



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO
TECNOLOGICO COORDENADORIA DE PÓS GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS E
TECNOLOGIAS

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS,
MORFOLÓGICAS E DEGRADAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLI(ÁCIDO LÁTICO)/BURITI

Vanessa Cristina Brambilla

Caxias do Sul
2013

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS,
MORFOLÓGICAS E DEGRADAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO
LÁTICO)/BURITI**

“Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias com a orientação da Prof^a Dr^a Rosmary Nichele Brandalise, e a co-orientação do Prof Dr Ademir José Zattera.

Fevereiro 2013.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

B815a Brambilla, Vanessa Cristina
Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e
degradação de compósitos de poli(ácido láctico)/ buriti / Vanessa Cristina
Brambilla. 2013.
163 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, 2013.
Orientação: Prof^a. Dr^a. Rosmary Nichele Brandalise e Co-
Orientação: Prof. Dr. Ademir José Zattera.

1. Polímeros - Aditivos. 2. Poliésteres. 3. Compósitos poliméricos. 4.
Plantas fibrosas. 5. Buritizeiro. 6. Biodegradação. I. Título.

CDU : 678.5:66.022

Índice para catálogo sistemático:

1. Polímeros – Aditivos	678.5:66.022
2. Poliésteres	678.6
3. Compósitos poliméricos	678.7
4. Plantas fibrosas	633.5
5. Buritizeiro	633.855.34
6. Biodegradação	577.1-026.85

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Kátia Stefani – CRB 10/1683


AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS,
MORFOLÓGICAS E DEGRADAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO
LÁTICO)/BURITI

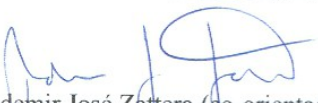
Vanessa Cristina Brambilla


Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.


Caxias do Sul, 28 de Fevereiro de 2013.

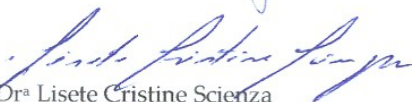
Banca Examinadora:



Dr.^a Rosmary Nichele Brandalise (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr. Ademir José Zattera (co-orientador)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


~~Dr. Derval dos Santos Rosa~~
Universidade Federal do ABC (UFABC)


Dr.^a Maria Madalena de Camargo Forte
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)


Dr.^a Lisete Cristine Scienza
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr.^a Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
Biblioteca Central

Dedicatória

*Aos meus pais Luiz e Vania pelo apoio,
incentivo, força, companheirismo e
confiança que depositaram em mim,
tornando isso possível.*

AGRADECIMENTOS

A elaboração deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração, o estímulo e ajuda de algumas pessoas. Por isso, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para esta dissertação. Manifesto a todos meus sinceros agradecimentos.

À Prof.^a Dra. Rosmary Nichele Brandalise, pela orientação, dedicação, empenho, sabedoria, incentivo e acima de tudo pelo grande tempo disponibilizado para me auxiliar.

Ao Prof. Dr. Ademir José Zattera, pela co-orientação, profissionalismo, sabedoria e compreensão durante a realização deste trabalho.

À Prof.^a Bárbara Zoppas, pela dedicação, profissionalismo e todo o auxílio disponibilizado no maravilhoso trabalho de identificação dos microrganismos e, também ao Laboratório de micologia médica.

À Prof.^a Ana Coulon Grisa, pela colaboração prestada durante a realização deste trabalho.

Ao LPQM e em especial à Prof.^a Dra. Mara Zeni Andrade pelo apoio e pela acolhida durante este período.

À Prof.^a Laura Gonella e o Prof. Diego Piazza pelo incentivo e apoio prestado na realização deste trabalho.

Aos meus bolsistas de iniciação científica, Camila Bonato, Bruna Benini, Kauê Pelegrini e Indianara Donazollo pela colaboração.

À bolsista de iniciação científica Janaína Junges, pelo apoio e colaboração em parte deste trabalho.

A todos os meus colegas e amigos do Laboratório de Polímeros (LPol), pela ajuda, incentivo e pelos momentos de descontração.

Às amigas, Alessandra Drehmer, Francine Isotton e Joicei Duarte, pelo apoio, incentivo e pela amizade.

À Universidade de Caxias do Sul (UCS), à Prefeitura Municipal de Caxias do Sul e à Fundação Banco do Brasil, pelo apoio financeiro, possibilitando a realização deste trabalho.

Artigo Submetido

Periódico: Bioresource Technology

Título: DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF PLA/BURITI FIBER COMPOSITES – INFLUENCE OF FIBER AND COUPLING AGENT CONTENTS

Autores: Vanessa C. Brambilla, Kauê Pelegrini, Matheus V. G. Zimmermann, Rosmary N. Brandalise e Ademir J. Zattera

Artigo aceito 2013

Periódico: Materials Research

Título: OBSERVATIONS OF THE EFFECTS OF DIFFERENT CHEMICAL BLOWING AGENTS ON THE DEGRADATION OF POLY(LACTIC ACID) FOAMS IN SIMULATED SOIL

Autores: Matheus V. G. Zimmermann, Vanessa C. Brambilla, Rosmary N. Brandalise e Ademir J. Zattera

Trabalhos apresentados em congressos

Congresso: Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol / 2011.

Título: INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA FIBRA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MORFOLÓGICAS DE COMPÓSITOS DE PLA/BURITI.

Autores: Vanessa C. Brambilla, Camila Bonato, Bruna Benini, Rosmary N. Brandalise , Ademir J. Zattera

Congresso: Congresso Internacional 1st BRAZILIAN Conference on composite materials - BCCM1 – Natal, 2012

Título: COUPLING AGENTS AND THEIR INFLUENCE ON MORPHOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE PLA / BURITI

Autores: Vanessa C. Brambilla, Camila Bonato, Kauê Pelegrini, Rosmary N. Brandalise e Ademir J. Zattera

Congresso: Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais – CBECIMAT/ 2012.

Título: INFLUÊNCIA DA FIBRA DE BURITI NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS, MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DE COMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)/BURITI

Autores: Vanessa C. Brambilla, Kauê Pelegrini, Rosmary N Brandalise e Ademir J. Zattera

Congresso: Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais – CBECIMAT/ 2012.

Título: INFLUÊNCIA DA FIBRA DE BURITI E DO AGENTE DE ACOPLAMENTO NA BIODEGRADABILIDADE DE COMPÓSITOS COM POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA), EM AMBIENTE MARINHO

Autores: Kauê Pelegrini, Indianara Donazzolo, Vanessa Brambilla, Rosmary N Brandalise e Ademir J. Zattera

Congresso: SLAP

Título: INFLUÊNCIA DA FIBRA DE BURITI NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS, MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DOS COMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)/BURITI

Autores: Jéssica Dalcin Andrioli, Vanessa Brambilla, Michele Savaris, Ana Maria Coulon Grisa, Rosmary Nichele Brandalise

Premio Jovem Pesquisador - 2012

Trabalho considerado destaque no XX Jovens Pesquisadores da Universidade de Caxias do Sul na Área de Ciências Exatas e da Terra

Título do trabalho: INFLUÊNCIA DO AMBIENTE MARINHO NA DEGRADAÇÃO DE COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS

BIT Inovação – Kauê Pelegrini

BIT Inovação – Indianara Donazzolo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
2. OBJETIVO GERAL.....	24
2.1 Objetivos Específicos.....	24
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	26
3.1 Compósitos.....	26
3.1.1 Materiais Compósitos Poliméricos.....	28
3.1.1.1 Compósitos Poliméricos Biodegradáveis.....	28
3.2 Poli (ácido lático) – PLA.....	30
3.3 Fibras Naturais.....	32
3.3.1 Fibras de Buriti.....	34
3.4 Interface entre Reforço e Matriz.....	35
3.5 Degradação de Polímeros.....	37
3.5.1 Degradação do PLA.....	38
3.5.2 Degradação Biológica e os Microrganismos.....	40
3.5.3 Métodos e Meios para Avaliação da Degradação Biológica.....	44
3.6 Biofilme.....	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1 Materiais.....	51
4.2 Métodos.....	51
4.2.1 Preparação da Fibra de Buriti para os Desenvolvimentos.....	53
4.2.2 Preparação do Poli (ácido lático) – PLA.....	54
4.2.3 Desenvolvimento dos Compósitos PLA com Fibra de Buriti.....	55
4.2.4 Preparação dos Ambientes para Estudo de Degradação.....	57
4.2.4.1 Meio para Teste de Degradação – Solo Simulado.....	57
4.2.4.2 Meio para Teste de Degradação – Ambiente Marinho.....	60
4.2.5 Caracterização do PLA e dos Compósitos.....	62
4.2.5.1 Análise Química	62
4.2.5.2 Análise Térmica	63
4.2.5.3 Análise Morfológica.....	64

4.2.5.4	Análise das Propriedades Mecânicas.....	64
4.2.5.5	Massa Residual.....	65
4.2.6	Identificação dos Microrganismos – Solo e Ambiente Marinho Simulados...	66
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
5.1	Caracterização do PLA, Fibra e dos Compósitos.....	67
5.1.1	Caracterização Morfológica.....	70
5.1.2	Caracterização das Propriedades Mecânicas.....	73
5.1.2.1	Ensaio de Resistência à Flexão e à Tração.....	73
5.1.3	Caracterização Térmica	76
5.1.4	Caracterização Química	85
5.2	Caracterização da Degradação Biológica em Diferentes Meios.....	89
5.2.1	Exposição em Solo Simulado – ASTM G160-03.....	89
5.2.1.1	Controle dos Parâmetros do Meio – Solo Simulado.....	90
5.2.1.2	Análise do Algodão Exposto ao Solo Simulado.....	92
5.2.1.3	Avaliação Visual dos Corpos de Prova – Solo Simulado.....	92
5.2.1.4	Monitoramento da Média das Massas das Amostras Durante a Exposição no Solo Simulado.....	98
5.2.1.5	Análise Microbiológica da Água de Limpeza das Amostras Expostas no Solo Simulado.....	99
5.2.1.6	Morfologia das Amostras no MEV Expostas no Solo Simulado.....	103
5.2.1.7	Propriedades Mecânicas das Amostras Expostas no Solo Simulado – Resistência à Tração e à Flexão.....	108
5.2.1.8	Análise Térmica no TGA das Amostras Expostas no Solo Simulado.....	111
5.2.1.9	Análise Térmica no DSC das Amostras Expostas no Solo Simulado.....	116
5.2.1.10	Análise Química no FTIR das Amostras Expostas no Solo Simulado.....	119
5.2.2	Exposição em Ambiente Marinho Simulado.....	124
5.2.2.1	Controle dos Parâmetros do Meio – Marinho Simulado.....	124
5.2.2.2	Avaliação Visual dos Corpos de Prova – Ambiente Marinho Simulado.....	125
5.2.2.3	Monitoramento da Média das Massas das Amostras Durante a Exposição ao Ambiente Marinho.....	127
5.2.2.4	Morfologia das Amostras no MEV Expostas ao Ambiente Marinho Simulado.....	128

5.2.2.5 Análise Térmica no TGA e DSC das Amostras Expostas no Ambiente Marinho Simulado.....	134
5.2.3 Comparação da Degradação Biológica do PLA e dos Compósitos Confrontando Diferentes Meios – Solo e Ambiente Marinho, Simulados.....	140
6. CONCLUSÃO.....	147
REFERÊNCIAS	151
ANEXOS.....	160

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de classificação para vários tipos de compósitos.....	27
Figura 2 - Classificação dos materiais compósitos.....	27
Figura 3 - Fórmula estrutural do mero de poli(ácido lático).....	31
Figura 4 - Estrutura do ácido lático L e D.....	31
Figura 5 – Palmeira de buriti.....	35
Figura 6 – Representação da interface entre matriz – fibra.....	35
Figura 7 – Reação química representativa da hidrólise de um composto orgânico.....	38
Figura 8 - Hidrólise da ligação éster do PLA.....	39
Figura 9 – Resumo do processo químico da biodegradação de polímeros	41
Figura 10 - Etapas da biodegradação de polímeros sintéticos pela adesão microbiana...	50
Figura 11 – Foto ilustrando a secagem das fibras na estufa com circulação de ar.....	53
Figura 12 - Fibras de buriti (a) em tranças, (b) moída, (c) cortada com 2,5 cm, (d) cortada com 5,0 cm (e) cortada com 7,5 cm.....	54
Figura 13 - Características visuais do material após (a) extrusão na monorosca;(b) primeira moagem; (c) PLA extrusado na monorrosca; (d) compósito extrusado na monorrosca (e) PLA extrusado em dupla rosca e moagem (f) compósito extrusado em dupla rosca e moído; (g) corpos de prova de PLA por injeção; (h) corpos de prova do compósito por injeção.....	56
Figura 14 – Adição do esterco de cavalo à terra e à areia.....	57
Figura 15 - Corpos de prova do tecido de algodão antes e após 5 dias de exposição no solo simulado.....	59
Figura 16 - PLA e compósitos dispostos em solo simulado.....	60
Figura 17 – Disposição dos filmes de PLA e dos compósitos em ambiente marinho simulado.....	61
Figura 18 : dimensões do corpo de prova para ensaio de resistência à tração (ASTM D638-03).....	65
Figura 19 – Etapas do processamento para obtenção dos corpos de prova.....	68
Figura 20 - Micrografias no MO da fibra de buriti em diferentes tamanhos (a) 25 mm, (b) 50 mm, (c) 75 mm e (d) moída, com aumento de 50x, após dissolução em clorofórmio.....	69
Figura 21 - Distribuição dos comprimentos de fibra de buriti após o processamento para obtenção de compósitos	70
Figura 22 .- Micrografias da fratura criogenica da (a) fibra de buriti 400x ; (b) PLA 600x ; (c) PLA/B25 400x; (d) PLA/B50 400x; (e) PLA/B75 600x; (f) PLA/BM 800x.....	71

Figura 23.- Micrografias da fratura criogênica da (a) PLA/T _{2,5} 2400x; (b) PLA/T ₅ 800x; (c)PLA/B _{20M} /T _{2,5} ; (d) PLA/B _{20M} /T ₅ 800x; (e) PLA/B _{10M} /T ₅ 800x; (f) PLA/B _{30M} /T ₅ 800x..	72
Figura 24 - Termograma por (a) TGA e (b) DTA do PLA, fibra de buriti e triacetin.....	77
Figura 25 - Termograma de (a) TGA e (b) DTA do PLA e dos compósitos PLA/buriti com 25, 50 e 75 mm de comprimento de fibra, e com fibra moída.....	79
Figura 26 - Termograma de TGA do PLA/T _{2,5} ; PLA/T ₅ ; PLA/B _{20M} /T _{2,5} e PLA/B _{20M} /T ₅	80
Figura 27 - Termograma no DSC do PLA e dos compósitos PLA/BM; PLA/BM25 PLA/BM50; PLA/BM75.....	82
Figura 28 - Termograma no DSC do PLA/T _{2,5} ; PLA/T ₅ ; PLA/B _{20M} /T _{2,5} e PLA/B _{20M} /T ₅	83
Figura 29 - Espectro no FTIR para o (a) PLA, (b) fibra de buriti e (c) triacetin.....	86
Figura 30 - Espectro no FTIR dos compósitos com (a) PLA/BM, PLA/B25, PLA/B50, PLA/B75 (b) PLA/B _{20M} /T _{2,5} , PLA/B _{20M} /T ₅ (c) PLA/T _{2,5} , PLA/T ₅	88
Figura 31 - Resultados da temperatura e da umidade do solo simulado durante o período de realização do experimento, 150 dias.....	91
Figura 32 - Foto dos corpos de prova de PLA expostos ao teste de solo simulado após 30, 60, 90, 120 e 150 dias.....	95
Figura 33 - Fotos dos corpos de prova de (a) PLA/T ₅ /90solo e (b) PLA/T ₅ /150solo ampliados.....	97
Figura 34 - Foto do corpo de prova tracionado de PLA/B _{30M} /T ₅ /150solo após 150 dias de exposição em solo simulado, ampliado.....	97
Figura 35 - Macromorfologia da água de limpeza dos corpos de prova após exposição de 30, 60, 90, 120 e 150 dias ao solo simulado.....	100
Figura 36 – Micrografias no MEV da seção transversal das amostras de PLA fraturadas por criogênica após diferentes períodos de exposição em solo simulado.....	104
Figura 37 - Micrografias no MEV da seção transversal das amostras de PLA/B _{30M} fraturadas por criogênica após diferentes períodos de exposição em solo simulado.....	105
Figura 38 - Micrografias no MEV da seção transversal das amostras de PLA/T ₅ fraturadas por criogênica, após diferentes períodos de exposição em solo simulado.....	106
Figura 39 - Micrografias no MEV da seção transversal das amostras de PLA/B _{30M} /T ₅ fraturadas por criogênica após diferentes períodos de exposição em solo simulado.....	107
Figura 40 – Termogramas por TGA do PLA/30 solo; PLA/60 solo; PLA/90 solo; PLA/120 solo e PLA/150 solo.....	111
Figura 41 – Termogramas por TGA do PLA; PLA/B _{30M} ; PLA/B _{30M} /30 solo; PLA/B _{30M} /60 solo. PLA/B _{30M} /90 solo; PLA/B _{30M} /120 solo; PLA/B _{30M} /150 solo.....	113
Figura 42 – Termogramas por TGA do PLA; PLA/T ₅ ; PLA/T ₅ /30solo; PLA/T ₅ /60solo; PLA/T ₅ /90solo; PLA/T ₅ /120solo e PLA/T ₅ /150solo.....	114
Figura 43 – Termogramas por TGA do PLA; PLA/B _{30M} /T ₅ /30solo PLA/B _{30M} /T ₅ /60solo; PLA/B _{30M} /T ₅ /90solo; PLA/B _{30M} /T ₅ /120solo; PLA/B _{30M} /T ₅ /150solo.....	115

Figura 44 - Espectro no infravermelho do PLA antes e após diferentes períodos de exposição em solo simulado.....	119
Figura 45 - Espectro no infravermelho do PLA/B _{30M} antes e após diferentes períodos de exposição em solo simulado.....	121
Figura 46 - Reação de hidrólise de poliéster.....	121
Figura 47 - Espectro no infravermelho do PLA/T ₅ antes e após diferentes períodos de exposição em solo simulado.....	122
Figura 48 - Espectro no infravermelho do PLA/B _{30M} /T ₅ antes e após diferentes períodos de exposição em solo simulado.....	123
Figura 49 - Fotos dos corpos de prova de PLA, PLA/T ₅ ; PLA/B _{30M} e PLA/B _{30M} /T ₅ antes e após exposição ao ambiente marinho simulado por 30; 45 e 60 dias.....	126
Figura 50 - Micrografia dos compósitos destacando a presença de algas da classe <i>Bacillariophyceae</i> sobre as fibras de buriti.....	127
Figura 51 - Micrografia no MEV da superfície dos corpos de prova (a) PLA/15 _{mar} ; (b) PLA/B _{30M} /15 _{mar} ; (c) PLA/T ₅ /15 _{mar} e (d) PLA/B _{30M} /T ₅ /15 _{mar} após 15 dias de exposição no ambiente marinho simulado.....	130
Figura 52 - Micrografia no MEV da superfície dos corpos de (a) PLA/30 _{mar} ; (b) PLA/B _{30M} /30 _{mar} ; (c) PLA/T ₅ /30 _{mar} e (d) PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{mar} após 30 dias de exposição no ambiente marinho simulado.....	131
Figura 53 - Micrografia no MEV da superfície dos corpos de prova (a) PLA/45 _{mar} ; (b) PLA/B _{30M} /45 _{mar} ; (c) PLA/T ₅ /45 _{mar} e (d) PLA/B _{30M} /T ₅ /45 _{mar} após 45 dias de exposição no ambiente marinho simulado.....	132
Figura 54 - Micrografia no MEV da superfície dos corpos de prova (a) PLA/60 _{mar} ; (b) PLA/B _{30M} /60 _{mar} ; (c) PLA/T ₅ /60 _{mar} e (d) PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{mar} após 60 dias de exposição no ambiente marinho simulado.....	133
Figura 55 - Termograma no DSC do PLA; PLA/15 _{mar} ; PLA/30 _{mar} e PLA/45 _{mar} e PLA/60 _{mar}	136
Figura 56 - Termograma no DSC do PLA/T ₅ ; PLA/T ₅ /15 _{mar} ; PLA/T ₅ /30 _{mar} ; PLA/T ₅ /45 _{mar} e PLA/T ₅ /60 _{mar}	137
Figura 57 - Termograma no DSC do PLA/B _{30M} ; PLA/B _{30M} /15 _{mar} ; PLA/B _{30M} /30 _{mar} e PLA/B _{30M} /45 _{mar} e PLA/B _{30M} /60 _{mar}	138
Figura 58 - Termograma no DSC do PLA; PLA/B _{30M} /T ₅ /15 _{mar} ; PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{mar} e PLA/B _{30M} /T ₅ /45 _{mar} e PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{mar}	139
Figura 59 – Massa residual das amostras PLA; PLA/30 _{solo} ; PLA/60 _{solo} , PLA/30 _{mar} e PLA/60 _{mar}	143
Figura 60 – Massa residual das amostras PLA/T ₅ ; PLA/T ₅ /30 _{mar} ; PLA/T ₅ /60 _{mar} ; PLA/T ₅ /30 _{solo} e PLA/T ₅ /60 _{solo}	143
Figura 61 – Massa residual das amostras PLA /B _{30M} ; PLA/B _{30M} /30 _{solo} ; PLA/B _{30M} /60 _{solo} ; PLA/B _{30M} /30 _{mar} e PLA/B _{30M} /60 _{mar}	144
Figura 62 – Massa residual das amostras PLA /B _{30M} /T ₅ ; PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{mar} ; PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{mar} ; PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{solo} e PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{solo}	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades de fibras naturais e sintéticas.....	33
Tabela 2- Codificação do estudo e descrição da composição dos compósitos.....	52
Tabela 3- Parâmetros utilizados no processo de injeção dos compósitos PLA/buriti.....	55
Tabela 4- Resultados do ensaio de resistência à flexão dos corpos de prova com diferentes comprimentos, percentuais de fibra de buriti, e de triacetin.....	73
Tabela 5- Resultados do ensaio de resistência à tração dos corpos de prova com diferentes comprimentos, percentuais de fibra de buriti e de triacetin.....	76
Tabela 6- Temperaturas características, entalpias e grau de cristalinidade das amostras estudadas.....	84
Tabela 7- Resultados das análises químicas do solo simulado durante o período de maturação - 3 meses	90
Tabela 8- Mudanças superficiais nos corpos de prova expostos ao teste de biodegradação.....	92
Tabela 9- Resultados do crescimento superficial nos corpos de prova retirados do solo simulado após diferentes tempos de exposição.....	94
Tabela 10- Média da massa de 3 dos corpos de prova antes e após o teste de solo simulado.....	98
Tabela 11- Resultados do ensaio de resistência à tração das amostras submetidas ao teste de degradação biológica em solo simulado, em diferentes períodos de exposição...	108
Tabela 12- Resultados do ensaio de resistência à flexão das amostras submetidas ao teste de degradação biológica em solo simulado, em diferentes períodos de exposição...	109
Tabela 13- Resultados das transições e características térmicas das amostras do estudo após exposição em solo simulado por diferentes períodos.....	117
Tabela 14- Média da massa de 3 dos corpos de prova antes/após a exposição ao ambiente marinho simulado por diferentes períodos.....	128
Tabela 15- Temperaturas de eventos de degradação das amostras expostas ao ambiente marinho simulado.....	134
Tabela 16- Temperaturas de transições características e grau de cristalinidade das amostras expostas ao ambiente marinho simulado após diferentes períodos.....	136
Tabela 17- Resultado Xc e IC das amostras expostas ao solo simulado e ao ambiente marinho em períodos iguais.....	141

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Microrganismos utilizados na biodegradação polimérica.....	41
Quadro 2 - Resultados da microbiologia da água de limpeza dos corpos de prova após exposição de 30, 60, 90, 120 e 150 dias ao solo simulado.....	101
Quadro 3 - Resultados da microbiologia da água de limpeza dos corpos de prova após exposição em solo simulado por diferentes dias, coletado de placas Petry e avaliado por MO.....	102

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	58
Equação 2	62
Equação 3	63
Equação 4	65

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
PLA	Poli (ácido láctico)
TGA	Análise Termogravimétrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tm	Temperatura de fusão
PHB	Poli- β -(hidroxibutirato)
PHB.V	Poli- β -(hidroxibutirato-co-valerato)
PL	Poli-(ϵ -caprolactona)
PGA	Poli (ácido glicólico)
PVA	Poli (álcool vinílico)
PLLA	Poli (L-ácido láctico)
PDLA	Poli(ácido láctico-D)
PDLLA	Poli (D-L ácido láctico)
PP	Polipropileno
O ₂	Oxigênio
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
CO ₂	Dióxido de Carbono
HDPEr	Polietileno reciclado de alta densidade
HDPE	Polietileno de alta densidade
AM	Anidrido maléico
ONU	Organização das Nações Unidas
Unep	<i>United Nations Environment Programme</i>
LDPE	Polietileno de baixa densidade
FSI	<i>Fisheries Survey of India</i>
AFM	Microscopia de força atômica
L/D	Relação comprimento/ diâmetro da extrusora
Fc	Fator de compressão da extrusora

LPQM	Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais
LPol	Laboratório de Polímeros
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UV	Luz ultravioleta
KBr	Brometo de potássio
IC	Índice de carbonila
N ₂	Nitrogênio
Xc	Percentual de cristalinidade
pH	Potencial hidrogeniônico
Tcc	Temperatura de cristalização a frio
B	Beta
ε	Épsilon
<i>Grade</i>	Diferentes tipos de materiais
rpm	Rotações por minuto

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH_{f_m}	Entalpia de fusão
ΔH_{f_c}	Entalpia de cristalização
ΔH°	Entalpia de fusão do polímero 100% cristalino
cm/s	Centímetros por segundo
cm ³ /s	Centímetros cúbicos por segundo
Kgf	Quilograma força
Kg/h	Quilograma por hora
MPa	Mega Pascal
cm	Centímetros
mm	Milímetros
m	Metros
°C	Graus <i>Celsius</i>
g/cm ³	Gramas por centímetros cúbicos
GPa	Giga Pascal
%	Por cento
bar	Unidade de pressão - bar
g	Gramas
<i>mesh</i>	Abertura de malhas de peneiras
g.m ⁻²	Gramas por metro quadrado
mm.min ⁻¹	Milímetros por minuto
h	Horas
L	Litros
cm ⁻¹	Por centímetros
min ⁻¹	Por minutos
ml.min ⁻¹	Mililitros por minuto
J.g ⁻¹	<i>Joules</i> por grama
kV	Quilovolt
ml	Mililitros
x	Veze
δ	Deformação
v	Estiramento

RESUMO

Cada vez mais a preocupação com o meio ambiente tem estimulado o uso de polímeros biodegradáveis em substituição aos sintéticos, esses inertes à degradação em diferentes meios. As propriedades dos polímeros biodegradáveis podem ser melhoradas com o uso de fibras como reforço, na forma de compósitos, e a interação matriz/fibra pode ser melhorada com o emprego de agentes de acoplamento. Estudos de compósitos que utilizam polímeros biodegradáveis e fibras naturais tem despertado o interesse acadêmico e tecnológico por apresentar características desejáveis para determinadas aplicações, e pós-uso, biodegradar. Como desafio, este estudo propõe o desenvolvimento e a caracterização mecânica, térmica e morfológica de compósitos utilizando o poli(ácido láctico)(PLA), fibra de buriti e triacetin como agente de acoplamento. Para o desenvolvimento dos compósitos, as fibras de buriti foram utilizadas na condição moída e cortada nos tamanhos de 2,5, 5,0 e 7,5 cm, com o emprego 20% em massa de fibra, sendo posteriormente testadas nas concentrações de 10 e 30% em massa. O triacetin foi avaliado nos compósitos nas concentrações de 2,5 e 5,0% em massa. Os compósitos foram processados em duas extrusoras, monorosca e duplarosca, sendo os corpos de prova produzidos por injeção e compressão. Os resultados foram avaliados pelas propriedades mecânicas de resistência à tração, à flexão, morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ótica (MO), térmicas por termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) e, químicas por espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O teor ótimo entre condição e concentração de fibra bem como de agente foi testado em dois ambientes distintos, solo simulado e ambiente marinho simulado, com o objetivo de avaliar a degradação biológica dos desenvolvimentos. Em relação aos diferentes comprimentos testados de fibra de buriti, não constatou-se diferenças nas propriedades mecânicas e térmicas, sendo as propriedades e dimensões finais das fibras semelhantes aos resultados da fibra moída. As propriedades mecânicas dos compósitos com 30% de fibra de buriti mostraram-se semelhantes as do PLA virgem, resultados atribuídos ao teor de fibra e a interação obtida entre a fibra/matriz usando 5% em massa de triacetin, maior percentual testado. Com relação às propriedades térmicas, observou-se que a presença da fibra de buriti diminui a estabilidade térmica dos compósitos, porém aumenta a cristalinidade. A exposição do compósito com 30% de fibra de buriti e 5% de triacetin apresentou comportamento distinto nos dois ambientes de degradação em que foi testado. Os ambientes de degradação propostos propiciaram alterações físicas, químicas, térmicas e morfológicas nos compósitos, possibilitando concluir que após a análise dos resultados de índice de cristalinidade, índice de carbonila, massa residual e morfologia, para 60 dias de exposição, a fibra de buriti e o triacetin favorecem a degradação biológica do PLA, promovendo a hidrólise do mesmo em tempos inferiores aos do PLA virgem, sendo a hidrólise mais acentuada no ambiente marinho simulado, nas composições, dimensões e meios específicos deste estudo. Por fim, conclui-se que o emprego de compósitos de polímeros biodegradáveis com fibras de origem natural, neste estudo PLA/buriti, em substituição a polímeros inertes a degradação é viável do ponto de vista técnico e ambiental.

Palavras-chave: PLA; fibra de buriti; triacetin; compósitos; degradação biológica.

ABSTRACT

Nowadays, preoccupation with the environment has stimulated the use of biodegradable polymers substituting the synthetic ones, which are harder to degrade under different conditions. However, the properties of the biodegradable polymers can be improved by using fibers as reinforcement, in the form of composites and the interaction of matrix/fiber can be improved using agents of coupling. Studies about composites that use biodegradable polymers and natural fibers has attracted the academic and technological interest showing desirable characteristics for some applications and, post use, they biodegrade. As a challenge, the present study offers the development and the mechanical, thermic and morphological characterization of composites using the poly(lactic acid) (PLA), buriti fiber and triacetin as coupling agents. For the composites development, the buriti fibers were grounded and cut in sizes of 2,5; 5,0 and 7,5 cm mass with the use of 20% fiber mass, being after tested in concentration of 10 and 30 % mass. The triacetin was valued in the composites with concentrations of 10 and 30% mass. The composites were processed in two extruders, single and double screw. The specimens were produced by injection and compression. The results of this study were valued by the mechanic properties for tensile and flexural strength, morphological by scanning electron microscopy (SEM), thermal by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), and chemical by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The fine content between condition and concentration of good fiber and the agent fiber was tested in two different environments, simulated soil and marine simulated soil, with the purpose of evaluating the biological degradation of the developments. In relation to the different lengths of buriti fiber tested, it was not observed differences in the mechanical and thermal properties, being the final fiber properties and dimensions similar to the results of the ground fiber. The mechanical properties of the composites with 30% of buriti fiber, appeared similar to those of the PLA virgin, these results were assigned to the fiber content and the interaction obtained between the matrix fiber using 5% in triacetin mass, the largest percentage tested. Related to the thermal properties, it was observed that the presence of buriti fiber decreases the thermal stability of the composites, but it increases the crystallinity. The exposition of the composite with 30% buriti fiber and 5% of triacetin showed different behavior in the two environment degradation it was tested. The proposed degradation environments made physical, chemical, thermal and morphological modifications in the composites, enabling to conclude that after the analysis of the results of the crystallinity, index of carbonila, residual mass and morphology, for 60 days of exposition, the buriti fiber and the triacetin improved the PLA biological degradation, making its hydrolysis in less time than the PLA virgin, being the hydrolysis more accentuated in the simulated marine environment, in the compositions, dimensions and specific means of this study. At last, we come to the conclusion that the use of composites of biodegradable polymers with natural fibers, in this study PLA/ buriti, substituting inert to degradation polymers is technically and environmental viable.

Keywords: PLA; buriti fiber; triacetin; composites; biological degradation.

1. INTRODUÇÃO

O problema do acúmulo de resíduos sólidos resultante da produção e da ampla aplicação de polímeros tem aumentado gradativamente nos últimos anos. Uma das evidências disso é a formação de uma ilha de resíduo polimérico com aproximadamente 1,6 mil quilômetros de extensão, localizada entre o litoral da Califórnia e o Havaí (CAMARGO; CERIBELLI e SCMIDT, 2009)

Uma possível solução para este problema é a substituição de polímeros inertes a degradação por biodegradáveis, uma vez que esses vêm ganhando espaço e despertando interesse acadêmico e tecnológico por serem materiais ambientalmente planejados.

Embora poucos produtos sejam concebidos considerando o destino final (descarte ou reciclagem), os polímeros de fácil descarte têm sido criticados devido à poluição que causam e pela dificuldade de reinserção destes no meio ambiente, em função da sua resistência à degradação (HUDA *et al.*, 2008); (TAO; YAN e JIE, 2009); (NAMPOOTHIRI; NAIR e JOHN, 2010).

Os polímeros biodegradáveis apresentam custo elevado quando comparados aos convencionalmente utilizados no dia a dia, difícil processamento e algumas propriedades limitam seu campo de aplicação (ROSA; FRANCO e CALIL, 2001); (IOVINO *et al.*, 2008). Estudos mostram que a utilização de cargas de reforço de origem natural e/ou de fontes renováveis na obtenção de compósitos pode melhorar as propriedades dos polímeros biodegradáveis, aliada ao fato destes reforços estarem presentes de forma ilimitada na natureza (LEE e WANG, 2006); (CHENG *et al.*, 2009) ; (YU *et al.*, 2010).

Segundo Yu *et al.*, 2010, o poli(ácido lático) (PLA) é um polímero biodegradável que apresenta propriedades como rigidez elevada, brilho e estabilidade aos raios ultravioleta (UV), sendo por isso, utilizado principalmente em embalagens.

O PLA tem sido estudado como alternativa ambientalmente planejada em relação a polímeros não biodegradáveis, ou polímeros inertes a degradação como polietilenos (PE) e polipropilenos (PP) (TAO; YAN e JIE, 2009); (NAMPOOTHIRI; NAIR e JOHN, 2010).

Buscou-se com a utilização de uma fibra exótica, o buriti, como carga de reforço, promover melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas do PLA, como compósito, ampliando a sua aplicação, porém buscando manter a sua principal característica: a biodegradabilidade.

Atualmente poucos trabalhos abordam o desenvolvimento de compósitos de PLA com buriti, tornando este um desafio para todos os envolvidos com ele. Diante do exposto, a contribuição acadêmica desta proposta é desenvolver compósitos de PLA/buriti, propondo diferentes tratamentos da fibra, diferentes teores de agente de acoplamento, o triacetin, empregando métodos e processos que possibilitem melhores propriedades mecânicas e térmicas nos compósitos em comparação as propriedades do PLA virgem. Por fim, avaliar a influência das fibras e do agente de acoplamento na degradação biológica dos compósitos em diferentes meios, solo e ambiente marinho simulados, completa a proposta do estudo.

2. OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da variação dos teores/comprimentos da fibra de buriti, e dos teores do agente de acoplamento, triacetin, no compósito PLA/buriti, por meio das propriedades em geral, bem como a degradação em diferentes ambientes simulados, por diferentes tempos de exposição.

2.1 Objetivos Específicos

Foram objetivos específicos deste trabalho:

- Avaliar a influência dos diferentes comprimentos da fibra de buriti (2,5; 5,0; 7,5 cm e moída) no processamento e nas propriedades dos compósitos de PLA/buriti;
- Avaliar o efeito do tratamento da fibra de buriti nas propriedades morfológicas e mecânicas dos compósitos de PLA/buriti;
- Avaliar a influência da adição do agente de acoplamento triacetin, em teores de 2,5 e 5 % em massa, nos compósitos, com relação às propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e químicas;
- Verificar pelas propriedades térmicas; mecânicas; morfológicas e químicas a influência de diferentes teores de fibra de buriti, 10, 20 e 30 % em massa em compósitos com PLA;

- Avaliar a influência da fibra e do agente de acoplamento na degradação biológica dos compósitos de PLA/buriti, em solo simulado, segundo ASTM G160-03, em diferentes períodos de exposição;
- Avaliar a influência da fibra e do agente de acoplamento na degradação biológica dos compósitos de PLA/buriti, em ambiente marinho simulado, em diferentes períodos de exposição.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Compósitos

Os materiais compósitos são misturas macroscópicas de fases, com morfologias distintas em que a fase contínua é denominada matriz, sendo geralmente o constituinte menos rígido, que envolve a fase descontínua, que pode ser composta por fibras, partículas ou laminados. A finalidade do desenvolvimento de um material compósito é o de obter melhores combinações de propriedades do que as dos constituintes individualmente (WIEBECK e HARADA, 2005); (CALLISTER, 2007).

Na preparação de compósitos podem-se melhorar propriedades como rigidez, tenacidade, resistência à corrosão, estabilidade térmica, inércia química e densidade, dependendo da combinação escolhida polímero/reforço (WIEBECK e HARADA, 2005).

Além das propriedades dos materiais constituintes, a geometria, a distribuição uniforme das fases, a interação entre o reforço e polímero também influencia nas propriedades finais dos compósitos (CALLISTER, 2007).

Segundo Callister, 2007, os materiais compósitos podem ser classificados em compósitos fibrosos os que combinam fibras distribuídas em uma matriz; compósitos particulados, combinando partículas distribuídas em uma matriz; compósitos estruturais, que consistem camadas laminadas de vários materiais e combinação de algumas ou de todas as três formas (Figura 1).

A escolha dos materiais para desenvolvimento de compósitos, dentre as várias opções disponíveis, depende de alguns fatores como custo, processabilidade, disponibilidade, desempenho, etc. (REZENDE; COSTA e BOELHO, 2011).

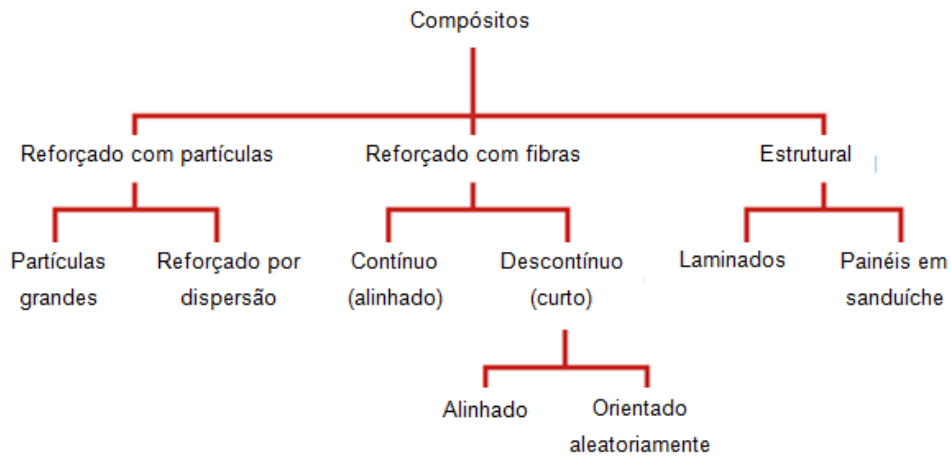


Figura 1 - Esquema de classificação para vários tipos de compósitos. (CALLISTER, 2007)

A Figura 2 ilustra uma classificação geral de materiais compósitos segundo Daniel e Ishai, 1994.

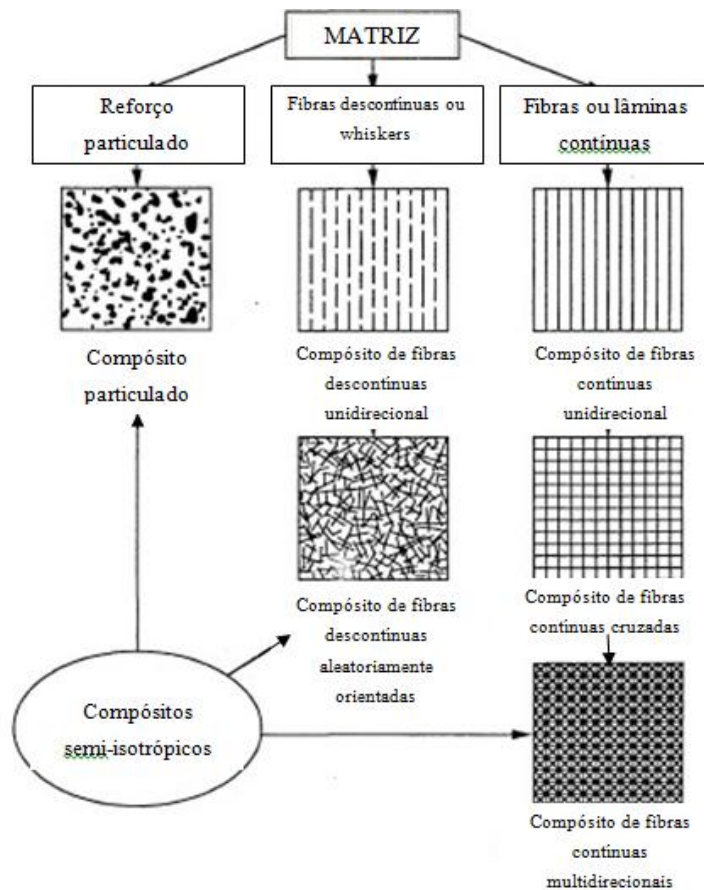


Figura 2- Classificação dos materiais compósitos. (DANIEL e ISHAI, 1994)

3.1.1 Materiais Compósitos Poliméricos

Os compósitos poliméricos podem apresentar matrizes termoplásticas ou termorrígidas. As matrizes são responsáveis por manter as fibras unidas, distribuindo a carga aplicada uniformemente para que o material sustente essa carga. A interação entre os componentes ocorre em função do envolvimento do polímero da matriz com cada filamento de fibra, protegendo-a de danos superficiais (CALLISTER, 2007).

As propriedades dos termoplásticos são influenciadas pelo grau de cristalinidade, pela morfologia e pela orientação da rede polimérica, e essas estão diretamente relacionadas às condições de processamento (NETO e PARADINI, 2006); (SAWPAN; PICKERING e FERNYHOUGH, 2011).

O comportamento de um compósito não é explicado somente pelas propriedades específicas de seus componentes principais, reforço e matriz. A interface entre o reforço e a matriz também é importante, sendo até considerada o terceiro componente de um compósito, e foco de estudos (NETO e PARADINI, 2006); (REZENDE; COSTA e BOELHO, 2011).

O segmento dos materiais compósitos reforçados com fibras de vidro é muito utilizado com polímeros termoplásticos e com termorrígidos. Porém, pesquisas atuais têm indicado que para certas aplicações, as fibras naturais têm demonstrado bom desempenho na indústria automotiva, na construção civil, na indústria moveleira, em componentes eletrônicos, na indústria aeroespacial, embalagens para resíduos domésticos, entre outras (OKSMAN; SKRIFVARS e SELIN, 2003); (BENGTSSON; BAILLIF e OKSMAN, 2007) ; (ZHAO *et al.*, 2010); (SINGH; MOHANTY e MISRA, 2010).

3.1.1.1 Compósitos Poliméricos Biodegradáveis

Compósitos poliméricos biodegradáveis combinam uma matriz polimérica biodegradável e de carga de reforço de fontes renováveis (SATYANARAYANA; ARIZAGA e WYPYCH, 2009). Nos compósitos biodegradáveis os polímeros mais utilizados são o PLA (DE OCA e WARD, 2006); (CARRASCO *et al.*, 2010) o poli- β -(hidroxibutirato) (PHB) (CARRASCO *et al.*, 2010), o policaprolactona (PCL) (ROSA; FRANCO e CALIL, 2001) o poli(ácido glicólico) (PGA) (DE OCA e WARD, 2006).

