2 maio. 2019.
 - INMET - INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **INMET - Instituto Nacional de Meteorologia**. 2017. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=tempo/graficos>>. Acesso em: 8 abr. 2019.
 - ISHIZAKI, Marina H. et al. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 182–186, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282006000300006&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 15 jan. 2017.
 - **Itauba - Portal Embrapa**. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agrossilvipastoril/sitio-tecnologico/trilha-ecologica/especies/itauba>>. Acesso em: 18 nov. 2019.
 - JAE JUN SONG, 1 et al. In Vitro Polymerization and Copolymerization of 3-Hydroxypropionyl–CoA with the PHB Synthase from *Ralstonia eutropha*. [s. l.], 2000. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm005522l>>. Acesso em: 7 maio. 2019.
 - JAMES, Jose; RAO, M. Subb. Silica from rice husk through thermal decomposition. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 97, p. 329–336, 1986.

- JOYYI, Lee et al. Composite properties and biodegradation of biologically recovered poly(3HB-co-3HHx) reinforced with short kenaf fibers. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], 2017.
- KALE, Gaurav et al. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 26, n. 8, p. 1049–1061, 2007.
- KELLER, Thomas; HÅKANSSON, Inge. Estimation of reference bulk density from soil particle size distribution and soil organic matter content. **Geoderma**, [s. l.], v. 154, n. 3–4, p. 398–406, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706109003644>>. Acesso em: 15 maio. 2019.
- KENDALL, Alissa. A life cycle assessment of biopolymer production from material recovery facility residuals. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 61, p. 69–74, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344912000092>>. Acesso em: 16 jun. 2019.
- LEÃO, Rosineide Miranda. **Tratamento Superficial de Fibra de Coco e Aplicação em Materiais Compósitos como Reforço do Polipropileno**. 2012. Universidade de Brasília, [s. l.], 2012. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/11071/1/2012_RosineideMirandaLeao.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2017.
- LEE, Seung-Hwan; WANG, Siqun. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 80–91, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X05002253>>. Acesso em: 3 dez. 2018.
- LEI, Yong et al. Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 38, n. 7, p. 1664–1674, 2007.
- LEJA, KATARZYNA; LEWANDOWICZ, Grażyna. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. **Polish J. of Environ.**, [s. l.], v. 19, p. 255–266, 2010.
- LEMOS, Aline Carolina da Costa. **Polihidroxicanoato, o plástico verde**. 2016. Disponível em: <http://www.icb.usp.br/bmm/ext/index.php?option=com_content&view=article&catid=12%3Ageral&id=139%3Apolihidroxicanoato-o-plastico-verde&lang=br>.
- LERTWATTANARUK, Pusit; SUNTIJITTO, Anchisa. Properties of natural fiber cement materials containing coconut coir and oil palm fibers for residential building applications. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 94, p. 664–669, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061815301823>>. Acesso em: 11 nov. 2016.
- LESCH, S. M. Apparent soil electrical conductivity measurements in agriculture. **Computers and Electronics in Agriculture**, [s. l.], v. 46, n. 1–3, p. 11–43, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168169904001243>>. Acesso em: 2 abr. 2019.
- LICKS, Leticia Azambuja dos Santos. **Avaliação da utilização de microcosmos como ferramenta de análise da eficácia de biomonitoramento no controle de vazamento de CO₂**. 2018. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2018.

- Disponível em: <<http://tede2.pucrs.br/tede2/handle/tede/8206>>. Acesso em: 16 ago. 2018.
- LIMAN, Recep; ACIKBAS, Yaser; CIĞERCI, İbrahim Hakkı. Cytotoxicity and genotoxicity of cerium oxide micro and nanoparticles by Allium and Comet tests. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 168, p. 408–414, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651318311023#f0020>>. Acesso em: 5 abr. 2019.
 - LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil**. 2. ed. ed. [s.l.] : Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002., 2002.
 - LU, Jingnan; TAPPEL, Ryan C.; NOMURA, Christopher T. Mini-Review: Biosynthesis of Poly(hydroxyalkanoates). **Polymer Reviews**, [s. l.], v. 49, n. 3, p. 226–248, 2009. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583720903048243>>. Acesso em: 7 maio. 2019.
