

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS LONDRINA
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

PAULA FERNANDA ALMEIDA GONÇALVES

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS
BIODEGRADÁVEIS OBTIDOS VIA EXTRUSÃO A PARTIR DE
PLA (ÁCIDO POLILÁTICO), AMIDO DE MANDIOCA, GLICEROL E
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2013

PAULA FERNANDA ALMEIDA GONÇALVES

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS OBTIDOS VIA EXTRUSÃO A
PARTIR DE PLA (ÁCIDO POLILÁTICO), AMIDO DE MANDIOCA,
GLICEROL E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso,
apresentado como requisito parcial, para
obtenção do Título de Bacharel em
Engenharia Ambiental, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus
Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira

Co-orientador: Profa. Dra. Isabel Craveiro
Moreira

Colaboradora: Profa. Dra. Suzana Mali de
Oliveira

LONDRINA

2013



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS OBTIDOS VIA EXTRUSÃO A PARTIR DE PLA (ÁCIDO POLILÁTICO), AMIDO DE MANDIOCA, GLICEROL E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

por

Paula Fernanda Almeida Gonçalves

Monografia apresentada no dia 15 de abril de 2013 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dra. Elisângela Corradini
(UTFPR)

Prof. Dra. Isabel Craveiro Moreira
(UTFPR)

Profa. Dr. Fabio Cezar Ferreira
(UTFPR)
Orientador

Prof. Dra. Ligia Flávia Antunes Batista
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

Dedico o presente trabalho à minha amada mãe, Dirce Almeida e seu companheiro Assis dos Santos, e ao meu querido pai, Celso José Gonçalves e sua esposa Emília Cirqueira, por todo o apoio emocional e financeiro oferecido durante todo o período desta longa jornada acadêmica, desde o ensino fundamental até a conclusão dessa etapa na minha vida.

À toda minha família amada, que me deu todo o suporte para conclusão da graduação, em especial às minhas irmãs: Caroline, Brenda, Gyovanna, Bruna e Rafaela, aos meus tios João Batista Cordeiro e Maria Eroni Cordeiro, sem os quais nada teria sentido.

À memória de Allan Nishioka e Paulo Sérgio Martins, que demonstraram por meio de suas lutas para sobreviver, que, todo o momento é precioso e deve ter seu valor devidamente reconhecido e aproveitado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder a maior dádiva: a vida. E por toda força oferecida para vencer mais essa etapa da minha vida.

É com muita satisfação que agradeço a todos que se envolveram na execução de mais essa etapa da minha formação acadêmica. Desde já, peço desculpas se esquecer de algum nome que tenha contribuído na execução desse trabalho, mas agradeço muito a todos pela colaboração.

Agradecimentos ao Prof. Dr. Fabio Cezar Ferreira pela confiança, oportunidade e orientação deste trabalho.

Da mesma forma, agradeço carinhosamente à Profa. Dra. Isabel Craveiro Moreira pela sua co-orientação neste trabalho, e por sua disposição neste tempo em que desenvolvemos este. E ainda, agradeço muito a Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira pela colaboração e por toda contribuição na execução do presente trabalho.

A todos os técnicos(as) de laboratórios, tanto da Universidade Estadual do Paraná, como da UTFPR, pela disponibilidade que demonstraram em me ensinar, ajudar e executar as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Cláudio Takeo Ueno, a Prof. Dra. Patrícia Carneiro Lobo Faria, a Prof. Dra. Lúcia Felicidade Dias, ao Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres, ao Prof. Msc Bruno de Oliveira Freitas, à Prof. Dra. Elisangela Corradini, à Prof. Dra. Lígia Flávia Antunes Batista, pelas observações pertinentes e todos os esclarecimentos de dúvidas que tive enquanto executava este trabalho. À Prof. Dra. Gizilene Maria de Carvalho pelos espectros de infravermelho. Em especial, à Dra. Tatiane Cristina Dal Bosco, que sempre esteve disposta a me ajudar, aconselhar e orientar em todos os meus passos profissionais e pessoais.

Agradeço também a todos os professores da graduação que em algum momento colaboraram, de forma direta ou indireta, no desenvolvimento e execução do projeto e deste trabalho final de conclusão de curso, e, em especial à banca examinadora, pela contribuição na avaliação deste trabalho.