Alguns polímeros biodegradáveis podem ter como origem um organismo vivo, e sua matéria-prima principal para a manufatura vem de uma fonte de carbono renovável, geralmente carboidratos derivados de plantios comerciais de larga escala como cana de açúcar, milho, batata, mandioca ou óleos vegetais extraídos da soja, girassol, palma e outras plantas oleaginosas. É crescente o interesse por estes polímeros por serem provenientes de fontes renováveis. Além disso, a preocupação ambiental cresce significativamente e novas políticas nacionais forçam a indústria a procurar materiais ambientalmente planejados (LIM; AURAS e RUBINO, 2008); (MOREIRA *et al.*, 2010); (QIN *et al.*, 2010); (FORTUNATI *et al.*, 2010).

De acordo com a norma ASTM D883-99 da *American Society for Testing and Materials*, polímero degradável é um polímero que, sob determinadas condições ambientais, sofre mudança em sua estrutura química. Esta mudança leva à perda de algumas propriedades, que podem variar de acordo com as medidas realizadas pelos métodos padronizados utilizados para avaliar e de acordo com a aplicação do mesmo durante determinado período de tempo. Um polímero biodegradável é um polímero que sofre degradação pela ação de microrganismos como bactérias, fungos e algas (STROMBERG e KARLSSON, 2009).

Para a produção de compósitos poliméricos biodegradáveis com fibras de fontes renováveis (biocompósitos), o PLA tem se destacado devido ao fato de ter maior

suscetibilidade ao ataque biológico, pois a hidrólise do polímero ocorre via microrganismos, que metabolizam o ácido láctico (CHEUNG *et al.*, 2010); (IOVINO *et al.*, 2008).

Segundo Sykacek *et al.*, 2009, compósitos utilizando PLA com farinha de madeira com 20 e 50 % em massa, apresentaram resistência à tração inferior a do PLA puro, cujo valor foi de 70 MPa. A baixa adesão entre as partículas de madeira e o PLA justificou o baixo desempenho. Foi observado um aumento no módulo de elasticidade, sendo esse de 3560 MPa para o PLA puro, 5270 MPa para o compósito com 20 % de pó de madeira e 8250 MPa para o compósito com 50 % de pó de madeira.

Compósitos de PLA com fibras de linho foram preparados por processo de extrusão com a incorporação de 30 e 40 % em massa de fibra de linho. Observou-se que a adição da fibra de linho não melhorou a resistência à tração, indício de baixa interação entre matriz e fibra. O módulo de elasticidade aumentou com adição de fibra, maior rigidez, de 3,4 GPa para 8,3 GPa utilizando 30 % em massa de fibra. Segundo os autores, uma possível explicação para a perda da propriedade de resistência a tração se deve a distribuição aleatória das fibras (OKSMAN; SKRIFVARS e SELIN, 2003).

3.2 Poli(ácido láctico) - PLA

O PLA é um polímero biodegradável, poliéster linear, alifático, obtido a partir de fontes renováveis. Apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) que varia de 50 a 80 °C e uma temperatura de fusão cristalina (T_m) entre 130 a 180 °C. Sua utilização vem crescendo, nos diferentes setores industriais como na aplicação de embalagens, alças, lacres, capas protetoras, acabamentos, no setor alimentício, automotivo, químico, cosmético, hospitalar e de utensílios domésticos; principalmente os descartáveis (GARLOTTA, 2002); (IOVINO *et al.*, 2008); (QIN *et al.*, 2010); (FORTUNATI *et al.*, 2010).

A Figura 3 ilustra a estrutura química do mero do PLA.

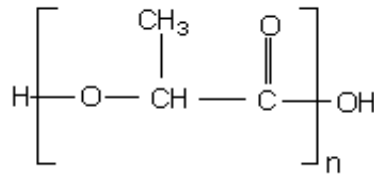


Figura 3 - Fórmula estrutural do mero do PLA
(YU *et al.*, 2010)

Podem existir em três diferentes formas estereoquímicas para o PLA: poli(L-ácido láctico)(PLLA), poli(ácido láctico-D)(PDLA) e o poli(D-L ácido láctico)(PDLLA) (GARLOTTA, 2002); (LIM; AURAS e RUBINO, 2008).

A estrutura poli(ácido láctico D,L) é amorfa, enquanto os poli(ácido láctico L) e poli(ácido láctico D) são semicristalinos (Figura 4). Assim, mudando as posições L e D obtêm-se polímeros com diferentes propriedades (GARLOTTA, 2002); (GUPTA; REVAGADE e HILBORNE, 2007); (LIM; AURAS e RUBINO, 2008).



Figura 4 - Estrutura do ácido láctico L e D.
(GUPTA; REVAGADE e HILBORNE, 2007)

A cristalinidade do PLA pode variar de 0 a 40 % pelas características anteriormente apresentadas e os diferentes percentuais influenciam no tempo de degradação deste polímero após exposição a diferentes meios (GARLOTTA, 2002); (GUPTA; REVAGADE e HILBORNE, 2007); (LIM; AURAS e RUBINO, 2008).

O PLA é obtido da fermentação de seu monômero o ácido láctico. Essa polimerização pode ocorrer de duas formas: polimerização por condensação ou polimerização por abertura de anel (GUPTA; REVAGADE e HILBORNE, 2007); (LIM; AURAS e RUBINO, 2008).

Estudos relacionados com a utilização de PLA e fibras naturais mostram que a utilização dessas fibras, em matriz de PLA, varia de 0 a 50 % em massa de fibra. Pode-se observar nos estudos que os melhores resultados de propriedades mecânicas (resistência à tração, ao impacto e à flexão) foram obtidos nos compósitos que utilizavam valores próximos ao de 30 % em massa de fibra e, para melhorar a adesão entre matriz polimérica, geralmente hidrofóbica, e fibra natural, geralmente hidrofílica, faz-se uso dos agentes de acoplamento (ARAÚJO; WALDMAN e DE PAOLI, 2008); (BLEDZKI; JASZKIEWICZ e SCHERZER, 2009); (MANSOR *et al.*, 2011); (BLEDZKI; JASZKIEWICZ, 2010).

3.3 Fibras Naturais

As fibras naturais classificam-se em minerais, vegetais e animais (JOH e THOMAS, 2008). As vantagens do uso de fibras naturais como carga de reforço em matrizes poliméricas têm sido motivo de crescente interesse em pesquisas na área de compósitos biodegradáveis (O'DONNELL; DWEIB e WOOL, 2004); (SUMMERSCALES *et al.*, 2010); (BLEDZKI e JASZKIEWICZ, 2010).

As fibras naturais são sustentáveis por se tratar de um bem natural abundante, renovável e biodegradável, de baixa densidade, alta resistência específica e rigidez, menor

desgaste e maior facilidade durante o processamento por serem menos abrasivas que as de vidro. Além disso, as fibras naturais oferecem baixo risco à saúde (O'DONNELL; DWEIB e WOOL, 2004).

As fibras vegetais são classificadas como materiais lignocelulósicos constituídos principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (JOHN e THOMAS, 2008).

A Tabela 1 apresenta as propriedades das diferentes fibras usualmente utilizadas em compósitos com matrizes poliméricas (BLEDZKI; REIHMANE e GASSAN, 1996); (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

Para a utilização das fibras como cargas de reforço buscando-se melhorar as propriedades dos compósitos, alguns tratamentos são indicados. Teramoto *et al.*, 2004, em seus estudos, cortaram fibras de bananeira e abacá e as colocaram imersas em uma solução de anidrido acético (razão molar 1:1), durante 3 horas. Após a imersão, as fibras foram filtradas, lavadas com água e, em seguida, imersas em etanol por 1 hora. Foram novamente lavadas e colocadas para secar em estufa à vácuo por 24 horas a uma temperatura de 50 °C.

Tabela 1 - Propriedades de fibras naturais e sintéticas.
(BLEDZKI; REIHMANE e GASSAN, 1996); (BLEDZKI; GASSAN, 1999)

Fibras	Densidade (g/cm³)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Alongamento na Ruptura (%)
E-glass	2,5	2000 - 3500	70	2,5
Linho	1,50	345 - 11035	27,6-100	2,7 – 3,2
Cânhamo	1,48	690	70	1,6
Juta	1,3-1,45	393 - 773	26,5	1,5 – 1,8
Rami	1,50	400 - 938	61,4 - 128	3,6 – 3,8
Coco	1,2	175	4 – 6	100 - 190
Sisal	1,5	511 - 635	9,4 - 22	320 - 530

Segundo Sawpan, *et al.*, 2011, em seu estudo com PLA e fibras de cânhamo, tratamentos alcalinos e com silanos foram testados para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos. Variando teores de fibra de 0 a 40 % em massa e utilizando fibras curtas e desalinhas, quimicamente tratadas, os resultados obtidos, de resistência à tração, módulo de elasticidade e resistência ao impacto, mostraram-se superiores nos compósitos com maior teor de fibra, atribuído a interação entre fibra e a matriz.

Santos *et al.*, 2010, comprovaram em seus estudos que a utilização de tratamentos nas fibras, como a mercerização ou a utilização de silanos, melhora as propriedades mecânicas do compósito de cardanol-formaldeído com fibras de buriti, nas concentrações de 5, 10 e 15 % em massa, por possibilitarem uma maior interação entre fibra e matriz.

3.3.1 Fibras de Buriti

Buriti, (*Mauritia flexuosa*) é uma palmeira robusta, com folhas grandes, dispostas em forma de um ventilador, abundante na Região Nordeste do Brasil (Figura 4). Fibras de buriti, também conhecidas como palha da costa, são ricas em celulose e possuem importantes aplicações como carga de reforço em polímeros (FRANÇA *et al.*, 1999); (ALBUQUERQUE *et al.*, 2003); (DURÃES *et al.*, 2006); (SANTOS *et al.*, 2010).

Diferentes espécies de buriti são encontradas em regiões úmidas e pantanosas do Brasil. Seu fruto é usado para a alimentação e as fibras obtidas a partir dessas folhas são usadas para artesanato (FRANÇA *et al.*, 1999). O estudo da utilização destas fibras como reforço para polímeros é uma excelente alternativa para melhorar o desenvolvimento destas regiões (FRANÇA *et al.*, 1999); (SANTOS *et al.*, 2010).

A Figura 5 ilustra a palmeira de buriti.



Figura 5 – Palmeira de buriti.
(FERREIRA, 1986)

3.4 Interface entre Reforço e Matriz

No caso de compósitos poliméricos, uma boa adesão entre o reforço e matriz é essencial para as propriedades, uma vez que possibilita que ocorram transferências de esforços da matriz para a fibra. A interface entre a fibra e a matriz pode ser definida como a superfície limite entre elas, por meio da qual ocorre a descontinuidade (Figura 6) (NOHARA *et al.*, 2007).

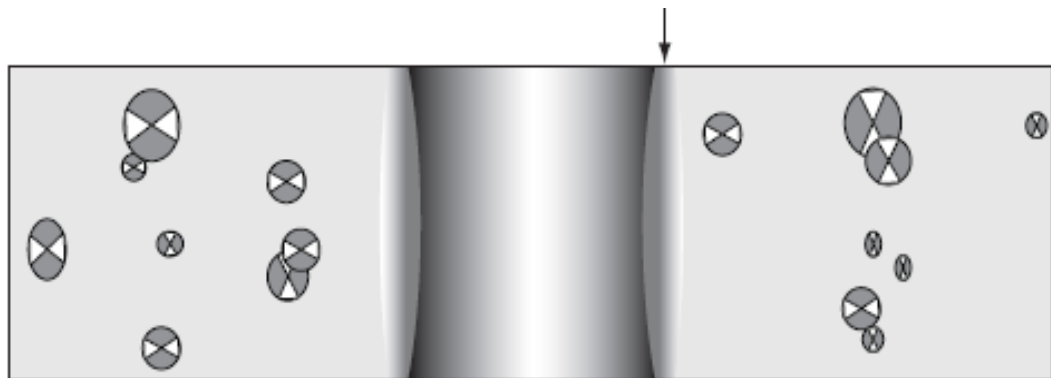


Figura 6 – Representação da interface entre matriz – fibra.
(NOHARA *et al.*, 2007)

Em compósitos termoplásticos reforçados com fibras naturais usa-se um agente de acoplamento que tem por finalidade promover uma melhor interação entre a matriz

polimérica, geralmente de caráter hidrofóbica, e o componente de reforço, geralmente de caráter hidrofílico (HILL; ABDUL KHALIL, 2000); (FRANCO e GONZÁLEZ, 2004); (LEE e WANG, 2006); (ARAÚJO; WALDMAN e DE PAOLI, 2008).

Em muitos estudos é possível observar que as fibras são submetidas a um tratamento químico superficial, com frequente uso de solventes, seguido de tratamento térmico. A finalidade deste tratamento é de se obter uma melhor adesão da fibra à matriz polimérica. Porém, alguns estudos mostram que estes tratamentos são desnecessários quando há o uso de um agente de acoplamento, pois este pode substituir o tratamento das fibras podendo ainda simplificar a preparação dos compósitos (MISRA; DRZAL e MOHANTY, 2002); (OKSMAN; SKRIFVARS e SELIN, 2003); (LEE e WANG, 2006).

Os agentes de acoplamento utilizados em compósitos variam em percentual entre 0 e 15 % em massa. De acordo com ensaios realizados em estudos de Oksman *et al.*, 2003, com PLA/linho e Mansor *et al.*, 2011, PLA/amido de tapioca, os melhores resultados, no que se refere às propriedades mecânicas, são obtidos utilizando quantidades próximas a 5 % em massa de triacetin. Teores mais elevados de agente de acoplamento, como triacetin, segundo estudos de Oksman *et al.*, 2003, em torno de 15 %, em massa, apresentaram efeito negativo nos compósitos, decréscimo das propriedades mecânicas como resistência à tração e módulo de elasticidade.

Segundo Oksman *et al.*, 2003, as propriedades mecânicas de compósitos de PLA/linho foram comparados as do PP/linho. Geralmente o PLA virgem tem melhores propriedades mecânicas, comparado ao PP virgem. O PLA virgem tem uma força de tensão à tração de 50 MPa e um módulo de elasticidade de 3,4 GPa comparado a 28 MPa e 1,3 GPa do PP virgem. A adição de fibras de linho não melhorou a resistência à tração, atribuído à fraca adesão entre as fibras de linho e a matriz, sem o uso de agente de acoplamento.

Cyras *et al.*, 2001, em estudo de biocompósitos utilizando policaprolactona e amido como matriz e fibras de sisal como reforço, relatou um módulo de elasticidade de 0,7 GPa e uma força máxima de tração de 14,4 MPa, com 30 % em massa de fibra de sisal. Estes valores são baixos comparados ao módulo de elasticidade do PLA/linho de 8,3 GPa e força máxima de tração de 53 MPa.

Lee *et al.*, 2006, em estudos com PLA e 30 % em massa de fibra de bambu constataram que as propriedades mecânicas foram melhoradas com a adição do agente de acoplamento a base de diisocianato, sendo a resistência à tração, de 29 para 42 MPa e módulo de Young de 2666 para 2964 MPa, respectivamente com redução de 5 % no alongamento de ruptura. Nos compósitos sem agente de acoplamento a resistência à tração diminuía gradualmente com o aumento do teor de fibras. Este é um fenômeno geral nos compósitos que apresentam características diferentes, incompatibilidade, tais como hidrofobicidade na matriz polimérica e da hidrofiliabilidade no material de reforço. 30 % em massa de reforço tem sido um limite para incorporação e mudança de propriedades nestes compósitos, acima disso, há uma diminuição (LEE e WANG, 2006).

3.5 Degradação de Polímeros

A degradação é uma reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Esta qualidade de interesse entende-se como a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico, como por exemplo, a resistência elétrica, a flexibilidade, a resistência mecânica, a dureza e até mesmo o aspecto visual (DE PAOLI, 2009).

Assim, a degradação ou a alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares. Pode ser um

processo de despolimerização, oxidação, reticulação ou ainda cisão de ligações químicas, podendo ser causada por diferentes eventos, dependendo do material, do uso e também da forma de processamento (DE PAOLI, 2009).

As reações de degradação dos polímeros podem ser classificadas como degradação térmica, mecânica e química (fotodegradação, termo-oxidação, foto-oxidação), também chamadas de degradação abiótica e a degradação biológica, conhecida como biótica (SCOTT, 1995); (OKSENTEVICH *et al.*, 1997); (MARONGIU *et al.*, 2004).

3.5.1 Degradação do PLA

A reação de hidrólise é comum em poliésteres, sendo que o mecanismo de degradação hidrolítica ocorre com a difusão da água para o interior do polímero, promovendo quebra de ligações de éster por hidrólise.

A Figura 7 ilustra a reação química de hidrólise.

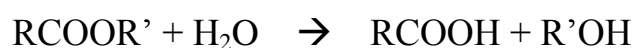


Figura 7 – Reação química representativa da hidrólise de um composto orgânico.
(ROSA e PÂNTANO FILHO, 2003)

No caso da degradação do PLA, esta ocorre em duas etapas: pela hidrólise do material, seguida do ataque de microrganismos aos oligômeros de ácido láctico. De uma forma geral, o tempo de degradação no ambiente varia de 6 meses a 2 anos dependendo das condições em que o material for submetido. Primeiramente a hidrólise do grupo éster ocorre através da penetração de água no material, que ataca as cadeias químicas da parte amorfa do polímero, reduzindo as cadeias em fragmentos menores e solúveis, gerando redução de massa do

material. Em seguida ocorre o ataque enzimático pela ação dos microrganismos, na qual a metabolização dos fragmentos leva a decomposição do material polimérico (VANIN *et al*, 2004);(FECHINE, 2010).

As fases da degradação do PLA estão esquematizadas na Figura 8 (SIMONOSKY, 2010).

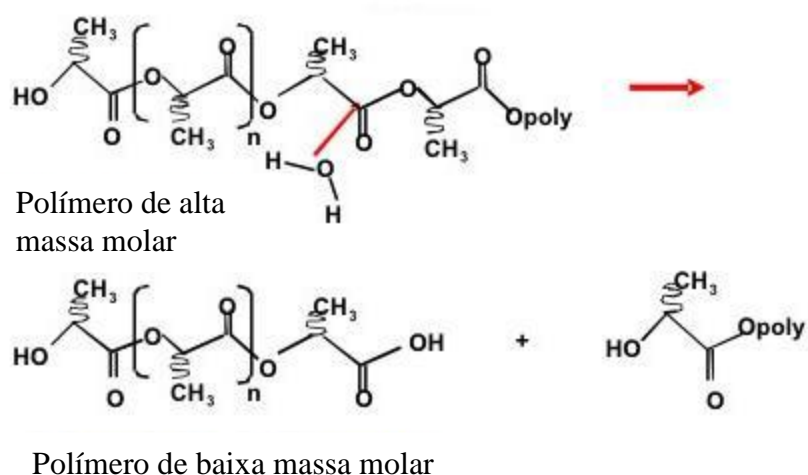


Figura 8 - Hidrólise da ligação éster do PLA.
(SIMONOSKY, 2010)

O mecanismo de hidrólise de ésteres (ácida ou básica) envolve a adição de água ao grupo carbonila. Na hidrólise ácida tem-se como produto um álcool e um ácido carboxílico. Se a hidrólise for básica, têm-se como produtos um álcool e um sal de ácido carboxílico (SMITH e MARCH, 2007), que podem ser observadas pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) (COELHO; ALMEIDA e VINHAS, 2008).

O grau de cristalinidade de uma estrutura polimérica é um dos parâmetros que definem as propriedades físicas e químicas dos polímeros. Após a hidrólise, a região amorfa é preferencialmente atacada por microrganismos devido à menor interação e energia entre as moléculas, posteriormente a fase cristalina é afetada. Quanto maior for o grau de

crystalinidade, mais difícil será a degradação do material (WEIR *et al.*, 2004),(SOLARSKI; FERREIRA e DEVAUX, 2005).

3.5.2 Degradação Biológica e os Microrganismos

A degradação biológica, também conhecida como biodegradação, consiste na degradação dos materiais poliméricos com a ação de organismos vivos (ROSA *et al.*, 2003). Caracteriza-se por mudanças na estrutura química do material, gerando como produtos o dióxido de carbono (CO₂), água, sais minerais e massa biológica, pela ação enzimática dos microrganismos. Essa degradação pode acontecer na forma anaeróbia, ou seja, sem a presença de oxigênio (O₂), ou aeróbia, ocorrendo na presença de oxigênio (IOVINO *et al.*, 2007).

Os agentes da biodegradação são colônias de microrganismos que, por meio da produção de enzimas, desfragmentam o polímero para utilizá-lo com nutrientes e fonte de energia. Uma colônia de microrganismos pode ser composta por algas, fungos, bactérias, actinomicetos e protozoários (GABOARDI, 2007); (DE PAOLI, 2009).

De Paoli, 2009, no Quadro 1, apresenta os principais microrganismos utilizados na biodegradação polimérica.

Para que uma colônia de microrganismos cresça e se desenvolva usando o material polimérico como nutriente é necessário que estes microrganismos produzam as enzimas adequadas para que ocorra a quebra de ligações químicas da cadeia principal do polímero. Uma colônia de microrganismos somente se desenvolverá se num determinado ambiente onde ela estiver inserida se tiver as condições adequadas de temperatura, pH, umidade e disponibilidade de oxigênio para eles no caso das aeróbias (DE PAOLI, 2009).

Microrganismos	
Fungos	<i>Aspergillus niger, Aspergillus flavus, Chaetomicum globosum, Penicilium funiculosum, Pullularia pullulana</i>
Bactérias	<i>Pseudomonas aeruginosa, Bacillus Cereus, Coryneformes bacterium, Bacillus sp.</i>
Actinomicetos	<i>Streptomicetaceae</i>

Quadro 1 – Microrganismos utilizados na biodegradação polimérica.
(DE PAOLI, 2009)

O processo químico da biodegradação de polímeros pode ser resumido pelas seguintes reações químicas (Figura 9):

- a) Condições aeróbicas: $C_{\text{polímero}} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + C_{\text{resíduos}}$
- b) Condições anaeróbicas: $C_{\text{polímero}} + CO_2 \rightarrow CO_2 + CH_4 + H_2O + C_{\text{resíduos}}$

Figura 9 – Resumo do processo químico da biodegradação de polímeros.
(BRANDALISE, 2008)

O material biodegradável pode ser utilizado como fonte de energia para os microrganismos desde que seja exposto a esses microrganismos durante o tempo suficiente para que ocorra o ciclo completo da degradação e que o ambiente consuma todo o material exposto, sem gerar resíduos poluentes remanescentes no meio ambiente e sem comprometimento dos ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre (SINGH e SHARMA, 2007).

No entendimento do processo de biodegradação o material polimérico biodegradável deve se comportar como outros materiais orgânicos no meio em que ele estiver inserido. Se for ao solo, por exemplo, deve se comportar como folhas e galhos, se decompondo completamente e servindo de fonte de energia para os microrganismos presentes neste meio (SINGH e SHARMA, 2007).

O período de tempo exigido para que ocorra a biodegradação depende do ambiente onde o material for descartado, tais como: aterros sanitários, compostagem, ambientes marinhos, entre outros. Em condições ideais de solo e temperatura, materiais orgânicos tendem a decompor em aproximadamente 180 dias e não deixar pequenos fragmentos e resíduos que possam contaminar o solo. Para que seja considerado biodegradável, um polímero deve ter este mesmo comportamento, com sua degradação ocorrendo em uma fração de tempo razoável, sendo que os polímeros tradicionalmente provenientes do petróleo são inertes a degradação, portanto não são considerados biodegradáveis (SCHWARZENEGGER, 2007).

Ainda hoje os produtos feitos de polímeros biodegradáveis são considerados duas vezes mais caros do que produtos feitos de polímeros convencionais, devido em parte ao baixo volume de produção e a dificuldades encontradas em seu processamento (SINGH e SHARMA, 2007).

Existem três elementos indispensáveis para o processo de biodegradação de polímeros no estado sólido (BRANDALISE, 2008); (OJEDA, 2008):

a) organismos

A base para o processo de biodegradação é a existência de microrganismos, que com ações metabólicas apropriadas para a síntese de enzimas específicas, conseguem dar início ao processo de despolimerização e mineralizam os monômeros e oligômeros formados por este processo (FECHINI, 2010). Esses microrganismos utilizam o polímero como fonte de alimento para obter energia, como isso, sintetizar novas células. Dentre os elementos indispensáveis aos microrganismos estão: hidrogênio, oxigênio, carbono, sódio, magnésio, manganês, cálcio, nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio, cobalto, ferro, entre outros. Os microrganismos que tem maior atuação na biodegradação são as bactérias e os fungos,

embora algumas algas e alguns protozoários também possam metabolizá-los (BRANDALISE, 2008); (OJEDA, 2008).

Elementos químicos que atuam como nutrientes, como o carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre são fundamentais para o desenvolvimento de bactérias. O carbono é a principal fonte de energia para os microrganismos, e o nitrogênio é necessário para a síntese celular (BRANDALISE, 2008).

As bactérias apresentam grande diversidade genética, o que permitem também a diversidade metabólica de rotas de degradação, conforme a disponibilidade de substratos. Tanto fungos como bactérias podem sintetizar enzimas extracelulares para degradar metabólitos oxigenados derivados de hidrocarbonetos, tais como alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres, mas os microrganismos podem apresentar estratégias diferenciadas de degradação dos materiais poliméricos em função do tipo de cadeia do composto (OJEDA, 2008). Os microrganismos podem se adaptar a diferentes fontes de nutrientes variando o tipo de enzima que produzem.

Os tipos de microrganismos mais comumente usados em testes de biodegradação são:

Fungos: requerem O_2 e pH entre 4,5 e 5,0; crescem em temperaturas até 45 °C, sendo a faixa ótima entre 30 e 37 °C.

Bactérias: podem ser aeróbias ou anaeróbias e crescem na faixa de pH entre 5,0 e 7,0 em uma ampla faixa de temperaturas.

Actinomicetos: crescem aerobicamente em valores de pH entre 5,0 e 7,0 em uma ampla faixa de temperaturas (DE PAOLI, 2009).

b) substrato

Define-se como substrato a estrutura química do polímero. Este fator estrutural inclui os tipos de ligações químicas, nível de ramificações, nível de polimerizações, nível de hidrofobicidade, estereoquímica, distribuição de massa molar, cristalinidade e outros aspectos

morfológicos do polímero (FECHINI, 2010). As condições ambientais e as características do polímero influenciam diretamente a capacidade do potencial microbiano em degradar materiais poliméricos, e ocorrer por meio de dois mecanismos distintos: a hidrólise biológica e oxidação biológica (OJEDA, 2008).

c) ambiente

Para que ocorra o processo de biodegradação de materiais poliméricos, alguns fatores são indispensáveis ao processo, como a temperatura, sais e umidade (FECHINI, 2010). Ojeda, 2008 classifica como condições ambientais ideais para que ocorra a biodegradação os seguintes fatores: presença de nutrientes, temperatura adequada, umidade, aeração, pH neutro, pressão osmótica não muito elevada, potencial redox positivo, disponibilidade de polímero.

3.5.3 Métodos e Meios para Avaliação da Degradação Biológica

Outro fator importante na avaliação da biodegradação de um material é a escolha de um método apropriado para o estudo, de acordo com as características do material e as condições climáticas que se deseja simular. Há inúmeros testes padronizados disponíveis para avaliação de Biodegradação, pela *International Standard Organization* (ISO) e pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) entre outras.

O teste para avaliação da biodegradação, em solo simulado, segundo a norma ASTM G160-03 define a composição do solo e as condições do teste. A amostra, com características pré-definidas, é exposta a um determinado tipo de solo, durante determinado intervalo de tempo. Após este tempo, a amostra é desenterrada do solo, limpa com água destilada e seca por 24 horas em um dessecador, em ambiente controlado com temperatura de 21 °C para realização da avaliação do processo de biodegradação. A forma de acompanhar o teste é pela avaliação de uma ou mais propriedades dos corpos de prova em função do tempo

de exposição. Por exemplo, pode-se acompanhar a variação da perda de massa, propriedades mecânicas, índice de fluidez, a massa molar antes e após exposição no solo (DE PAOLI, 2009).

Em 2004, Teramoto *et al.*, avaliaram a biodegradabilidade em solo de um compósito com PLA e 10 % em massa de fibra de abacá não tratada, e compósitos com 10 % em massa de fibras tratadas em solução com anidrido acético e piridina na proporção molar de 1:1, durante 3 horas. Os compósitos foram confeccionados em placas de 0,50 mm de espessura para o teste de biodegradação depois de retiradas em intervalos de 30, 60, 90, 120, 150, e 180 dias. Em cada retirada, as amostras foram lavadas com água destilada para posteriores análises morfológica. Constataram que a penetração de água ou microrganismos, na região da interface fibra/matriz, no compósito do estudo foi restringida porque a adesão interfacial foi melhorada devido à modificação química realizada na superfície da fibra. Por outro lado, nos compósitos sem tratamento da fibra, ocorreu uma perda de 10 % da massa do compósito de PLA/fibra de abacá após 60 dias, relacionado à decomposição da fibra na fase inicial, sendo um tanto mais lenta a biodegradabilidade da matriz do PLA. Nesses compósitos de PLA/fibra de abacá sem tratamento os autores verificaram a presença de rachaduras em torno da região da interface.

No método de cultura pura, segundo *Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi* (ASTM G21-90) e *Plastics – Evaluation of the action of microorganisms* (ISO 846), bactérias e fungos específicos podem ser aplicados para o estudo da degradação de polímeros. Segundo estudos de Stromberg e Karlsson, 2009, biocompósitos foram confeccionados e sujeitos a uma exposição de uma mistura de fungos e algas em uma câmara de micro-ambiente, com temperatura e umidade controlada. As mudanças observadas na superfície dos compósitos de polipropileno/pó de madeira, polipropileno reciclado/celulose e PLA/madeira foram monitorados por propriedades térmicas

mecânicas e morfológicas. A ductilidade das amostras aumentou após 28 e 56 dias de exposição. Ocorreu formação de biofilme em todos os compósitos. A colonização microbiana afetou principalmente as propriedades da superfície de compósitos de polipropileno e PLA. As fibras de celulose, no interior do material, apresentaram uma superfície mais facilmente colonizada, principalmente atribuída à absorção de água. Na perspectiva de curto prazo, a absorção de água oferecia melhores condições para a adesão de biofilme, e numa perspectiva mais longa da exposição a microrganismos também resultou em diminuição de propriedades mecânicas, seguido por biodegradação de celulose. Com o tempo a matriz mostrou-se porosa para o polipropileno, enquanto o polímero biodegradável PLA degradou com a fibra de celulose.

Massardier-Nageotte *et al.*, 2005, empregando teste padrão (ISO 14851, ISO 14853, ASTM G 21-90 e ASTM G 22-76 e NF X 41-514) para biodegradação de quatro amostras diferentes, PLA, PCl, PCl/amido e poli(butadieno-adipato-co-tereftalato), em meio aeróbio e anaeróbio, utilizou os fungos *Aspergillus níger*, *Penicillium pinophilum*, *Chaetomium globosum*, *Gliocladium virens*, *Aureobasidium pullulans* como meio de biodegradação. Para determinar a eficiência da biodegradação dos polímeros foram monitoradas variação de Tg e Tm, da massa molar, caracterização por análise FTIR e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), antes e após 28 dias de degradação. A degradação foi melhor sob condições aeróbicas, em particular para PCl/amido e PCl. Inicialmente ocorreu o ataque dos microrganismos à parte amorfa do polímero, e que, após 28 dias, as bactérias atacam a parte interna do polímero.

O processo de compostagem também possibilita avaliar a degradação de polímeros, pois se trata de um processo de tratamento de resíduos orgânicos pela ação de microrganismos aeróbicos. Durante o processo de compostagem, microrganismos consomem O₂ e se alimentam dos resíduos orgânicos, gerando considerável quantidade de calor e CO₂. O

processo é dividido em três etapas dependendo da presença de determinados microrganismos: etapa mesofílica, termofílica e mesofílica com estabilização do composto após 120 dias. O processo de compostagem reduz tanto o volume e a massa dos materiais, transformando-os em um condicionador de solo (húmus) (GABOARDI, 2007); (NEKLYUDOV; FEDOTOV e IVANKIN, 2008). Segundo Brandalise, 2008, misturas de polietileno de alta densidade pós-consumo (HDPEr) com o poli(álcool vinílico)(PVA), foram estudadas visando acelerar a degradação do HDPEr em uma composteira por 120 dias. A mistura polimérica com composição (HDPEr/HDPE-anidrido maléico/PVA) 35/5/60 foi a que mais degradou em 50 dias de compostagem, com perda de massa de 15 % sendo a perda associada a solubilidade do PVA e a menor cristalinidade dentre as misturas do estudo.

Em 2002, Derval *et al.*, estudaram a avaliação da biodegradação do poli- β -(hidroxibutirato)(PHB), o poli- β -(hidroxibutirato-co-valerato)(PHB-V) e o poli-(ϵ -caprolactona)(PCL) em solo compostado utilizando a técnica de biodegradação aeróbia conhecida como Teste de *Sturm*. O composto orgânico utilizado foi fornecido pela Usina de Compostagem de Araraquara e apresentou 18,7 % de matéria orgânica, 10,4 % de carbono orgânico total, 5,9 % de umidade (110 °C) e pH 8,6. Monitorou-se a produção de CO₂ na biodegradação aeróbia dos três polímeros durante 54 dias a cada 24 horas. O PHB, observado pelo monitoramento da massa de CO₂ em função do tempo, foi o que apresentou maior velocidade de degradação. O PCL apresentou uma menor velocidade de degradação e o PHB-V não apresentou degradação. Os valores de cristalinidade obtidos pela análise térmica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) comprovaram as diferentes cristalinidades, e, as diferenças na biodegradação dos materiais estudados podem estar associadas aos diferentes valores de cristalinidade dos polímeros e às estruturas químicas dos mesmos.

Considerando que 10 % dos resíduos poliméricos pós-uso vão para o ambiente marinho, estudos de degradação de polímeros neste ambiente têm despertado o interesse

acadêmico. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), não há um número exato da quantidade de resíduo flutuando nos mares, porque os dados coletados são mais precisos em algumas regiões e menos precisos em outras, mas segundo a *United Nations Environment Programme* (Unep) há evidências de que a quantidade de resíduo está aumentando cada vez mais. "O resíduo marinho é sintomático de um problema maior: o desperdício e a persistente má administração dos recursos naturais. Os sacos plásticos, garrafas e outros resíduos se acumulando nos oceanos e mares poderiam ser reduzidos drasticamente por uma política de redução de resíduos, administração e iniciativas de reciclagem", disse Achim Steiner, subsecretário geral da ONU e diretor executivo da *United Nations Environment Programme* (Unep) (ONU, 2009); (UNEP YEAR BOOK, 2011).

Estudos de Sudhakar *et al.*, 2007, com HDPE, LDPE e PP imersos por um período de seis meses na Baía de Bengala perto de *Chennai* Port (Porto) e na *Fisheries Survey of India* (FSI) com retiradas mensalmente, indicaram a perda de massa máxima de 1.5 e 2.5 % para o LDPE de 0.5 e 0.8 % para o HDPE e de 0.5 e 0.6 % para o PP após 6 meses exposição. A cristalinidade diminuiu nas amostras expostas tanto no Porto como em FSI, para o LDPE e PP após 6 meses de exposição, o que não ocorreu nas amostras de HDPE, pois não houve alteração. Os microrganismos envolvidos na degradação de polímeros, em ambas as condições revelou que a análise biológica, que inclui medição dos sólidos do biofilme, a quantidade de matéria orgânica total, contagem bacteriana viável e clorofila depositados são eficazes ferramentas para compreender *biofouling* em condições *in-vivo*. Análise dos grupos funcionais, temperatura de fusão, cristalinidade, hidrofobicidade, propriedade mecânica e morfologia das poliolefinas mostram que eles degradam em água do mar tropical (*Chennai* Porto e FSI). As alterações nas propriedades químicas e de superfície do polímero foram monitoradas utilizando análise de FTIR, DSC, a análise em microscópio eletrônico de

varredura (MEV) e de força atômica (AFM). A resistência à ruptura e à perda de massa das amostras também foram monitoradas.

As poliolefinas são amplamente utilizadas em engrenagens de navios, cascos, rolamento e outras aplicações marítimas e industriais. Em estudos, Rutkowska *et al.*, 2002, com a exposição de películas de amido misturado a filmes de LDPE, no Mar Báltico, observaram perda de massa de 2,7 % e diminuição da resistência à tração de 18 para 14 MPa, em um período de 12 meses, sem mudanças em 6 meses (RUTKOWSKA *et al.*, 2002).

Albertsson e Karlsson, 1990, constataram em estudos que o LDPE enterrado em solo apresentou uma perda de massa de 3,5 % em 10 anos. Essas baixas taxas estão de acordo com o estudos de Otake *et al.*, 1995, que 10 anos é um período relativamente curto para a biodegradação de polímeros sintéticos, tais como polietileno. O mesmo estudo relata uma redução de massa de 2,5 % em LDPE e uma diminuição da resistência à tração de 24 para 20 MPa, em 6 meses, em condições tropicais. A formação de grupos carbonila auxilia os microrganismos no processo de degradação. Maiores níveis de biodegradação podem ser esperados em condições tropicais, provavelmente devido à maior temperatura ambiente, níveis de oxigênio e microrganismos presentes. Um aumento do índice de carbonila e presença de ligações duplas observadas na estrutura química dos compostos indicam claramente que a degradação ocorreu pela ação de microrganismos. Efeitos sazonais foram vistos na quantidade de biofilme sobre a superfície do polímero (ALBERTSSON; KARLSSON, 1990); (OTAKE *et al.*, 1995).

3.6 Biofilme

Durante as etapas de avaliação da biodegradação é muito comum observar a formação de um biofilme sobre a superfície dos materiais expostos. Durante a formação do biofilme

microrganismos se fixam na superfície do polímero, mascarando essa região e contaminando o meio adjacente. Os requisitos para a formação de biofilmes são simples, umidade na superfície, nutrientes e microrganismos (FLEMMING, 1997); (GU, 2003).

Com a consolidação das bactérias na superfície do polímero, aumenta a dessorção de aditivos e monômeros para fora da matriz por degradação microbiana, favorecendo o ataque de enzimas ou radicais de origem biológica de polímeros e aditivos com fragilidade ocasionando perda de estabilidade mecânica, aumento do acúmulo de água penetrando na matriz polimérica com intumescimento da mesma, o que leva a possível visualização da alteração da coloração do polímero, podendo também ser causada pela excreção microbiana (FLEMMING, 1997); (GU, 2003).

A Figura 10 representa as etapas que podem ser observadas na biodegradação de um polímero.

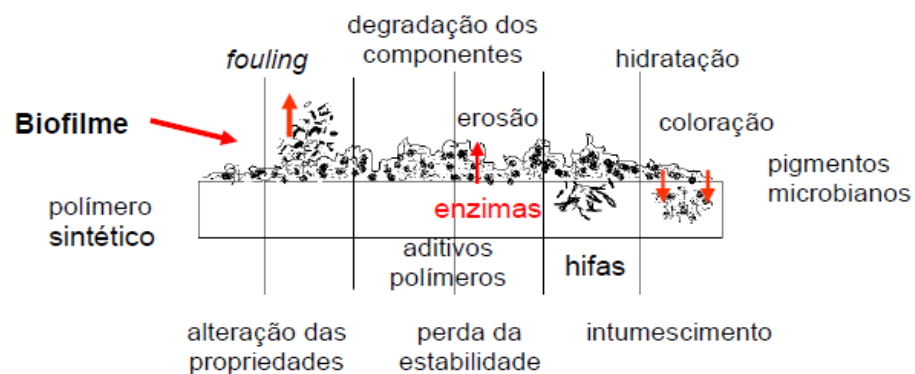


Figura 10 - Etapas da biodegradação de polímeros sintéticos pela adesão microbiana. (FLEMMING, 1997); (BRANDALISE, 2008).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

PLA foi obtido da empresa Cargill, grade 3251 D.

O agente de acoplamento triacetin 99 %, referência 525073, da Sigma Aldrich.

A fibra de buriti, adquirida da empresa Sisal Sul, na forma de tranças.

Clorofórmio, 99,8 % de pureza, da marca arca Nuclear.

A terra para realização da análise de degradação foi retirada da cidade de Vale Real, RS.

A areia de construção de granulometria 10 *mesh* foi adquirida em casa de materiais de construção de Caxias do Sul.

O esterco para realização da análise de degradação foi coletado junto ao quiosque da Brigada Militar, da vila olímpica, no campus central da Universidade de Caxias do Sul.

O tecido de 100 % algodão, com gramatura 414 g.m⁻² foi fornecido pela empresa Cooperativa Têxtil, Galópolis, situada em Caxias do Sul/RS.

Saboured dextrose ágar, adquirido do fabricante Himédia Laboratories PVT Ltda.

Os macronutrientes e os micronutrientes utilizados no ambiente marinho simulado são da marca Red Sea.