 - LUCAS, Nathalie et al. **Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review** *Chemosphere*, 2008.
 - MACGREGOR, E. Ann et al. **Polymers**. [s.l: s.n.].
 - MACHADO, Miriam L. C. et al. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero Poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira. **Polímeros**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 65–71, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282010000100013&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 9 nov. 2016.
 - MADY, Francisco Tarcísio Moraes. **Conhecendo a madeira : informações sobre 90 espécies comerciais**. [Brazil]: Edição SEBRAE, 2000.
 - MARCHESSAULT, Robert H. et al. Crystallization and Material Properties of Polyhydroxyalkanoates PHAs). In: DOI, Yoshiharu; STEINBÜCHEL, Alexander (Eds.). **Biopolymers Online**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
 - MARINHO, Enésio; SILVA, Da; MALMONGE, Sônia Maria. Estudo da Degradação Hidrolítica de Biomateriais Poliméricos. [s. l.], p. 1–3, [s.d.]. Disponível em: <http://ic.ufabc.edu.br/II_SIC_UFABC/resumos/paper_5_244.pdf>. Acesso em: 13 maio. 2019.
 - MARINUCCI, Gerson. **Materiais Compósitos poliméricos Fundamentos e Tecnologia**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.skoob.com.br/livro/759852#_=_>. Acesso em: 4 nov. 2019.
 - MARTINS, Carlos Roberto; ALVES, Luciano; JÚNIOR, Jesus. Produção e Comercialização de Coco no Brasil Frente ao Comércio Internacional: Panorama 2014. **Documentos 184 - EMBRAPA**, [s. l.], 2014.
 - MAZUR, LP; AMARAL, Fernando De; LOPES, RVV. Avaliação da degradação em solo de embalagens plásticas oxidáveis. **Pintassilgo2.Ipen.Br**, [s. l.], n. July, 2015. Disponível em: <<http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/643.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2016.
 - MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri.; DRZAL, Lawrence T. (Lawrence Thaddeus). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. [s.l.] : Taylor & Francis, 2005.
 - MONTAGNA, Larissa Stieven. **Desenvolvimento de polipropileno ambientalmente degradável**. 2014. [s. l.], 2014. Disponível em:

- <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/96383>>. Acesso em: 15 abr. 2019.
- MORAES, Maria Marta V. **Mezilaurus itauba (Meisn.) Taub. ex Mez - Informações da avaliação de risco de extinção**. 2012.
 - MORAIS, J. P.; ROSA, M. de F.; MARCONCINI, J. .. **Procedimento para análise lignocelulósica. - Portal Embrapa**. 2011. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/900898/procedimento-para-analise-lignocelulosica>>. Acesso em: 25 nov. 2019.
 - MORCELI, Paulo. **PROSPECÇÃO PARA SAFRA 2012/13**. 2012.
 - MOURA, A. DA S.; LEÃO, R. M; LUZ, S. M. ESTABILIDADE TÉRMICA E CRISTALINIDADE DE COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CASCA DE ARROZ. In: 2013, **Anais... : 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol)**, 2013.
 - MOURA, A. S.; SANTANA, R. C., LEÃO, R. M.; DEMORI, R. Evaluación de la Degradación por Exposición Ultravioleta de Biocomposites (polihidroxitirato) PHB/Fibra de Coco. In: 2015, **Anais... : Congreso Internacional de Materiales - CIM 2015**, 2015.
 - MOURA, A. S. .. Santana R. M. C. .. Lima L. P. F. C. **Efecto Del Tratamiento Termo Químico De La Fibra De Coco En El Desempeño Mecanico De Biocomposites** PROCEEDINGS CONAMET SAM 2015, , 2015. Disponível em: <<http://www.concepcionweb.cl/portfolio/conamet-sam-2015/>>. Acesso em: 23 jan. 2017.
 - MOURA, Adriana; et al. Effect of Rice Husk Treatment with Hot Water on Mechanical Performance in Poly(hydroxybutyrate)/Rice Husk Biocomposite. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 26, n. 6, p. 2632–2639, 2018. a. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10924-017-1156-5>>. Acesso em: 17 ago. 2018.