4.2 Métodos

Esta etapa do estudo descreve o procedimento de preparação das matérias-primas para o desenvolvimento dos compósitos bem como as técnicas e métodos empregados no desenvolvimento e na caracterização dos produtos. A codificação e a descrição das composições do estudo encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Codificação do estudo e descrição da composição dos compósitos

Codificação	Descrição/composição
PLAvirgem	<i>Pellets</i> de PLA
PLA	PLA após todas as etapas de processamento
PLA/B _M	20% em massa de buriti moído / 80% em massa de PLA
PLA/B25	20% em massa de buriti no comprimento de 2,5 cm / 80% em massa de PLA
PLA/B50	20% em massa de buriti no comprimento de 5,0 cm / 80% em massa de PLA
PLA/B75	20% em massa de buriti no comprimento de 7,5 / 80% em massa de PLA
PLA/T _{2,5}	2,5% em massa de triacetin / 97,5% em massa de PLA
PLA/T ₅	5,0% em massa de triacetin / 95% em massa de PLA
PLA/B _{20M} /T _{2,5}	20% em massa de buriti moído em 2,5% em massa de triacetin em 77,5% /massa de PLA
PLA/B _{20M} /T ₅	20% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 75% em massa de PLA
PLA /B _{10M} /T ₅	10% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 85% em massa de PLA
PLA /B _{20M} /T ₅	20% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 75% em massa de PLA
PLA /B _{30M} /T ₅	30% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 65% em massa de PLA
PLA/B _{30M}	30% em massa de buriti moído em 70% em massa de PLA
PLA/T ₅	5,0% em massa de triacetin em 95% em massa de PLA
PLA/B _{30M} /T ₅	30% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 65% em massa de PLA
PLA/30 _{solo}	Matriz polimérica exposta 30 dias em solo simulado
PLA/60 _{solo}	Matriz polimérica exposta 60 dias em solo simulado
PLA/90 _{solo}	Matriz polimérica exposta 90 dias em solo simulado
PLA/120 _{solo}	Matriz polimérica exposta 120 dias em solo simulado
PLA/150 _{solo}	Matriz polimérica exposta 150 dias em solo simulado
PLA/B _{30M} /30 _{solo}	30% em massa de buriti moído em 70% em massa de PLA exposto em 30 dias de solo simulado
PLA/B _{30M} /60 _{solo}	30% em massa de buriti moído em 70% em massa de PLA exposto em 60 dias de solo simulado
PLA/B _{30M} /90 _{solo}	30% em massa de buriti moído em 70% em massa de PLA exposto em 90 dias de solo simulado
PLA/B _{30M} /120 _{solo}	30% em massa de buriti moído em 70% em massa de PLA exposto em 120 dias de solo simulado
PLA/B _{30M} /150 _{solo}	30% em massa de buriti moído em 70% em massa de PLA exposto em 150 dias de solo simulado
PLA/T ₅ /30 _{solo}	5,0% em massa de triacetin em 95% em massa de PLA exposto em 30 dias de solo simulado
PLA/T ₅ /60 _{solo}	5,0% em massa de triacetin em 95% em massa de PLA exposto em 60 dias de solo simulado
PLA/T ₅ /90 _{solo}	5,0% em massa de triacetin em 95% em massa de PLA exposto em 90 dias de solo simulado
PLA/T ₅ /120 _{solo}	5,0% em massa de triacetin em 95% em massa de PLA exposto em 120 dias de solo simulado
PLA/T ₅ /150 _{solo}	5,0% em massa de triacetin em 95% em massa de PLA exposto em 150 dias de solo simulado
PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{solo}	30% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 65% em massa de PLA exposto em 30 dias de solo simulado
PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{solo}	30% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 65% em massa de PLA exposto em 60 dias de solo simulado
PLA/B _{30M} /T ₅ /90 _{solo}	30% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 65% em massa de PLA exposto em 90 dias de solo simulado
PLA/B _{30M} /T ₅ /120 _{solo}	30% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 65% em massa de PLA exposto em 120 dias de solo simulado
PLA/B _{30M} /T ₅ /150 _{solo}	30% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 65% em massa de PLA exposto em 150 dias de solo simulado
PLA/15 _{mar}	Matriz polimérica exposta 15 dias em mar simulado
PLA/30 _{mar}	Matriz polimérica exposta 30 dias em mar simulado
PLA/45 _{mar}	Matriz polimérica exposta 45 dias em mar simulado
PLA/60 _{mar}	Matriz polimérica exposta 60 dias em mar simulado
PLA/B _{30M} /15 _{mar}	30% em massa de buriti moído em 70% em massa de PLA exposto em 15 dias de mar simulado
PLA/B _{30M} /30 _{mar}	30% em massa de buriti moído em 70% em massa de PLA exposto em 30 dias de mar simulado
PLA/B _{30M} /45 _{mar}	30% em massa de buriti moído em 70% em massa de PLA exposto em 45 dias de mar simulado
PLA/B _{30M} /60 _{mar}	30% em massa de buriti moído em 70% em massa de PLA exposto em 60 dias de mar simulado
PLA/T ₅ /15 _{mar}	5,0% em massa de triacetin em 95% em massa de PLA exposto em 15 dias de mar simulado
PLA/T ₅ /30 _{mar}	5,0% em massa de triacetin em 95% em massa de PLA exposto em 30 dias de mar simulado
PLA/T ₅ /45 _{mar}	5,0% em massa de triacetin em 95% em massa de PLA exposto em 45 dias de mar simulado
PLA/T ₅ /60 _{mar}	5,0% em massa de triacetin em 95% em massa de PLA exposto em 60 dias de mar simulado
PLA/B _{30M} /T ₅ /15 _{mar}	30% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 65% em massa de PLA exposto em 15 dias de mar simulado
PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{mar}	30% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 65% em massa de PLA exposto em 30 dias de mar simulado
PLA/B _{30M} /T ₅ /45 _{mar}	30% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 65% em massa de PLA exposto em 45 dias de mar simulado
PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{mar}	30% em massa de buriti moído em 5,0% em massa de triacetin em 65% em massa de PLA exposto em 60 dias de mar simulado

4.2.1 Preparação da Fibra de Buriti para os Desenvolvimentos

Para avaliar o efeito da adição de fibras de buriti nos desenvolvimentos do estudo, foram utilizados diferentes teores de fibras: 0, 10, 20 e 30 % em massa. As fibras de buriti, inicialmente em tranças, foram separadas, cortadas, com auxílio de um gabarito, em comprimentos diferentes de 2,5, 5,0 e 7,5 cm, lavadas com água destilada e seca em estufa com circulação de ar da marca MARCONI, modelo MA 035, peneira de saída de 9,5 mm, por 12 horas a 60 °C de acordo com metodologia proposta por Gupta *et al.*, 2007 e Van Den Oever *et al.*, 2010.

A Figura 11 ilustra o processo de secagem das fibras moídas e cortadas e a Figura 12 apresenta as tranças de buriti, e as amostras preparadas com diferentes comprimentos.



Figura 11 – Foto ilustrando a secagem das fibras na estufa com circulação de ar.



Figura 12 - Fibras de buriti (a) em tranças, (b) moída, (c) cortada com 2,5 cm, (d) cortada com 5,0 cm (e) cortada com 7,5 cm.

4.2.2 Preparação do Poli(ácido lático) – PLA

O PLA foi seco em estufa por 12 horas a 60 °C como recomendado na literatura por Gupta *et al.*, 2007 e Van Den Oever *et al.*, 2010.

4.2.3 Desenvolvimento dos Compósitos PLA com Fibra de Buriti

Os compósitos de PLA e buriti foram confeccionados empregando-se diferentes processos. A fibra, nas diferentes composições do estudo, foi pré-misturada ao PLA em extrusora monorroscas da marca SEIBT ES35 F-R com velocidade de rotação da rosca de 42,88 rpm e a velocidade do motor de 150 rpm, relação comprimento/ diâmetro (L/D) = 32, diâmetro da rosca de 35 mm e fator de compressão (Fc) de 2,5. O perfil de temperatura utilizado foi 120, 165 e 180 °C. O material extrusado foi triturado em um moinho de facas da marca MARCONI modelo MA 580 e novamente extrusado em extrusora duplarrosca corrotante marca MH modelo MH-COR-20-32, L/D 32, L= 640 mm e D= 20 mm; com velocidade de 150 rpm, nas seguintes temperaturas: 120, 170, 175, 175, 180, 165, 170, 175 °C, com matriz aberta.

Corpos de prova foram obtidos em uma injetora da marca HIMACO, modelo LH150-80, com o perfil de temperatura de 190, 175 e 160 °C, confeccionados como preconiza a norma ASTM D790-03. Os parâmetros utilizados no processo de injeção dos corpos de prova estão representados na Tabela 3.

Tabela 3- Parâmetros utilizados no processo de injeção dos compósitos PLA/buriti

Condições	Unidades	Valores
tempo de injeção	s	5
tempo de resfriamento	s	28
pressão de dosagem	bar	90
pressão de injeção	bar	55
fluxo de dosagem	cm/s	100
fluxo de injeção	cm/s	70
fluxo de recalque	cm/s	35
Dosagem	mm	90
temperatura bico	°C	45
temperatura zona 1	°C	190
temperatura zona 2	°C	175
temperatura zona 3	°C	160
velocidade da rosca	rpm	100

A Figura 13 ilustra as características visuais do material após os diferentes processos empregados.



Figura 13 - Características visuais do material após (a) extrusão na monorrosca; (b) primeira moagem; (c) PLA extrusado na monorrosca; (d) compósito extrusado na monorrosca (e) PLA extrusado em dupla rosca e moagem (f) compósito extrusado em dupla rosca e moído; (g) corpos de prova de PLA por injeção; (h) corpos de prova do compósito por injeção.

Entre cada processo (extrusão e injeção) realizou-se a secagem do material, para remover umidade, em estufa por 12 horas a 60 °C.

4.2.4 Preparação dos Ambientes para Estudo de Degradação

Neste estudo, dois meios foram preparados para testar a influência da fibra de buriti e do agente de acoplamento, triacetin, na degradação biológica do PLA e dos compósitos: o solo simulado segundo a norma ASTM G160-03 e o ambiente marinho simulado.

4.2.4.1 Meio para Teste de Degradação - Solo Simulado

O meio simulado para testar a degradação biológica constituiu-se de partes iguais de areia, terra e esterco de cavalo, misturadas em um misturador rotacional semiautomático (betoneira) de marca Horbach, uma adaptação à norma ASTM G160-03 (Figura 14). Esta mistura foi chamada neste estudo de composto orgânico (meio).

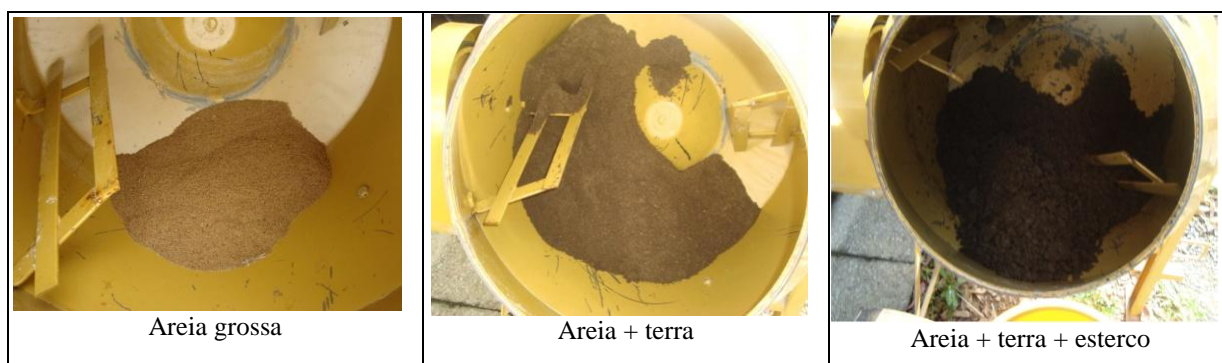


Figura 14 – Adição do esterco de cavalo à terra e à areia.

O composto orgânico foi deixado para envelhecimento por um período de 3 meses. Semanalmente o composto era revolvido e monitorado os parâmetros de temperatura e umidade, devendo esse permanecer entre 20 e 30 %, no período da realização do teste, segundo a ASTM G160-03. O valor da umidade monitorado semanalmente foi calculado pela Equação 1.

$$u = [(m_i - m_f) / m_i] \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Sendo u a umidade do solo (%); m_i a massa inicial do solo (g) e m_f a massa final do solo (g).

Uma amostra de 500 g do composto orgânico foi retirada mensalmente e aleatoriamente para análise dos parâmetros de pH, sólidos voláteis, carbono orgânico total, nitrogênio total e fósforo total. Essas análises foram realizadas no Laboratório Ecocerta Ltda em Caxias do Sul, RS.

A terra e a areia foram peneiradas utilizando-se uma peneira *mesh* de 1/4 polegada da marca BERTEL e pesadas (10 kg) em uma balança BEL, modelo THB-600. O esterco de cavalo foi coletado junto ao Posto Policial de Cavalaria Montada, dentro da Cidade Universitária em Caxias do Sul/RS. O esterco de cavalo não passou pela etapa de peneira, pois apresentava umidade elevada para o processo de peneiramento.

Após o período de 3 meses de maturação do composto orgânico foi realizado o teste de degradação do tecido de algodão, recomendado pela norma, e que indica a condição ideal para início do teste de degradação do PLA e dos compósitos do estudo. O teste consistiu em ensaiar a resistência à tração de 5 corpos de prova de tecido 100 % algodão, com gramatura de 414 g.m^{-2} nas dimensões de 100 x 20 mm, antes e após 5 dias de exposição no composto orgânico (meio/solo simulado). Os corpos de prova do tecido de algodão foram ensaiados em

uma máquina universal de ensaios EMIC DL 3000, seguindo orientações da norma ASTM D882-09, com célula de carga de 200 kgf, com extensômetro interno, e velocidade de $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Após a remoção dos corpos de prova do tecido de algodão do solo simulado, os mesmos não foram lavados, foi removida a cobertura superficial de composto orgânico e na sequência, foram encaminhados para acondicionamento por 24 h em um ambiente com temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade de $50 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 15 apresenta os corpos de prova do tecido de algodão antes e após 5 dias de exposição ao composto orgânico (solo simulado).

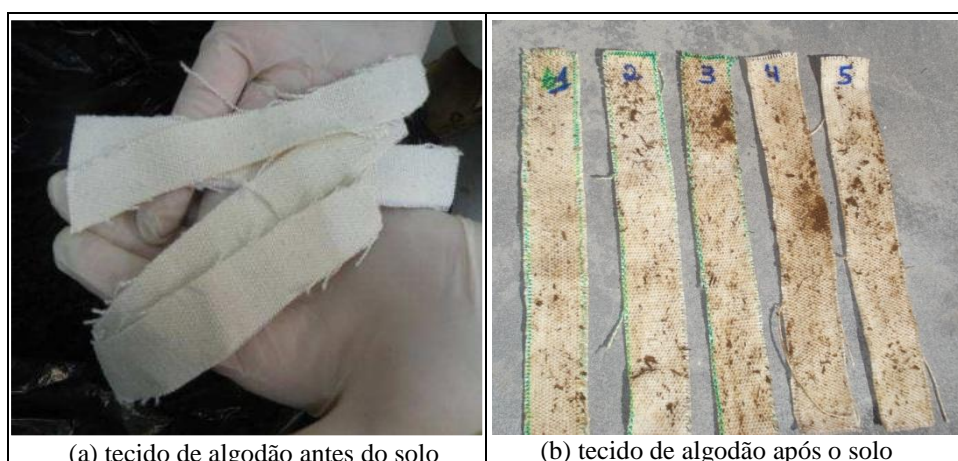


Figura 15- Corpos de prova do tecido de algodão antes e após 5 dias de exposição no solo simulado (ASTM G160-03)

Segundo a norma ASTM G160-03, após 5 dias de exposição em solo simulado, os corpos de prova de algodão devem apresentar uma perda de resistência à tração de aproximadamente 50 %, estando o solo, após esta perda, em condições de início para dos testes de degradação.

O PLA e os compósitos foram submetidos ao solo simulado (Figura 16) por 30, 60, 90, 120 e 150 dias de exposição. Foram utilizados copos plásticos de 200 ml, garantindo a

exposição mínima de 12,5 cm de altura, como preconiza a norma. As amostras foram dispostas em copos plásticos, contendo solo simulado, ficando por todo período em uma estufa na parte externa do Laboratório de Polímeros (LPol), na Universidade de Caxias do Sul, com as seguintes características de localização: longitude de $-51,179^\circ$ Oeste; latitude de $-29,168^\circ$ Sul e altitude de 760 a 800 m acima do nível do mar.



Figura 16- PLA e compósitos dispostos em solo simulado.

A codificação empregada nas amostras neste teste apresenta os teores utilizados para cada componente, terminando com o número de dias de exposição no solo, como exemplo: PLA/B_{30M}/T₅/30_{solo} para 30 % em massa de buriti moído, 5 % em massa de triacetin e 30 dias de exposição no solo.

4.2.4.2 Meio para Teste de Degradação - Ambiente Marinho

O estudo da degradação em ambiente marinho simulado foi realizado em placas obtidas por compressão a partir de corpos de prova de resistência a tração (injetados) em uma prensa SCHULZ PH5 15 t, por 1 minuto, na temperatura de 180 °C. A partir das placas foram confeccionados corpos de prova com dimensões de 2 x 10 cm, e espessura de 1 mm.

As seguintes amostras foram submetidas ao ambiente marinho - PLA, PLA/B_{30M}, PLA/T₅ e PLA/B_{30M}/T₅.

Os corpos de prova para análise de degradação em diferentes períodos foram dispostos no ambiente marinho simulado como apresentado na Figura 17, experimentado no aquário hospital da Universidade de Caxias do Sul - *UCS-Aquarium* e tem as seguintes dimensões: volume de 250 L, largura de 58 cm, comprimento de 110 cm, altura de 50 cm.



Figura 17 – Disposição dos filmes de PLA e dos compósitos em ambiente marinho simulado.

A temperatura da água neste ambiente foi mantida entre 22 a 25 °C e o pH entre 7,9 a 8,5. Os macronutrientes utilizados do meio foram: cloreto de sódio, cálcio, potássio, enxofre, magnésio e 1 % de micronutrientes: bromo, boro, carbono, nitrogênio, flúor, silício e estrôncio. Sobre o aquário, existem 7 lâmpadas: 2 amareladas, 3 brancas e 2 azuis, um total de 250 w, que simulam raios ultravioleta (UV). O controle das condições ideais do ambiente marinho simulado foi realizado por profissionais técnicos do *UCS-Aquarium* de acordo com o

monitoramento semanal realizado no sistema que contém formas de vida tais como peixes, corais, crustáceos e algas.

As retiradas das amostras dos corpos de prova do estudo foram feitas após 15, 30, 45, 60 dias de exposição.

4.2.5 Caracterização do PLA e dos Compósitos

O PLA e os compósitos foram caracterizados pelas suas propriedades químicas, térmicas, morfológicas e mecânicas com vistas à avaliação das propriedades durante todo o experimento.

4.2.5.1 Análise Química

Utilizou-se para análise de espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) um equipamento modelo NICOLET iS10, da THERMO SCIENTIFIC. As amostras foram avaliadas pelo método de pastilhas com brometo de potássio (KBr) e os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras do ambiente marinho também foram avaliadas pelo método de pastilhas com KBr.

Pela análise do FTIR foi determinado o índice de carbonila (IC), calculado pela razão das áreas das bandas correspondentes a ácidos (1715 cm^{-1}), cetonas (1723 cm^{-1}), aldeídos (1730 cm^{-1}) e lactonas (1780 cm^{-1}) (KHABBAZ; ALBERTSSON e KARLSSON, 1999) (GULMINE *et al.*, 2003) ; (CORTI *et al.*, 2010) e a partir dessa região do espectro é possível, pela Equação 2, calcular o nível de oxidação do material: (ALBERTSSON, 1987)

$$\text{IC} = A_1/A_2$$

Equação 2

Sendo A_1 é a área de absorção da banda entre 1715 e 1740 cm^{-1} , referente aos picos dos grupos carboníla (CORTI *et al.*, 2010), e A_2 é a área da banda em 750 cm^{-1} , considerada uma das bandas do PLA.

4.2.5.2 Análise Térmica

As propriedades térmicas das amostras foram avaliadas por ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um equipamento DSC-60 da SHIMADZU, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ com um fluxo de 50 $\text{ml}.\text{min}^{-1}$ de nitrogênio (N_2). Uma única corrida foi realizada de 23 a 200 $^{\circ}\text{C}$, isoterma de um minuto, e depois resfriada até 23 $^{\circ}\text{C}$. Essa corrida fornece informações do histórico da amostra, fundamental para estudo de cristalinidade. Aproximadamente 10 mg de amostra foi utilizada na realização do ensaio.

A partir dos resultados de DSC determinou-se o índice de cristalinidade (X_c) do PLA e do PLA nos compósitos. O X_c foi calculado com a utilização da Equação 3:

$$X_c (\%) = \frac{1}{n} \left[\frac{\Delta H_{f_{\text{polímero}}}}{\Delta H_f^{\circ}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Sendo X_c o índice de cristalinidade em %, $\Delta H_{f_{\text{polímero}}}$ a entalpia de fusão de polímero lida no termograma, em $\text{J}.\text{g}^{-1}$ (descontada do evento exotérmico), ΔH_f° a entalpia de fusão do PLA teoricamente 100% cristalino, que corresponde a 93,7 $\text{J}.\text{g}^{-1}$ e n é o percentual mássico de PLA no compósito (LIM; AURAS e RUBINO, 2008); (CHENG *et al.*, 2009); (QIN, L. *et al.*, 2010).

Foi realizada a caracterização térmica das amostras por termogravimétrica em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo TGA-50. As amostras foram aquecidas de 10 a

810 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ com fluxo de 50 ml.min⁻¹ de nitrogênio (N₂).

4.2.5.3 Análise Morfológica

Realizou-se a caracterização morfológica da matriz, da fibra e dos compósitos em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca JEOL, modelo JSM 6060, operando com tensão de aceleração de 10 kV. As amostras foram recobertas com ouro por um período de 3 min, utilizando-se um metalizador. As micrografias dos compósitos foram obtidas da seção transversal de corpos de prova de resistência à tração, criogenicamente fraturados.

Para as amostras submetidas ao ambiente marinho simulado a análise morfológica foi realizada na superfície lateral dos filmes, bem como para as amostras submetidas à análise de solo simulado.

4.2.5.4 Análise das Propriedades Mecânicas

Os ensaios mecânicos das amostras de PLA e dos compósitos com e sem agente de acoplamento triacetin foram realizados como preconiza a norma ASTM D790-03 para resistência à tensão sob flexão e ASTM D638-03 para resistência à tensão sob tração, em máquina universal de ensaios EMIC DL 300. Foi utilizado extensômetro de 12 mm com velocidade de 5 mm.min⁻¹ e célula de carga de 2 toneladas para ensaio de tração e célula de carga de 100 Kgf e velocidade de 1,5 mm.min⁻¹, para ensaios de flexão.

A Figura 18 apresenta as dimensões do corpo de prova para ensaio de resistência à tração (ASTM D638-03), sendo o tipo I o utilizado para este estudo.

ASTM D638 TYPE I , II , III , IV , V

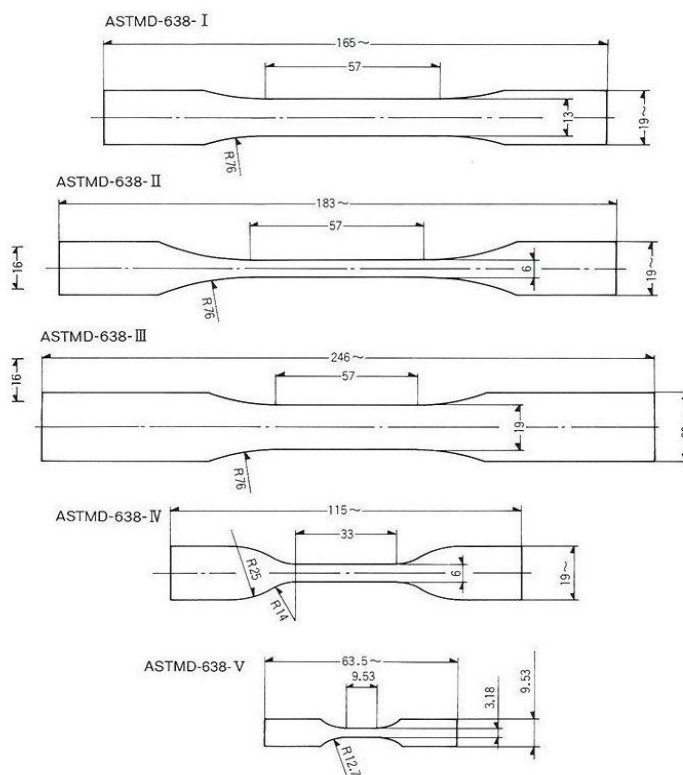


Figura 18 - Dimensões do corpo de prova para ensaio de resistência à tração.
(ASTM D638-03)

4.2.5.5 Massa Residual

Os corpos de prova removidos dos ambientes de degradação, solo simulado e ambiente marinho, foram lavados com água destilada, procedimento indicado em estudos de Brandalise, 2008 e secos em dessecador para análise da massa residual (M_r) em %, sendo essa calculada pela Equação 4.

$$M_r (\%) = (m_f/m_i) \cdot 100 \quad \text{Equação 4}$$

Sendo m_f a massa final da amostra em gramas, e m_i a massa inicial, em gramas.

A massa das amostras retiradas do ambiente marinho simulado também foi avaliada considerando a Equação 4.

4.2.6 Identificação dos Microrganismos – Solo e Ambiente Marinho Simulados

Em frasco esterilizado para coleta, a água da limpeza dos corpos de prova foi coletada e encaminhada para identificação de microrganismos. Para análise dos microrganismos 10 ml de água destilada estéril e o líquido de limpeza dos corpos de prova foram centrifugados por 10 minutos em uma centrífuga Fanem - Baby I Modelo 206 BL. O sobrenadante foi desprezado e 0,1 ml do sedimento foi semeado com alça de platina no meio *Sabouraud* e incubado a 25 °C por sete dias.

A identificação dos fungos presentes sobre os filmes poliméricos, no sedimento semeado nas placas de Petry foi realizada pelas características macro e microscópicas, utilizando como referência literatura especializada além de exemplares de táxons da micoteca do Laboratório de Micologia da Universidade de Caxias do Sul. O microscópio utilizado foi AXIOSTAR/ZEISS, com ampliação de 100 e 400x.

A cada retirada das amostras do ambiente marinho, as mesmas foram lavadas com água destilada, e deixadas no dessecador por 24 h. Os microrganismos presentes nas amostras do ambiente marinho foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de caracterização do polímero, da fibra e dos compósitos, assim como os de confecção de corpos de prova para avaliação das propriedades mecânicas, morfológicas, estruturais e químicas das amostras estudadas serão aqui apresentados. Os resultados preliminares do estudo como comprimento da fibra após processamento, teor ótimo de fibra e de agente de acoplamento serão definidos para posteriores ensaios de degradação biológica em dois meios distintos.

5.1 Caracterização do PLA, Fibras e Compósitos

As etapas da caracterização dos compósitos foram desenvolvidas na sequência:

- ✓ Desenvolvimento de compósitos com 20 % em massa de fibra de buriti, nos comprimentos de 25, 50, 75 mm e na condição de moída;
- ✓ Com a melhor condição do comprimento de fibra, considerando as propriedades mecânicas e térmicas, testou-se o percentual de 2,5 e 5 % em massa de agente de acoplamento, triacetin;
- ✓ Com o melhor percentual de agente de acoplamento e de comprimento de fibra, considerando as propriedades morfológicas e mecânicas, testou-se diferentes percentuais de fibra de buriti, 10, 20 e 30 % em massa;

- ✓ Com as melhores condições das etapas anteriores, considerando as propriedades morfológicas e mecânicas, realizou-se o estudo de degradação biológica em solo simulado e ambiente marinho simulado.

A Figura 19 apresenta a sequência do desenvolvimento dos compósitos.

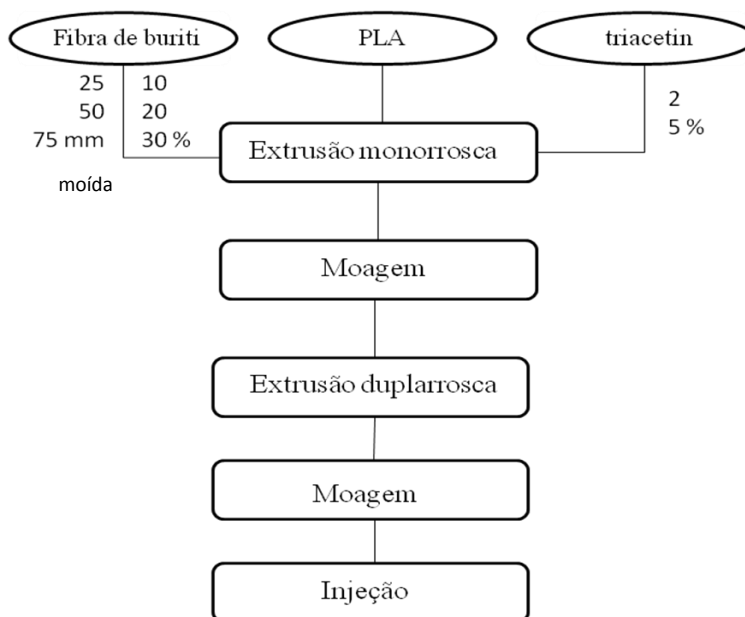


Figura 19 – Etapas do processamento para obtenção dos corpos de prova.

Os corpos de prova para ensaios de resistência à flexão, confeccionados com fibra nos comprimentos de 25, 50 e 75 mm e fibra moída, foram solubilizados com clorofórmio, separadamente, permanecendo em repouso até a completa dissolução do polímero (BLEDZKI e JASZKIEWICZ, 2010).

Após a dissolução, coletou-se fibras em 3 pontos distintos de cada amostra, para a análise de microscopia ótica (MO). Buscou-se com a metodologia proposta avaliar o comprimento da fibra após as diferentes etapas de processamento propostas no estudo.

A Figura 20 apresenta as micrografias no microscópio ótico (MO) da fibra de buriti, com aumento de 50x, após dissolução em clorofórmio, e a Figura 21 apresenta a distribuição

dos comprimentos de fibra de buriti após o processamento para obtenção de compósitos. As curvas estatísticas foram obtidas utilizando uma média dos comprimentos das fibras, por amostras analisadas, determinadas por MO.

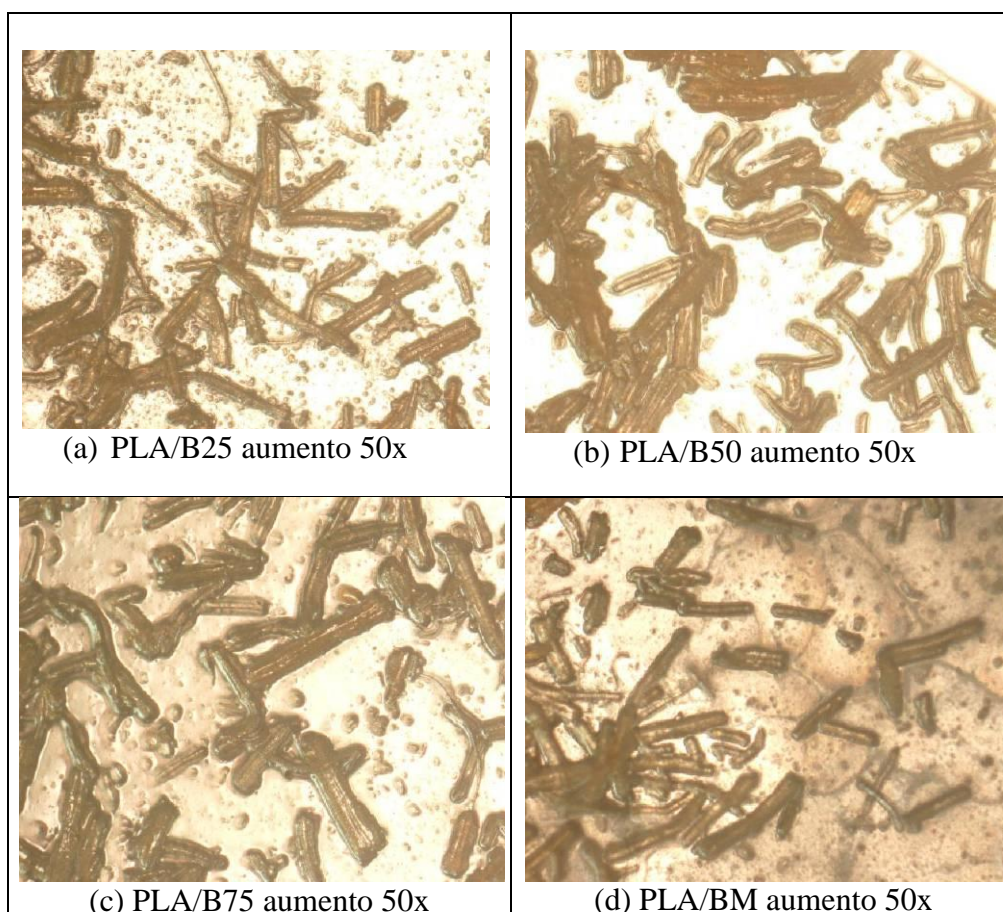


Figura 20 - Micrografias no MO da fibra de buriti em diferentes tamanhos (a) 25 mm, (b) 50 mm, (c) 75 mm e (d) moída, com aumento de 50x, após dissolução em clorofórmio.

A curva de distribuição do tamanho de fibras foi utilizada para caracterizar o efeito do processamento no comprimento das fibras. A uniformidade do tamanho da fibra foi definida com base na amplitude e intensidade da curva no gráfico, sendo que quanto menor a amplitude da curva, no eixo x, e maior a intensidade, no eixo y, maior a homogeneidade do comprimento das fibras. A presença de ombros na curva de distribuição de comprimento de fibras caracteriza a heterogeneidade do sistema.

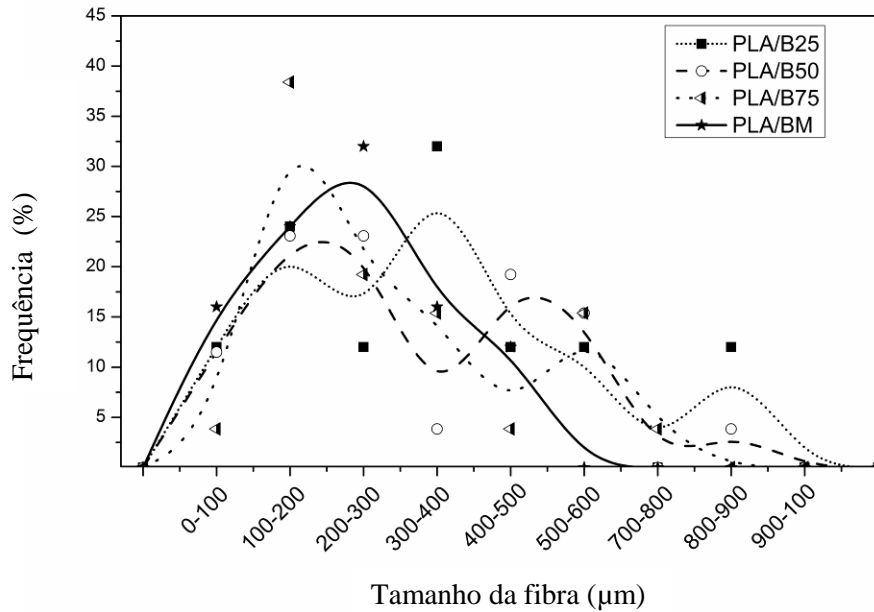


Figura 21 - Distribuição dos comprimentos de fibra de buriti após o processamento para obtenção de compósitos.

Na análise das Figuras 20 e 21 percebeu-se heterogeneidade em todas as amostras processadas. A fibra não manteve seu comprimento inicial e a variação dos comprimentos de fibra de buriti após processamento mostrou-se heterogênea nos compósitos, independente do seu comprimento original. Considerando a curva de distribuição do tamanho de fibra na condição moída, essa apresentou uma maior integridade de tamanho comparada com as demais.

Como consideração preliminar constatou-se que os diferentes processamentos realizados durante o experimento conduziram a uma dimensão final de fibra que se assemelha a fibra moída, e, portanto essa será utilizada para os demais experimentos.

5.1.1 Caracterização Morfológica

As Figuras 22 e 23 apresentam as micrografias no MEV do PLA, da fibra de buriti, dos compósitos sem agente de acoplamento e compósitos com agente de acoplamento.

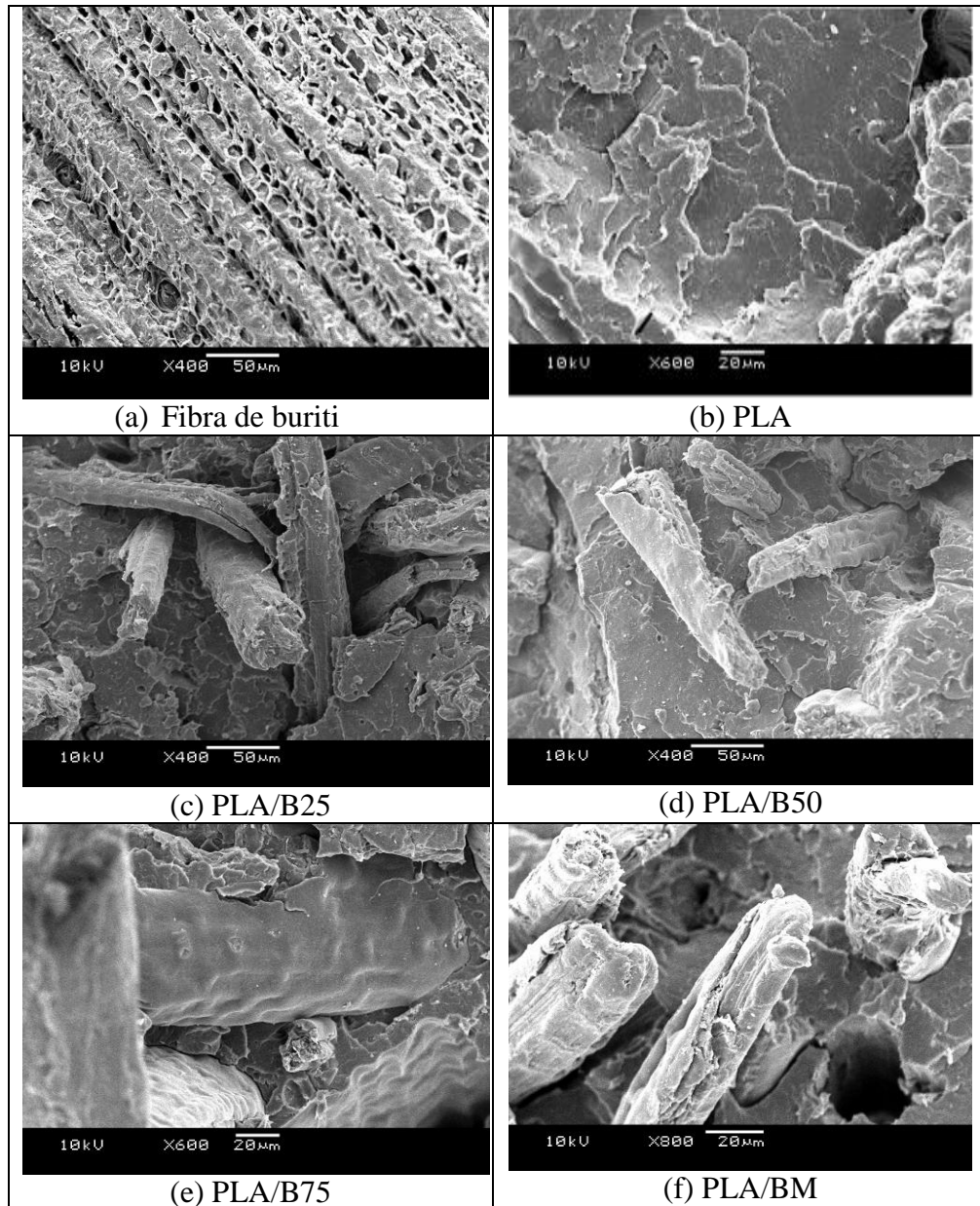


Figura 22.- Micrografias da fratura criogenica da (a) fibra de buriti 400x ; (b) PLA 600x ; (c) PLA/B25 400x; (d) PLA/B50 400x; (e) PLA/B75 600x; (f) PLA/BM 800x;

Pela análise da Figura 22(a) foi possível observar que a fibra de buriti apresenta rugosidade e porosidade. No compósito da Figura 22 (c,d,e,f) foi possível observar a

presença de espaços vazios entre a fibra e a matriz, caracterizando uma fraca adesão interfacial na interface entre elas.

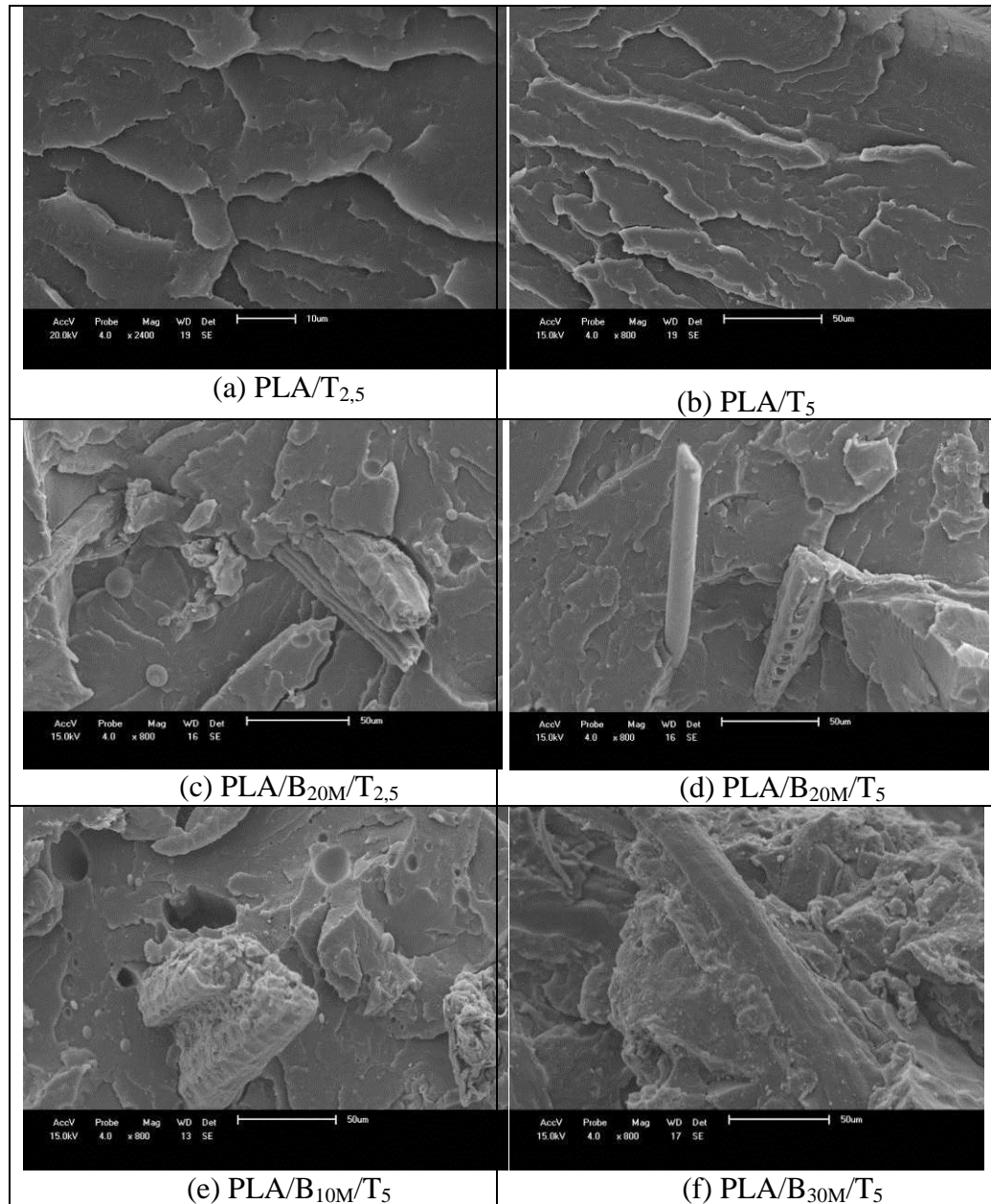


Figura 23.- Micrografias da fratura criogenica da (a) PLA/T_{2,5} 2400x; (b) PLA/T₅ 800x; (c)PLA/B_{20M}/T_{2,5}; (d) PLA/B_{20M}/T₅ 800x; (e) PLA/B_{10M}/T₅ 800x; (f) PLA/B_{30M}/T₅ 800x;

Uma maior rugosidade na superfície fraturada da amostra com o maior teor de triacetin foi constatado quando se compara ao menor teor de triacetin no PLA (Figura 23 a e b). Foi

possível observar pela morfologia da superfície fraturada, Figura 23 (c,d,e e f) que não houve a retirada da fibra por ocasião da fratura criogênica. Com o uso do agente de acoplamento houve uma melhora na interação fibra/matriz, principalmente com maior percentual de fibra e maior percentual de agente de acoplamento, Figura 23 (f), pela não existência de espaços vazios na interface entre elas e na matriz.

5.1.2 Caracterização das Propriedades Mecânicas

5.1.2.1 Ensaio de Resistência à Flexão e à Tração

O resultado dos ensaios para resistência a flexão dos corpos de prova encontra-se apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados do ensaio de resistência à flexão dos corpos de prova com diferentes comprimentos, percentuais de fibra de buriti, e de triacetin

Amostras	Resistência à flexão (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PLA	63,1 ± 2,8	2,2 ± 0,1	3018,3 ± 62,1
PLA/BM	49,7 ± 2,5	1,8 ± 0,1	3576,5 ± 105,9
PLA/B25	40,2 ± 2,8	1,4 ± 0,2	3328,1 ± 287,4
PLA/B50	42,2 ± 1,6	1,6 ± 0,1	3304,9 ± 162,5
PLA/B75	40,3 ± 1,9	1,5 ± 0,1	3472,3 ± 67,1
PLA/T _{2,5}	62,4 ± 2,2	2,1 ± 0,2	3484,5 ± 52,3
PLA/T ₅	57,5 ± 4,2	1,9 ± 0,1	3227,8 ± 221,1
PLA/B _{10M} /T ₅	65,9 ± 2,3	2,6 ± 0,2	3412,2 ± 85,4
PLA/B _{20M} /T _{2,5}	51,1 ± 1,4	1,6 ± 0,1	4178,3 ± 91,0
PLA/B _{20M} /T ₅	62,3 ± 2,3	2,1 ± 0,3	3556,5 ± 263,2
PLA/B _{30M} /T ₅	63,1 ± 2,5	1,7 ± 0,1	4917,6 ± 268,6

O resultado de resistência à flexão foi selecionado para a busca de parâmetros ótimos neste experimento porque este possibilita avaliar a real influência da fibra e por consequência, do agente, nos compósitos uma vez que possibilita avaliar a contribuição da fibra, e sendo o ensaio de resistência à tração o que possibilita obter-se informações da interação fibra/matriz..