 - MOURA, Adriana et al. Effect of Rice Husk Treatment with Hot Water on Mechanical Performance in Poly(hydroxybutyrate)/Rice Husk Biocomposite. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 26, n. 6, p. 2632–2639, 2018. b. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10924-017-1156-5>>. Acesso em: 29 abr. 2019.
 - MOURA, Adriana da Silva. Estudo comparativo das propriedades mecânicas e térmicas entre compósitos de PHB (Polihidroxitirato) reforçados com casca de arroz ou fibra de coco. [s. l.], 2014. a. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/handle/10482/16139>>. Acesso em: 13 jun. 2019.
 - MOURA, Adriana da Silva. Estudo comparativo das propriedades mecânicas e térmicas entre compósitos de PHB (Polihidroxitirato) reforçados com casca de arroz ou fibra de coco. [s. l.], 2014. b. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/handle/10482/16139>>. Acesso em: 29 abr. 2019.
 - MUTHURAJ, Rajendran et al. Influence of processing parameters on the impact strength of biocomposites: A statistical approach. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 83, p. 120–129, 2016.
 - NARAYANA, K. Jagath; GUPTA BURELA, Ramesh. A review of recent research on multifunctional composite materials and structures with their applications. In: MATERIALS TODAY: PROCEEDINGS 2018, **Anais... : Elsevier**, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785317331280>>. Acesso em: 6 maio. 2019.
 - NATALI, Maurizio; KENNY, Jose Maria; TORRE, Luigi. Science and technology of polymeric ablative materials for thermal protection systems and propulsion devices: A review. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 84, p. 192–275, 2016.
 - NITZKE, JULIO; BIEDRZYCKI, Aline. **As partes do grão de arroz**. [s.d].

- Disponível em: <http://www.ufrgs.br/alimentus1/terradearroz/grao/gr_divisao.htm>. Acesso em: 23 jan. 2017.
- OMETTO, Aldo Roberto. **Life Cycle Assessment of Ethyl Alcohol Hydrated Fuel by EDIP, Exergy and Emergy Methods**. 2005. [s. l.], 2005. Disponível em: <https://social.stoa.usp.br/articles/0029/2772/Tese_Aldo_Roberto_Ometto.pdf>. Acesso em: 15 maio. 2019.
 - PAOLI, Marco-aurelio De. **Degradação E Estabilização de Polímeros**. [s.l: s.n.]. v. 2 Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 7 dez. 2016.
 - PATHAK, Vinay Mohan; NAVNEET. **Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach** *Bioresources and Bioprocessing* Springer Berlin Heidelberg, , 2017. Disponível em: <<http://bioresourcesbioprocessing.springeropen.com/articles/10.1186/s40643-017-0145-9>>. Acesso em: 23 abr. 2019.
 - PELCZAR, Michael J. (Michael Joseph); CHAN, E. C. S. (Eddie Chin Sun); KRIEG, Noel R. **Microbiology**. [s.l.] : McGraw-Hill, 1986.
 - PEOPLES, M. B. et al. Soil: Nutrient Cycling. **Encyclopedia of Agriculture and Food Systems**, [s. l.], p. 197–210, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444525123000942>>. Acesso em: 13 maio. 2019.
 - PEREIRA, Paulo Henrique Fernandes et al. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 9–22, 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282015000100002&lng=en&tlng=en>. Acesso em: 7 maio. 2019.
 - PERS - RS. **Plano Estadual de Resíduos Sólidos no Rio Grande do sul 2015 - 2034** *Rio Grande Sul*. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.pers.rs.gov.br/noticias/arq/ENGB-SEMA-PERS-RS-40-Final-rev01.pdf>>. Acesso em: 7 mar. 2019.
 - PHAM, Dinh Chi et al. **A review on design, manufacture and mechanics of composite risers** *Ocean Engineering* Pergamon, , 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0029801815006587>>. Acesso em: 6 maio. 2019.
 - PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. Aruan; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. [s. l.], 2016. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S1359835X15003115/1-s2.0-S1359835X15003115-main.pdf?_tid=76eabb5a-5c43-11e7-a5a2-0000aacb361&acdnat=1498683228_d680779c327a3ed230ba623e9522b3bc>. Acesso em: 28 jun. 2017.