Os compósitos com 10, 20 e 30 % de fibra de buriti moída, com agente de acoplamento triacetin, apresentaram os resultados de resistência à flexão próximos aos do PLA. Sendo o PLA/B_{10M}/T₅ o compósito que apresentou esta propriedade com valor superior ao PLA. Combinando a resistência à tração e módulo de elasticidade, o compósito PLA/B_{30M}/T₅ foi o que apresentou melhores resultados. Os diferentes comprimentos utilizados de fibra de buriti apresentaram resultados inferiores aos obtidos com a fibra moída em relação à resistência a flexão.

A utilização da fibra de buriti, independente do comprimento, promoveu um aumento no módulo de elasticidade quando comparado ao PLA, possivelmente relacionado com a perda da capacidade de deformação do polímero pelo aumento da rigidez das amostras promovida pela fibra, resultados também observados nos estudos de Oksman *et al.*, 2003, e Sykacek *et al.*, 2009, com compósitos. Nestes, os autores justificam que o aumento do módulo de elasticidade pode ser atribuído à orientação aleatória das fibras devido ao processamento e não à variação do comprimento da fibra.

O emprego de diferentes teores de triacetin, 2,5 e 5 % em massa, possibilitou concluir que seu uso com o PLA (PLA/T_{2,5} e PLA/T_{2,5}) não mostrou diferenças de resistência à flexão, contudo em compósitos com fibra de buriti, o teor de 5 % em massa apresentou resultados superiores comparados ao menor teor.

Segundo estudos de Oksman *et al.*, 2003, concentrações que variam de 5 a 15 % em massa de triacetin mostram-se menos eficientes, promovendo decréscimo nos resultados das

propriedades mecânicas de resistência à tração e módulo de elasticidade justificando a escolha do percentual de 5 % em massa para este estudo.

Os resultados mecânicos de resistência à tração dos corpos de prova encontram-se apresentados na Tabela 5.

Na avaliação das propriedades mecânicas de resistência à tração da Tabela 5 os resultados dos compósitos mostraram-se inferiores aos do PLA, e a variação promovida no tamanho da fibra não proporcionou mudanças significativas nesta propriedade. O mesmo foi observado para as amostras que utilizaram a fibra moída nas proporções de 10, 20 e 30 % em massa. Esses resultados de resistência à tração inferior, foram confirmados pelas micrografias (Figura 22), atribuídos à fraca interação da matriz-fibra pelo não uso de agentes de acoplamento. Uma justificativa para os resultados obtidos é que segundo Satyanarayana, 2009, para compósitos reforçados com fibras longas (faixa de diâmetro de 26-64 μ m e comprimento de teste de 20 mm) a resistência à tração não aumenta proporcionalmente com o aumento do comprimento da fibra devido ao emaranhamento do reforço reduzindo o comprimento efetivo para transferência de esforços da matriz para as fibras.

Deve-se considerar para este estudo (PLA/buriti) o tipo de processamento aplicado, pois se observa que, durante o processamento, tanto na extrusão na monorroscas, duplarroscas e moagem, perdeu-se o comprimento inicial utilizado para cada tamanho original da fibra. Esses resultados se assemelham aos dos estudos de Bengtsson, *et al.*, 2007 e Bledzki, *et al.*, 2009.

Em relação à resistência à tração, a adição de fibra, nas percentagens testadas, não superou o resultado da amostra de PLA, mas os melhores resultados em compósitos contendo fibras foram obtidos na amostra com maior porcentagem desta (30 % em massa de fibra de buriti). O aumento do módulo nesse compósito, PLA/B_{30M}/T₅, está relacionado com a

influência da fibra de restringir a mobilidade molecular e proporcionar uma maior rigidez e, com isso, possivelmente interferir nas propriedades mecânicas de resistência a tração.

Tabela 5 - Resultados do ensaio de resistência à tração dos corpos de prova com diferentes comprimentos, percentuais de fibra de buriti e de triacetin

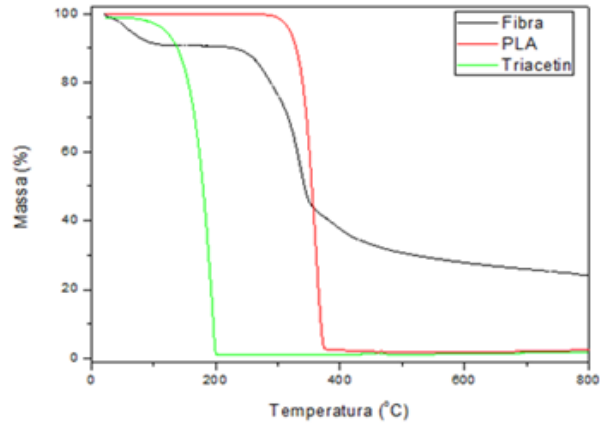
Amostras	Resistência à Tração* (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PLA	55,9 ± 1,1	1,8 ± 0,1	3576,5 ± 263,6
PLA/BM	42,4 ± 2,0	1,5 ± 0,2	4658,6 ± 103,2
PLA/B25	43,7 ± 0,7	1,8 ± 0,2	4772,7 ± 285,8
PLA/B50	43,4 ± 0,2	1,6 ± 0,0	5007,2 ± 338,4
PLA/B75	44,9 ± 0,7	1,8 ± 0,2	5132,1 ± 123,7
PLA/T _{2,5}	50,9 ± 1,1	1,7 ± 0,1	3628,4 ± 155,1
PLA/T ₅	45,5 ± 2,4	1,6 ± 0,2	3682,3 ± 364,8
PLA/B _{10M} /T ₅	40,8± 0,3	2,2±0,3	3696,8±280,0
PLA/B _{20M} /T _{2,5}	42,9 ± 0,1	2,1 ±0,2	5122,1 ±219,8
PLA/B _{20M} /T ₅	40,7±0,8	1,9±0,4	4621,0±174,4
PLA/B _{30M} /T ₅	45,1±1,1	1,8±0,3	6013,9±690,3

* Ensaio de tração na força máxima

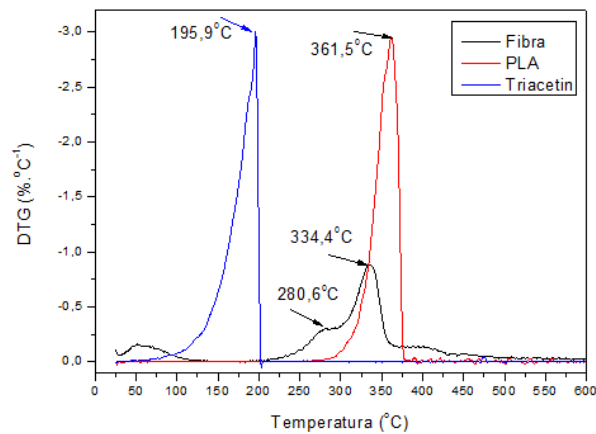
Com base nos resultados mecânicos e morfológicos preliminarmente obtidos indica-se como teores ótimos para o compósito o agente de acoplamento triacetin no teor 5% em massa, e o teor 30 % em massa de fibra de buriti, na condição moída.

5.1.3 Caracterização Térmica

As características térmicas no TGA (e DTA) para o PLA, fibra de buriti e do agente de acoplamento, triacetin, são apresentadas na Figura 24.



(a) TGA



(b) DTA

Figura 24 - Termograma por (a) TGA e (b) DTA do PLA, fibra de buriti e triacetin.

O PLA apresentou um evento de perda de massa, com *onset* de 318,9°C, temperatura onde a velocidade de degradação é máxima (Td) em 361,5°C, e *endset* de 374,8 °C, com perda de 96,4% em massa. Este evento também foi observado nos estudos de ZHAO *et al.*, 2010.

No termograma da fibra observou-se a presença de quatro eventos de perda de massa, o que sugere que o material tenha mais de um componente, com diferentes temperaturas de degradação. O primeiro evento, entre 25,2 e 125 °C caracteriza a perda da água presente na fibra ou substâncias presentes de baixa massa molar (ceras). No segundo evento em 230,3 °C atribuído ao início da degradação da lignina e de hemicelulose. No terceiro evento tem-se a

degradação da celulose com Td em 334,4°C e a completa degradação da lignina e dos resíduos formados do segundo evento de degradação. Um quarto evento com Td próximo a 400,0 °C foi identificado. Estes resultados estão de acordo com os estudos de Santos, *et al.*, 2010.

Para o agente de acoplamento constatou-se um único evento de perda de massa com *onset* em 114,2 °C, Td em 195,9 °C, e *endset* em 200 °C, com perda de 99,02 % em massa.

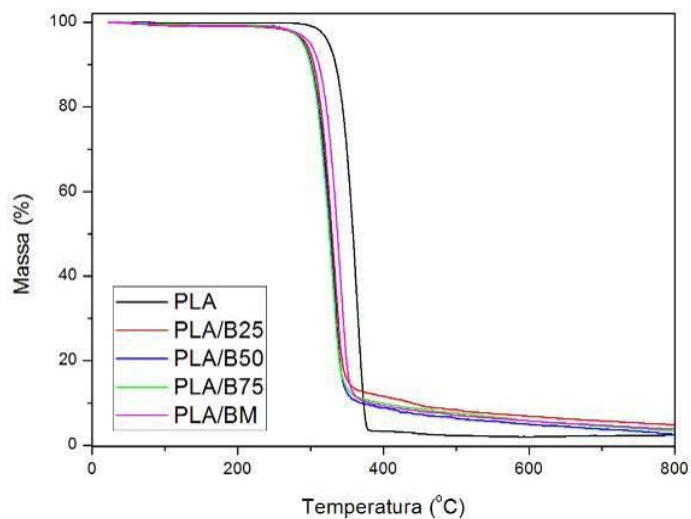
O Anexo 1 apresenta as temperaturas de *onset*, Td e degradação por TGA das amostras da Figura 24.

A Figura 25 apresenta o comportamento térmico, por TGA (e DTA), do PLA, e dos compósitos PLA/buriti com diferentes tamanhos de fibra e na condição moída.

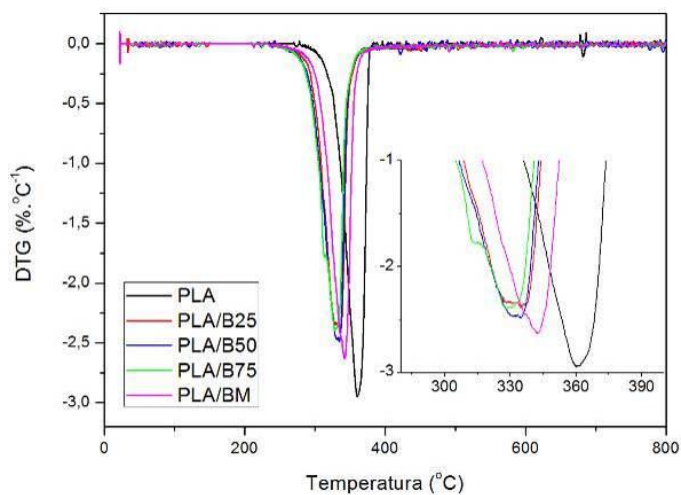
Na análise da Figura 25 constatou-se que os compósitos degradaram em temperaturas inferiores ao do PLA. Segundo SANTOS *et al.*, 2010, isso se deve à decomposição térmica dos componentes da fibra natural ocorrer em temperaturas inferiores as do polímero puro, conferindo ao compósito, propriedades intermediárias entre a fibra e a matriz e reduzindo a sua estabilidade térmica.

Considerando a Figura 25 (b) DTA observou-se a presença de dois eventos de perda de massa, nos compósitos pela presença da fibra, contudo, um terceiro evento, não representado na ampliação, ocorre em temperaturas inferiores a 105 °C.

No termograma do compósito PLA/B25 para três eventos de perda de massa, percebeu-se que o primeiro evento apresenta um *onset* de 63,8 °C, *endset* 104,7 °C e Td em 87,3 °C. No segundo evento *onset* 286,7 °C, *endset* 368,3 °C, Td em 326,4 °C e perda de massa de 90,2 %. Um terceiro evento foi observado com Td próximo a 400 °C, resíduos da degradação da fibra de buriti.



(a)TGA



(b) DTA

Figura 25 - Termograma de (a) TGA e (b) DTA do PLA e dos compósitos PLA/buriti com 25, 50 e 75 mm de comprimento de fibra, e com fibra moída.

Com relação ao compósito PLA/B50 o primeiro evento apresentou *onset* de 63,2 °C, *endset* 105,9 °C, Td em 86,9 °C. No segundo evento *onset* 284,9 °C, *endset* 345,8 °C, Td em 328,2 °C com perda de massa de 91,7 %. O terceiro evento apresentou Td próximo a 400 °C.

Para o compósito PLA/B75 percebeu-se no primeiro evento um *onset* de 63,8 °C, *endset* 105,3 °C, Td em 85,9 °C. No segundo evento *onset* 283,7 °C, *endset* 342,9 °C, Td em 326,8 °C e perda de massa de 94,5 % em massa. Terceiro evento apresentou Td próximo a 400 °C.

Em relação ao compósito PLA/BM percebeu-se no primeiro evento um *onset* de 64,9 °C, *endset* 107,7 °C, Td em 88,2 °C. No segundo evento *onset* em 290 °C, *endset* 356 °C, Td em 342,5 °C e perda de massa de 93,3 %. Um terceiro evento também foi observado em Td próximo a 400 °C.

Para os compósitos observou-se que com relação ao comprimento das fibras, não houve diferença significativa na temperatura de início de degradação.

A Figura 26 apresenta o termograma do PLA/agente de acoplamento triacetin e do compósito/agente de acoplamento triacetin.

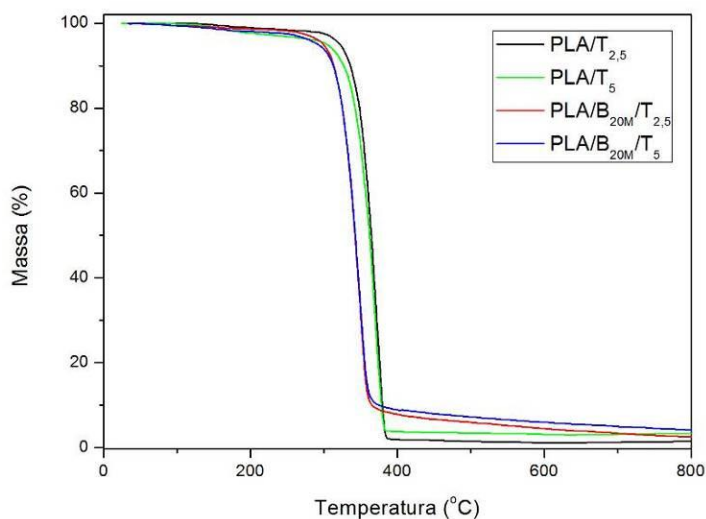


Figura 26 - Termograma de TGA do PLA/T_{2,5}; PLA/T₅; PLA/B_{20M}/T_{2,5} e PLA/B_{20M}/T₅.

Com relação aos diferentes teores de agente de acoplamento utilizados, constatou-se a presença de dois eventos de degradação devido à presença do agente de acoplamento e a fibra.

Para PLA/T_{2,5} o primeiro evento tem *onset* de 104 °C, *endset* 178,3 °C, temperatura onde a T_d em 127 °C. No segundo evento com *onset* 305,7 °C, *endset* 373,3 °C, T_d em 358,2 °C e perda de massa de 96,5 %.

Com relação ao PLA/T₅ percebeu-se no primeiro evento com *onset* de 102,8 °C, *endset* 179,7 °C, T_d em 128,4 °C. No segundo evento *onset* 303,8 °C, *endset* 373,8 °C, T_d em 356,9 °C e perda de massa de 93,1 %.

Para PLA/B_{20M}/T_{2,5} o primeiro evento apresentou *onset* de 112,6 °C, *endset* 176,9 °C, T_d em 125,9 °C. No segundo evento observou-se o *onset* 302,3 °C, *endset* 362,3 °C, T_d em 348,9 °C e perda de massa de 93 % em massa.

Em relação ao PLA/B_{20M}/T₅ percebeu-se no primeiro evento um *onset* de 109,8 °C, *endset* 175,8 °C, T_d em 127,6 °C. No segundo evento com *onset* 300,3 °C, *endset* 372,8 °C, T_d em 348,8 °C e perda de massa de 90,3 %.

A Figura 27 apresenta as curvas endotérmicas e exotérmicas de DSC do PLA e dos compósitos com e sem agente de acoplamento.

No termograma do PLA observaram-se três transições: a transição vítrea (T_g) em 56,8 °C, um evento exotérmico em 95,8 °C e por fim, a temperatura de fusão cristalina (T_m) em 169,8 °C.

Para o compósito PLA/B25 observou-se a T_g em 58,5 °C, um evento exotérmico (T_{cc}) em 97,3 °C e por fim, a temperatura de fusão cristalina (T_m) em 169,4 °C. Para o compósito PLA/B50 observou-se a T_g em 57,8 °C, o T_{cc} em 97,8 °C e por fim, a T_m em 168,9 °C. Para o compósito PLA/B75 observou-se a T_g em 61,4 °C, T_{cc} em 98,1 °C e por fim, a T_m em 169,4 °C. O compósito PLA/BM também apresentou três transições: T_g em 65,6 °C, T_{cc} em 93,4 °C e T_m em 169,7 °C.

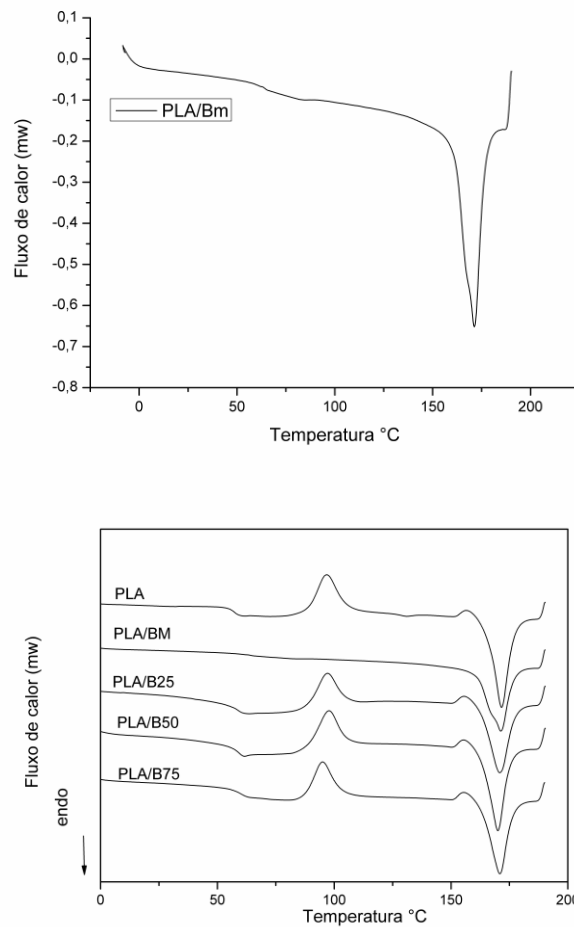


Figura 27 - Termograma no DSC do PLA e dos compósitos PLA/BM; PLA/BM25 PLA/BM50; PLA/BM75.

Não foi constatado deslocamento nas transições (T_g e T_m) dos compósitos com fibras pelos diferentes comprimentos, em comparação ao PLA, uma vez que após o processamento as fibras não mantiveram seus comprimentos iniciais.

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se a característica de polímeros semicristalinos à todas as amostras avaliadas.

Para Magon e Pyda, 2009, os eventos exotérmicos identificados entre a T_g e a T_m do PLA são considerados de difícil interpretação, pois podem ser sobreposições de eventos como

a relaxação, cristalização a frio, reorganização ou tratamento térmico do material durante a análise ou posterior ao processamento.

De acordo com Qin *et al.*, 2010, o PLA apresenta um evento exotérmico que representa uma taxa de cristalização a frio, chamada de Tcc, em que o polímero ganha calor sem mudar de fase, atingindo o seu limite de energia, durante a sua Tg. Com o aumento de temperatura, essa energia é liberada ocorrendo uma reorganização em sua estrutura até o momento que ocorre um pico endotérmico, causado pela mudança de fase (fusão) do polímero.

A Figura 28 apresenta as curvas endotérmicas e exotérmicas de DSC do PLA e dos compósitos PLA/T_{2,5}, PLA/T₅, PLA/B_{20M}/T_{2,5} e PLA/B_{20M}/T₅ e a Tabela 6 apresenta as temperaturas características, entalpias e grau de cristalinidade das amostras estudadas

O índice de cristalinidade (Xc) da matriz polimérica foi calculado a partir da entalpia de fusão, no DSC, na primeira corrida (SOLARSKI; FERREIRA e DEVAUX, 2005); (ZHAO, *et al.*, 2011); (QUIN *et al.*, 2010).

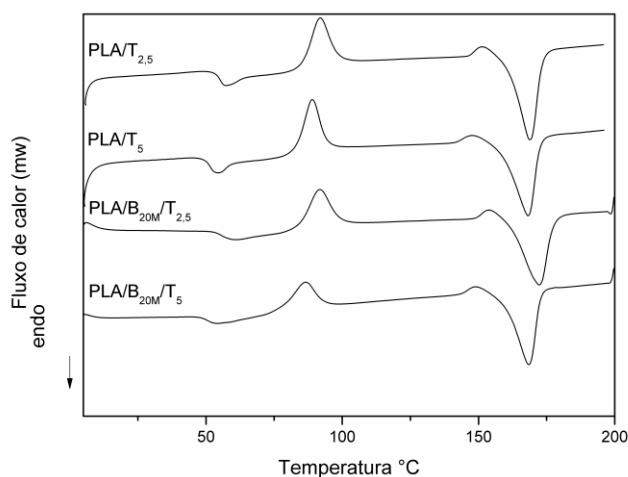


Figura 28 - Termograma no DSC do PLA/T_{2,5}; PLA/T₅; PLA/B_{20M}/T_{2,5} e PLA/B_{20M}/T₅.

Tabela 6 - Temperaturas características, entalpias e grau de cristalinidade das amostras

Amostras	Tg (°C)	Tcc (°C)	ΔH_c (J.g⁻¹)	Tm (°C)	ΔH_m (J.g⁻¹)	Xc (%)
PLA _{virgem}	62,7	127	0,7	169,6	14,2	14,4
PLA	56,8	95,8	5,9	169,8	38,3	34,5
PLA/BM	65,6	93,4	1,7	169,7	32,7	41,3
PLA/B25	58,52	97,3	7,7	169,4	34,5	35,7
PLA/B50	57,8	97,8	8,2	168,9	35,8	36,8
PLA/B75	61,4	98,1	8,8	169,4	35	34,9
PLA/T _{2,5}	54,5	92,3	7,5	168,6	37,1	32,4
PLA/T ₅	51,1	90,6	6,4	168,2	34,8	31,9
PLA/B _{20M} /T _{2,5}	56,1	97,8	9,6	170,9	36,4	36,9
PLA/B _{20M} /T ₅	51,1	96,5	7,7	168,6	31,5	33,9

Tcc - taxa de cristalização a frio

Segundo Canevarolo, 2006, alguns fatores podem influenciar na Tg como o emprego de plastificantes ou agentes que flexibilizem as amostras, e neste caso, constata-se uma redução no valor da Tg ou no caso de aumento da rigidez do produto final, desloca a Tg para valores superiores. Não foi constatado o deslocamento na Tg para valores superiores pelo aumento da rigidez dos compósitos atribuído a presença da fibra, contudo foi constatada a redução na Tg pela presença do agente de acoplamento, mais evidente para os compósitos PLA/T₅ e PLA/B_{20M}/T₅.

Nos estudos de Qin *et al.*, 2010, o PLA apresenta um evento exotérmico que representa uma taxa de cristalização a frio, com ganho calor sem mudança de fase, durante a sua Tg. A energia é liberada com o aumento de temperatura, ocorrendo uma reorganização em sua estrutura até a fusão do polímero. Com base na Tabela 6, houve uma diminuição desta taxa de cristalização a frio para todas as amostras processadas estudadas, quando comparadas

ao PLA. Não se constatou alterações na T_m das amostras processadas em relação ao PLA_{virgem}.

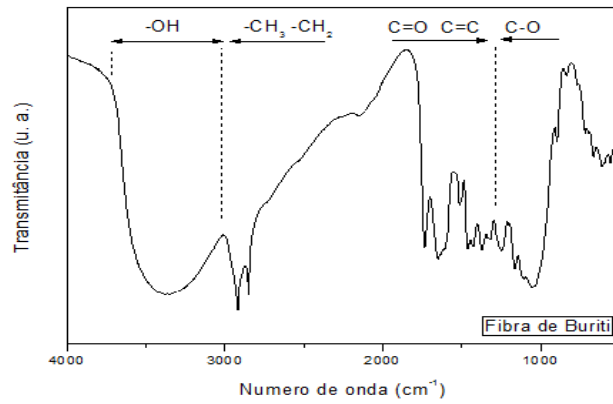
Com relação ao índice de cristalinidade constatou-se um aumento deste em todas as amostras processadas em relação ao PLA_{virgem}, cujo grau de cristalinidade foi de 14,4 %. Como o grau de cristalinidade das amostras mostrou-se similar ao do PLA (processado), credita-se a cristalinidade muito mais ao processamento promovido do que a mobilidade das cadeias por facilidades ou impedimentos que as fibras ou agente de acoplamento possam ter promovido. Cabe destacar o aumento do grau e cristalinidade da amostra PLA/BM ($X_c = 41,3\%$), em relação ao PLA_{virgem} e ao PLA (processado), possivelmente pela menor restrição a movimentação das cadeias que a fibra moída promoveu por ocasião da formação dos cristais no resfriamento.

Como conclusão das propriedades térmicas foi possível constatar que a fibra degrada em temperaturas inferiores, reduzindo a estabilidade térmica dos compósitos. Não foram constatados deslocamento nas transições (T_g e T_m) dos compósitos pelas fibras de diferentes tamanhos, em comparação ao PLA_{virgem}, contudo o agente de acoplamento desloca a T_g para valores inferiores. Mesmo com o aumento da cristalinidade das amostras em relação ao PLA_{virgem}, mais evidente para compósitos com a fibra na condição moída, não ocorreu deslocamento na T_m .

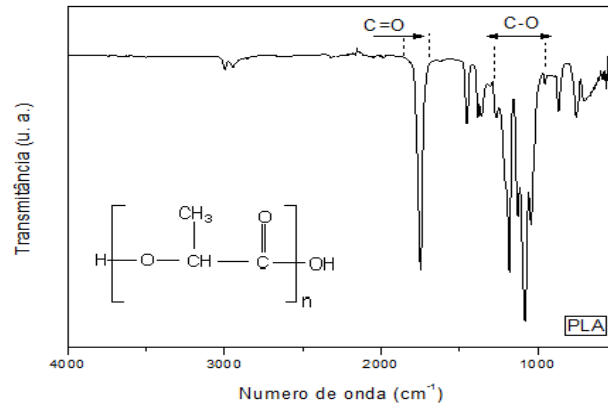
Os maiores valores observados de cristalinidade para os compósitos com diferentes comprimentos de fibra, com diferentes teores de agente de acoplamento, com fibra moída, todos com 20 % em massa de fibra, não representaram aumento nas propriedades mecânicas como já discutido anteriormente.

5.1.4 Caracterização Química - FTIR

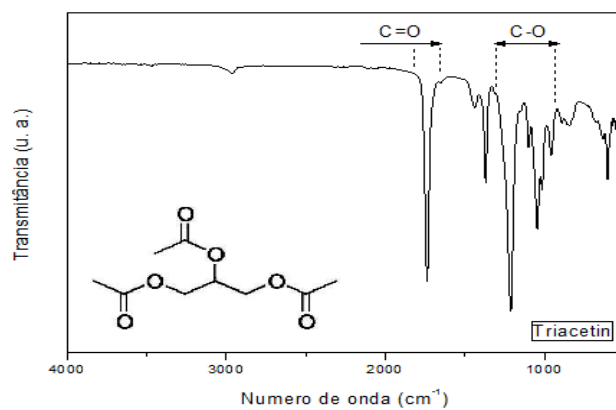
A Figura 29 ilustra os espectros no infravermelho dos reagentes utilizados no desenvolvimento dos compósitos e as respectivas bandas características dos mesmos.



(a) Fibra de buriti



(b) PLA



(c) Triacetin

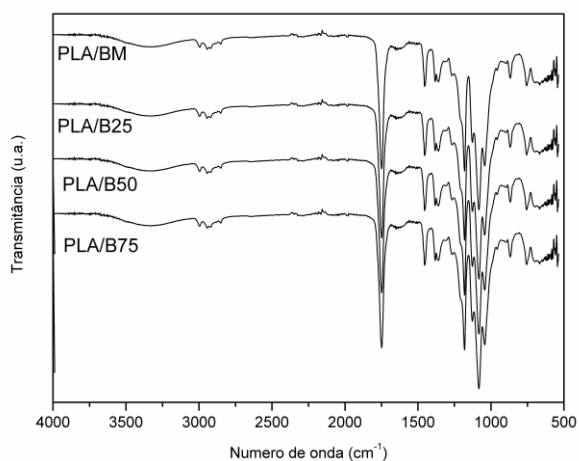
Figura 29 - Espectro no FTIR para o (a) PLA, (b) fibra de buriti e (c) triacetin.

Na Figura 29 (a) constatou-se bandas características da fibra de buriti com uma frequência vibracional de 3354 cm^{-1} referente ao grupo OH, podendo ser ligação química presente na fibra ou por absorção de umidade; em $2918\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento das ligações C-H dos grupos CH e CH₂ da celulose e hemicelulose; em 1736 cm^{-1} referente à estiramento da ligação C=O do ácido carboxílico da lignina ou do grupo éster da hemicelulose, em 1458 cm^{-1} referente à lignina e estiramento da ligação simétrica CH₂ do anel pirano, em $1247\text{-}1165\text{-}1054$ referente à ligação C-O e C-C. Estas bandas também foram evidenciadas em estudos de Luyt, *et al.*, 2005, utilizando fibra natural de sisal e em estudos de Quin, *et al.*, 2010, utilizando fibra de palha de arroz.

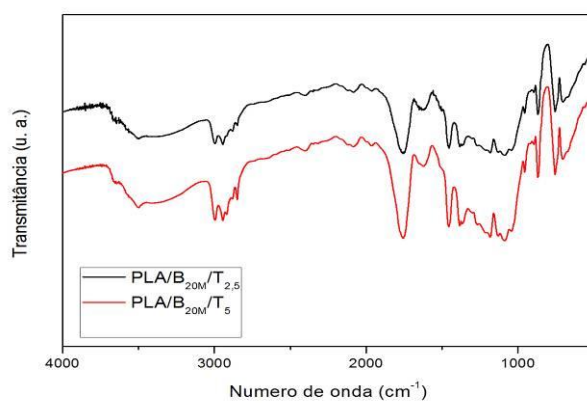
Na Figura 29 (b) foi possível observar que as bandas características do PLA estão de acordo com a literatura, em estudos de Drumond, *et al.*, 2004 e Quin, *et al.*, 2010, correspondendo a três bandas atribuídas à vibração do segmento C-CO-O-C. As bandas características do PLA são em $2995\text{ - }2945\text{ cm}^{-1}$ referentes ao grupamento C-CH₃; em 1748 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo C=O; em 1453 referente a CH(CH₃); em 1181 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico do CO, e três picos em $1128, 1082$ e 1043 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico COC. A ausência de uma banda intensa na região $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (estiramento do grupamento O-H) é um indicativo de ausência de subprodutos de hidrólise do PLA.

Com base no espectro da Figura 29 (c), para a amostra de triacetin, uma frequência vibracional em 2961 cm^{-1} é atribuída às ligações C-H; em 1737 cm^{-1} refere-se ao grupo C=O, e em $1212\text{ - }1099\text{ - }1046\text{ - }1015\text{ cm}^{-1}$ referente às ligações C-O. Esta caracterização do espectro do triacetin está coerente com estudos de Mansor, *et al.*, 2011.

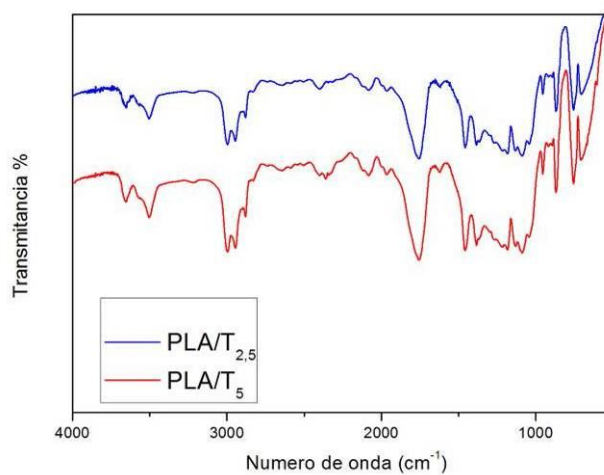
A Figura 30 ilustra os espectros no infravermelho do PLA e dos compósitos com diferentes tamanhos de fibras de buriti, fibra de buriti moída, com e sem o uso de agente de acoplamento.



(a) Diferentes tamanhos de fibra de buriti e fibra moída com PLA



(b) Diferentes teores de agente triacetin com PLA/B_{20M}



(c) Diferentes teores de agente triacetin com PLA

Figura 30 - Espectro no FTIR dos compósitos com (a) PLA/BM, PLA/B25, PLA/B50, PLA/B75 (b) PLA/B_{20M}/T_{2,5}, PLA/B_{20M}/T₅ (c) PLA/T_{2,5}, PLA/T₅.

Nos espectros da Figura 30 foi observado para os compósitos com e sem agente de acoplamento, comparado ao PLA, a formação de uma banda de maior intensidade na região próxima a 3500 cm^{-1} , que ocorre, pela presença da fibra e por ligações preferenciais da fibra matriz na região OH (QUIN, *et al.*, 2010).

O uso de agentes de acoplamento triacetin com PLA possibilitou a visualização de bandas de maior intensidade, comparado ao PLA, na região próxima a 3500 cm^{-1} e $2910\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$, correspondente as principais ligações químicas promovidas na região da interface da matriz com a fibra. Quanto maior o percentual de agente de acoplamento utilizado, maior é a intensidade das bandas devido à maior concentração de ligações químicas promovidas nesta região (SOLARSKI; FERREIRA e DEVAUX, 2005); (MANSOR, *et al.*, 2011).

5.2 Caracterização da Degradação Biológica em Diferentes Meios

Nessa etapa do estudo serão apresentados os resultados obtidos com a caracterização das amostras após diferentes tipos de exposições:

- em solo simulado, segundo ASTM G160-03, por um período de 30, 60, 90, 120 e 150 dias de exposição,
- em ambiente marinho simulado por 15, 30, 45 e 60 dias de exposição.

Foi selecionado para a realização dos testes de degradação dos compósitos o teor de 5 % em massa de agente de acoplamento e 30 % em massa de fibra de buriti na condição moída, parâmetros esses os maiores utilizados neste estudo, buscando avaliar a influência desses na degradação biológica do PLA.

5.2.1 Exposição em Solo Simulado – ASTM G160-03

5.2.1.1 Controle dos Parâmetros do Meio – Solo Simulado

A Tabela 7 apresenta os resultados das análises químicas realizadas no solo simulado antes e durante o período de maturação do meio (período de 3 meses). As análises foram realizadas pelo Laboratório Ecocerta Análises Ambientais Ltda, em Caxias do Sul-RS.

Em relação às condições ideais do solo (meio), a norma ASTM G160-03 indica um pH entre 6,5 a 7,5, estando o pH monitorado neste estudo dentro deste limite. Esse parâmetro é importante para a sobrevivência dos microrganismos, sendo os fungos os mais seletivos em relação ao pH (OLIVEIRA; SARTORI e GARCEZ, 2008). Nitrogênio e fósforo são nutrientes para os microrganismos e, portanto, devem ser consumidos no decorrer do experimento, para que as colônias se desenvolvam.

Tabela 7 - Resultados das análises químicas do solo simulado durante o período de maturação - 3 meses

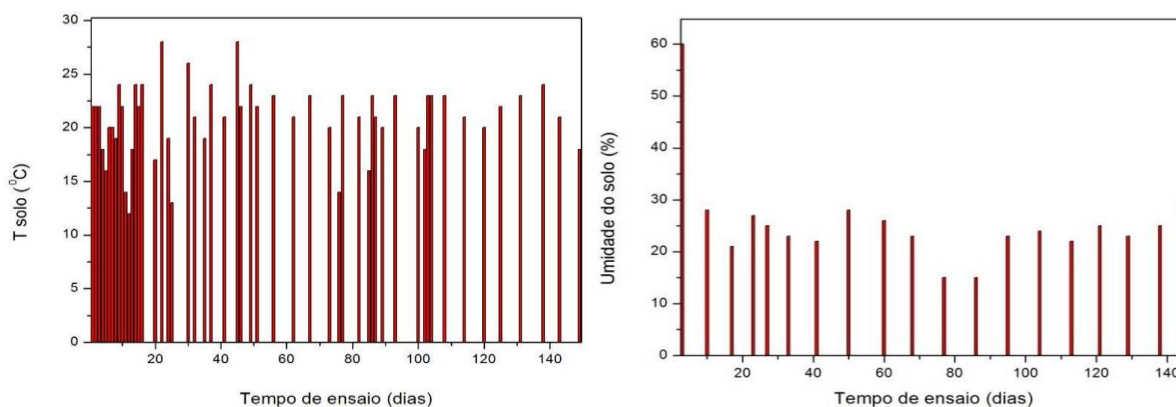
Ensaio	Metodologia Utilizada	1º mês	2º mês	3º mês
pH a 25°C	Potenciometria	7,7	6,9	6,8
Sólidos voláteis (%)	Gravimetria	17,1	5,5	2,0
Carbono orgânico total (% em base seca)	Walkley-Black modificada	3,4	7,6	5,6
Nitrogênio total (% em base seca)	Titulometria com destilação prévia	0,1	0,05	0,007
Fósforo total (% em base seca)	Colorimetria	53,8	63,6	37,6

Segundo Oliveira, *et al.*, 2008, em trabalhos com compostagem de matéria orgânica, os microrganismos que realizam a decomposição da matéria orgânica absorvem carbono (C) e nitrogênio (N), sendo o tempo necessário para que ocorra a decomposição e a consequente

mineralização, governado pela relação entre C e N da matéria-prima (OLIVEIRA; SARTORI e GARCEZ, 2008).

Esses parâmetros foram avaliados apenas durante o período de maturação uma vez que o solo simulado preparado foi disposto em diferentes copos plásticos com os corpos de prova a serem avaliados em diferentes períodos.

Outros fatores avaliados durante a maturação do meio e durante todo o período de experimentação foi a temperatura do solo, (Figura 31 (a)) médias de três medidas, diariamente, e a umidade relativa do solo simulado (Figura 31 (b)), semanalmente.



(a) Temperatura do solo

(b) Umidade do meio

Figura 31 - Resultados da temperatura e da umidade do solo simulado durante o período de realização do experimento, 150 dias.

A partir da Figura 31(a) foi possível observar uma variação de temperatura de 13 a 28 °C, durante o período de teste no solo simulado. O teste foi realizado durante os meses de outubro de 2011 a março de 2012, época de primavera e verão na região da Serra do Estado do Rio Grande do Sul, na Cidade de Caxias do Sul.

A partir dos dados obtidos (Figura 31 (b)) observou-se que a umidade média do solo ficou em torno de 20 % (entre 15 a 28 %), dentro do limite especificado pela norma ASTM G160-03 que estabelece parâmetros entre 20 a 30 % de umidade. É importante registrar que a umidade de 60% foi constatada no momento de preparação do solo simulado.

5.2.1.2 Análise do Algodão Exposto ao Solo Simulado

Foi realizado ensaio de resistência à tração, segundo norma ASTM D882-10 (2010), em cinco corpos de prova de 100 % algodão, com gramatura de 411 g.m⁻², antes e após exposição no solo. A força máxima de resistência do algodão antes do solo foi de 27,9 Kgf e após cinco dias de exposição foi de 13,9 Kgf. Dessa forma foi possível observar que o algodão perdeu aproximadamente 50 % de suas propriedades. Segundo a norma ASTM G160-03 (2003) 50 % de perda da resistência à tração do algodão após 3 meses de maturação do solo significa que o mesmo está em condições ideais para início dos testes de degradação.

5.2.1.3 Avaliação Visual dos Corpos de Prova – Solo Simulado

Segundo De Paoli, 2009, o percentual de recobrimento de microrganismos na superfície de um material exposto à biodegradação pode dar a dimensão da ação dos mesmos.

Os percentuais de recobrimento e o resultado do crescimento na superfície dos materiais são apresentados na Tabela 8 (DE PAOLI, 2009).

Tabela 8 - Mudanças superficiais nos corpos de prova expostos ao teste de biodegradação
(DE PAOLI, 2009)

Crescimento observado na superfície	Resultado
Nenhum	0
Pouco (menos de 10% de recobrimento)	1
Leve (10 a 30% de recobrimento)	2
Moderado (30 a 60% de recobrimento)	3
Pesado (de 60% a recobrimento completo)	4

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise do crescimento superficial nos corpos de prova retirados do solo simulado após diferentes períodos de exposição.

Os polímeros enquadrados no valor 4 são considerados segundo De Paoli, 2009, como 100 % biodegradáveis, para teste de biodegradabilidade em ágar-ágar com mistura típica de microrganismos de 28 a 30 °C e umidade relativa de 85 %.

As análises macroscópicas dos corpos de prova foram realizadas logo após eles terem sido retirados do solo e lavados com água destilada, para remoção do excesso de solo, impregnado nos mesmos. As alterações na superfície de 3 corpos de prova e o percentual de recobrimento foram analisados, para cada amostra, dividindo a amostra em dez partes iguais e analisando o recobrimento de cada parte.

Contatou-se pela análise da Tabela 9 que o PLA sozinho não atingiu durante os diferentes períodos de exposição em solo simulado, recobrimentos superiores a 2 - Leve (10 a 30% de recobrimento). Com a contribuição do triacetin, a partir de 30 dias de exposição, os recobrimentos atingiram o valor 4 - Pesado (de 60% a recobrimento completo), isto é 100% biodegradável, segundo De Paoli, 2009, pela análise das alterações visuais na superfície do material exposto. A fibra de buriti em compósitos com PLA, sem a presença do agente de acoplamento, evoluiu de recobrimentos 2 para 3 - Moderado (30 a 60% de recobrimento) com o tempo de exposição, favorecendo alterações superficiais do PLA. O mesmo foi observado para os compósitos após 150 dias de exposição.