 - PITTOL, Michele et al. Macroscopic effects of silver nanoparticles and titanium dioxide on edible plant growth. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 8, p. 127–133, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215153217300971>>. Acesso em: 15 maio. 2019.
 - PLASTICSEUROPE. The facts 2018. **PlasticsEurope**, [s. l.], 2018. Disponível em: <https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf>. Acesso em: 6 maio. 2019.
 - POLETTO, M. Effects of the coupling agent structure on the adhesion of recycled polystyrene wood flour composites: Thermal degradation kinetics and thermodynamics

- parameters. **Journal of Composite Materials**, [s. l.], v. 50, n. 23, p. 3291–3299, 2016. Disponível em: <<http://jcm.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0021998315618250>>. Acesso em: 20 nov. 2016.
- POLETTO, Matheus et al. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. [s. l.], 2012.
 - RÅBERG, Ulrika; HAFRÉN, Jonas. **Biodegradation and appearance of plastic treated solid wood****International Biodeterioration & Biodegradation**. [s.l: s.n.].
 - RAGHUBANSHI, Himanshu; DIKIO, Ezekiel Dixon; NAIDOO, Eliazer Bobby. The properties and applications of helical carbon fibers and related materials: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 44, p. 23–42, 2016.
 - RAJAK, Dipen Kumar et al. **Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications****Polymers**MDPI AG, , 2019.
 - RASHID, Muhammad Imtiaz et al. Bacteria and fungi can contribute to nutrients bioavailability and aggregate formation in degraded soils. **Microbiological Research**, [s. l.], v. 183, p. 26–41, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0944501315300288>>. Acesso em: 13 maio. 2019.
 - RAZERA, Ilce Aiko Tanaka. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 2006. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-25102007-105313/>>. Acesso em: 6 dez. 2016.
 - RIBEIRO, Edilene Silva et al. Espécies florestais comercializadas pelo estado de mato grosso. **Biodiversidade**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 2–20, 2016. Disponível em: <<http://periodicoscientificos.ufmt.br/ojs/index.php/biodiversidade/article/viewFile/3957/2752>>. Acesso em: 8 maio. 2019.
 - RODRIGUES, Laécio Carneiro; SANTANA, Marcos Antonio Eduardo. Determinação do teor de sílica em madeira por espectroscopia de absorção atômica de chama versus espectroscopia no ultravioleta-visível. **Ciência Florestal**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 259, 2008. Disponível em: <<http://periodicos.ufsm.br/cienciaflorestal/article/view/462>>. Acesso em: 29 abr. 2019.
 - ROWELL, Roger M.; YOUNG, Raymond Allen; ROWELL, Judith K. **Paper and Composites from Agro-Based Resources**CRC/Lewis Publishers, , 1996. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=V79kbwVW1wQC&oi=fnd&pg=PA83&dq=chemical+composition+of+fibers&ots=T8P_c-IcxL&sig=QnukR3yfmro4D_ZiAaoEII-jIoc#v=onepage&q=chemical+composition+of+fibers&f=false>. Acesso em: 8 out. 2018.
 - ROY, S. B. et al. A Review on Bio-Composites: Fabrication, Properties and Applications. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology (An ISO)**, [s. l.], v. 3297, p. 2319–8753, 2007. Disponível em: <www.ijirset.com>. Acesso em: 10 dez. 2019.
 - RÜHLMANN, Jörg; KÖRSCHENS, Martin; GRAEFE, Jan. A new approach to calculate the particle density of soils considering properties of the soil organic matter and the mineral matrix. **Geoderma**, [s. l.], v. 130, n. 3–4, p. 272–283, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706105000431>>. Acesso em: 25 abr. 2019.
 - RYCZKOWSKI, J. Polish journal of environmental studies. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 106, n. 1, p. N3–N4, 2002. Disponível em:

- <<http://www.pjoes.com/Polymer-Biodegradation-and-Biodegradable-Polymers-a-Review,88379,0,2.html>>. Acesso em: 21 abr. 2019.