Tabela 9 - Resultados do crescimento superficial nos corpos de prova retirados do solo simulado após diferentes tempos de exposição

Amostra	Resultado	Recobrimento observado – 30 dias
PLA	2	Leve, com amarelecimento indício de degradação pelo processamento
PLA/T ₅	1	Pouco, surgimento de pequenas manchas de coloração marrom, indício de colonização,
PLA/B _{30M}	2	Recobrimento leve, matéria aderida e manchas escuras na superfície.
PLA/B _{30M} /T ₅	2	Recobrimento leve, matéria aderida, pequenas rachaduras e manchas escuras na superfície.
Recobrimento observado – 60 dias		
PLA	2	Leve, com surgimento de coloração amarelada escura, indício de processo de degradação,
PLA/T ₅	4	Pesado, com forte formação de manchas, rachaduras, porosidades e grande desintegração de material,
PLA/B _{30M}	2	Recobrimento leve, matéria aderida e manchas escuras na superfície,
PLA/B _{30M} /T ₅	2	Recobrimento leve, matéria aderida, pequenas rachaduras e manchas escuras na superfície.
Recobrimento observado – 90 dias		
PLA	2	Leve, com surgimento de coloração marrom, indício de colonização,
PLA/T ₅	4	Pesado, com forte formação de manchas, rachaduras, porosidades e grande desintegração de material,
PLA/B _{30M}	2	Recobrimento leve, matéria aderida e manchas marrons na superfície,
PLA/B _{30M} /T ₅	2	Recobrimento leve, matéria aderida, pequenas rachaduras e manchas escuras na superfície, aparecimento de microrganismos na superfície.
Recobrimento observado – 120 dias		
PLA	2	Leve, com surgimento de coloração marrom, indício de processo de degradação,
PLA/T ₅	4	Pesado, com forte formação de manchas, rachaduras, porosidades e grande desintegração de material,
PLA/B _{30M}	3	Recobrimento moderado, manchas marrons, material aderido na superfície,
PLA/B _{30M} /T ₅	3	Recobrimento moderado, manchas marrons, material aderido na superfície, porosidade e rachaduras no material, presença de microrganismos.
Recobrimento observado - 150 dias		
PLA	3	Recobrimento moderado de manchas amareladas
PLA/T ₅	4	Pesado, com forte formação de manchas, porosidades, rachaduras e grande desintegração de material,
PLA/B _{30M}	3	Recobrimento moderado, manchas escuras, material aderido na superfície,
PLA/B _{30M} /T ₅	3	Recobrimento moderado, manchas escuras, material aderido na superfície, porosidade e rachaduras no material, presença de microrganismos.

A Figura 32 ilustra os corpos de prova de PLA expostos ao teste de solo simulado após 30, 60, 90, 120 e 150 dias.

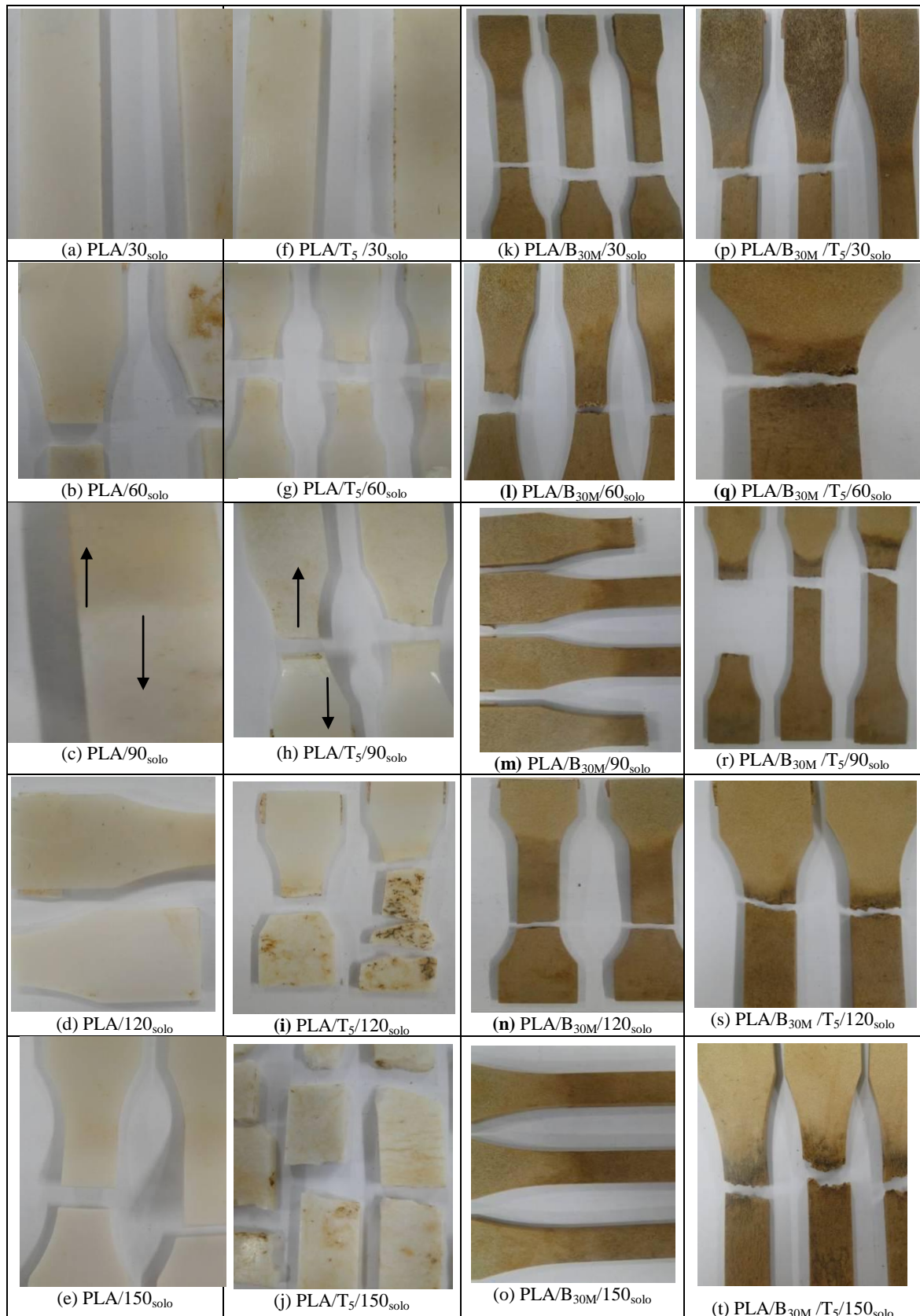


Figura 32 - Foto dos corpos de prova de PLA expostos ao teste de solo simulado após 30, 60, 90, 120 e 150 dias.

Para a amostra de PLA, inicialmente amareladas em decorrência do processamento, após 30 dias de exposição apresentaram manchas claras na parte do corpo de prova exposto. Segundo Fukushima, 2009, a alteração da cor para branco, em amostras de PLA expostas à biodegradação significa absorção de umidade. Após 60 dias de exposição constatou-se na região da fratura uma deformação do corpo de prova que pode ser atribuída à umidade absorvida. Segundo estudos de Stromberg e Karlsson, 2009, o PLA após exposição em uma mistura de fungos e algas em uma câmara de micro-ambiente, com temperatura e umidade controlada, apresentou aumento de ductilidade das amostras após 28 e 56 dias de exposição.

O triacetin, a partir de 60 dias de exposição, apresenta uma incidência maior de manchas claras dispostas em toda a extensão da amostra (Figura 33 (a)). Essas manchas claras atribuídas à absorção de umidade promovem a fragilidade da amostra a partir de fissuras observadas (Figura 33 (b)). Manchas marrons foram observadas mesmo após a limpeza dos corpos de prova expostos, inícios da adesão de microrganismos. O triacetin favoreceu a degradação do PLA nas condições deste estudo.

Os corpos de prova das amostras com a fibra de buriti são escuros, coloração próxima à da fibra. Manchas marrons e pretas indicio de colonização de microrganismos, foram observadas a partir de 60 dias de exposição no solo, com maior incidência nos compósitos PLA/B_{30M}/T₅ (Figura 34).

Concluiu-se, dessa forma, que a fibra de buriti, por absorver umidade, e o triacetin por características semelhantes associado à fragilização da amostra, em compósito, favoreceram a degradação do PLA, em tempos inferiores, comparado à condição do PLA_{virgem}.

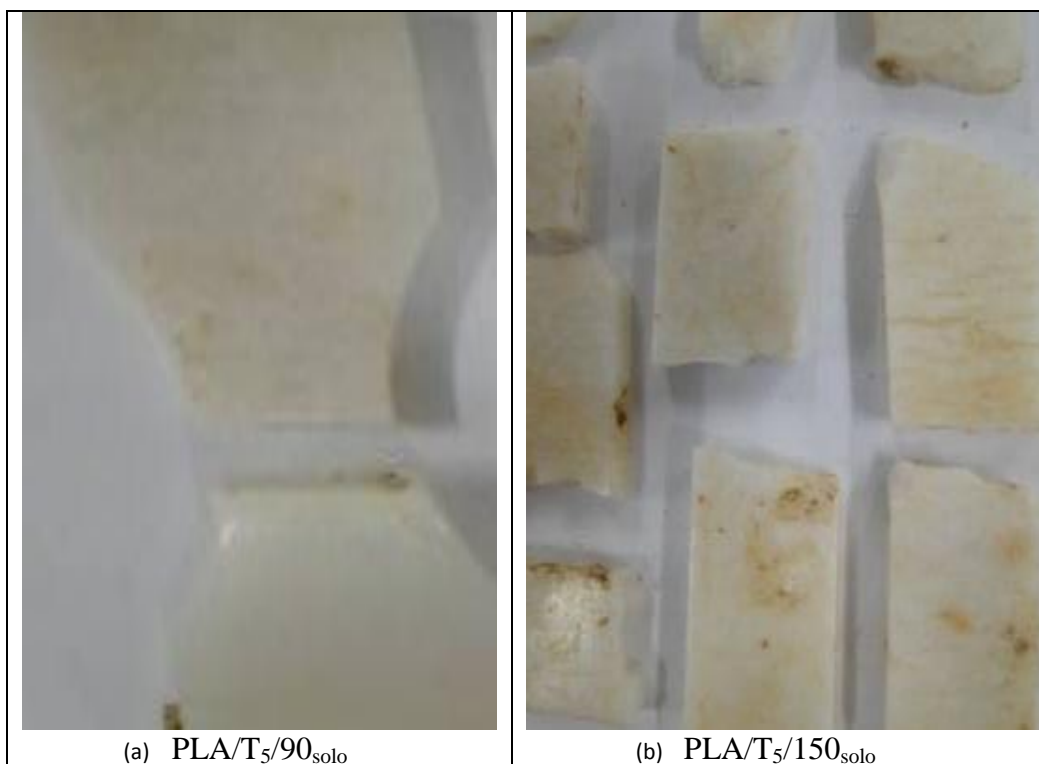


Figura 33 - Fotos dos corpos de prova de (a) PLA/T₅/90_{solo} e (b) PLA/T₅/150_{solo} ampliados.



Figura 34 - Foto do corpo de prova tracionado de PLA/B_{30M}/T₅/150_{solo} após 150 dias de exposição em solo simulado, ampliado.

5.2.1.4 Monitoramento da Média das Massas das Amostras Durante a Exposição no Solo Simulado

A Tabela 10 apresenta a média das massas de 3 corpos de prova de cada composição, antes e após exposição em solo simulado, limpas e secas.

Tabela 10 - Média da massa de 3 dos corpos de prova antes e após o teste de solo simulado

Amostras	Antes	Após 30 dias	Após 60 dias	Após 90 dias	Após 120 dias	Após 150 dias
PLA	7,31	7,37	7,35	7,14	7,33	7,17
PLA/T ₅	7,36	7,41	7,29	7,28	7,21	n/a
PLA/B _{30M}	7,47	7,79	7,70	7,50	7,67	7,63
PLA/B _{30M} /T ₅	7,48	7,75	7,72	7,67	7,59	7,33

n/a - Não avaliado – fragilidade do corpo de prova.

Os resultados apresentados na Tabela 10 demonstraram um aumento de massa para todas as amostras expostas no solo simulado durante os primeiros 30 dias. Esse comportamento pode ser decorrência do fato de ocorrer difusão de água para o interior dos materiais, pois o PLA inicia seu processo de degradação inicialmente por hidrólise. Segundo vários autores, a degradação do PLA ocorre em duas etapas: hidrólise do material (ao grupo éster ocorre através da penetração de água no material atacando a fase amorfa), seguida do ataque de microrganismos aos oligômeros de ácido lático. De uma forma geral, o tempo de degradação no ambiente pode variar de 6 meses a 2 anos dependendo das condições em que o material for submetido. Na sequência do processo de degradação ocorre a redução das cadeias em fragmentos menores e solúveis, o que gera uma redução de massa do

material (SCHMACK *et al.*, 2001); (GARLOTTA, 2002); (YU *et al.*, 2010); (CARRASCO *et al.*, 2010); (HIDAYAT e TACHIBANA, 2012).

O maior aumento de massa nos primeiros trinta dias de exposição foi observado para as amostras com fibra de buriti, 4,3 e 3,6 %, para PLA/B_{30M} e PLA/B_{30M}/T₅ respectivamente, e valores de 0,8 e 0,7% para as amostras de PLA e PLA/T₅ respectivamente. Um aumento de massa devido à absorção de água é observado em ensaios de biodegradação, é o primeiro passo para que ocorra o processo de biodegradação do material, na sequência, tem-se a colonização de microrganismos na superfície. Fukushima *et al.*, 2009, sugere que apesar da degradação da superfície normalmente levar a perdas de massa do produto durante uma etapa de exposição em solo, a baixa variação de massa durante o experimento está atribuída ao fato que os microrganismos presentes ao composto não são capazes de assimilar consideravelmente (fase inicial do processo). A degradação hidrolítica do PLA em meio aquoso, procede mais rapidamente no centro da amostra do que na superfície, sugerindo que os produtos de hidrólise formados perto da superfície são dissolvidos no meio do composto enquanto que na parte interna há uma alta concentração de grupos finais carboxílicos capazes de catalisar a hidrólise de ésteres (FUKUSHIMA *et al.*, 2009).

Após 60 dias de exposição, constatou-se a perda de massa de todas as amostras, sendo essa mais significativa para PLA/B_{30M}/T₅ com 5,4% considerando a maior massa medida para a amostra como mi (30 dias), indicando que tanto a fibra como o agente de acoplamento não comprometeram a degradação do PLA durante o tempo deste experimento e nas condições deste estudo.

5.2.1.5 Análise Microbiológica da Água de Limpeza das Amostras Expostas no Solo Simulado

A identificação dos microrganismos presentes sobre os filmes poliméricos, no sedimento semeado nas placas de Petry, foi realizada pelas características macro e microscópicas, utilizando como referência literatura especializada além de exemplares de táxons da micoteca do Laboratório de Micologia da Universidade de Caxias do Sul.

A Figura 35 apresenta a macromorfologia da água de limpeza dos corpos de prova após exposição de 30, 60, 90, 120 e 150 dias ao solo simulado e o Quadro 2 apresenta os resultados encontrados durante o período do experimento.

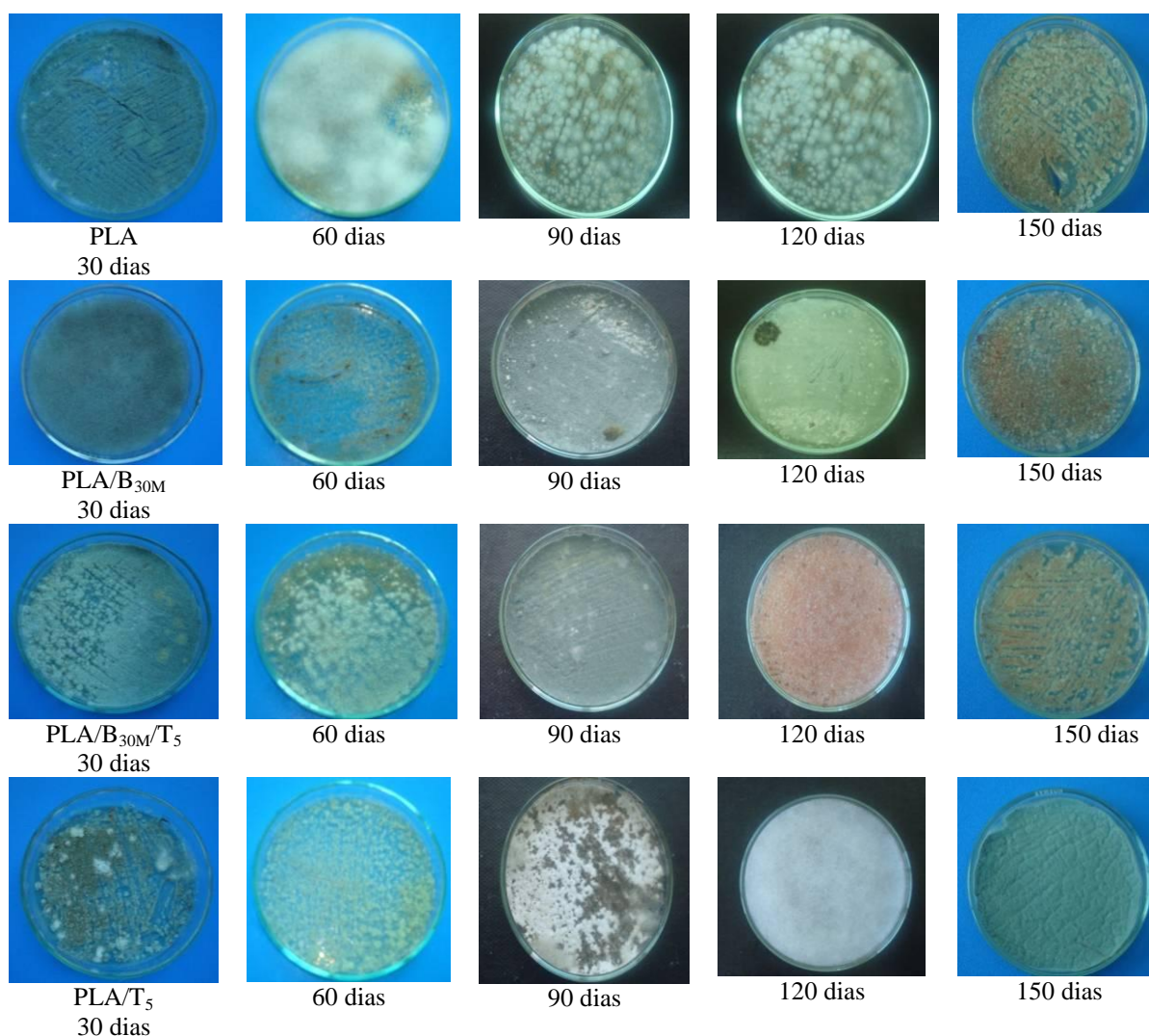


Figura 35 - Macromorfologia da água de limpeza dos corpos de prova após exposição de 30, 60, 90, 120 e 150 dias ao solo simulado.

Amostras	Dias de exposição – Resultado da microbiologia				
	30	60	90	120	150
PLA	Colônias de bactérias brancas e fungos filamentosos cinza.	Colônias de bactérias brancas e fungos filamentosos cinzas e brancas.	Colônias brancas de bactérias, fungo filamentoso branco, cinza e verde.	Colônias de bactérias e leveduras, fungos filamentosos brancos, verdes, cinza e marrons.	Colônias brancas de bactérias e leveduras. Colônias marrons de bactérias não identificadas
PLA/B _{30M}	Colônias de bactérias brancas e fungos filamentosos cinza.	Colônias de bactérias brancas e fungos filamentosos cinza.	Colônias brancas de bactérias, fungo filamentoso branco, cinza, verde e marrom.	Colônias brancas de bactérias, fungos filamentosos verdes.	Colônias brancas e salmão de bactérias não identificadas.
PLA/B _{30M} /T ₅	Colônias de bactérias brancas e fungos filamentosos cinzas e verdes.	Colônias de bactérias brancas, leveduras brancas, fungos filamentosos verdes e cinzas.	Colônias brancas de bactérias brancas, de fungos filamentosos brancos, cinzas e verdes.	Colônias de bactérias e leveduras brancas, fungos filamentosos rosados, verdes e cinzas.	Colônias brancas e marrons de bactérias não identificadas.
PLA/T ₅	Colônias de bactérias brancas e fungos filamentosos cinzas e verdes.	Colônias de bactérias brancas.	Colônias brancas de bactérias brancas, de fungos filamentosos brancos, cinzas, verdes e marrons.	Colônias de fungos filamentosos brancos e cinzas.	Colônias brancas e marrons de bactérias. Colônias filamentosas verdes.

Quadro 2 - Resultados da microbiologia da água de limpeza dos corpos de prova após exposição de 30, 60, 90, 120 e 150 dias ao solo simulado.

O Quadro 3 apresenta os resultados da microbiologia identificada durante o período do experimento. Alíquotas retiradas das placas Petry foram avaliadas em microscópio.

Amostras	Resultado da microbiologia - Dias de exposição										150
	30		60		90		120		150		
FLA											Presença de protozoários.
	Larvas de nematóides Bactérias brancas não identificadas e <i>Rhizopus</i> spp		Bactérias não identificadas e <i>Rhizopus</i> spp		Bactérias não identificadas, <i>Rhizopus</i> spp, <i>Aspergillus fumigatus</i>		Bactérias não identificadas, <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Rhizopus</i> spp		Bactérias não identificadas, <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Rhizopus</i> spp		Bactérias não identificadas, <i>Aspergillus fumigatus</i> e <i>Rhizopus</i> spp
FLA ₂₀₀											Presença de protozoários.
	Micromonoflogia de Bactérias, <i>Rhizopus</i> spp, <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Penicillium</i> spp		Bactérias não identificadas e <i>Rhizopus</i> spp		Bactérias não identificadas, <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Aspergillus Niger</i> .		Bactérias não identificadas, <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Rhizopus</i> spp		Bactérias não identificadas, <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Rhizopus</i> spp		Bactérias não identificadas, <i>Aspergillus fumigatus</i> e <i>Rhizopus</i> spp
FLA ₂₀₀ /T ₁											Presença de protozoários
	Bactérias, <i>Rhizopus</i> spp, <i>Aspergillus fumigatus</i>		Bactérias e leveduras não identificadas, <i>Aspergillus fumigatus</i>		Bactérias não identificadas, <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Alternaria</i> spp		Bactérias não identificadas, <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Rhizopus</i> spp		Bactérias não identificadas, <i>Aspergillus fumigatus</i> e <i>Rhizopus</i> spp		Fungo filamentososo branco não identificado e <i>Rhizopus</i> spp
FLA/T ₁											
	Bactérias, <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Rhizopus</i> spp		Bactérias brancas não identificadas		<i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Rhizopus</i> spp, <i>Alternaria</i> spp, <i>Aspergillus</i> spp		<i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Rhizopus</i> spp, <i>Alternaria</i> spp, <i>Aspergillus</i> spp		<i>Aspergillus fumigatus</i>		

Quadro 3 - Resultados da microbiologia da água de limpeza dos corpos de prova após exposição em solo humalado por diferentes dias, coletado de placas Petry e avaliado por MO. Fotos dos microrganismos: Micoteca Laboratório de Microbiologia da Universidade de Caxias do Sul

Constatou-se pela análise do Quadro 2, a presença de bactérias e fungos na água de limpeza dos corpos de prova os 120 dias de exposição, sendo que após este período não foi constatada a presença de fungos.

Não foi possível concluir a respeito da influência da fibra de buriti e do agente de acoplamento nos resultados de microrganismos do Quadro 3, percebeu-se que a microbiologia está mais associada ao meio (solo) do que a natureza da matéria-prima exposta.

5.2.1.6 Morfologia das Amostras no MEV Expostas no Solo Simulado

As Figuras 36, 37, 38 e 39 apresentam a morfologia no MEV da seção transversal das amostras fraturadas por criogênica após diferentes períodos de exposição em solo simulado.

O PLA não apresentou alterações significativas em sua morfologia durante os 120 dias avaliados no MEV. O mesmo foi observado para as demais amostras expostas ao solo. Alguns microrganismos foram visualizados aderidos às fibras nas micrografias das amostras PLA/B_{30M}/90_{solo} e PLA/B_{30M}/120_{solo} (indicados por setas vermelhas).

Na análise da morfologia da PLA/T₅/90_{solo} constatou-se a presença de rachaduras (indicadas por setas vermelhas), essas possivelmente tornaram essa amostra frágil, conforme apresentado nas fotos da Figura 33.

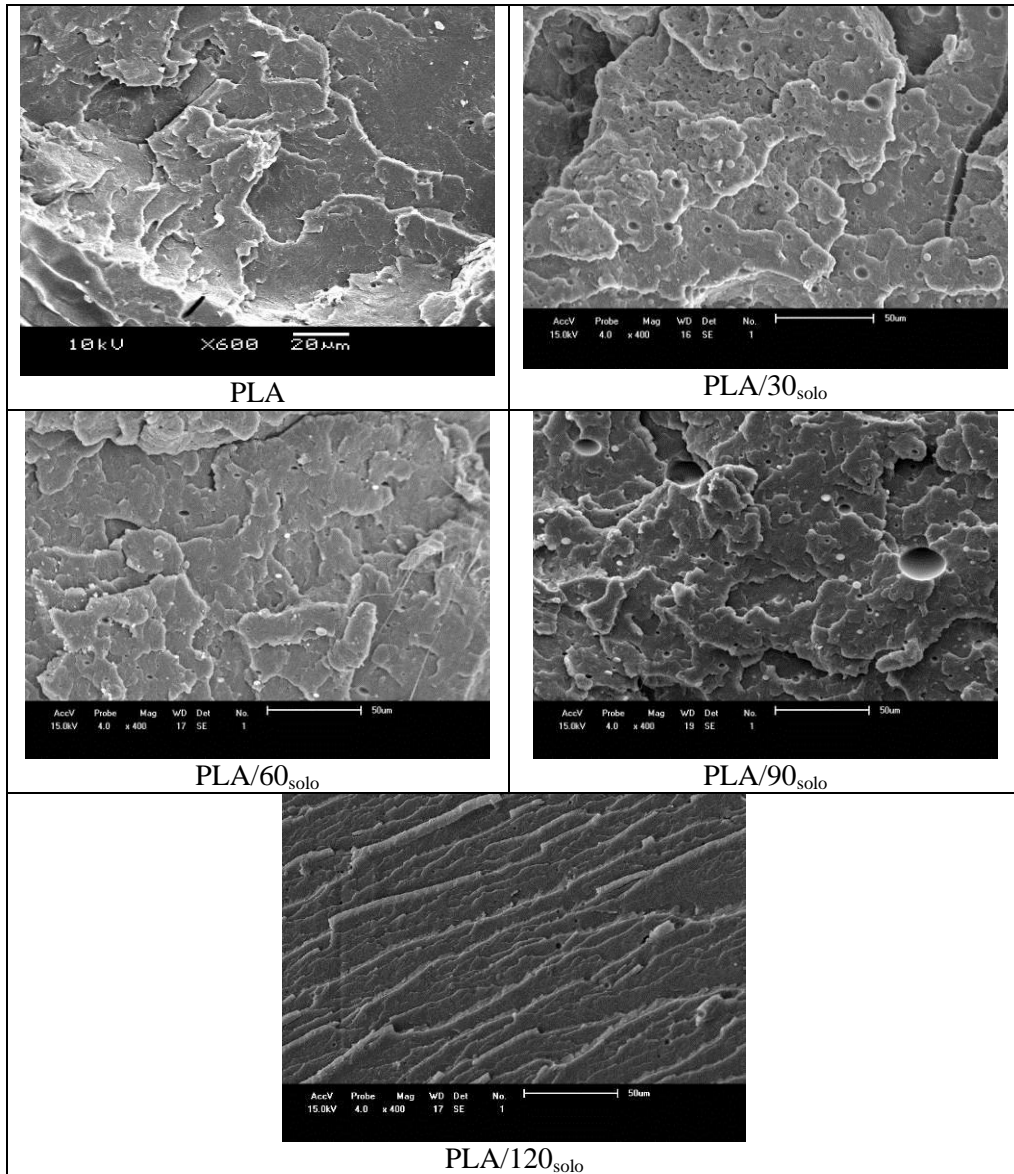


Figura 36 – Micrografias no MEV da seção transversal das amostras de PLA fraturadas por criogênica após diferentes períodos de exposição em solo simulado.

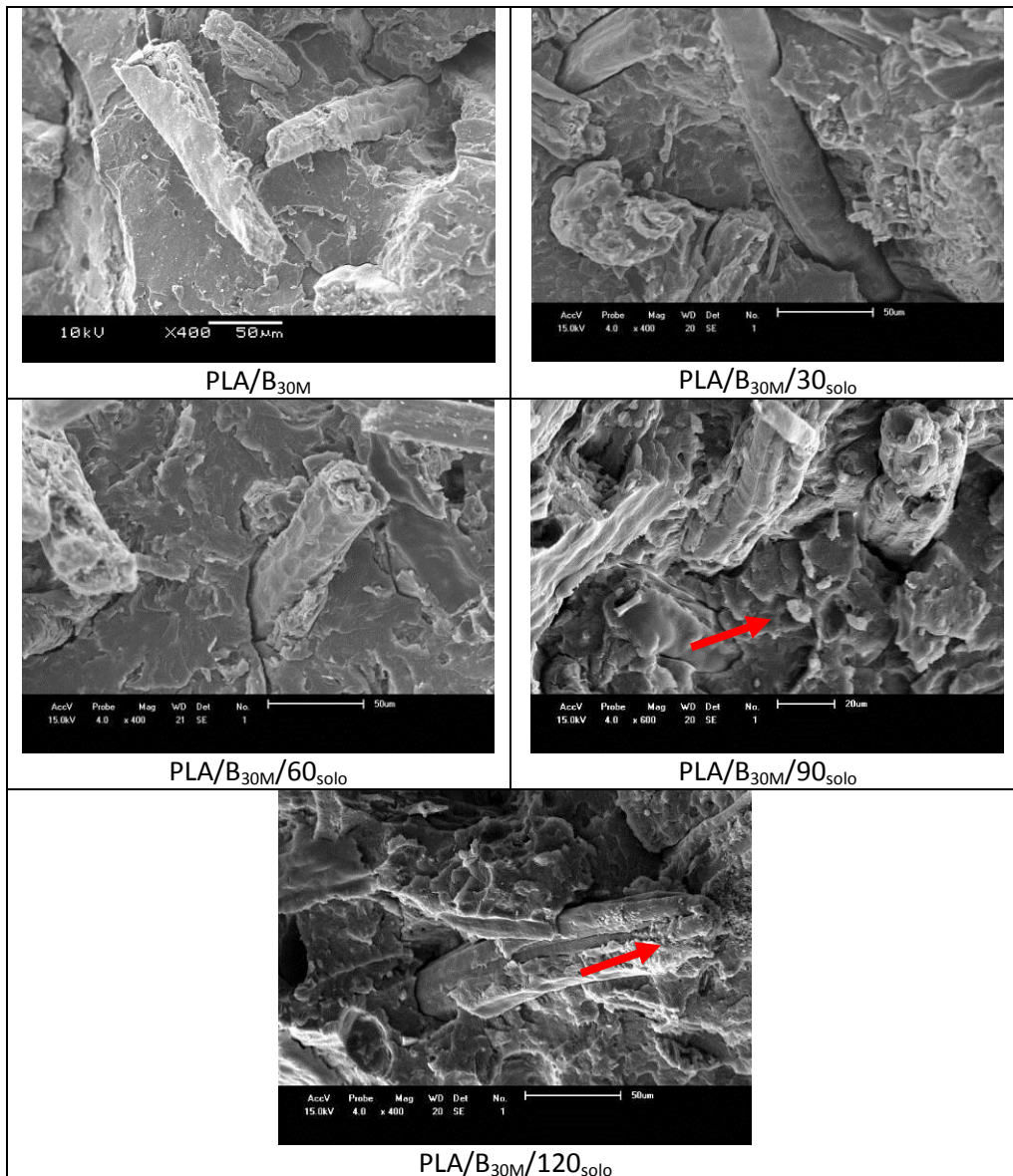


Figura 37 - Micrografias no MEV da seção transversal das amostras de PLA/B_{30M} fraturadas por criogênica após diferentes períodos de exposição em solo simulado.

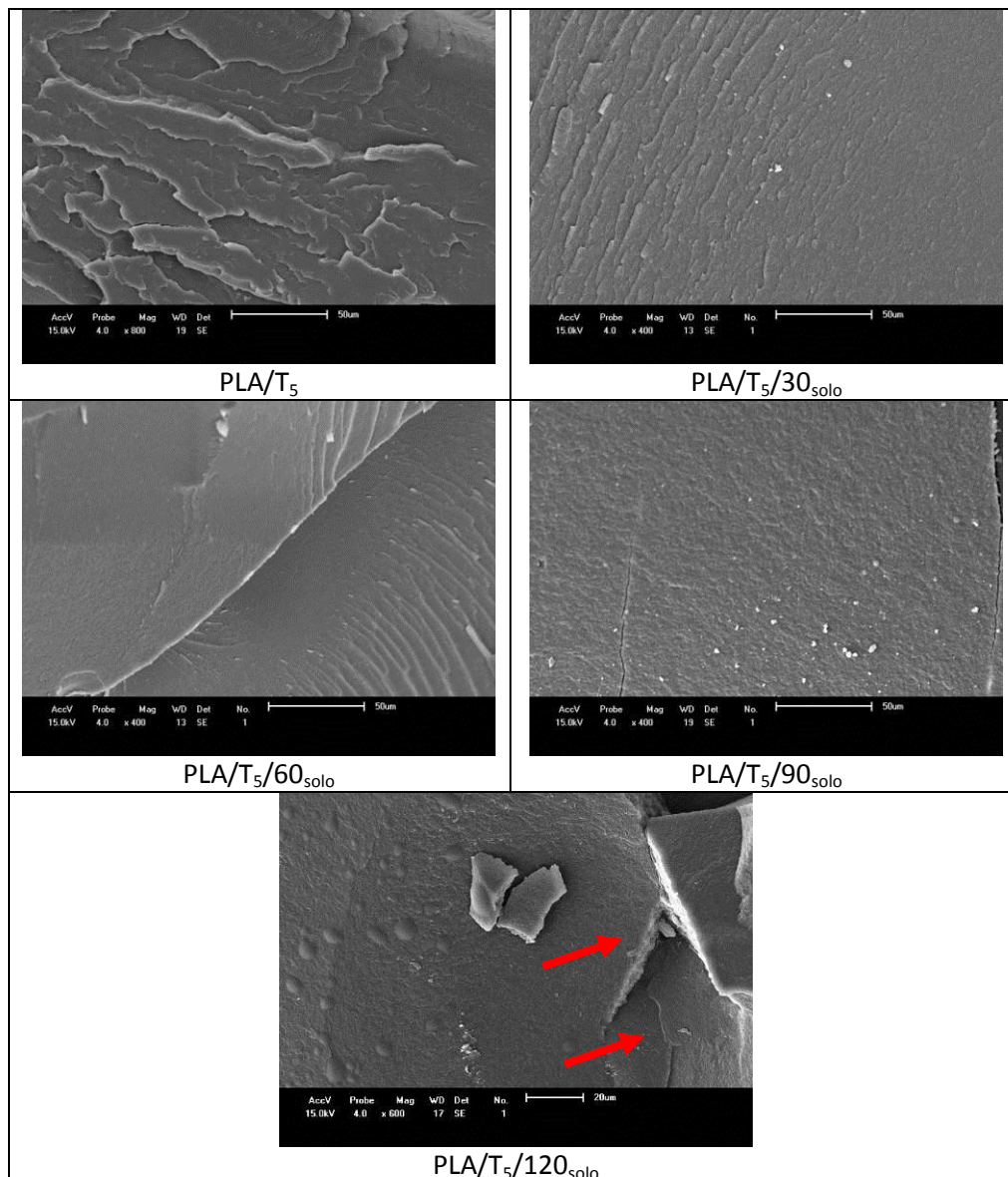


Figura 38 - Micrografias no MEV da seção transversal das amostras de PLA/T₅ fraturadas por criogênica, após diferentes períodos de exposição em solo simulado.

Foi possível observar na análise da Figura 39 uma maior exposição da fibra em relação à matriz após 90 dias de exposição em solo simulado. Atribuiu-se esse fato à absorção de umidade pela fibra, possibilitando que a mesma tivesse acesso à matriz, sugerindo que os produtos de hidrólise formados próximo à superfície, fossem dissolvidos no meio e assimilados.

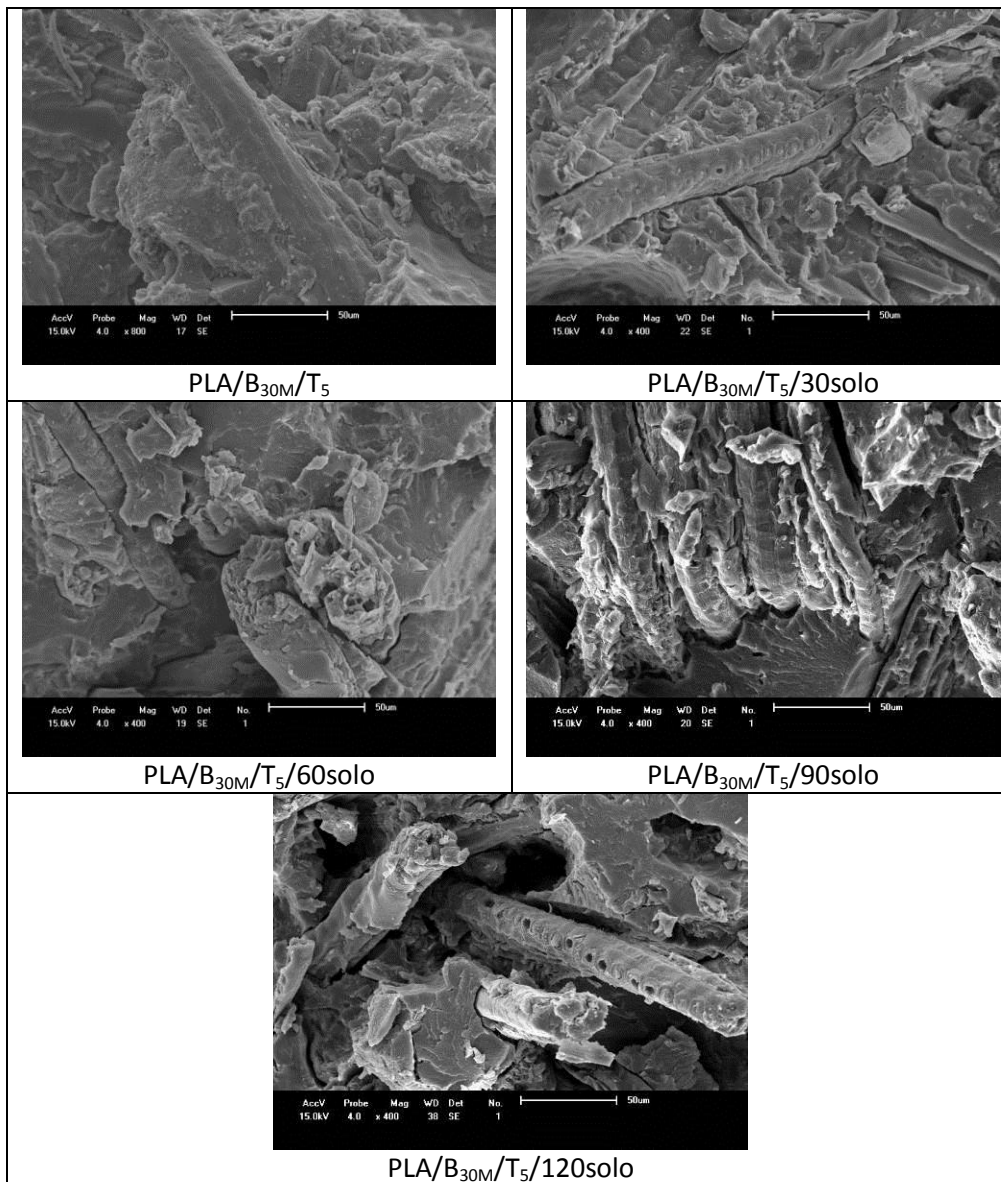


Figura 39 - Micrografias no MEV da seção transversal das amostras de PLA/B₃₀M/T₅ fraturadas por criogênica após diferentes períodos de exposição em solo simulado.

5.2.1.7 Propriedades Mecânicas das Amostras Expostas no Solo

Simulado – Resistência à Tração e à Flexão

Os resultados para resistência à tração dos corpos de prova submetidos ao teste de degradação biológica em solo simulado, em diferentes períodos de exposição encontram-se apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados do ensaio de resistência à tração das amostras submetidas ao teste de degradação biológica em solo simulado, em diferentes períodos de exposição

Amostras	Resistência à Tração (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Xc (%)
PLA	55,9 ± 1,1	1,8 ± 0,1	3576,5 ± 263,6	34,5
PLA/T ₅	45,5 ± 2,4	1,6 ± 0,2	3682,3 ± 364,8	31,9
PLA/B _{30M}	43,8 ± 1,8	1,2 ± 0,1	4390,6 ± 123,2	42,6
PLA/B _{30M} /T ₅	45,1 ± 1,1	1,8 ± 0,3	6013,9 ± 690,3	42,2
PLA/30 _{solo}	39,3 ± 6,8	1,0 ± 0,2	3494,1 ± 491,1	39,5
PLA/T ₅ /30 _{solo}	9,3 ± *	0,3 ± *	2995 ± *	46,7
PLA/B _{30M} /30 _{solo}	20,9 ± 4,1	0,9 ± 0,2	3666 ± 321,7	65,7
PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{solo}	17,7 ± 1,8	0,86 ± 0,1	3442 ± 189,0	84,4
PLA/60 _{solo}	8,8 ± 2,9	0,1 ± 0,1	5672 ± 3783	40,9
PLA/T ₅ /60 _{solo}	n/a	n/a	n/a	59,1
PLA/B _{30M} /60 _{solo}	11,2 ± 1,9	0,5 ± 0,1	3194 ± 213,9	73,6
PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{solo}	5,8 ± 0,9	0,3 ± 0,1	2573 ± 197,3	88,2
PLA/90 _{solo}	10,5 ± 4,9	0,2 ± 0,2	3900 ± 6250	20,3
PLA/T ₅ /90 _{solo}	n/a	n/a	n/a	3,3
PLA/B _{30M} /90 _{solo}	12,7 ± 6,1	0,5 ± 9,0	3537 ± 1629	43,1
PLA/B _{30M} /T ₅ /90 _{solo}	5,4 ± 0,7	0,2 ± 0,1	2912 ± 89,1	63,5
PLA/120 _{solo}	0,8 ± 0,6	0,0 ± 29,5	7648 ± 1081	22
PLA/T ₅ /120 _{solo}	n/a	n/a	n/a	3,9
PLA/B _{30M} /120 _{solo}	9,2 ± 2,9	0,3 ± 0,1	41736 ± 713,3	42
PLA/B _{30M} /T ₅ /120 _{solo}	7,3 ± 0,9	0,0 ± 0,0	10090 ± 8033	60,1
PLA/150 _{solo}	n/a	n/a	n/a	31
PLA/T ₅ /150 _{solo}	n/a	n/a	n/a	5,2
PLA/B _{30M} /150 _{solo}	8,8 ± 2,8	1,1 ± 0,3	1012 ± 57,3	35,1
PLA/B _{30M} /T ₅ /150 _{solo}	4,6 ± 0,6	0,7 ± 0,1	875,4 ± 44,1	60,4

n/a – não analisado corpo de prova fragmentado

Na análise da Tabela 11 foi possível observar que a resistência à tração diminuiu após exposição das amostras a degradação em solo simulado, inclusive para o PLA indícios da degradação biológica do material. Constatou-se um aumento de cristalinidade até os 60 dias de exposição, decorrente da absorção de água, hidrólise, e consequente ataque de microrganismos as regiões amorfas do material.

Segundo alguns autores, após a hidrólise, a região amorfa é preferencialmente atacada por microrganismos devido à menor interação e energia entre as moléculas, posteriormente a fase cristalina é afetada (WEIR *et al*, 2004); (SOLARSKI, FERREIRA e DEVAUX, 2005). Hidayat, 2012, sugere em seu estudo, compósitos de PLA e fibra de kenaf expostos em *Pleurotus ostreatus*, como via degradadora, por 1, 2, 3 e 6 meses. Esses fungos degradaram os compósitos em 12, 21, 30 e 48 % respectivamente. Também uma diminuição da propriedade mecânica foi causada pela ação de fungos. As ligações de reticulação entre a matriz PLA e de fibra de buriti foram clivadas por fungos via ação enzimática. Isso pode ter acontecido pela quebra das fibras enfraquecendo o composto, desta forma diminuindo a resistência à tração.

Na análise dos corpos de prova retirados do solo, com o emprego de agente de acoplamento, foi possível observar a fragilidade dos mesmos, registro fotográfico feito dos fragmentos (Figura 33) e dessa forma, não foi possível realizar o ensaio de resistência à tração. Com o uso de agente de acoplamento, a degradação dos corpos de prova de PLA/T₅ foi acelerada, limitando a vida útil desta amostra há 60 dias após exposição, nas condições deste estudo em contrapartida à vida útil da amostra de PLA de 120 dias.

Os resultados para resistência à flexão dos corpos de prova submetidos ao teste de degradação biológica em solo simulado, em diferentes períodos de exposição, encontram-se apresentados na Tabela 12.

Tabela 12.- Resultados do ensaio de resistência à flexão das amostras submetidas ao teste de degradação biológica em solo simulado, em diferentes períodos de exposição

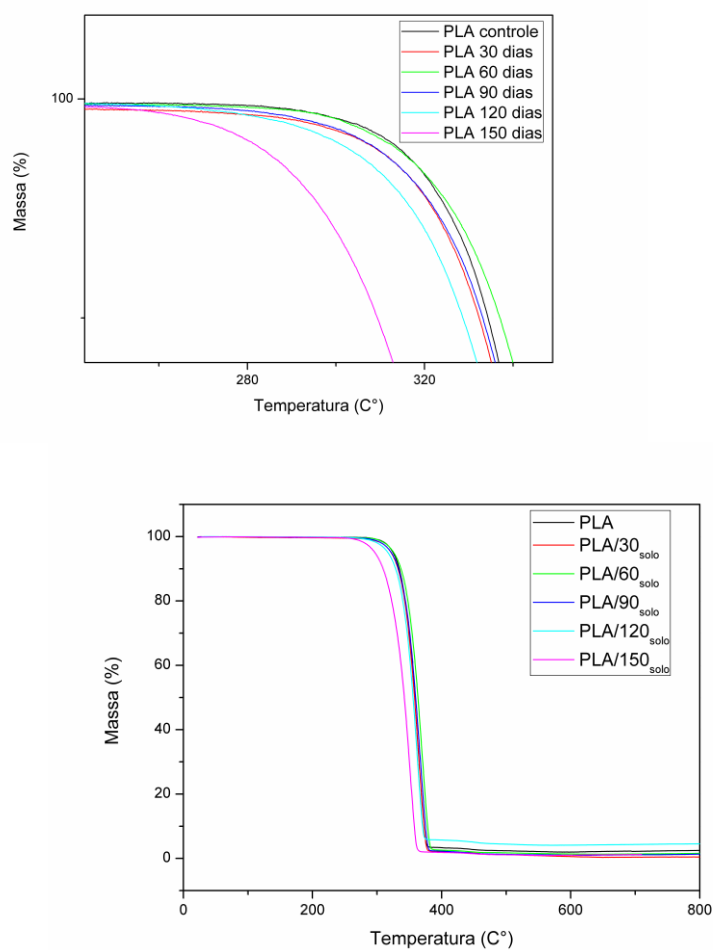
Amostras	Resistência à Flexão (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PLA	63,2 ± 2,8	2,2 ± 0,1	3018 ± 62,1
PLA/T ₅	57,5 ± 4,3	1,8 ± 0,1	3227 ± 221,1
PLA/B _{30M}	51,8 ± 1,5	1,2 ± 0,2	3986,6 ± 135,9
PLA/B _{30M} /T ₅	63,1 ± 2,5	1,7 ± 0,1	4917,6 ± 268,6
PLA/30 _{solo}	46,9 ± 6,0	1,4 ± 0,1	3619 ± 112,1
PLA/T ₅ /30 _{solo}	8,6 ± 2,8	0,3 ± 0,1	2724 ± 237,2
PLA/B _{30M} /30 _{solo}	24,5 ± 4,5	1,0 ± 0,1	3024 ± 52,4
PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{solo}	18,0 ± 2,5	0,9 ± 0,2	2669 ± 203,7
PLA/60 _{solo}	33,1 ± 3,4	1,1 ± 0,1	3109 ± 234,0
PLA/T ₅ /60 _{solo}	n/a	n/a	n/a
PLA/B _{30M} /60 _{solo}	13,9 ± 1,5	0,8 ± 0,0	2288 ± 224,2
PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{solo}	6,4 ± 0,9	0,6 ± 0,0	1745 ± 281,5
PLA/90 _{solo}	31,0 ± 13,3	0,8 ± 0,4	4178 ± 356,1
PLA/T ₅ /90 _{solo}	2,6 ± 1,7	0,3 ± 0,1	1225 ± 236,9
PLA/B _{30M} /90 _{solo}	18,2 ± 4,2	0,5 ± 0,3	7922 ± 9644
PLA/B _{30M} /T ₅ /90 _{solo}	10,9 ± 4,3	0,5 ± 0,3	3040 ± 174,7
PLA/120 _{solo}	11,8 ± 5,4	0,5 ± 0,2	2761 ± 187,8
PLA/T ₅ /120 _{solo}	n/a	n/a	n/a
PLA/B _{30M} /120 _{solo}	8,3 ± 0,3	0,4 ± 0,0	2247 ± 454,6
PLA/B _{30M} /T ₅ /120 _{solo}	8,2 ± 1,8	0,5 ± 0,1	1988 ± 251,0
PLA/150 _{solo}	14,8 ± 5,4	0,4 ± 0,2	4359 ± 779,7
PLA/T ₅ /150 _{solo}	n/a	n/a	n/a
PLA/B _{30M} /150 _{solo}	10,4 ± 3,4	0,4 ± 0,9	3127 ± 180,3
PLA/B _{30M} /T ₅ /150 _{solo}	5,4 ± 4,3	0,3 ± 0,1	2295 ± 1114

n/a – analisado corpo de prova fragmentado

Foi possível observar que a resistência à flexão das amostras diminuiu com o aumento do período de exposição ao solo simulado. O mesmo foi observado para o módulo de elasticidade. Pela presença da fibra de buriti e do agente de acoplamento, a degradação dos compósitos mostrou-se mais acentuada se comparada à degradação do PLA. Os fatores que podem ter conduzido a degradação foram discutidos para a resistência à tração de amostras expostas.

5.2.1.8 Análise Térmica no TGA das Amostras Expostas no Solo Simulado

Os resultados das propriedades térmicas do PLA após exposição ao solo simulado por diferentes períodos de exposição são apresentados nas Figuras 40, 41, 42 e 43.



Amostras	Xc (%)
PLA	34,5
PLA/30 _{solo}	39,5
PLA/60 _{solo}	40,9
PLA/90 _{solo}	20,3
PLA/120 _{solo}	22,0
PLA/150 _{solo}	31,0

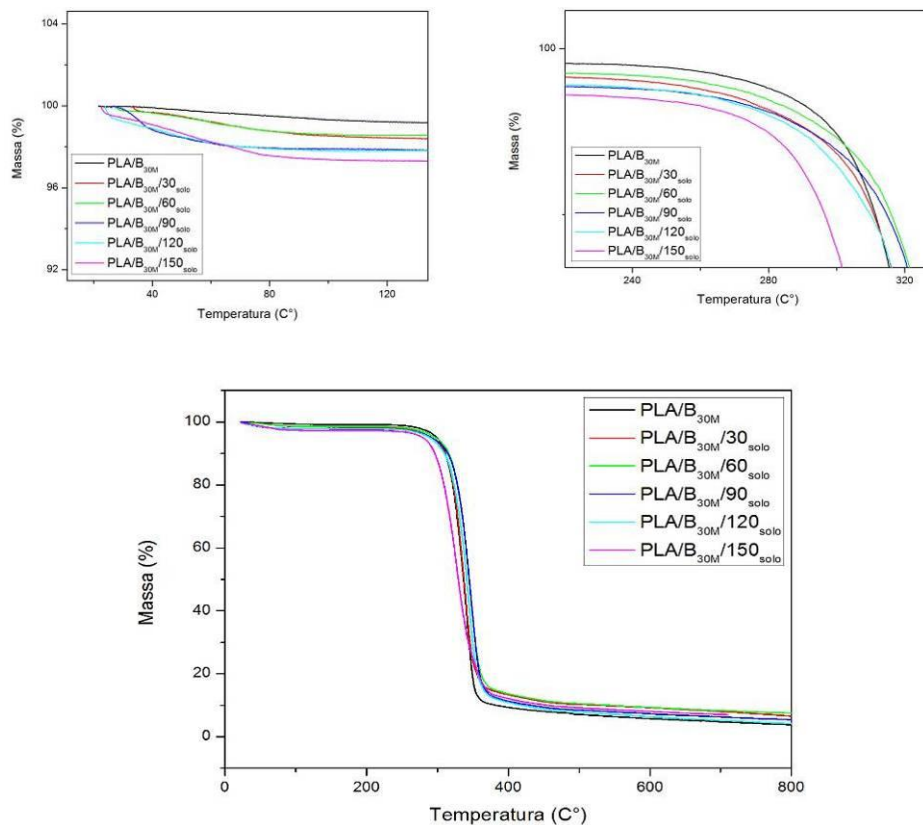
Figura 40 – Termogramas por TGA e índice de cristalinidade do PLA/30_{solo}; PLA/60_{solo}; PLA/90_{solo}; PLA/120_{solo} e PLA/150_{solo}.

O PLA submetido ao teste de degradação em solo simulado apresentou uma diminuição na temperatura de início de degradação a partir de 120 dias de exposição. Segundo estudos de Teramoto *et al.*, 2004, a perda de massa para o PLA está associada à rachaduras na superfície do polímero ocorrida pela delaminação e encolhimento da matriz devido à cristalização. Após a hidrólise, a região amorfa é preferencialmente atacada por microrganismos devido à menor interação e energia entre as moléculas, posteriormente a fase cristalina é afetada (WEIR *et al.*, 2004),(SOLARSKI, FERREIRA e DEVAUX, 2005).

Constatou-se um aumento de cristalinidade das amostras de PLA expostas até 60 dias de exposição período esse que se acredita ser de absorção de água e colonização de microrganismos nas regiões amorfas, na sequência tem-se os processos de cisão de cadeia por hidrólise, em cadeias menores, e a região cristalina passa a ser afetada. O aumento de cristalinidade das amostras PLA/30_{solo} e PLA/60_{solo} não influenciaram no aumento da temperatura de início da degradação no TGA.

Os resultados das propriedades térmicas do PLA/B_{30M} após exposição ao solo simulado por diferentes períodos de exposição são apresentados na Figura 41.

A análise do termograma (Figura 41) permitiu concluir que as amostras PLA/B_{30M}/120_{solo} e PLA/B_{30M}/150_{solo} apresentaram o primeiro evento de perda de massa em temperaturas inferiores quando comparados às demais amostras. Esse evento, como discutido anteriormente, está associado à remoção de água da fibra. O aumento da cristalinidade no período entre 30 e 60 dias de exposição atribuído a hidrólise e ataque de microrganismos nas regiões amorfas, conferindo as amostras deste período, aumento na temperatura do primeiro evento no TGA.



Amostras	Xc (%)
PLA	34,5
PLA/B _{30M}	42,6
PLA/B _{30M} /30 _{solo}	65,7
PLA/B _{30M} /60 _{solo}	73,6
PLA/B _{30M} /90 _{solo}	43,1
PLA/B _{30M} /120 _{solo}	42,0
PLA/B _{30M} /150 _{solo}	35,1

Figura 41 – Termogramas por TGA e índice de cristalinidade do PLA; PLA/B_{30M}; PLA/B_{30M}/30_{solo}; PLA/B_{30M}/60_{solo}; PLA/B_{30M}/90_{solo}; PLA/B_{30M}/120_{solo}; PLA/B_{30M}/150_{solo}.

Os resultados das propriedades térmicas do PLA e do PLA/T₅ encontram-se Figura 42 e da amostra PLA/B_{30M}/T₅ na Figura 43 após exposição em solo simulado.

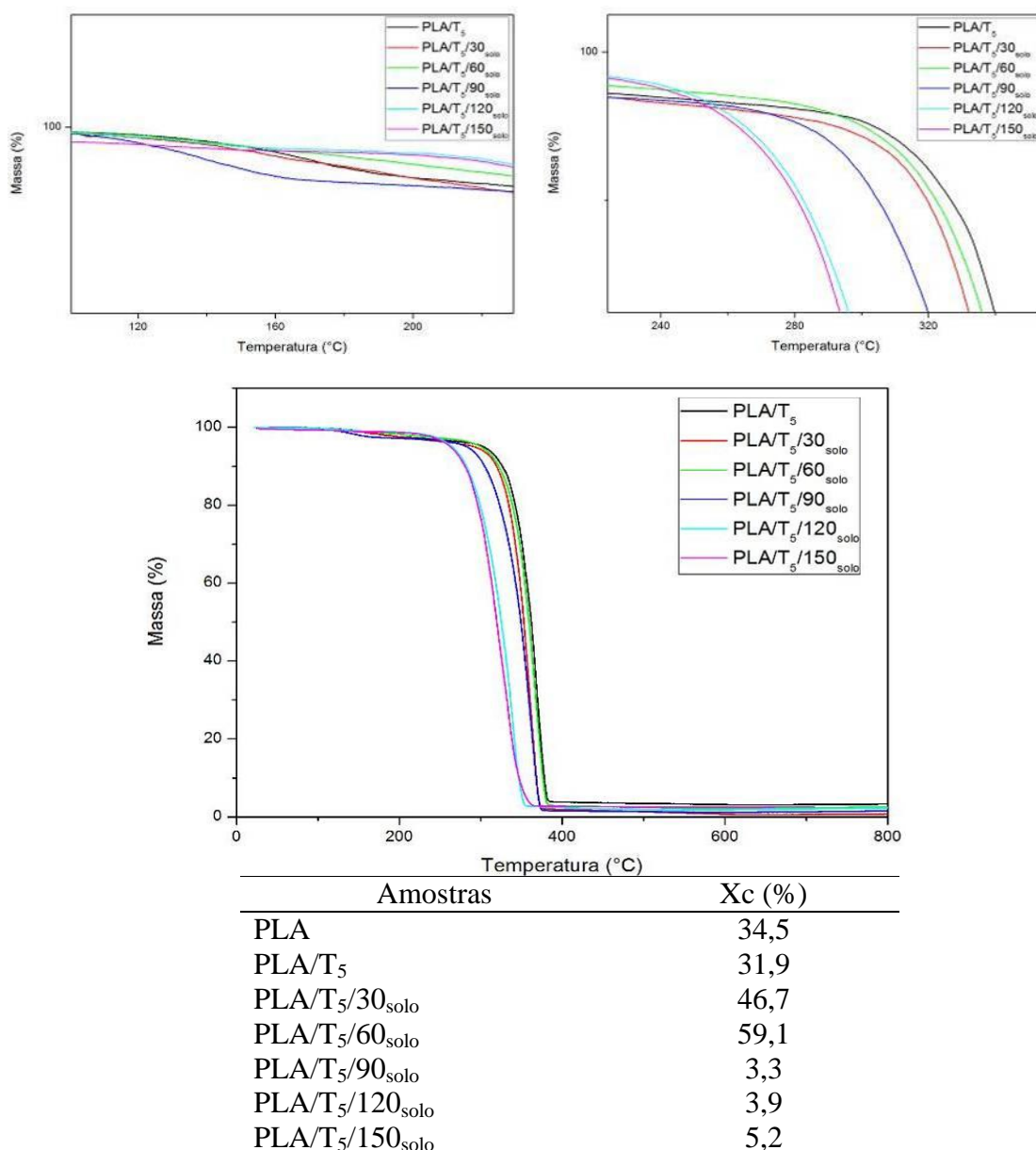
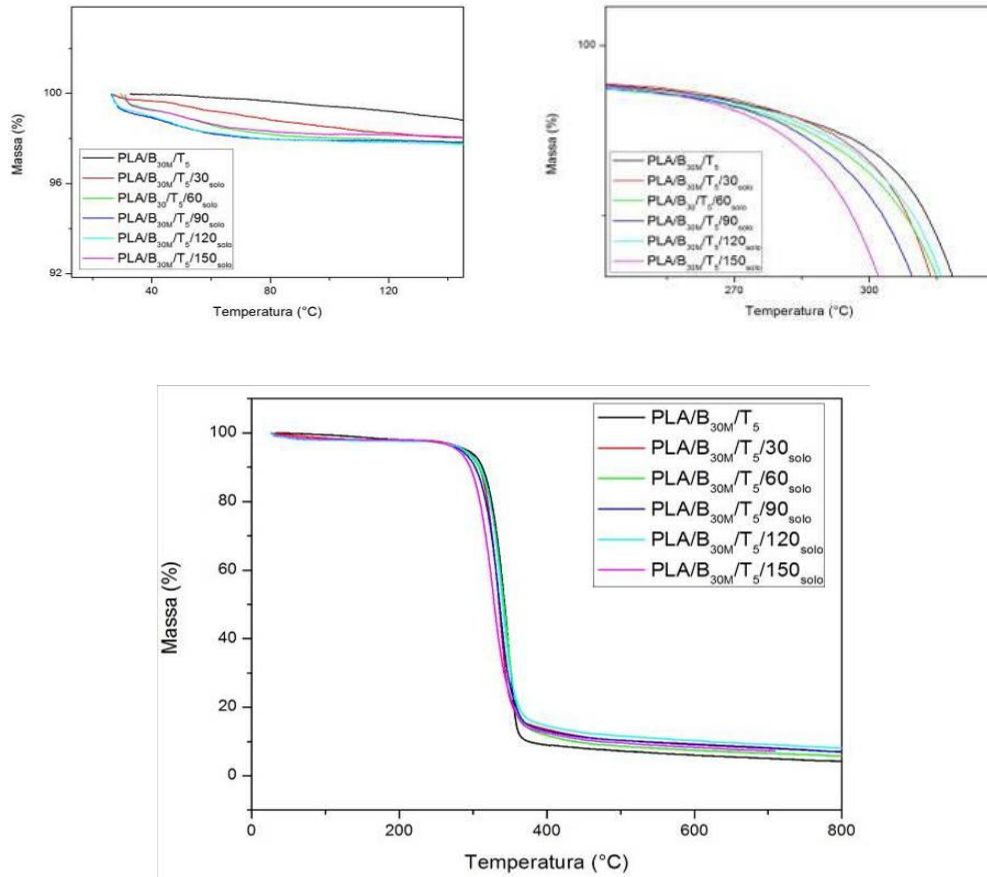


Figura 42 – Termogramas por TGA e índice de cristalinidade do PLA; PLA/T₅; PLA/T₅/30_{solo}; PLA/T₅/60_{solo}; PLA/T₅/90_{solo}; PLA/T₅/120_{solo} e PLA/T₅/150_{solo}.

Percebeu-se um primeiro estágio de decomposição para as amostras, atribuído à perda de água e decomposição do triacetin, ocorrendo em temperaturas inferiores e a partir de 90 dias de exposição (Figura 42). O Xc das amostras expostas aumenta, decorrente do ataque às regiões amorfas e na sequência diminui, conseqüência da cisão de cadeias por hidrólise. Para o segundo evento de degradação atribuído à degradação da matriz polimérica, constatou-se

valores inferiores de resistência térmica para as amostras com maior tempo de exposição, 120 e 150 dias.



Amostras	Xc (%)
PLA	34,5
PLA/B _{30M} /T ₅	42,2
PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{solo}	84,4
PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{solo}	88,2
PLA/B _{30M} /T ₅ /90 _{solo}	63,5
PLA/B _{30M} /T ₅ /120 _{solo}	60,1
PLA/B _{30M} /T ₅ /150 _{solo}	60,4

Figura 43 – Termogramas por TGA do PLA; PLA/B_{30M}/T₅/30_{solo}, PLA/B_{30M}/T₅/60_{solo}; PLA/B_{30M}/T₅/90_{solo}; PLA/B_{30M}/T₅/120_{solo}; PLA/B_{30M}/T₅/150_{solo}.

Para os compósitos expostos ao solo constataram-se, no evento de remoção de umidade e de degradação do triacetin, temperaturas de início inferiores, comparadas à amostra PLA/B_{30M}/T₅. O mesmo foi observado para o evento de degradação da matriz polimérica, PLA.

Concluiu-se que o emprego da fibra de buriti e do triacetin, propiciaram com que a degradação do compósito ocorresse em temperaturas inferiores. Em relação ao X_c, constatou-se o aumento do mesmo nos tempos de exposição de 30 e 60 dias como ocorrido nos demais resultados avaliados, com diminuição para períodos maiores de exposição. Contudo, especialmente nos compósitos, a redução do X_c constatada para tempos de 90, 120 e 150 dias de exposição, foi superior, praticamente o dobro do X_c do PLA. Credita-se estes valores superiores de X_c ao ataque dos microrganismos as regiões amorfas do compósito favorecido pela presença da fibra e do agente.

De uma forma geral, o tempo de degradação no ambiente para o PLA varia de 6 meses a 2 anos dependendo das condições em que o material for submetido (SCHMACK *et al.*, 2001); (GARLOTTA, 2002); (YU, *et al.*, 2010); (CARRASCO *et al.*, 2010); (HIDAYAT e TACHIBANA, 2012). No estudo das propriedades térmicas das amostras constatou-se que tanto a fibra de biriti como o triacetin, promoveram a degradação do PLA em solo simulado, em períodos inferiores aos da literatura.

O Anexo 2 apresenta os resultados de *onset* do segundo evento de perda de massa das amostras submetidas degradação biológica em solo simulado, em diferentes períodos de exposição.

5.2.1.9 Análise Térmica no DSC das Amostras Expostas no Solo Simulado

A Tabela 13 apresenta as transições e características térmicas das amostras do estudo após exposição em solo simulado por diferentes períodos.

Tabela 13 – Resultados das transições e características térmicas das amostras do estudo após exposição em solo simulado por diferentes períodos

Amostras	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	X_c (%)
PLA	56,8	95,8	5,9	169,8	38,3	34,5
PLA/30 _{solo}	55,9	90,8	2,4	169,6	39,5	39,5
PLA/60 _{solo}	54,8	90,4	0,8	168,9	39,2	40,9
PLA/90 _{solo}	54,5	90,5	0,5	167,1	19,6	20,3
PLA/120 _{solo}	53,9	92,3	0,11	165,8	20,8	22,0
PLA/150 _{solo}	56,4	94,8	1,65	169,1	30,8	31,0
PLA/T ₅	51,1	90,6	6,4	168,2	34,8	31,9
PLA/T ₅ /30 _{solo}	49,7	96,1	0,03	167,7	41,6	46,7
PLA/T ₅ /60 _{solo}	48,5	95,2	0,04	163,5	52,6	59,1
PLA/T ₅ /90 _{solo}	46,2	94,2	0,02	162,7	3,0	3,3
PLA/T ₅ /120 _{solo}	45,0	93,3	0,02	156,4	3,5	3,9
PLA/T ₅ /150 _{solo}	42,3	92,0	0,03	155,1	4,7	5,2
PLA/B _{30M}	58,6	90,4	4,8	168,8	32,8	42,6
PLA/B _{30M} /30 _{solo}	56,7	90,2	3,3	170,2	46,4	65,7
PLA/B _{30M} /60 _{solo}	54,7	87,9	0,2	167,9	48,5	73,6
PLA/B _{30M} /90 _{solo}	55,2	85,4	0,1	166,2	28,4	43,1
PLA/B _{30M} /120 _{solo}	51,9	85,0	0,02	164,9	27,6	42,0
PLA/B _{30M} /150 _{solo}	52,0	84,6	0,03	164,6	23,1	35,1
PLA/B _{30M} /T ₅	54,3	96,7	6,9	169,2	32,6	42,2
PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{solo}	54,0	95,2	1,77	168,6	53,2	84,4
PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{solo}	53,8	95,6	0,3	166,5	54,0	88,2
PLA/B _{30M} /T ₅ /90 _{solo}	54,0	95,1	0,2	164,9	38,9	63,5
PLA/B _{30M} /T ₅ /120 _{solo}	52,0	94,0	0,2	164,3	36,8	60,1
PLA/B _{30M} /T ₅ /150 _{solo}	52,0	93,0	0,4	164,6	37,2	60,4

Na análise da Tabela 13 em relação às transições das amostras do experimento, constatou-se uma redução nos valores da T_g para amostras com triacetin, já relatada anteriormente, atribuída a possibilidade de flexibilização das cadeias que o aditivo pode possibilitar. Para as demais amostras não foi observado o deslocamento nos valores da T_g em relação ao PLA.

Fukushima *et al.*, 2009, atribuíram a diminuição da Tg ao efeito de plastificação de oligômeros de ácido láctico formados a partir do processo de degradação, aumentando a mobilidade da cadeia, contudo este efeito não foi observado em relação à degradação promovida em solo simulado.

Valores inferiores de Tcc foram identificados para amostras com PLA/B_{30M} a partir de 60 dias de solo, tempo esse identificado como princípio da degradação efetiva dos compósitos pela perda das propriedades mecânicas já mencionadas. O decréscimo da Tcc segundo Quin, *et al.*, 2010, pode ser atribuído também à rápida relaxação de cadeias com menor massa molecular relacionada à degradação hidrolítica. Motta, 2006, atribui à diminuição da Tcc ao fato da degradação permitir que a cristalização ocorra a uma temperatura mais baixa, pois os novos cristais formados provavelmente apresentam espessuras de lamelas menores.

Não se constatou deslocamento na Tm em função da degradação promovida pelo solo simulado na análise da Tabela 13.

Observou-se um aumento da cristalinidade do polímero após os testes de degradação em solo simulado nos primeiros 60 dias de exposição. Segundo Weir *et al.*, 2004, e Solarski, *et al.*, 2005, o aumento da cristalinidade de PLA após a degradação deve-se a dois fatores: polímeros semi-cristalinos sofrem ataque preferencial em suas regiões amorfas, devido a maior susceptibilidade de penetração da água e oxigênio nestas regiões, proporcionando a hidrólise do mesmo. Dessa forma, a percentagem relativa de regiões cristalinas aumenta em função do tempo de degradação. O segundo fator está associado à cisão hidrolítica e consequente formação de cadeias poliméricas de menor massa molar, o que permite um rearranjo das cadeias poliméricas, de forma a dar origem a novos cristais.

No período de 90 dias de exposição em solo simulado a cristalinidade diminuiu possivelmente atribuída a hidrólise ser o mecanismo predominante e a movimentação/dimensão das cadeias não possibilitou rearranjo das cadeias poliméricas.

5.2.1.10 Análise Química no FTIR das Amostras Expostas no Solo Simulado

A Figura 44 apresenta o espectro no infravermelho do PLA antes e após diferentes períodos de exposição em solo simulado.

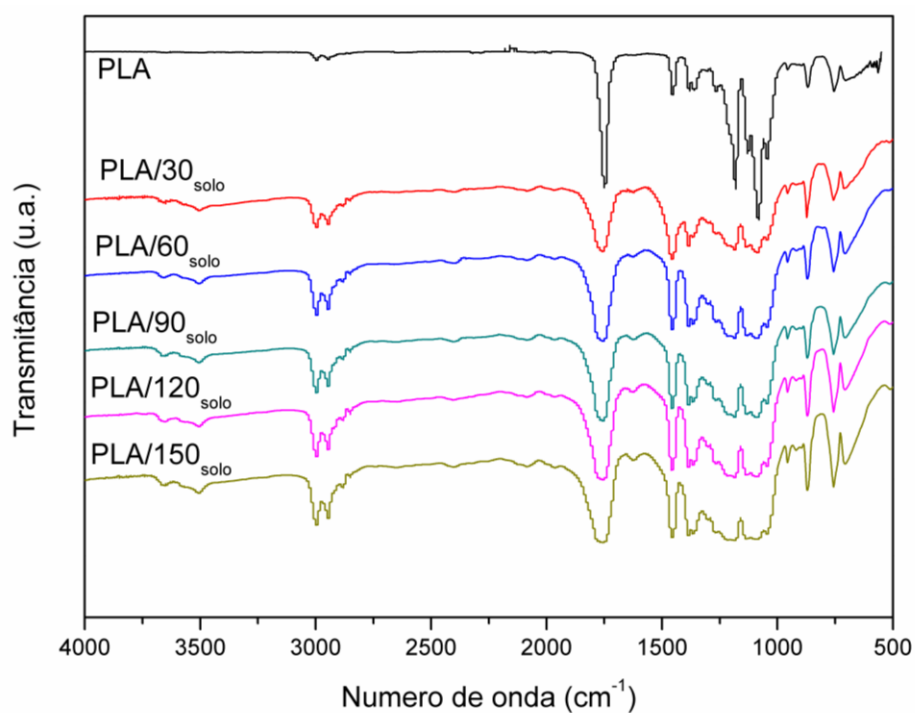


Figura 44 - Espectro no infravermelho do PLA antes e após diferentes períodos de exposição em solo simulado.

Os espectros do PLA após diferentes tempos de exposição em solo simulado apresentaram alterações na região de comprimento de onda de 3500 cm^{-1} referente ao grupo OH, o que pode indicar aumento da umidade na amostra e início de hidrólise, também referenciada em trabalhos de degradação de PLA com formação de subprodutos (DRUMOND e WANG, 2004). Outra alteração constatada nos espectros do PLA em solo encontra-se entre comprimento de onda entre 1300 e 1000 cm^{-1} . Nessa região o PLA apresenta as bandas em 1181 cm^{-1} referente ao grupamento O–C–O e três picos em 1128 , 1082 e 1043 cm^{-1} referente a C–C–O. O alargamento da banda em 1748 cm^{-1} referente à carbonila (C=O) foi identificado após diferentes tempos de exposição, confirmando a oxidação e a degradação biológica ocorrida, também mencionada em estudo de Ojeda, 2008.

A Figura 45 apresenta o espectro no infravermelho do PLA/B_{30M} antes e após diferentes períodos de exposição em solo simulado.

Na análise dos espectros do PLA/B_{30M} após exposição em solo simulado constata-se a alteração na a região de 3500 cm^{-1} . Essa região é referente ao grupo OH da fibra em 3354 cm^{-1} e absorção de umidade pela mesma. Alterações na região entre 2918 - 2849 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações C-H dos grupos CH e CH₂ da celulose e hemicelulose; estiramento de OH, e este comportamento é indicativo de hidrólise do PLA.

Para os poliésteres, o processo de hidrólise ocorre pela reação da água com a ligação éster do polímero, regenerando o ácido carboxílico, conforme a Figura 46 (DE PAOLI, 2009).

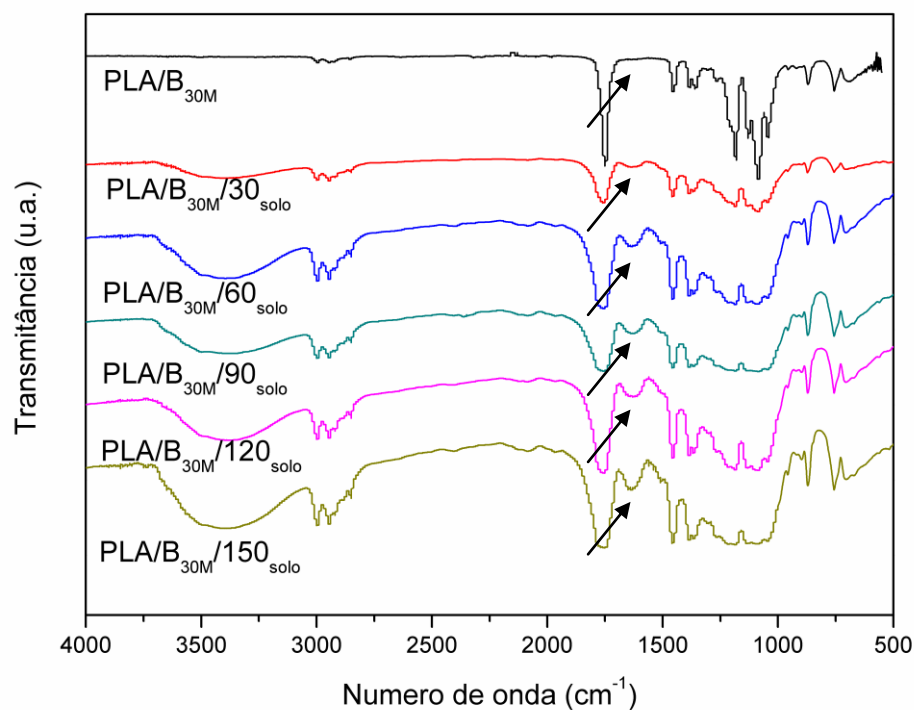


Figura 45 - Espectro no infravermelho do PLA/B_{30M} antes e após diferentes períodos de exposição em solo simulado.



Figura 46 - Reação de hidrólise de poliéster.
(DE PAOLI, 2009)

Pelas observações físicas evidenciadas nos corpos de prova dos compósitos PLA/B_{30M} e pelo aumento de intensidade de bandas como 3354 cm⁻¹, concluiu-se que fibra de buriti pode favorecer o acesso de água a matriz, contribuindo com a hidrólise e por consequência o acesso dos microrganismos. Os microrganismos secretam enzimas, e estas são capazes de realizar a

degradação biológica do material polimérico (LUCAS, *et al.*, 2008) ; (BRANDALISE, 2008). Constatou-se no espectro do PLA/B_{30M} aumento na intensidade das bandas características do PLA com a evolução do processo de degradação em solo simulado, entre elas, a banda 1758 cm⁻¹, referente ao C=O, a banda 1184 cm⁻¹, referente ao grupo O-C-O e as bandas 1129, 1089 e 1044 cm⁻¹ referente ao grupo C-C-O. Foi possível observar o surgimento de uma banda na região entre 1670 - 1630 cm⁻¹ (indicada na Figura 45) atribuída a presença do grupo amida, referente à possível presença de sistemas enzimáticos durante o processo de degradação do polímero (LUCAS, *et al.*, 2008).

A Figura 47 apresenta o espectro no infravermelho do PLA/T₅ antes e após diferentes períodos de exposição em solo simulado.

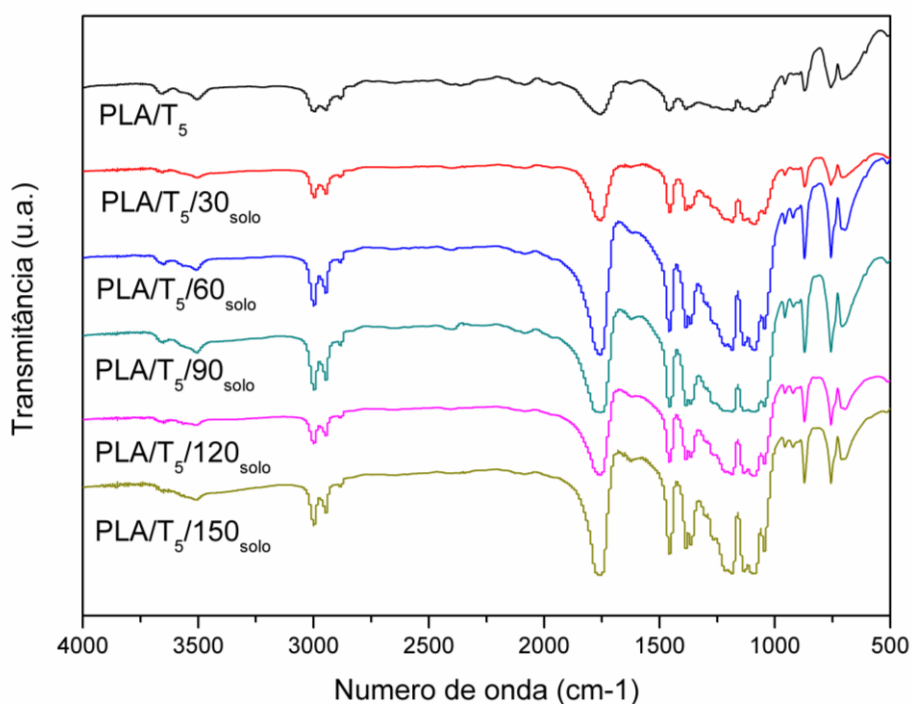


Figura 47 - Espectro no infravermelho do PLA/T₅ antes e após diferentes períodos de exposição em solo simulado.

No espectro da Figura 47 localizam-se todas as bandas características do triacetin [2961 cm^{-1} (C-H), 1737 cm^{-1} (C=O) e 1212 – 1099 – 1046 – 1015 cm^{-1} (C-O)] e as já identificadas no espectro do PLA; contudo, as maiores alterações nos espectros das amostras degradadas foram encontradas na banda 1748 cm^{-1} referente à carbonila (C=O). Observou-se um alargamento da intensidade das bandas características do PLA com a evolução do processo de degradação em solo simulado, evidenciando a banda 1184 cm^{-1} , referente ao grupo O-C-O e as bandas 1129, 1089 e 1044 cm^{-1} referente ao grupo C-C-O.

A Figura 48 apresenta o espectro no infravermelho do compósito PLA/B_{30M}/T₅ antes e após diferentes períodos de exposição em solo simulado.

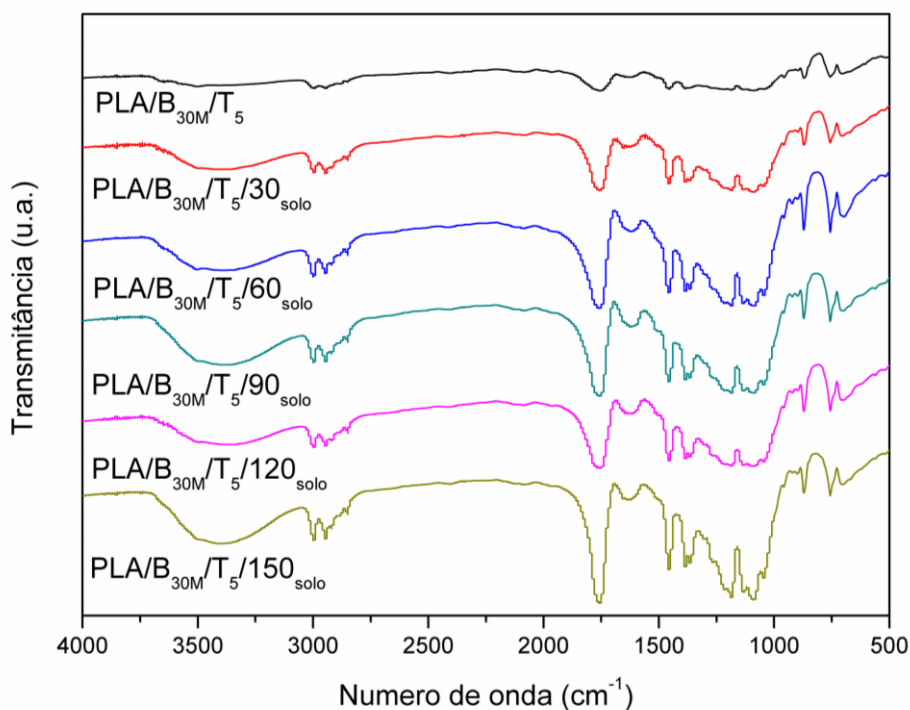


Figura 48 - Espectro no infravermelho do PLA/B_{30M}/T₅ antes e após diferentes períodos de exposição em solo simulado.

As alterações mais evidentes nos espectros dos compósitos com o aumento do tempo de exposição em solo simulado podem ser vistas na região entre 3500 cm^{-1} e 2910 - 2849 cm^{-1} , correspondente as principais ligações químicas promovidas na região da interface da matriz com a fibra, podendo também, pela capacidade de absorver umidade, a fibra contribuir para o aumento da intensidade das bandas na região já mencionada e favorecer a degradação do PLA por hidrólise. Outro indicativo de degradação do compósito é o aumento da intensidade da banda em 1748 cm^{-1} referente à carbonila (C=O) com o aumento do tempo de exposição. Por fim, constatou-se o aumento de intensidade na região entre 1250 e 1000 cm^{-1} , devido ao tempo de exposição em solo, destacando a banda 1184 cm^{-1} , referente ao grupo O-C-O e as bandas 1129, 1089 e 1044 cm^{-1} referente ao grupo C-C-O.

Mansor *et al.*, em 2008, destacou em seus estudos de triacetin com PLA bandas próximas a 3500 cm^{-1} e 2910- 2849 cm^{-1} , atribuídas a presença das bandas à ligações químicas promovidas na região da interface da matriz com fibra. Quanto maior o percentual de agente de acoplamento utilizado, maior é a intensidade das bandas devido à maior concentração de ligações químicas promovidas na região.

5.2.2 Exposição em Ambiente Marinho Simulado

As amostras de PLA, PLA/T₅, PLA/B_{30M} e PLA/B_{30M}/T₅ foram expostas a degradação biológica em um aquário, simulando ambiente marinho, com retiradas após 15, 30, 45 e 60 dias de exposição.

5.2.2.1 Controle dos Parâmetros do Meio – Marinho Simulado

A temperatura da água neste ambiente foi mantida entre 22 a 25 °C e o pH entre 7,9 a 8,5. Os macronutrientes utilizados do meio foram: cloreto de sódio, cálcio, potássio, enxofre, magnésio e 1 % de micronutrientes: bromo, boro, carbono, nitrogênio, flúor, silício e estrôncio. Sobre o aquário, existem 7 lâmpadas: 2 amareladas, 3 brancas e 2 azuis, um total de 250 w, que simulam raios ultravioleta (UV). O controle das condições ideais do ambiente marinho simulado foi realizado semanalmente, uma vez que no sistema existem formas de vida como peixes, corais, crustáceos e algas.

5.2.2.2 Avaliação Visual dos Corpos de Prova – Ambiente Marinho Simulado

A Figura 49 ilustra os corpos de prova de PLA; PLA/T₅; PLA/B_{30M} e PLA/B_{30M}/T₅ expostos ao ambiente marinho simulado antes e após 30; 45 e 60 dias.

Na análise da Figura 49 não foi possível visualizar diferenças a olho nu entre as amostras de PLA e PLA/T₅ durante o período de exposição ao ambiente marinho. Nos compósitos PLA/B_{30M} e PLA/B_{30M}/T₅ constatou-se que as amostras expostas estão mais claras que as amostras que não foram submetidas ao ambiente marinho. Atribuiu-se essa coloração ao tratamento de potabilidade feito na água do aquário e a absorção de umidade do meio. A presença da luz UV simulada pelas lâmpadas presente no meio, provavelmente influenciaram para a fotodegradação das amostras expostas. Nas amostras com 30 e 60 dias constataram-se manchas na cor verde o que se credita à colonização de microrganismos na superfície das amostras expostas. Detectou-se a presença de diferentes tipos da alga da classe *Bacillariophyceae* e outros microrganismos não identificados, nas amostras que continham fibra de buriti, como ilustrado nas micrografias da Figura 50.