- RZAŚA, Stanisław; OWCZARZAK, Wojciech. Methods for the Granulometric Analysis of Soil for Science and Practice. **Polish Journal of Soil Science**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 1–50, 2013. Disponível em: <https://www.iuss.org/files/pjss_842-1674-1-sm.pdf>. Acesso em: 15 maio. 2019.
 - SABA, N.; PARIDAH, M. T.; JAWAID, M. Mechanical properties of kenaf fibre reinforced polymer composite: A review. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 76, p. 87–96, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814012628>>. Acesso em: 5 maio. 2017.
 - SAGAR, Aryal. **Catalase Test - Princípio, Usos, Procedimento, Interpretação do Resultado com Precauções**. 2018. Disponível em: <<https://microbiologyinfo.com/catalase-test-principle-uses-procedure-result-interpretation-with-precautions/>>. Acesso em: 21 nov. 2019.
 - SAHARI, J.; SAPUAN, SM. NATURAL FIBRE REINFORCED BIODEGRADABLE POLYMER COMPOSITES. **Rev. Adv. Mater. Sci**, [s. l.], v. 30, p. 166–174, 2011.
 - SALAKKAM, Apilak. **BIOCONVERSION OF BIODIESEL BY-PRODUCTS TO VALUE-ADDED CHEMICALS**. 2012. The University of Manchester, UK, [s. l.], 2012.
 - SALEM, M. A. et al. Effect of the Matrix and Reinforcement Sizes on the Microstructure, the Physical and Mechanical Properties of Al-SiC Composites. **Journal of Engineering Materials and Technology**, [s. l.], v. 139, n. 1, p. 011007, 2016. Disponível em: <<http://materialstechnology.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?doi=10.1115/1.4034959>>. Acesso em: 7 maio. 2019.
 - SANCHEZ, Elisabete M. S. et al. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. **Polímeros**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 194–200, 2010. a. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282010000300008&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 26 jan. 2017.
 - SANCHEZ, Elisabete M. S. et al. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. **Polímeros**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 194–200, 2010. b. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282010000300008&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 19 jan. 2017.
 - SANTOS, A. S. .. et al. Degradation and stabilization of polyolefins from municipal plastic waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 77, n. 3, p. 441–447, 2002.
 - SANTOS, Paulo A. et al. Efeito da forma de processamento e do tratamento da fibra de curauá nas propriedades de compósitos com poliamida-6. **Polímeros**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 31–39, 2009.
 - SCHJØNNING, P. et al. Predicting soil particle density from clay and soil organic matter contents. **Geoderma**, [s. l.], v. 286, p. 83–87, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001670611630636X>>. Acesso em: 25 abr. 2019.
 - SERNA-COCK, Liliana; PARRADO-SABOYA, Darly Silvana. Sugar cane juice for polyhydroxyalkanoate (PHA) production by batch fermentation. **African Journal of**

- Biotechnology**, [s. l.], v. 13, n. 40, p. 4019–4027, 2014. Disponível em: <<http://academicjournals.org/journal/AJB/article-abstract/F4B852747963>>. Acesso em: 7 maio. 2019.
- SHARIF, Mian K.; JAVED, Komal; NASIR, Ayesha. Foodborne Illness: Threats and Control. In: **Foodborne Diseases**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2018. v. 15p. 501–523.
 - SHEN, Feng; ZHANG, Erlin; WEI, Zunjie. Surface bio-modification of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate) and its aging effect. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s. l.], v. 73, n. 2, p. 302–307, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776509002367>>. Acesso em: 22 abr. 2019.
 - SILVA, M; SILVA, V.; RODRIGUES, M. G. F. Caracterização da cinza da casca de arroz visando sua aplicação na adsorção de poluentes orgânicos. [s. l.], 2012.
 - SILVA, Rafael et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.
 - SINGH, Baljit; SHARMA, Nisha. **Mechanistic implications of plastic degradation** *Polymer Degradation and Stability*, 2008.
 - SIRACUSA, Valentina et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, [s. l.], v. 19, n. 12, p. 634–643, 2008.
 - SIVAN, Alex. **New perspectives in plastic biodegradation** *Current Opinion in Biotechnology*, 2011.