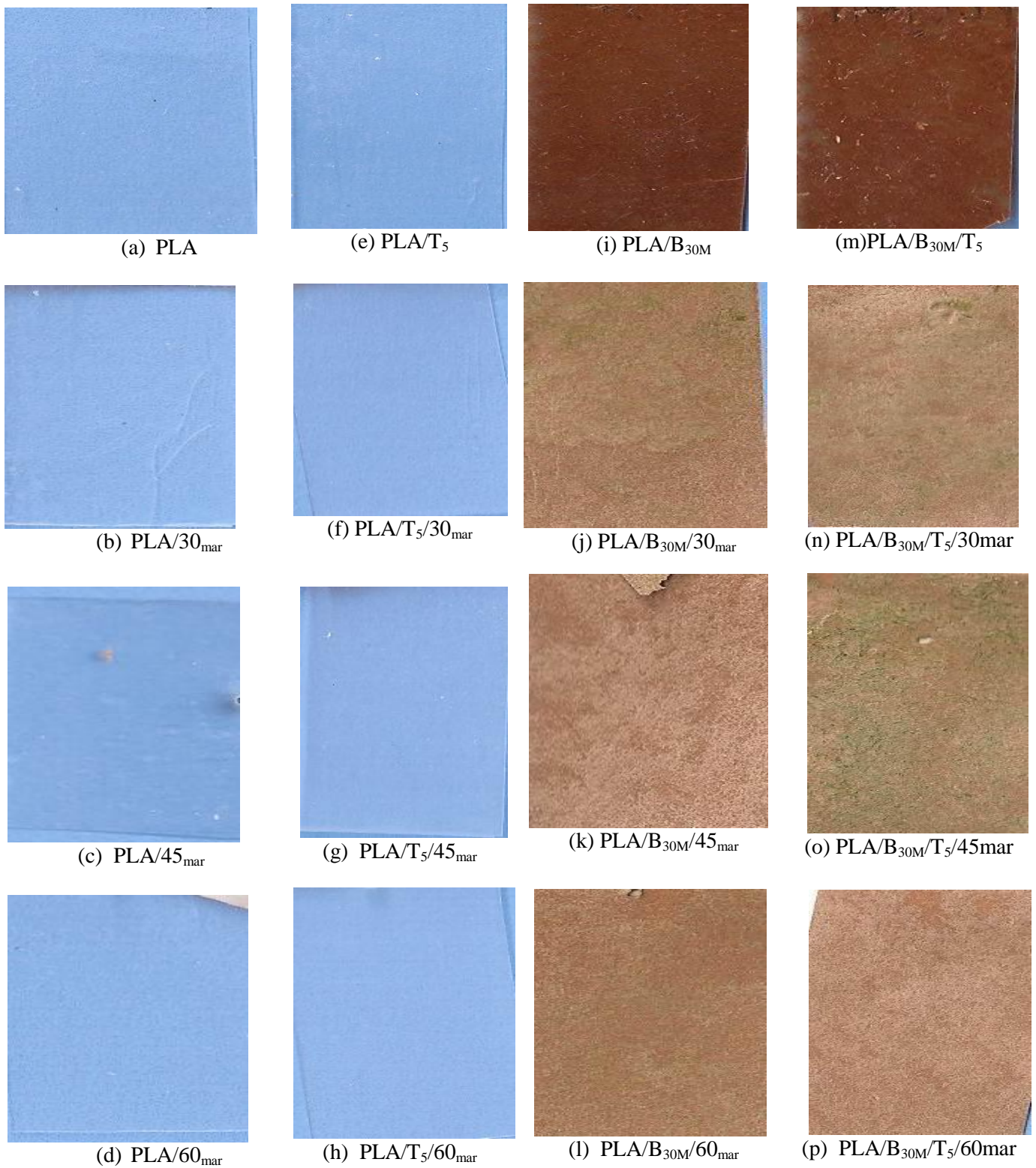


Figura 49 - Fotos dos corpos de prova de PLA, PLA/T₅; PLA/B_{30M} e PLA/B_{30M}/T₅ antes e após exposição ao ambiente marinho simulado por 30; 45 e 60 dias (sobre fundo azul).

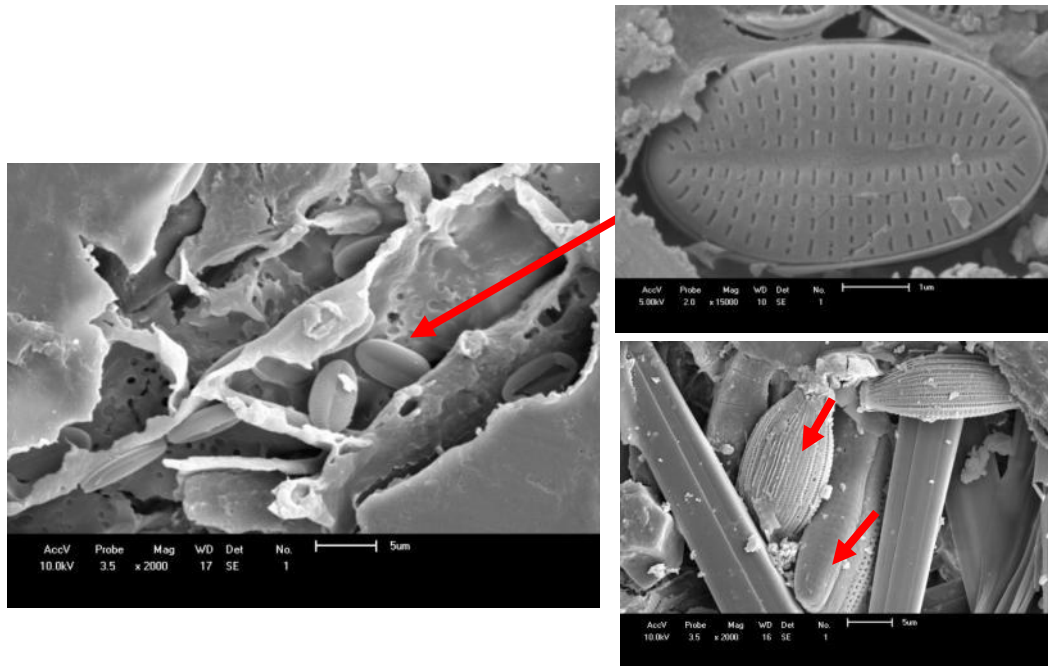


Figura 50- Micrografia dos compósitos destacando a presença de diferentes algas da classe *Bacillariophyceae* sobre as fibras de buriti.

Concluiu-se que a presença da fibra de buriti nos compósitos favoreceu a colonização de microrganismos na superfície das amostras e por consequência, pela facilidade de absorção de água pela fibra, possibilitou que o PLA apresentasse indícios de degradação em tempos inferiores.

5.2.2.3 Monitoramento da Média das Massas das Amostras Durante a Exposição ao Ambiente Marinho Simulado

A Tabela 14 apresenta a média das massas de 3 corpos de prova de cada composição, antes e após exposição em ambiente marinho simulado, limpas e secas.

Na análise da média das massas das amostras antes e após a exposição ao ambiente marinho constatou-se que a perda de massa iniciou a partir de 30 dias de exposição e preferencialmente com os compósitos atribuídos a presença da fibra de buriti. A amostra

PLA/B_{30M} perdeu 3,1; 2,8 e 4,3 % nos tempos de 30; 45 e 60 dias de exposição. Para a amostra PLA/B_{30M}/T₅ os percentuais de perda de massa foram de 3,1; 5,1 e 10,2 % para 30; 45 e 60 dias de exposição.

Tabela 14 - Média da massa de 3 dos corpos de prova antes/após a exposição ao ambiente marinho simulado por diferentes períodos

Amostras	antes/após 15 dias (g)	antes/após 30 dias (g)	antes/após 45 dias (g)	antes/após 60 dias (g)
PLA	0,57/0,58	0,47/0,47	0,46/0,50	0,58/0,60
PLA/T ₅	0,74/0,74	0,50/0,50	0,54/0,54	0,62/0,63
PLA/B _{30M}	0,76/0,75	0,64/0,62	0,70/0,68	0,70/0,67
PLA/B _{30M} /T ₅	0,58/0,58	0,65/0,63	0,59/0,56	0,59/0,53

Como conclusões preliminares da perda de massa, em %, das amostras expostas ao ambiente marinho simulado, concluiu-se que a presença da fibra de buriti favoreceu a degradação do PLA, uma vez que a perda de massa caracteriza o processo de degradação. A influência do triacetin, pelo uso de 5% em massa, não possibilitou concluir sua contribuição em relação à degradação do PLA.

5.2.2.4 Morfologia das Amostras no MEV Expostas ao Ambiente Marinho Simulado

As Figuras 51, 52, 53 e 54 apresentam a morfologia no MEV da superfície dos corpos de prova (na forma de filmes) após 15, 30, 45 e 60 dias de exposição no ambiente marinho simulado.

Na análise das micrografias da Figura 51 foi possível observar a colonização de microrganismos nas amostras com a fibra de buriti com 15 dias de exposição ao ambiente marinho simulado, promovendo fissuras na matriz, facilitando assim a exposição da fibra e por consequência, da matriz PLA. A amostra também apresentou alterações na superfície avaliada atribuída a um início de colonização. O PLA com 15 dias de exposição não mostrou alterações superficiais.

As micrografias das amostras com 30 dias de exposição ao ambiente marinho apresentaram a presença de microrganismos na superfície exposta. Para os compósitos com fibra de buriti a colonização de microrganismos foi mais acentuada com exposição e remoção parcial da fibra de buriti. A partir do 30 dias de exposição às amostras com fibra de buriti iniciaram o processo de perda de massa como já discutido anteriormente. Os buracos e as fissuras evidentes nas amostras com fibra de buriti são indícios de degradação biológica.

Na análise morfológica da Figura 53 que apresenta as amostras expostas por 45 dias em ambiente marinho foi possível constatar buracos na matriz do PLA, indício de degradação, contudo essa é mais evidente para as demais amostras. O compósito PLA/B_{30M}/T₅/45_{mar} apresenta remoção de material da superfície pela ação de microrganismos e formação de biofilme. Segundo Gu, 2003, a consolidação de microrganismos na superfície do polímero, aumenta a dessorção de aditivos e monômeros para fora da matriz por degradação microbiana. Desta forma favorece o ataque de enzimas ou radicais de origem biológica ao polímero e aditivos, ocasionando perda de estabilidade mecânica, aumento do acúmulo de água penetrando na matriz polimérica e intumescimento da mesma (FLEMMING, 1997); (GU, 2008).

Com 45 dias de exposição evidenciou-se a maior colonização de microrganismos na amostra PLA/T₅/45_{mar}.

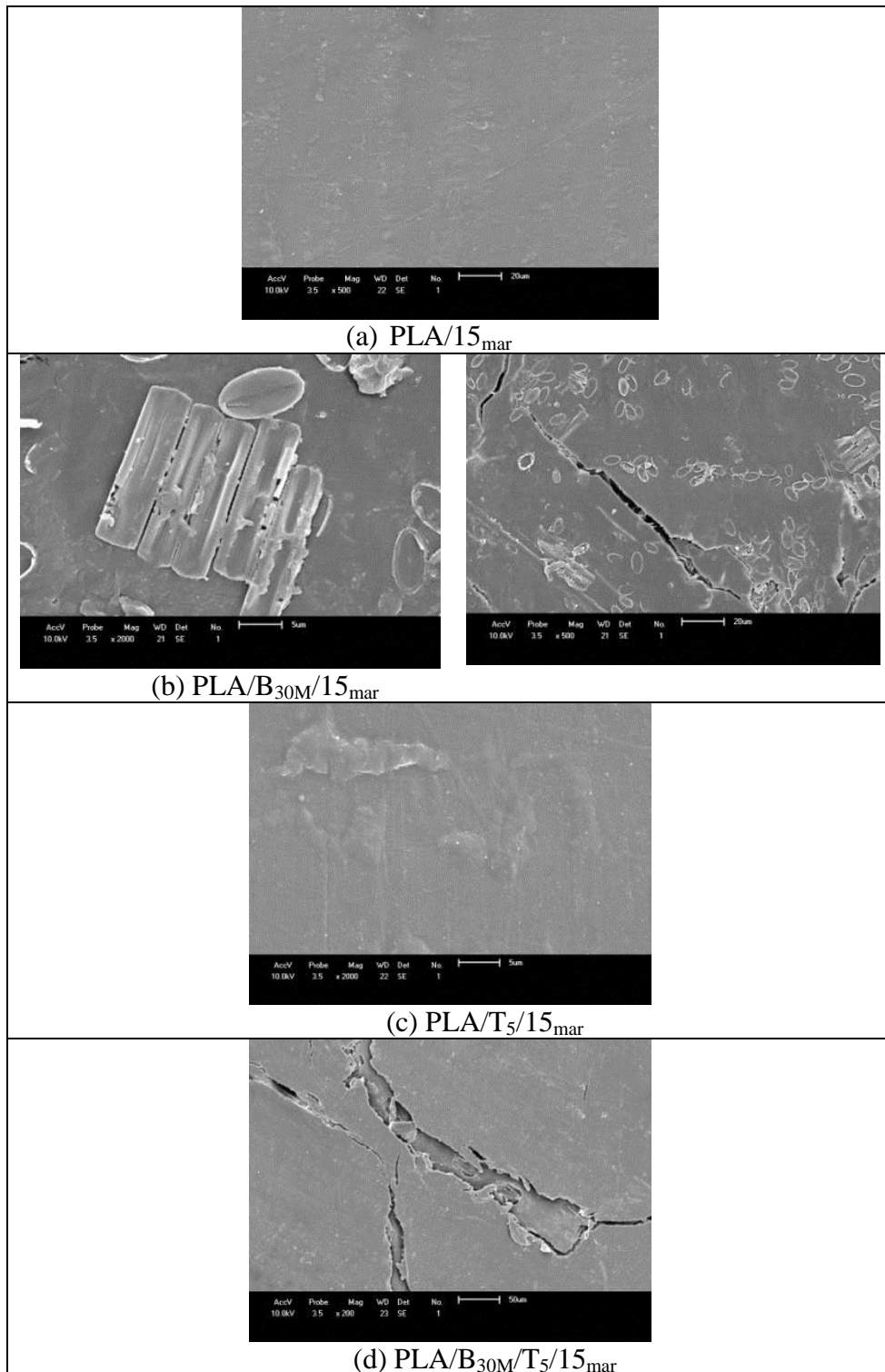


Figura 51- Micrografia no MEV da superfície dos corpos de prova (a) PLA/15_{mar}; (b) PLA/B_{30M}/15_{mar}; (c) PLA/T₅/15_{mar} e (d) PLA/B_{30M}/T₅/15_{mar} após 15 dias de exposição no ambiente marinho simulado.

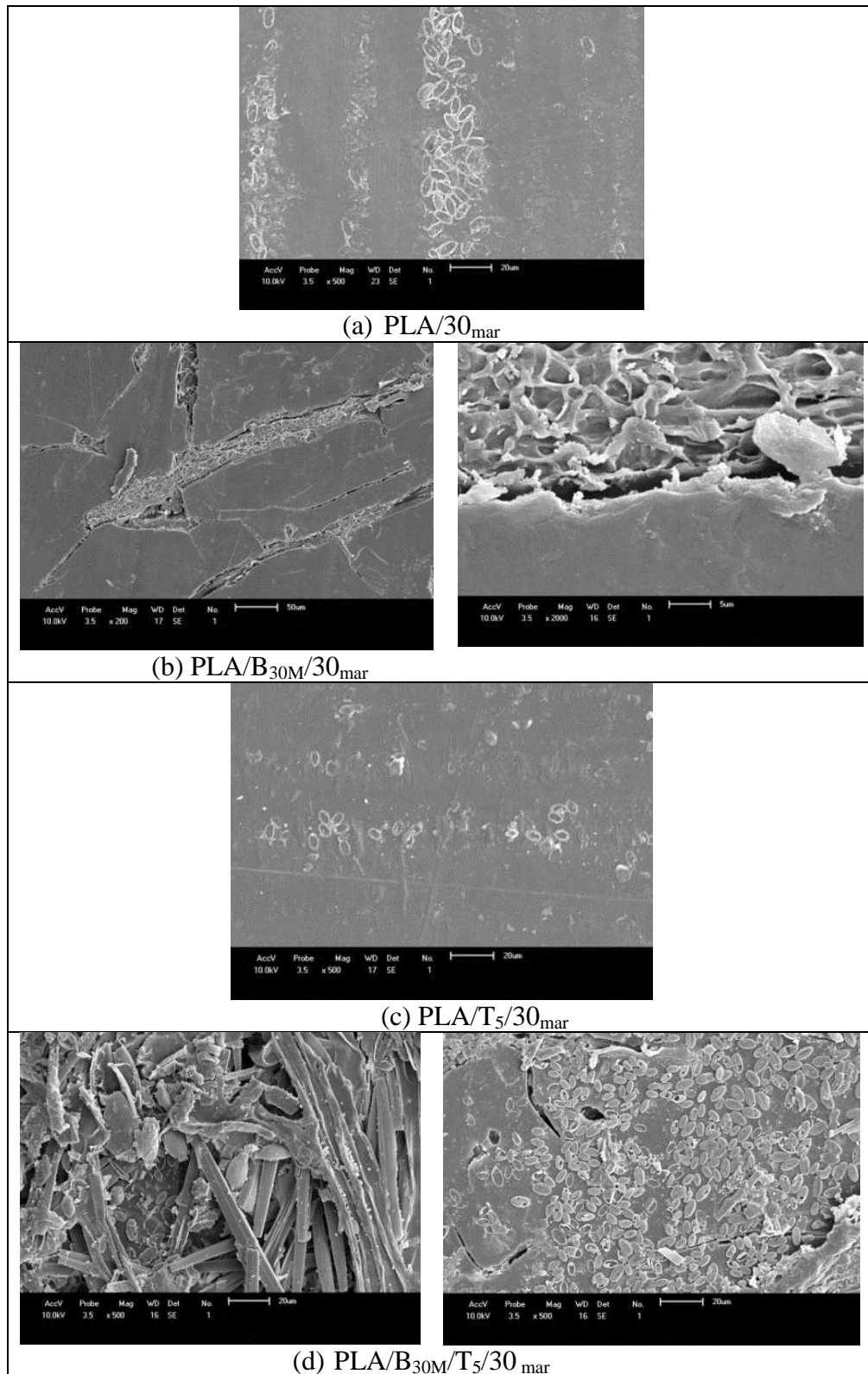


Figura 52 - Micrografia no MEV da superfície dos corpos de (a) PLA/30_{mar}; (b) PLA/B_{30M}/30_{mar}; (c) PLA/T₅/30_{mar} e (d) PLA/B_{30M}/T₅/30_{mar} após 30 dias de exposição no ambiente marinho simulado.

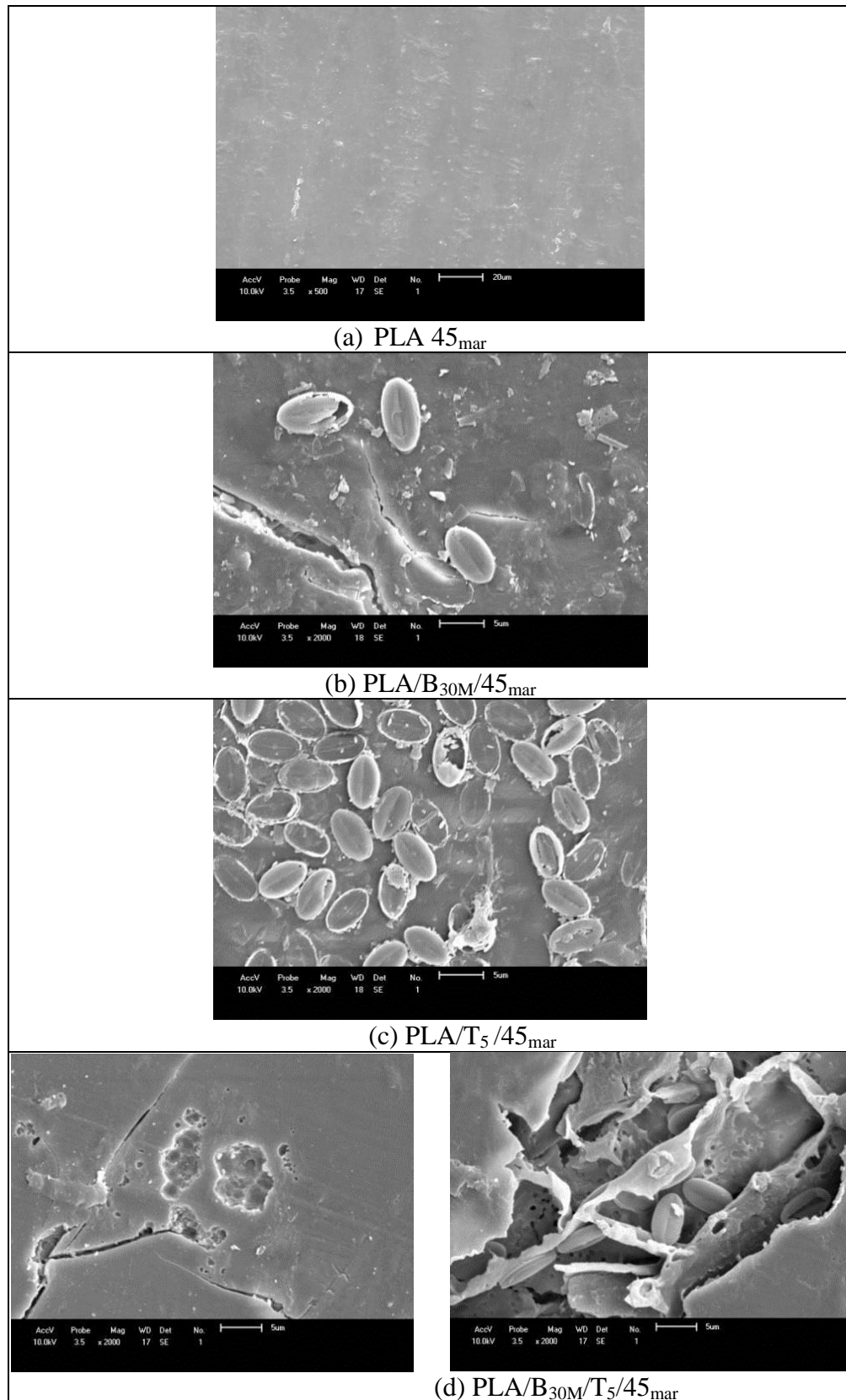


Figura 53 - Micrografia no MEV da superfície dos corpos de prova (a) PLA/45_{mar}; (b) PLA/B_{30M}/45_{mar}; (c) PLA/T₅/45_{mar} e (d) PLA/B_{30M}/T₅/45_{mar} após 45 dias de exposição no ambiente marinho simulado.

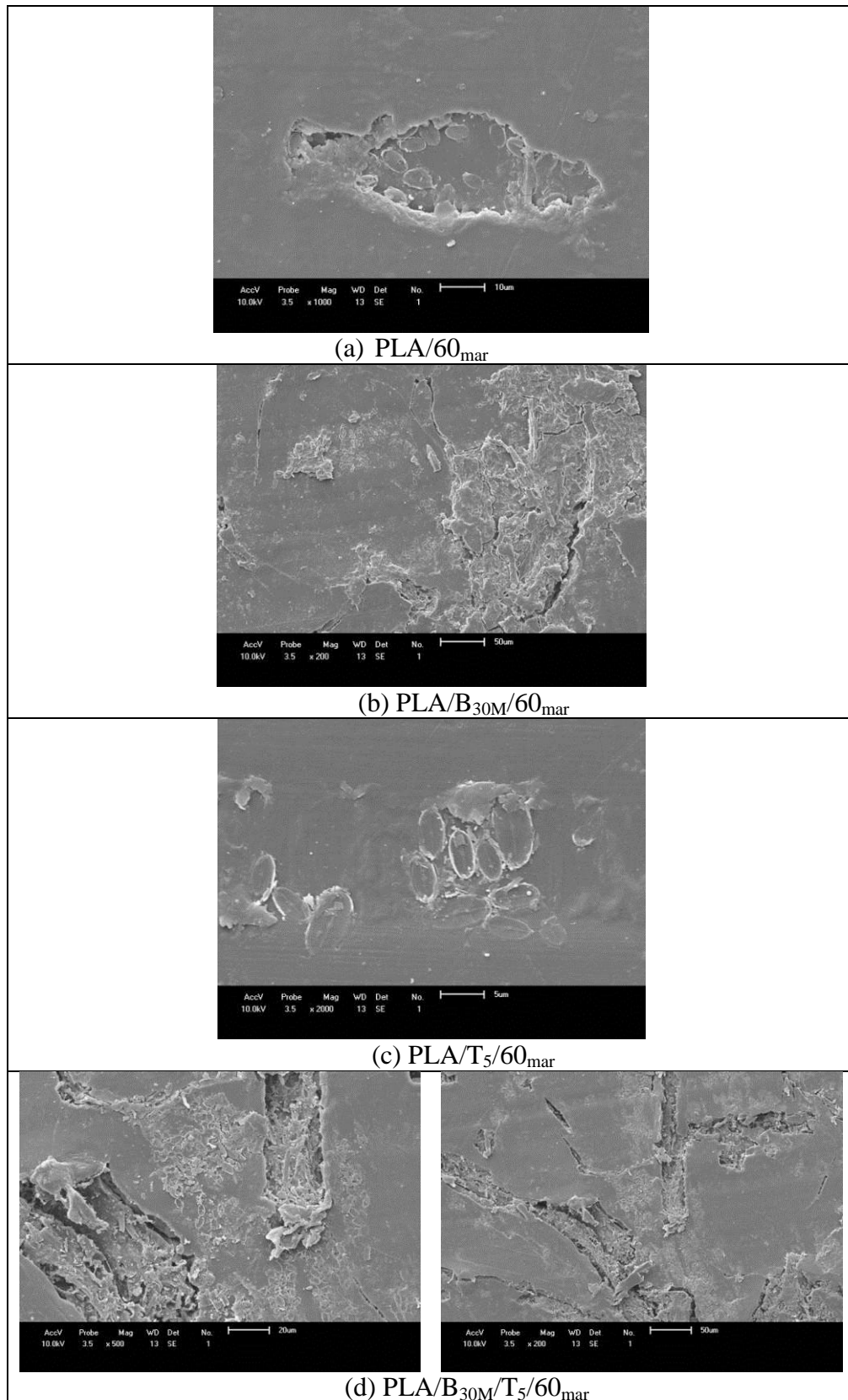


Figura 54 - Micrografia no MEV da superfície dos corpos de prova (a) PLA/60_{mar}; (b) PLA/B_{30M}/60_{mar}; (c) PLA/T₅/60_{mar} e (d) PLA/B_{30M}/T₅/60_{mar} após 60 dias de exposição no ambiente marinho simulado.

Com 60 dias de exposição no ambiente marinho constatou-se a colonização de microrganismos em todas as amostras do estudo, contudo nos compósitos PLA/T₅/60_{mar} o comprometimento da integridade superficial indicando a remoção da fibra foi superior às demais.

5.2.2.5 Análise Térmica no TGA e DSC das Amostras Expostas no Ambiente Marinho Simulado

As temperaturas de eventos de degradação das amostras expostas ao ambiente marinho simulado encontram-se apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Temperaturas de eventos de degradação e índice de cristalinidade das amostras expostas ao ambiente marinho simulado

Amostras	Onset (° C)	Td (° C)	Endset (° C)	Xc (%)
PLA	290,0	327,3	351,0	34,5
PLA/15 _{mar}	305,1	351,0	370,5	15,5
PLA/30 _{mar}	304,6	355,2	370,3	23,3
PLA/45 _{mar}	312,5	355,0	375,4	22,4
PLA/60 _{mar}	300,0	350,1	369,9	19,6
PLA/B _{30M}	58,2/295,3	77,5/325,1	117,4/348,2	31,9
PLA/B _{30M} /15 _{mar}	56,6/271,9	78,3/315,3	115,5/338,4	25,6
PLA/B _{30M} /30 _{mar}	54,1/281,3	76,2/300,1	113,4/335,5	27,6
PLA/B _{30M} /45 _{mar}	55,6/294,1	73,5/338,5	115,1/356,6	20,8
PLA/B _{30M} /60 _{mar}	56,3/285	77,8/325,3	116,2/349,0	27,8
PLA/T ₅	142,0/281,0	153,2/343,0	178,7/350,0	42,6
PLA/T ₅ /15 _{mar}	141,2/313,8	154,1/349,3	178,5/368,0	30,2
PLA/T ₅ /30 _{mar}	141,9/315,0	153,0/350,0	177,8/372,0	28,9
PLA/T ₅ /45 _{mar}	142,0/315,0	153,0/349,5	178,0/373,3	23,5
PLA/T ₅ /60 _{mar}	140,7/314,5	153,8/348,9	178,3/373,0	29,0
PLA/B _{30M} /T ₅	38,5/142,8/282,0	81,5/176,3/325,0	98,7/214,0/351,8	42,2
PLA/B _{30M} /T ₅ /15 _{mar}	37,2/139,5/278,2	82,1/176,8/320,0	102,1/215,0/348,5	18,1
PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{mar}	38,0/140,8/281,7	83,0/178,0/324,0	101,9/213,8/351,8	28,6
PLA/B _{30M} /T ₅ /45 _{mar}	37,0/141,2/280,3	81,9/173,7/328,0	99,8/216,0/350,0	27,6
PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{mar}	36,5/140,0/283,0	79,8/174,9/332,0	98,7/215,8/350,5	28,6

Na análise dos resultados da Tabela 15 foi possível observar aumento nas temperaturas de *onset* para o PLA com o aumento do tempo de exposição ao ambiente marinho. Atribuiu-se esse aumento mais às reações de hidrólise pela presença de água no ambiente (ataque as regiões amorfas) do que a cristalinidade das amostras, uma vez que essa diminuiu com o aumento do tempo de exposição. Observou-se que a Td aumentou com o aumento do tempo de exposição.

Para as demais amostras com o aumento do tempo de exposição, não se observou a degradação em temperaturas (*onset*) inferiores à amostra não exposta, sendo que o índice de cristalinidade das amostras expostas encontra-se em valores de mesma ordem de grandeza, independente do aumento do tempo. Os eventos de perda de massa observados nos termogramas sem exposição foram constatados nas amostras expostas em ambiente marinho.

Os termogramas de TGA das amostras expostas ao ambiente marinho encontram-se no ANEXO 3

A Tabela 16 apresenta transições características das amostras expostas ao ambiente marinho simulado após diferentes períodos e as Figuras 55, 56, 57 e 58 ilustram estas transições.

Na análise da Tabela 16 e da Figura 55 do PLA antes e após diferentes dias de exposição ao ambiente marinho não se constatou deslocamento da Tg. A Tcc pode ser observada em todas as amostras, sem deslocamentos, o mesmo foi constatado com a Tm. O Xc calculado para o PLA antes da exposição foi de 34,5% e após exposição, as demais amostras apresentaram um decréscimo desta propriedade, 15,5; 23,3; 22,4 e 19,6 % para as amostras PLA/15_{mar}; PLA/30_{mar}; PLA/45_{mar} e PLA/60_{mar} respectivamente. Atribuiu-se a diminuição da cristalinidade a absorção de água, degradação por hidrólise e ao evento de Tcc (exotérmico) considerado por ocasião do cálculo do Xc.

Tabela 16 - Temperaturas de transições características e índice de cristalinidade das amostras expostas ao ambiente marinho simulado após diferentes períodos.

Amostras	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _c (J.g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J.g ⁻¹)	X _c (%)
PLA	56,8	95,8	5,9	169,8	38,3	34,5
PLA/15 _{mar}	54,1	95,5	15,3	168,9	29,8	15,5
PLA/30 _{mar}	55,5	97,3	25,9	170,3	47,8	23,3
PLA/45 _{mar}	55,4	96,3	22,0	169,7	43,0	22,4
PLA/60 _{mar}	57,5	96,8	20,4	172,1	38,8	19,6
PLA/T ₅	51,1	90,6	6,4	168,2	34,8	31,9
PLA/T ₅ /15 _{mar}	57,3	88,5	17,3	167,9	40,8	25,6
PLA/T ₅ /30 _{mar}	56,7	87,5	24,6	166,9	49,2	27,6
PLA/T ₅ /45 _{mar}	54,9	88,9	22,6	166,8	41,1	20,8
PLA/T ₅ /60 _{mar}	57,6	86,9	24,5	166,7	49,2	27,8
PLA/B _{30M}	58,6	90,4	4,8	168,8	32,8	42,6
PLA/B _{30M} /15 _{mar}	55,4	95,7	15,7	169,2	35,6	30,2
PLA/B _{30M} /30 _{mar}	55,1	95,2	17,4	169,1	36,4	28,9
PLA/B _{30M} /45 _{mar}	54,3	94,8	16,1	168,6	31,5	23,5
PLA/B _{30M} /60 _{mar}	53,0	96,9	18,6	169,3	37,6	29,0
PLA/B _{30M} /T ₅	54,3	96,7	6,9	169,2	32,6	42,2
PLA/B _{30M} /T ₅ /15 _{mar}	58,9	89,3	9,4	167,1	20,5	18,1
PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{mar}	51,1	89,3	14,1	167,9	31,6	28,6
PLA/B _{30M} /T ₅ /45 _{mar}	58,3	90,3	13,9	167,9	30,7	27,6
PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{mar}	58,2	87,6	14,5	167,6	31,9	28,6

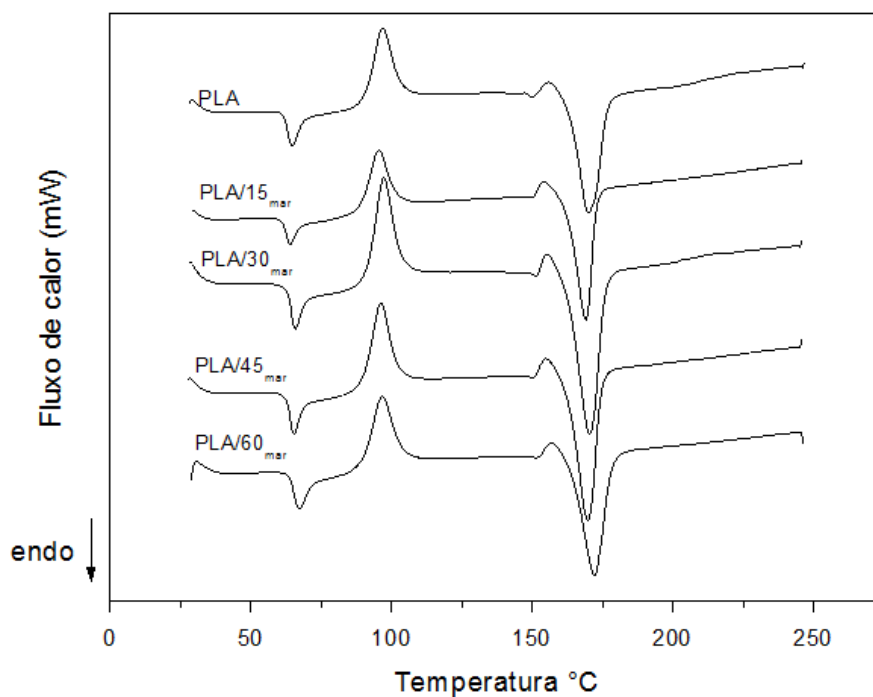


Figura 55 - Termograma no DSC do PLA; PLA/15_{mar}; PLA/30_{mar} e PLA/45_{mar} e PLA/60_{mar}.

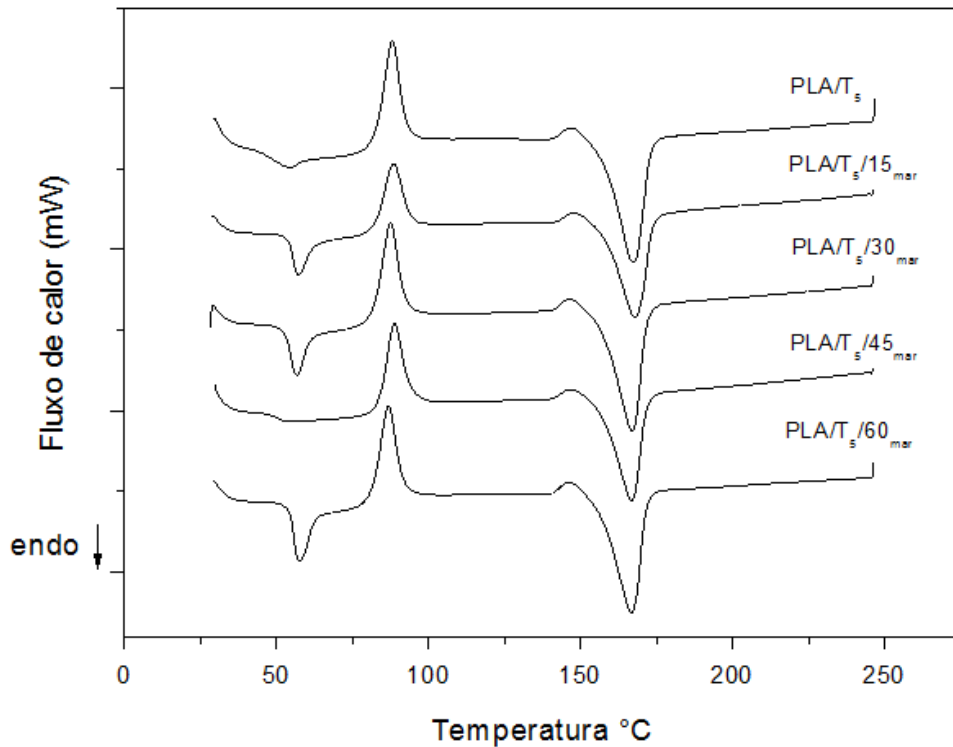


Figura 56 - Termograma no DSC do PLA/T₅; PLA/T₅/15_{mar}; PLA/T₅/30_{mar} ; PLA/T₅/45_{mar} e PLA/T₅/60_{mar}.

Na análise da Figura 56 após exposição ao ambiente marinho, constatou-se um comportamento semelhante ao do PLA, sem deslocamentos nas principais transições T_g e T_m, contudo com redução da T_{cc}, necessitando menor energia para a relaxação das cadeias. A cristalinidade diminuiu de 31,9 do PLA/T₅ para 27,8 PLA/T₅/60_{mar} decorrência de reações de hidrólise sofrida pela matriz durante a exposição. Ressalta-se a contribuição do triacetin na absorção de água e a fragilidade que o mesmo conferiu à matriz como apresentado nos corpos de prova já discutido.

Na análise da Figura 57 dos compósitos PLA/B_{30M} após exposição ao ambiente marinho, constatou-se um comportamento semelhante ao do PLA, com a presença das principais transições (T_g, T_{cc} e T_m) sem deslocamentos. Foi observado uma redução na cristalinidade das amostras após exposição, de 42,6 % para o PLA/B_{30M} para 29,0 % do PLA/B_{30M}/60_{mar}, atribuída a hidrólise da matriz.

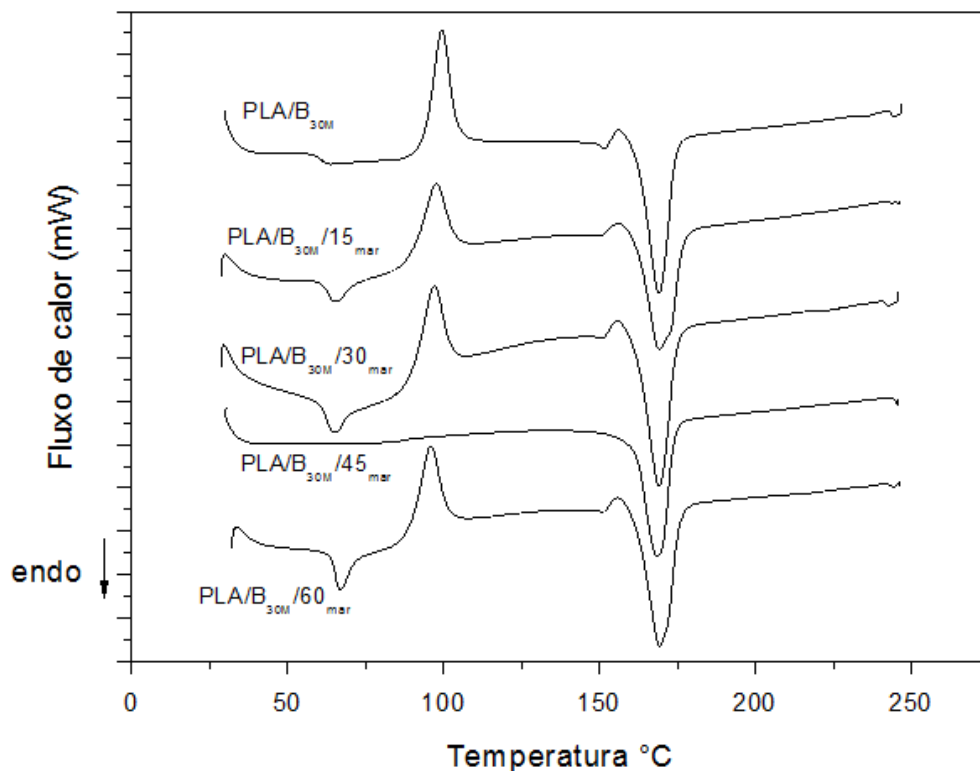


Figura 57 - Termograma no DSC do PLA/B_{30M}; PLA/B_{30M}/15_{mar}; PLA/B_{30M}/30_{mar} e PLA/B_{30M}/45_{mar} e PLA/B_{30M}/60_{mar}.

Para os compósitos (Figura 58) expostos ao ambiente marinho foi observada a presença das transições características (T_g e T_m), com uma redução no pico da T_{cc} também observada para os compostos com o emprego de triacetin e justificada pela necessidade de menor energia para a relaxação das cadeias. O evento exotérmico constatado nos termogramas do PLA é de complexa interpretação uma vez que na literatura não fica claro, pois se trata de sobreposições de eventos como a relaxação, cristalização a frio, reorganização ou tratamento térmico do material durante a análise de DSC ou característico do material ao processamento (MAGON e PYDA, 2009).

A não evidência da transição vítrea nas Figuras 56 e 57 das amostras PLA/T₅/45_{mar} e PLA/B_{30M}/45_{mar}, quando o termograma é avaliado individualmente, não quer dizer que o mesmo não exista, sua existência é comprovada na Tabela 16 e apresenta os valores de 54,9 e 54,3 °C.

De forma distinta, em comparação aos resultados de propriedades térmicas avaliadas no experimento no solo simulado onde observou-se um aumento de X_c para 30 e 60 dias de exposição, a presença de água favoreceu a hidrólise e regiões amorfas e cristalinas foram comprometidas no ambiente marinho e o X_c diminuiu.

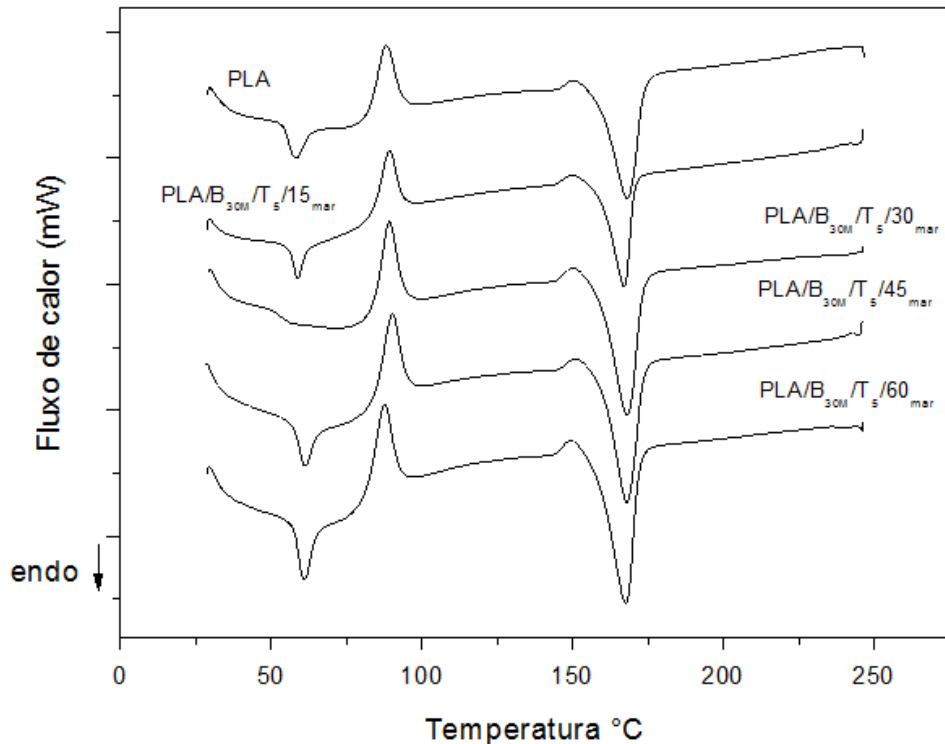


Figura 58- Termograma no DSC do PLA; PLA/B_{30M}/T₅/15_{mar}; PLA/B_{30M}/T₅/30_{mar} e PLA/B_{30M}/T₅/45_{mar} e PLA/B_{30M}/T₅/60_{mar}.

Como conclusão parcial da influência da fibra de buriti e do triacetin no PLA, nas propriedades térmicas (no DSC) das amostras após exposição ao ambiente marinho, foi possível constatar que o período de 60 dias de exposição não promoveu alterações nas transições características dos materiais. Alterações foram constatadas na T_{cc} pela presença do triacetin e na cristalinidade das amostras que diminuiu em decorrência da hidrólise da matriz.

As reações de hidrólise podem ter sido favorecidas pela presença da fibra de buriti e do triacetin.

5.2.3 Comparação da Degradação Biológica do PLA e dos Compósitos nos Diferentes Meios – Solo e Ambiente Marinho, Simulados

Considerando que a degradação biológica depende do tipo de material, dimensões das amostras, das condições do meio, do tempo de exposição entre outras variáveis, comparar meios distintos de degradação não é indicado, pelas diferenças acima pontuadas. Contudo, avaliar alterações em propriedades específicas das amostras que os diferentes ambientes promovem como no índice de cristalinidade (X_c) e no índice de carbonila (IC) em tempos iguais de exposição, pode indicar a eficiência de um meio em comparação ao outro.

O índice de carbonila foi calculado para as amostras antes e após exposição em solo simulado buscando confirmar as observações de aumento de intensidade da banda da carbonila (1715 a 1740 cm^{-1}) nos espectros analisados. A área da banda em 750 cm^{-1} foi selecionada para o cálculo do IC por considerar-se, em uma avaliação dos espectros dos componentes individualmente, como uma banda que não sofre alteração nos espectros do PLA em função da exposição nos diferentes meios deste estudo.

A Tabela 17 apresenta o índice de cristalinidade e o índice de carbonila das amostras PLA, PLA/T₅, PLA/B_{30M} e PLA/B_{30M}/T₅ expostas no solo simulado e no ambiente marinho, simulado pelo mesmo período de tempo, 30 e 60 dias.

A degradação biológica das amostras expostas a dois distintos ambientes, solo e mar simulados, apresentaram comportamentos distintos com relação ao índice de cristalinidade. O X_c das amostras expostas ao solo simulado aumentou de forma significativa durante os diferentes períodos de exposição, ao contrário, do X_c das amostras expostas ao ambiente

marinho que diminuiu. O PLA aumentou 18,5 % após 60 dias no solo e o compósito PLA/B_{30M}/T₅ duplicou o Xc após 60 dias no solo. O PLA diminuiu a cristalinidade em 43,2 % após 60 dias no ambiente marinho e o compósito PLA/B_{30M}/T₅ diminuiu 32,2 % a cristalinidade após 60 dias no solo.

Tabela 17 – Resultado Xc e IC das amostras expostas ao solo simulado e ao ambiente marinho em períodos de 30 e 60 dias de exposição

Amostras	Solo Xc (%)	Mar Xc (%)	Solo IC	Mar IC
PLA	34,5	34,5	5,8	5,8
PLA/30 _{solo}	39,5	-	4,9	-
PLA/60 _{solo}	40,9	-	6,3	-
PLA/T ₅	31,9	31,9	3,3	3,3
PLA/T ₅ /30 _{solo}	46,7	-	6,3	-
PLA/T ₅ /60 _{solo}	59,1	-	9,3	-
PLA /B _{30M}	42,6	42,6	6,7	6,7
PLA/B _{30M} /30 _{solo}	65,7	-	10,4	-
PLA /B _{30M} /60 _{solo}	73,6	-	7,6	-
PLA/B _{30M} /T ₅	42,2	42,2	3,1	3,1
PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{solo}	84,4	-	6,7	-
PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{solo}	88,2	-	11,1	-
PLA/30 _{mar}	-	23,3	-	5,9
PLA/60 _{mar}	-	19,6	-	5,8
PLA/B _{30M} /30 _{mar}	-	28,9	-	8,6
PLA/B _{30M} /60 _{mar}	-	29,0	-	6,7
PLA/T ₅ /30 _{mar}	-	27,6	-	5,1
PLA/T ₅ /60 _{mar}	-	27,8	-	4,8
PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{mar}	-	28,6	-	7,8
PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{mar}	-	28,6	-	9,8

Pode-se atribuir o comportamento distinto de índices de cristalinidade das amostras a maior ou menor presença de água nos ambientes. No solo a fibra de buriti absorve água possibilitando a difusão dessa para o interior dos materiais, atacando as regiões amorfas e dando início à hidrólise do PLA. No ambiente marinho a presença da água, em maior quantidade, e menor espessura do corpo de prova, o processo de hidrólise é acelerado. Segundo a literatura, no processo seguinte, tem-se o ataque de microrganismos aos

oligômeros de ácido lático sendo que a degradação no ambiente pode variar de 6 meses a 2 anos, dependendo das condições em que o material for submetido. Durante o processo de degradação ocorre à redução das cadeias em fragmentos menores e solúveis, o que gera uma redução de massa do material (SCHMACK *et al.*, 2001); (GARLOTTA, 2002) ; (YU, *et al.*, 2010); (CARRASCO *et al.*,2010); (HIDAYAT e TACHIBANA, 2012).

A degradação hidrolítica do PLA em meio aquoso procede mais rapidamente na superfície, sugerindo que os produtos de hidrólise formados próximo a essa são dissolvidos no meio do composto enquanto que na parte interna há uma alta concentração de grupos finais carboxílicos capazes de catalisar a hidrólise de ésteres (FUKUSHIMA *et al.*,2009).

Constatou-se uma maior perda de massa para as amostras do ambiente marinho (Tabela 14) em comparação ao solo (Tabela 10) com o tempo de exposição, e atribuiu-se isso à dissolução de produtos de hidrólise próximos à superfície e ao processo de hidrólise ser acelerado, pela presença da água, comprovado na morfologia das amostras.

Em ambos os casos ambiente marinho e solo, a degradação avaliada pelo índice de carbonila apresentou valores semelhantes, de mesma ordem de grandeza, sendo semelhantes aos do PLA (processado), e superiores para 60 dias de exposição nos dois ambientes do estudo.

As Figuras 59, 60, 61 e 62 apresentam de forma comparativa os resultados de massa residual das amostras PLA, PLA/T₅; PLA/B_{30M} e PLA/B_{30M}/T₅ expostas no solo simulado e no ambiente marinho, simulados pelo mesmo período de tempo, 30 e 60 dias.

Na análise da Figura 59, para o PLA, nos diferentes meios, com 30 dias de exposição, não se constatou diferença de comportamento, ambas não apresentaram perda de massa residual. Contudo para 60 dias de exposição, à amostra exposta ao ambiente marinho apresentou um aumento da massa residual atribuído, não somente a absorção de umidade pela amostra, mas pela colonização de microrganismos comprovada por MEV (Figura 54). No

mesmo período de exposição em solo simulado, o PLA aparentemente não apresentou colonização de microrganismos (Figura 36).

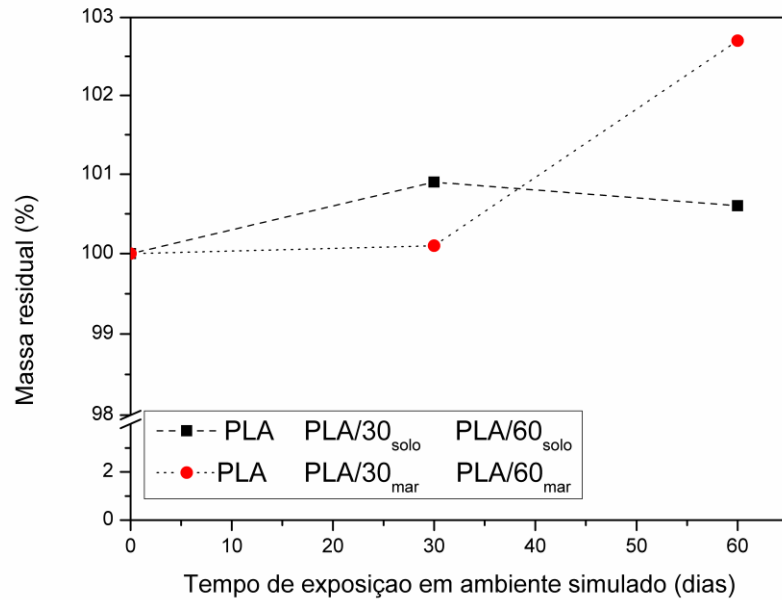


Figura 59 – Massa residual das amostras PLA; PLA/30_{solo}; PLA/60_{solo}, PLA/30_{mar} e PLA/60_{mar}.

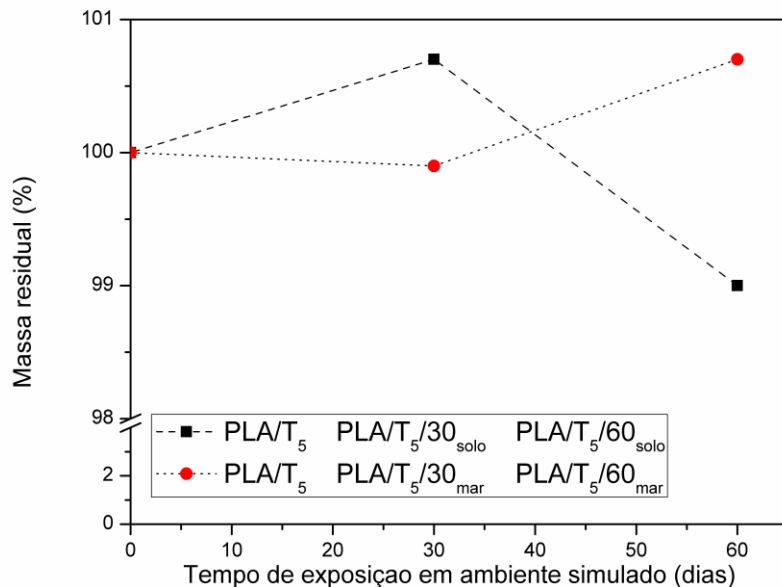


Figura 60 – Massa residual das amostras PLA/T₅; PLA/T₅/30_{mar}; PLA/T₅/60_{mar}; PLA/T₅/30_{solo} e PLA/T₅/60_{solo}.

Comportamento semelhante ao do PLA foi observado para as amostras PLA/T₅ expostas nos dois ambientes.

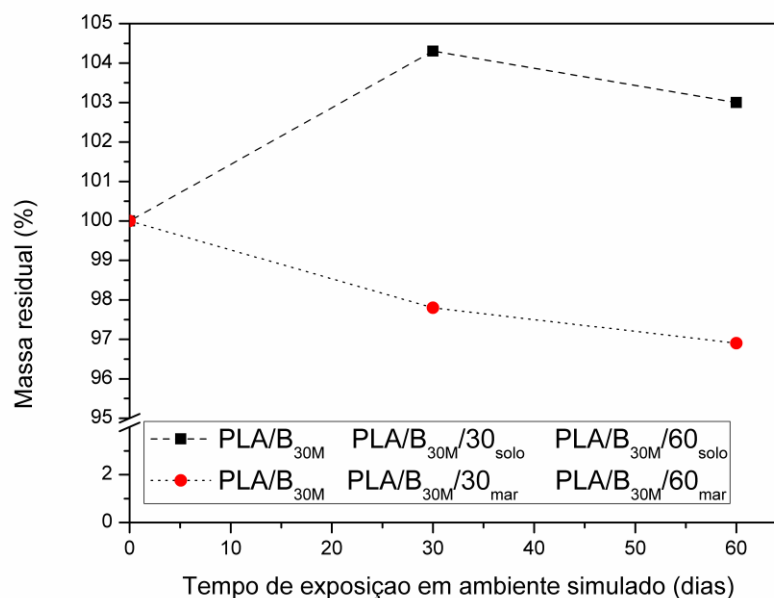


Figura 61– Massa residual das amostras PLA/B_{30M}; PLA/B_{30M}/30_{solo}; PLA/B_{30M}/60_{solo}; PLA/B_{30M}/30_{mar} e PLA/B_{30M}/60_{mar}.

Considerando a morfologia das amostras expostas aos distintos ambientes, constatou-se que o aumento de massa residual das amostras do no solo foi atribuído à absorção de umidade pelas mesmas uma vez que a presença de microrganismos aderidos às fibras nas micrografias das amostras PLA/B_{30M}/90_{solo} e PLA/B_{30M}/120_{solo} foi mínima. Considerando a morfologia das amostras PLA/B_{30M} no ambiente marinho, credita-se a perda da massa ao processo de hidrólise, e consequente dessorção de aditivos e monômeros para fora da matriz por degradação microbial (GU, 2003).

Vanin *et al*, 2004 e FECHINE, 2010 relatam em seus estudos que a hidrólise do grupo éster ocorre através da penetração de água no material, preferencialmente nas regiões

amorfos, reduzindo as cadeias em fragmentos menores e solúveis, gerando redução de massa do material e este processo foi mais evidente para as amostras expostas no ambiente marinho com perda de massa da ordem de 3 % em 60 dias de exposição.

O percentual de perda de massa deste estudo foi de 3 % para a amostra com fibra de buriti (Figura 61).

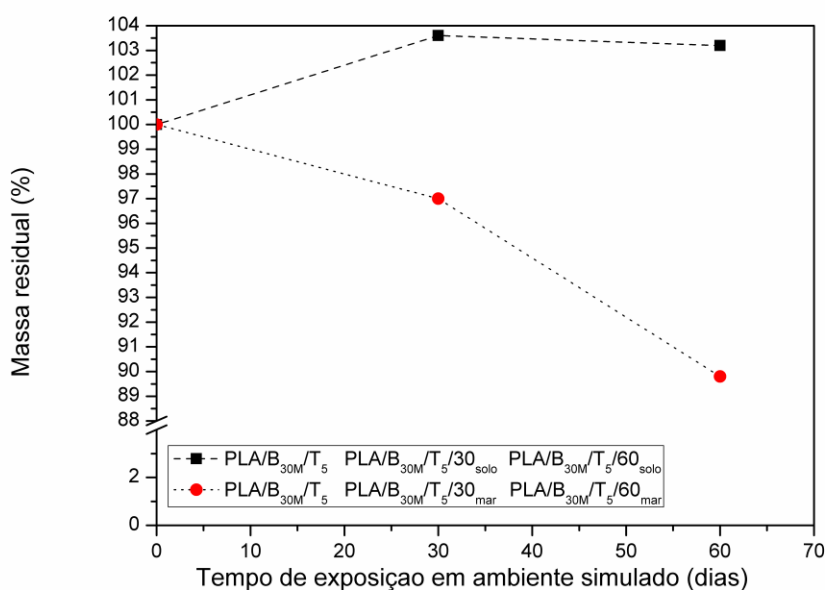


Figura 62 – Massa residual das amostras PLA/B_{30M}/T₅; PLA/B_{30M}/T₅/30_{mar}; PLA/B_{30M}/T₅/60_{mar}; PLA/B_{30M}/T₅/30_{solo} e PLA/B_{30M}/T₅/60_{solo}

Constatou-se um comportamento distinto para os compósitos PLA/B_{30M}/T₅ durante os 60 dias de experimentação nos dois ambientes deste estudo. No solo simulado, com 30 dias de exposição, o compósito aumentou a massa, decorrência da absorção de umidade, principalmente pela presença da fibra de buriti, e com 60 dias apresentou uma perda de massa, em uma análise de tendência apresentada. No ambiente marinho, o compósito, em decorrência da presença dos dois componentes, fibra de buriti e triacetin, evidenciou-se a

perda de massa na ordem de 10 %, com 60 dias de exposição, pelo comprometimento superficial de remoção da fibra de buriti (Figura 54 (d)), e por consequência exposição da interface. Esse resultado se assemelhou com a perda de massa observada para PLA e fibra de abacá não tratada, e tratada, após 60 dias, contudo em solo, atribuindo à decomposição da fibra na fase inicial, sendo um tanto mais lenta a biodegradabilidade da matriz do PLA (TERAMOTO *et al.*, 2004).

Concluiu-se assim, após a análise dos resultados de índice de cristalinidade, índice de carbonila, massa residual e morfologia, para 60 dias de exposição, em dois ambientes distintos de degradação, que a fibra de buriti e o triacetin favoreceram a degradação biológica do PLA, promovendo a hidrólise dele em tempos inferiores aos do PLA_{virgem}, sendo a hidrólise mais acentuada no ambiente marinho simulado nas composições, dimensões e meios específicos deste estudo.

6. CONCLUSÃO

Esta dissertação tem como objetivo avaliar as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas, estruturais e a degradação biológica de compósitos de poli(ácido lático), fibra de buriti e triacetin, expostos em dois diferentes ambientes: solo simulado e ambiente marinho simulado. Após a realização deste estudo, as principais conclusões encontram-se a seguir apresentadas:

1) Compósitos desenvolvidos com 20 % em massa de fibra de buriti, nos comprimentos de 25, 50, 70 mm e na condição moída.

Os diferentes processamentos realizados durante o experimento (extrusão moagem e injeção) conduziram a uma dimensão final de fibra que se assemelha a da fibra moída, independente dos comprimentos de partida.

2) Caracterização morfológica dos compósitos por MEV de PLA e buriti com 2,5 e 5 % em massa de triacetin.

A presença de espaços vazios entre a fibra de buriti e a matriz PLA caracteriza a fraca adesão interfacial entre as mesmas, que foi melhorada com o uso do agente de acoplamento triacetin, na concentração de 5 % em massa.

3) Propriedades mecânicas dos compósitos nos teores de 10, 20 e 30 % em massa de fibra de buriti.

Os resultados de resistência à flexão e à tração dos compósitos de PLA/buriti sem agente de acoplamento, com 10, 20 e 30 % em massa de fibra, apresentaram resultados

inferiores aos do PLA puro. Com o uso do agente de acoplamento triacetin, (5 % em massa), os resultados de resistência à flexão se assemelham aos do PLA. A variação promovida no comprimento da fibra não proporciona mudanças significativas de propriedades mecânicas, a melhor condição de fibra é a moída. Combinando a resistência à flexão e o módulo de elasticidade, o compósito PLA/B_{30M}/T₅ foi o que apresentou melhor desempenho e com a fibra moída.

4) Propriedades térmicas dos compósitos por DSC e TGA

Como conclusão das propriedades térmicas constata-se que a fibra degrada em temperaturas inferiores, reduzindo a estabilidade térmica dos compósitos. Não foram constatados deslocamentos nas transições T_g e T_m dos compósitos pelas fibras de diferentes tamanhos, comparadas ao PLA virgem, exceto para o agente de acoplamento desloca a T_g para valores inferiores. O PLA apresenta um evento exotérmico entre a T_g e a T_m de complexa interpretação. O índice de cristalinidade para os compósitos com diferentes comprimentos de fibra, com diferentes teores de agente de acoplamento, com a fibra moída, todos com 20 % em massa, aumenta em relação ao PLA virgem (14, 4%), contudo, são similares aos do PLA processado (34,5 %), não conferindo aumento de propriedades mecânicas.

5) Propriedades químicas dos compósitos por FTIR

Como resultado da interpretação dos espectros constata-se a presença de uma banda na região próxima a 3500 cm⁻¹ nos compósitos, atribuída à presença da fibra e por ligações preferenciais da fibra matriz na região OH e em 2910 - 2849 cm⁻¹, correspondente as

principais ligações químicas promovidas na região da interface da matriz com a fibra pelo triacetin.

6) Exposição do compósito PLA/B_{30M}/T₅ em solo simulado por 150 dias.

As propriedades mecânicas diminuem com o aumento do tempo de exposição em solo simulado. A fibra de buriti absorve umidade e o agente de acoplamento confere fragilidade aos compósitos. Tanto a presença da fibra como do triacetin propicia com que a degradação biológica do PLA ocorra em tempos inferiores, quando exposto a um ambiente propício de degradação. A fibra de buriti e o triacetin nos compósitos antecipam o início da degradação para temperaturas inferiores (no TGA), independente do aumento do índice de cristalinidade constatada nos compósitos. O aumento da cristalinidade foi atribuído à hidrólise e ao ataque dos microrganismos nas regiões amorfas, pela susceptibilidade de penetração da água e oxigênio nestas regiões. Espectros no FTIR após exposição em diferentes períodos de solo simulado constatou-se alterações na região de comprimento de onda de 3500 cm^{-1} que pode indicar aumento de umidade na amostra e hidrólise, alargamento da banda 1748 cm^{-1} referente à carbonila, confirmando a degradação biológica.

7) Exposição do compósito PLA/B_{30M}/T₅ em ambiente marinho simulado por 30 e 60 dias.

A morfologia dos compósitos expostos em ambiente marinho apresenta a colonização de microrganismos principalmente sobre a fibra de buriti, facilitando o acesso a matriz. A matriz PLA após 60 dias de exposição apresenta fissuras, e perda de massa, indícios de degradação. O índice de cristalinidade das amostras expostas ao ambiente marinho diminui, atribuído à maior presença de água disponível para os processos de hidrólise. Durante todo o

período de experimentação no ambiente marinho não contatou-se a perda de peixes ou alterações na coloração e ou crescimento de corais presentes no meio

8) Comparação entre distintos ambientes de degradação biológica.

Conclui-se que a degradação biológica das amostras expostas nos dois ambientes simulados, solo e mar, apresentam comportamentos distintos com relação ao índice de cristalinidade. No solo, o índice de cristalinidade aumenta de forma significativa, ao contrário do mar, que diminuiu. Este comportamento pode se atribuir à maior ou menor presença de água nos ambientes. Constatou-se uma maior perda de massa para as amostras do ambiente marinho em comparação as solo com o aumento do tempo de exposição. Conclui-se também que após análise dos resultados de índice de cristalinidade, índice de carbonila, massa residual e morfologia, para 60 dias de exposição, em dois ambientes distintos de degradação, que a fibra de buriti e o triacetin favoreceram a degradação biológica do PLA, promovendo a hidrólise dele em tempos inferiores aos do PLA virgem, sendo a hidrólise mais acentuada no ambiente marinho simulado nas composições, dimensões e meios específicos deste estudo.

Por fim, conclui-se que o emprego de compósitos de polímeros biodegradáveis com fibras de origem natural, neste estudo PLA/buriti, em substituição a polímeros inertes a degradação é viável do ponto de vista técnico e ambiental uma vez que acelera a degradação do PLA, já biodegradável, para menores tempos, pós-uso.

REFERÊNCIAS

- ____ASTM D638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2003.
- ____ASTM D790: Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastic and Electrical Insulating Materials, 2003.
- ____ASTM D882: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, 2009.
- ____ASTM D883: Standard Terminology Relating to Plastics, 1999.
- ____ASTM G160: Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial, 2003.
- ____ASTM G21: Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi, 1990.
- ____ASTM G22: Standard Practice for Determining Resistance of Plastics to Bacteria, 1976.
- ____ISO 14851: Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium — Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer.
- ____ISO 14853: Determination of the ultimate anaerobic biodegradation of plastic materials in an aqueous system - Method by measurement of biogas production.
- ____ISO 846: Testing for Fungi and other microorganism actions on plastics.
- ____NF X 41-514: Plastic Materials Protection – Part 2: Test Methods for Determining the Microorganism Resistance of Manufactured Products, 1961. 2008.
- ALBERTSSON, A.; ANDERSON,S.O.; KARLSSON,S. The mechanism of biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, v.18, p.73-87, 1987.
- ALBERTSSON, A.C.; KARLSSON, S. The influence of biotic and abiotic environments on the degradation of polyethylene. *Prog Polym Sci*, v. 15, p.177-192, 1990.
- ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES,I.; ALCANTARA JR, P.; MOREIRA, S.G.C. Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia Flexuosa L.*) oil. *Vibrational Spectroscopy* 33, p.127-131, 2003.
- ARAÚJO, J.R.; WALDMAN, W.R.; De PAOLI, M.A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibers: Coupling agent effect. *Polymer Degradation and Stability*, n.93, p.1770-1775, 2008.

- BENGTSSON, M.; LE BAILLIF, M.; OKSMAN, K. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fiber-polypropylene composites. *Composites: Part A*, 38, p.1922-1931, 2007.
- BLEDZKI, A.K.; JASZKIEWICZ, A. Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibers – A comparative study to PP. *Composites Science and Technology*, 70, p. 1687 – 1697, 2010.
- BLEDZKI, A.K.; JASZKIEWICZ, A.; SCHERZER, D. Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibers. *Composites: Part A*, n.40, p. 404-412, 2009.
- BLEDZKI, A.K.; REIHMANE,S. GASSAN,J. Properties and Modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.59, p.1329-1336, 1996.
- BLEDZKI,A.K.; GASSAN,J. Composites reinforced with cellulose based fibers. *Progress in Polymer Science*. 24, p.221-274, 1999.
- BRANDALISE, R.N. Avaliação da Degradação Biótica e Abiótica da Mistura Polimérica de Polietileno de Alta Densidade com o Poli (álcool vinílico). Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais, Minas e Metalurgia). Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- CALLISTER, W. D. Jr. *Materials Science and Engineering, an Introduction*. 7^a ed., 2007.
- CANEVAROLO, Sebastião V. Jr. *Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo, Ed. Artliber Publishers, 2006.
- CARRASCO, F.; PAGÊS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O.O.; MASPOCH, M.L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, n.95, p.116-125, 2010.
- CHENG, S.; LAU, K.-T.; LIU, T.; ZHAO, Y.; LAM, P.-M.; YIN, Y. Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA Green composites. *Composites: Part B*, n.40, p.650-654, 2009.
- CHEUNG, H.Y.; LAU, K.T.; POW, Y.F.; ZHAO, Y.Q.; HUI, D. Biodegradation of a silkworm silk/PLA composite. *Composites: Part B* n.41, p. 223–228, 2010.
- COELHO, N. S.; ALMEIDA,Y.M.B.; VINHAS, G.M. A Biodegradabilidade da Blenda de Poli(β -Hidroxibutirato-co-Valerato)/Amido Anfótero na Presença de Microrganismos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, nº 3, p. 270-276, 2008.

- CORTI, A.; MUNIYASAMY, S.; VITALI, M.; IMAM, S.H.; CHIellini, E. Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, p. 1106-1114, 2010.
- CYRAS, V.P.; INNACE, S.; KENNY, J.M.; VAZQUES, A. Relationship between processing and properties of biodegradable composites based on PCL/starch matrix and sisal fibers. *Polymer Composites* v.22, p.104–110, 2001.
- DANIEL, Isaac M.; ISHAI, Ori. *Engineering Mechanics of Composite Materials*, New York, 1994.
- DE OCA, H. M.; WARD, I. M. Structure and mechanical properties of PGA crystals and fibers. *Polymer*, v. 47, p. 7070-7077, 2006.
- DE PAOLI, M.A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. Ed. Artliber Publishers, São Paulo, 2009.
- DRUMOND, W.S.; WANG, S.H.; MOTHÉ, C.G. Síntese e caracterização do copolímero Poli (ácido láctico-B-glicol etilênico). *Revista polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, nº 2, p. 74-79, 2004.
- DURÃES, J.A.; DRUMMOND, A.L.; PIMENTEL, T.A.P.F.; MURTA, M.M.; BICALHO, F.S.; MOREIRA, S.G.C.; SALES, M.J.A. Absorption and photoluminescence of Buriti oil/polystyrene and Buriti oil/poly(methylmethacrylate) blends. *European Polymer Journal*, n.42, p. 3324-3332, 2006.
- FECHINE, G. J. M. A Era dos Polímeros Biodegradáveis. *Revista Plástico Moderno*, nº 423, p. 28-38, 2010.
- FERREIRA, A. B. H. *Novo Dicionário da Língua Portuguesa*. Segunda edição. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1986. p.294 e 348 . Acessado em 10/10/2012.
- FLEMMING, H.C. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. *Polymer Degradation and Stability*, v.59, p.309-315, 1998.
- FORTUNATI, E.; ARMENTANO, I.; LANNONIA, A.; KENNY, J.M. Development and thermal behavior of ternary PLA matrix composites. *Polymer Degradation and Stability*, n. 95, p. 2200-2206, 2010.
- FRANÇA, L.F.; REBER, G.; ANGELA, M.; MEIRELES, A.; MACHADO, T.; BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. *The journal of Supercritical Fluids*, n.14, p. 247-256, 1999.

- FUKUSHIMA, K.; ABBATE, C.; TABUANI, D.; GENNARI, M.; CAMINO, G. Biodegradation of poly (lactic acid) and its nanocomposites. *Polymer Degradation and stability*, v. 94, p. 1646 – 1655, 2009.
- GABOARDI, F. Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de blendas de PHB e PEBD com e sem aditivos pró-oxidantes. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco, Itatiba-SP, 2007.
- GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). *Journal Polymers Environment*, v.9, n.2, p. 63-84, 2002.
- GU, J.D. Microbial deterioration and degradation of synthetic polymeric material: recent research advances – *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003.
- GULMINE, J.V.; JANISSEK, P.R.; HEISE, H.M.; AKCELRUD, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability*, v. 79, p. 385-397, 2003.
- GUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: an overview. *Progress in Polymer Science*, n.32, p.455-482, 2007.
- HERRERA-FRANCO, P.J.; VALDEREZ-GONZÁLEZ, A. Mechanical properties of continuous natural fiber-reinforced polymer composites. *Composites: Part A*, v 35, p.339-345, 2004.
- HIDAYAT, A.; TACHIBANA, S. Characterization of polylactic acid (PLA)/kenaf composite degradation by immobilized mycelia of *Pleurotus ostreatus*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 426, p.101-107, 2005.
- HILL, C.A.S.; ABDUL KHALIL, H.P.S. Effect of Fibers Treatments on Mechanical Properties of Coiro r Oil Palm Fiber Reinforced Polyester Composites, v. 78, p. 1685-1697, 2000.
- <http://fantastico.globo.com/Jornalismo/FANT/0,,MUL1003242-15605,00.html>. Acesso em: 18 dez.2012.
- http://www.bbc.co.uk/portuguese/noticias/2009/06/090608_lixounep_ba.shtml. Acesso em: 02 jan.2013.
- http://www.bbc.co.uk/portuguese/noticias/2009/06/090608_lixounep_ba.shtml. Acesso em: 03 jan.2013.
- http://www.unep.org/yearbook/2011/pdfs/plastic_debris_in_the_ocean.pdf. Acesso em: 02 jan.2013.
- http://www.unep.org/yearbook/2011/pdfs/plastic_debris_in_the_ocean.pdf. Acesso em 05 jan.2013.

- HUDA, M.S.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Composites Science and Technology*, n. 68, p. 424-432, 2008.
- IBRAHIM, N.A.; YUNUS, W.M.Z.W.; OTHMAN, M.; ABDAN, K.; HADITHON, K.A. Poly(lactic acid)(PLA)-reinforced Kenaf Fiber Composites: The effect of triacetin. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v.29, n.7, 2010.
- IOVINO, R.; ZULLO, R.; RAO, M.A.; CASSAR, L.; GIANFREDA, L. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polymer Degradation and Stability*, n.93, p.147-157, 2008.
- JOHN, M.J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites – Review. *Carbohydrate Polymers*, n. 71, p.343–364, 2008.
- KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A.C.; KARLSSON, S. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene film exposed to thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, p. 14-20, 2010.
- LEE, S.H.; WANG, S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, n. 37, p. 80-91, 2006.
- LIM, L.-T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing Technologies for poly (lactic acid). *Progress in Polymer Science*, n.33, p.820-852, 2008.
- LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVASAUCCEDO, J.E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere*, v 73, p. 429-442, 2008.
- LUYT, A.S.; MALUNKA, M.E. Composites of low-density polyethylene and short sisal fibers: the effect of wax addition and peroxide treatment on thermal properties. *Thermochimica Acta*, V. 426, p. 101-107, 2005.
- MANSOR, M.K.L.; IBRAHIM, N.A.; YUNUS, W.M.D.Z.W.; RATNAM, C.T. Effect Of Triacetin On The Mechanical Properties, Morphology and Water Absorption Of Poly(Lactic Acid)/Tapioca Starch Composites. *Malaysian Polymer Journal*, v. 6, n. 2, p 165-175, 2011.
- MARONGIU, A.; FARAVELLI, T.; BOZZANO, G; DENTE, M; RANZI, E. Thermal degradation of poly (vinyl chloride). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.70, p. 519-553, 2004.

- MASSARDIER-NAGEOTTE, V.; PESTRE, C.; CRUARD-PRADET, T.; BAYARD, R. Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physic-chemical characterization. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 620-627, 2005.
- MISRA, M.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K. Engineered natural fiber reinforced polypropylene composites: influence of surface modifications and novel powder impregnation processing. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 16, p. 999-1015, 2002.
- MOREIRA, A.L.; ALMEIDA, W.S.; SCABBIA, R.J.A.; TEIXEIRA, R.R.P. Dosagem de ácido láctico na produção de cana de etanol a partir da cana de açúcar. *Biológico*, São Paulo, v.71,n.1,p69-76, 2010.
- MOTTA, A. C. Síntese e caracterização do Poli (L-láctico) – PLLA e Poli (L-láctico-co-ácido glicólico) – PLGA e Estudo da degradação “in vitro”. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, São Paulo, Campinas, 2002.
- NANPOOTHIRI, K.M.; NAIR, N.R.; JOHN, R.P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, n.101, p.8493-8501, 2010.
- NEKLYUDOV, A.D.; FEDOTOV, G.N.; IVANKIN, A.N. Intensification of composting processes by aerobic microorganisms: A review. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 44, p. 6-18, 2008.
- NETO, F.L; PARADINI, L.C. *Compósitos Estruturais, Ciência e Tecnologia*. Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1ª edição, 2006.
- NOHARA, L. B ; KAWAMOTO, A. M; NOHARA E. L. Otimização da Interface/Interfase de Compósitos Termoplásticos de Fibra de Carbono/PPS pelo uso do Poli(ácido âmico) do tipo BTDA/DDS. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 3, p. 180-187, 2007.
- O'DONNELL, A.; DWEIB, M.A.; WOOL, R.P. Natural fiber composites with plant oil-based resin. *Composites Science and Technology*, 64, p. 1135-1145, 2004.
- OJEDA, T.F.M. Biodegradabilidade de Materiais Poliméricos. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- OKSENTEVICH, L.A.; BADAYEVA, M.M.; TULENINOVA, G.I.; EDNIKOV, A.N. The thermal degradation mechanism of model compounds of aromatic polyimides. *Polymer Science, U.S.S.R.*, 19, p .637-645, 1997.

- OKSMAN, K.; SKRIFVAR, M.; SELIN, J.F. Natural fibers as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*, v.63, p. 1317-1324, 2003.
- OLIVEIRA, E.C.A.; SARTORI, R.H.; GARCEZ, T.B. Tese de Doutorado Universidade de São Paulo, Escola superior de agricultura Luiz de Queiroz, Programa de pós-graduação em solos e nutrição de plantas, 2008.
- OTAKE, Y.; KOBAYASHI, T.; ASHABE, H.; MURAKAMI, N.; ONO, K. Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinylchloride, and ureae formaldehyde resin buried under soil for over 32 years. *J Appl Polym Sci* v. 56, p.1789-1796, 1995.
- QIN, L.; QIU, J.; LIU, M.; DING, D.; SHAO, L.; LÜ, S.; ZHANG, G.; ZHAO, Y.; FU, X. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate). *Chemical Engineering Journal*, 2010.
- REZENDE, M.C., COSTA, M. L., BOELHO, E.C., *Compósitos Estruturais Tecnologia e Prática*, Editora Artliber, São Paulo, 2011.
- ROSA, D.S.; CHUI, Q.S.H.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J.A.M. Avaliação da Biodegradação de Poli (Hidroxibutirato), Poli (Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli (caprolactona) em Solo Compostado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, nº 4, p. 311-317, 2002.
- ROSA, D.S.; FRANCO, B.L.M.; Calil, M.R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.11, n.2, p.82-88, 2001.
- ROSA, D.S.; PANTÂNO FILHO, R. Biodegradação – Um ensaio com polímeros. São Paulo, Ed. Universitária São Fransico e Ed. Moara, 2003.
- RUTKOWSKA, M.; HEIMOWSKA, A.; KRASOWSKA, K.; JANIK H. Biodegradability of polyethylene starch blends in sea water. *Pol J Environ Stud*, v.11, p.267-274, 2002.
- SANTOS, R. da S.; SOUZA, A. A. de; PAOLI, M.-A.De; SOUZA, C.M.L. Cardanol-fornaldehyde thermoset composites reinforced with buriti fibers: Preparation and characterization. *Composites: Part A*, n.41, p.1123-11239, 2010.
- SATYANARAYANA, K.G.; ARIZAGA, G.G.C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. *Progress in Polymer Science*, n.34, p.982-1021, 2009.
- SAWPAN, M.A.; PICKERING, K.L.; FERNYHOUGH, A. Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites. *Composites Part A*, v.42, p.310-319, 2011.

- SCHMACK, G.; JEHNICHEN, D.; VOGEL, R.; TÄNDLER, B.; BEYREUTHER, R.; JACOBSEN, S.; FRITZ, H.-G. Biodegradable fibers spun from poly(lactide) generated by reactive extrusion. *Journal of Biotechnology*, n.86, p. 151-160, 2001.
- SCHWARZENEGGER, A.; ADAMS, L.S.; BROWN, M.R.; MULÉ, R.; CHESBRO, W.; PETERSEN, G.; DANZINGER, J.; PEACE, C.; LEARY, M. Performance evaluation of environmentally degradable plastic packaging and disposable food service ware – Final Report. California State University, Chico Research Foundation. Sacramento, USA, jun. 2007.
- SCOTT, G. Initiation Processes in polymer degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 48, p. 315-324, 1995.
- SIMONOSKI, Félix. Biomaterials Tutorial - Poly (lactic acid) PLA and Poly (glycolic acid) PGA. University of Washington Engineered Biomaterials. Disponível em: www.uweb.engr.washington.edu/research/tutorials/plagla.html. Acessado em 13 de setembro de 2012.
- SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 93, p. 561-584, 2007.
- SINGH, S.; MOHANTY, A.; MISRA, M., Hybrid bio-composite from talc, wood fiber and bioplastic: Fabrication and characterization. *Composites Part A*, V.41, p.304-312, 2010.
- SMITH, M. B.; MARCH, J.. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. 6ª edição, Wiley, 2007.
- SOLARSKI, S., FERREIRA, M., DEVAUX, E. Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry. *Polymer Communication*, v.46, p.11187-12032, 2005.
- STROMBERG, E.; KARLSSON, S. The effect of biodegradation on surface and bulk property changes of polypropylene, recycled polypropylene and polylactide biocomposites. *International Biodeterioration & Biodegradation*, n.63, p.1045–1053, 2009.
- SUDHAKAR, M.; TRISHUL, A.; DOBLE, M.; KUMAR, K.S.; JAHAN, S.; INBAKANDAN, D.; VIDUTHALAI, R.R.; UMADEVI, V.R.; MURTHY P.S.; VENKATESAN, R. Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean Waters. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, p.1743-1752, 2007.
- SUMMERSCALES, J.; DISSANAYAKE, N. P. J.; VIRK, A. S.; HALL, W. A review of best fibers and their composites, Part 1 – Fibers as reinforcements. *Composites: Part A*, n.41, p. 1329-1335, 2010.

- SYKACEK, E.; HRABALOVA, M.; FRECH, H.; MUNDIGLER, N. Extrusion of Five biopolymers reinforced with increasing Wood flour concentration on a production machine, injection molding and mechanical performance. *Composites: Part A*, n.40, p. 1272-1282, 2009.
- TAO, Y.; YAN, L.; JIE, R. Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, n.19, p.651-655, 2009.
- TERAMOTO, N.; URATA, K.; OZAWA, K.; SHIBATA, M. Biodegradation of aliphatic polyester composites reinforced by abaca fiber. *Polymer Degradation and Stability*, n.86, p. 401-409, 2004.
- VAN DEN OEVER, M.J.A.; BECK, B.; MÜSSIG, J. Agrofiber reinforced poly(lactic acid) composites: Effect of moisture on degradation and mechanical properties. *Composites: Part A*, n.41, p.1628-1635, 2010.
- VANIN, M.; SANTANA, C. C.; TORRIANI, I. L.; PRIVELIC, T.; DUEK, E.A.R. Estudo da degradação “In Vitro” de Blendas de Poli (B-Hidróxibutirato) (PHB) / Poli (L-ácido láctico) (PLLA) na Forma de Filmes. *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n° 3, p. 187-193, 2004.
- WEIR, N.A.; BUCHANAN, F.J.; ORR, J.F.; FARRAR, D.F.; BOYD, A. Processing, annealing and sterilization of poly-l-lactide. *Biomaterials*. v 25, p. 3939-3949, 2004.
- WIEBECK, H. & HARADA, J. *Plásticos de Engenharia*. Artliber: São Paulo, 2005.
- YU, T.; REN, J.; LI, S.; YUAN, H.; LI, Y. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. *Composites: Part A*, n.41, p.499-505, 2010.
- ZHAO, Y.K.; CHEUNG, H.Y.; LAU, K.T.; XU, C.L.; ZHAO, D.D.; LI, H.L. Silk worm silk/poly(lactic acid) biocomposites: Dynamic mechanical, thermal and biodegradable properties. *Polymer Degradation and Stability*, 95, p.1978-1987, 2010.

ANEXO 1

Temperaturas características de degradação térmica do TGA das amostras preparados com e sem adição do agente de acoplamento triacetin

Amostra Processada	Onset (°C)	T_d (°C)
PLA	318,9	361,5
PLA/B25	63,8/286,7	87,3/326,4
PLA/B50	63,2/284,9	86,9/328,2
PLA/B75	63,8/283,7	85,9/326,8
PLA/BM	64,9/290	88,2/342,5
PLA/T _{2,5}	104/305,7	127/358,2
PLA/T ₅	102,8/303,8	128,4/356,9
PLA/B _{20M} /T _{2,5}	112,6/302,3	125,9/348,9
PLA/B _{20M} /T ₅	109,8/300,3	127,6/348,8
Amostra Virgem	Onset (°C)	T_d (°C)
Fibra	25,2/230,3/315/384	48/280,6/334,4/400
PLA _{virgem}	311,9	361,5
Triacetin	114,2	195,9

ANEXO 2

Resultados do *onset* do segundo evento de perda de massa das amostras submetidas à degradação biológica em solo simulado, em diferentes períodos de exposição

Amostra	<i>Onset</i> (°C)	<i>Endset</i> (°C)	T_d (°C)
PLA	318,9	374,8	361,5
PLA/T ₅	102,8/303,8	179,7/373,8	128,4/356,9
PLA/B _{30M}	64,9/290	107,7/356	88,2/342,5
PLA/B _{30M} /T ₅	109,8/300,3	175,8/348,8	175,8/372
PLA/30 _{solo}	298,2	368,3	348,8
PLA/T ₅ /30 _{solo}	302,4	371,2	360,6
PLA/B _{30M} /30 _{solo}	286,1	353,5	338,8
PLA/B _{30M} /T ₅ /30 _{solo}	298,9	368,1	332,3
PLA/60 _{solo}	309,2	370,1	358,6
PLA/T ₅ /60 _{solo}	302	379,3	360,5
PLA/B _{30M} /60 _{solo}	284,3	361,7	335,6
PLA/B _{30M} /T ₅ /60 _{solo}	298,5	369,6	327,7
PLA/90 _{solo}	305,1	374,6	367
PLA/T ₅ /90 _{solo}	298,2	373,3	348,8
PLA/B _{30M} /90 _{solo}	286,5	361,5	347,9
PLA/B _{30M} /T ₅ /90 _{solo}	295	356,8	332,7
PLA/120 _{solo}	280,6	372	358,5
PLA/T ₅ /120 _{solo}	305,13	349,4	322,9
PLA/B _{30M} /120 _{solo}	287,3	357,8	338,3
PLA/B _{30M} /T ₅ /120 _{solo}	298	370,2	331,2
PLA/150 _{solo}	278,6	357,2	341,6
PLA/T ₅ /150 _{solo}	291,06	348,4	331,1
PLA/B _{30M} /150 _{solo}	278,7	344,7	328,1
PLA/B _{30M} /T ₅ /150 _{solo}	281,6	358,3	327,9

ANEXO 3

Termograma do TGA das amostras expostas ao ambiente marinho simulado após diferentes períodos.