 - ŠPRAJCAR, Maša; HORVAT, Petra; KRŽAN, Andrej. BIOPOLYMERS AND BIOPLASTICS PLASTICS ALIGNED WITH NATURE INFORMATIONAL - EDUCATIONAL MATERIAL FOR TEACHERS AND LABORATORY ASSISTANTS OF CHEMISTRY AT PRIMARY AND SECONDARY SCHOOLS. **plastice**, [s. l.], p. 32, 2012. Disponível em: <www.youtube.com/user/plasticeproject>. Acesso em: 10 dez. 2019.
 - SZEWCZUK-KARPISZ, Katarzyna; WIŚNIEWSKA, Małgorzata. Adsorption layer structure at soil mineral/biopolymer/supporting electrolyte interface – The impact on solid aggregation. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732219314394>>. Acesso em: 2 abr. 2019.
 - TAN, Kim H. **Soil Sampling, Preparation, and Analysis, Second Edition**. [s.l.] : CRC Press, 2005. Disponível em: <<https://www.taylorfrancis.com/books/9781482274769>>. Acesso em: 15 maio. 2019.
 - **TAPPI T 222 : Acid-insoluble lignin in wood and pulp**. 2015. Disponível em: <https://global.ihs.com/doc_detail.cfm?&input_search_filter=TAPPI&item_s_key=00093783&item_key_date=841231&input_doc_number=T253&input_doc_title=&org_code=TAPPI#abstract-section>. Acesso em: 28 maio. 2019.
 - TELI, Mangesh; JADHAV, Akshay. AUSTRALIAN JOURNAL OF BASIC AND APPLIED SCIENCES Study on the chemical composition, physical properties and structural analysis of raw and alkali treated Sansevieria roxburghiana fibre. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences Aust. J. Basic & Appl. Sci. Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, [s. l.], v. 11, n. 111, p. 35–45, 2017. Disponível em: <<http://www.ajbasweb.com/old/ajbas/2017/January/35-45.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2017.
 - THAKUR, Vijay Kumar; THAKUR, Manju Kumari; KESSLER, Michael R. (EDS.). **Handbook of Composites from Renewable Materials**. Hoboken, NJ, USA: John

- Wiley & Sons, Inc., 2017. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9781119441632>>. Acesso em: 7 maio. 2019.
- THOMASON, James L.; RUDEIROS-FERNÁNDEZ, José Luis. A Review of the Impact Performance of Natural Fiber Thermoplastic Composites. **Frontiers in Materials**, [s. l.], v. 5, p. 60, 2018. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmats.2018.00060/full>>. Acesso em: 30 abr. 2019.
 - TROSchL, Clemens; MEIXNER, Katharina; DROSG, Bernhard. Cyanobacterial PHA Production-Review of Recent Advances and a Summary of Three Years' Working Experience Running a Pilot Plant. **Bioengineering (Basel, Switzerland)**, [s. l.], v. 4, n. 2, 2017. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28952505>>. Acesso em: 7 maio. 2019.
 - VALAPA, Ravi babu; G., Pugazhenth; KATIYAR, Vimal. Hydrolytic degradation behaviour of sucrose palmitate reinforced poly(lactic acid) nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 89, p. 70–80, 2016.
 - VAN SOEST, P. J. Elaine Luiza Biacchi Vione **CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO DE COMPOSTOS E VERMICOMPOSTOS DE CASCA DE ARROZ E DEJETOS ANIMAIS**. 2016. Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em ciências do Solo, RS, [s. l.], 2016. Disponível em: <<http://w3.ufsm.br/ppgcs/images/Teses/ELAINE-LUIZA-BIACCHI-VIONE-TESE.pdf>>. Acesso em: 5 abr. 2019.
 - VELOSO, C. A. C. et al. Efeito de diferentes materiais no pH do solo. **Scientia Agricola**, [s. l.], v. 49, n. spe, p. 123–128, 1992. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-90161992000400016&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 23 fev. 2019.
 - VIANNA, Wladimir L.; CORREA, Carlos A.; RAZZINO, Carlos A. The Effects of the High Impact Polystyrene Morphology on the Properties of Wood-Plastic Composites. [s. l.], v. 14, n. 5, p. 339–348, 2004.
 - WANTZEN, Karl M. et al. Organic Matter Processing in Tropical Streams. **Tropical Stream Ecology**, [s. l.], p. 43–64, 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780120884490500054>>. Acesso em: 23 abr. 2019.
 - WILLERS, Camila Daniele et al. Environmental Impact assessment of a semi-intensive beef cattle production in Brazil's Northeast. **International Journal of Life Cycle Assessment**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 516–524, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11367-016-1062-4>>. Acesso em: 14 maio. 2019.
 - WIT, Wijnand De et al. **Relatório WWF 2019 - Solucionar a poluição plástica** (Dalberg, WWF Internacional, Eds.). Genebra. Suíça. Disponível em: <https://d335luupugsy2.cloudfront.net/cms/files/51804/1552932397PLASTIC_REPO RT_02-2019_Portugues_FINAL.pdf>. Acesso em: 13 maio. 2019.
 - WOODARD, Lindsay N.; GRUNLAN, Melissa A. Hydrolytic Degradation and Erosion of Polyester Biomaterials. **ACS macro letters**, [s. l.], v. 7, n. 8, p. 976, 2018. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6350899/>>. Acesso em: 30 abr. 2019.
 - WU, Wendi; WU, Guangfeng; ZHANG, Huixuan. Effect of wood flour as nucleating agent on the isothermal crystallization of poly(lactic acid). **Polymers for Advanced Technologies**, [s. l.], v. 28, n. 2, p. 252–260, 2016. Disponível em:

- <<http://doi.wiley.com/10.1002/pat.3881>>. Acesso em: 12 jan. 2017.
- WYPYCH, George. **Handbook of Nucleating Agents**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2016.
 - YANG, Han-Seung et al. Properties of lignocellulosic material filled polypropylene bio-composites made with different manufacturing processes. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 25, p. 668–676, 2006.
 - YILMAZ, Mirac; SORAN, Haluk; BEYATLI, Yavuz. Antimicrobial activities of some *Bacillus* spp. strains isolated from the soil. **Microbiological Research**, [s. l.], v. 161, n. 2, p. 127–131, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0944501305000704>>. Acesso em: 14 maio. 2019.
 - YOUSUF, R. G.; WINTERBURN, J. B. Date seed characterisation, substrate extraction and process modelling for the production of polyhydroxybutyrate by *Cupriavidus necator*. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 222, p. 242–251, 2016.
 - ZABALZA BRIBIÁN, Ignacio; VALERO CAPILLA, Antonio; ARANDA USÓN, Alfonso. Life cycle assessment of building materials: Comparative analysis of energy and environmental impacts and evaluation of the eco-efficiency improvement potential. **Building and Environment**, [s. l.], v. 46, n. 5, p. 1133–1140, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360132310003549>>. Acesso em: 15 maio. 2019.
 - ZENG, S. H. et al. Preparation and degradation mechanisms of biodegradable polymer: a review. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 137, n. 1, p. 012003, 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1757-899X/137/i=1/a=012003?key=crossref.0f6e35d29321091993cb63ccb98dadcd>>. Acesso em: 15 abr. 2019.
 - ZHAO, Shicheng et al. Change in straw decomposition rate and soil microbial community composition after straw addition in different long-term fertilization soils. **Applied Soil Ecology**, [s. l.], v. 138, p. 123–133, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092913931830876X>>. Acesso em: 13 maio. 2019.
 - ZIMMERMANN, Matheus V. G. et al. Observations of the effects of different chemical blowing agents on the degradation of poly(lactic acid) foams in simulated soil. **Materials Research**, [s. l.], v. 16, n. 6, p. 1266–1273, [s.d.]. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392013000600008&lng=en&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 19 nov. 2016.
 - ZIMMERMANN, Matheus V. G. et al. Influência do Tratamento Químico da Fibra de Bananeira em Compósitos de Poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem Agente de Expansão. **Polímeros**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 58, 2014. Disponível em: <<http://www.revistapolimeros.org.br/doi/10.4322/polimeros.2013.071>>. Acesso em: 18 nov. 2016.