Agradeço a minha família, que mesmo distante, sempre me apoiou e me manteve firme nos momentos difíceis dessa etapa da minha vida.

Sou grata também a todos os meus queridos amigos, que de alguma forma estiveram envolvidos na execução do presente trabalho, e, além disso, que compartilharam comigo vários momentos especiais nesse período acadêmico, tanto dentro como fora da Universidade, sempre me mantendo firme e segura para conseguir terminar a graduação de maneira honrosa. Dessa forma, é com muito carinho que agradeço, em especial, todos os momentos compartilhados durante todo o curso à: Alisson Boeing, Ana Carolina Jacobs, Arthur Rojo, Bruna Fávaro, Carolina Arfelli, Daniel Moco, Edson Massi, Felipe Nunes, Fernanda Mangili, Gabriel Barca, Isabela Machado, Lívia Bueno, Lívia Deliberador, Marcela Arfelli, Mariana Sbizzarro, Mônica Bertachi, Nariane Bernardo, Noelle Salsa, Newmar Vernilo, Rafael Ciciliato, Vitor Alvares, Vitor Galdino, Vinícius Sichieri e Tais Albertoni. Sendo que cada pessoa marcou, compartilhou e esteve ao meu lado em diferentes momentos, seja de tristeza e de desafios, como de alegria e felicidade. Muito obrigada pela paciência, amizade, carinho, compreensão e toda ajuda oferecida durante essa longa jornada acadêmica, que foi muito especial em minha vida. E mesmo sabendo que a distância irá separar-me de várias pessoas, o sentimento que ficou marcado jamais será apagado.

Gostaria de agradecer também a todos os amigos que fiz durante a execução do meu Estágio Curricular Obrigatório, realizado na EMBRAPA SOJA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), agradeço, dessa forma, a todos os funcionários da empresa que contribuíram com a execução das atividades que acrescentaram na minha formação profissional e pessoal. E ainda, em especial, torno público o meu sentimento de gratidão: ao meu supervisor direto Sr. Cláudio Briganó e também ao Moisés de Aquino, ao Igor Ayroza, à Maurícia Arruda, ao Marcos Oliveira, ao “Marcão”, ao João Roberto, à Tamyres Degan e ao Tony Degan, à Flávia Gonçalves, ao Bruno Teruo, à Kelly, ao Emídio, ao Reinaldo Campos, Cristina, Guilherme, Ingrid, Camila, que não somente colaboraram com o trabalho desenvolvido na empresa, mas que, além disso, me ampararam em momentos de dificuldade durante o período do estágio juntamente com a graduação.

Por fim, agradeço a todos pela colaboração direta ou indiretamente na conclusão de mais esta etapa dessa longa jornada acadêmica.

Muito obrigada!

“The earth has enough for all our needs, but only enough.”
(GANDHI, Maratma).

“A Terra tem o suficiente para todas as nossas necessidades, mas somente o necessário.” (GANDHI, Maratma).

GONÇALVES, Paula Fernanda Almeida. **Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos biodegradáveis obtidos via extrusão a partir de PLA (ácido polilático), amido de mandioca, glicerol e bagaço de cana-de-açúcar.** 2013. 83 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental). – Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Londrina, 2013.

RESUMO

Há tempos é percebida a importância dos materiais poliméricos no cotidiano das sociedades, uma vez que esses possuem diversas aplicações. Porém, pode-se afirmar que a grande maioria desses materiais são transformações de material plástico originários do petróleo. Além da utilização e do esgotamento de recursos naturais (petróleo), a maior preocupação relacionada a esses materiais consiste na destinação e disposição final desses materiais. De frente a tal problemática pode-se citar o estudo e desenvolvimento de novos materiais poliméricos biodegradáveis, como uma proposta para minimizar impactos e passivos ambientais. Portanto, este trabalho teve como objetivo a obtenção de compósitos poliméricos biodegradáveis via extrusão, produzidos por diferentes formulações de PLA (ácido polilático), amido de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar (resíduo lignocelulósico) e glicerol, assim como a caracterização das suas propriedades físico-químicas e biodegradáveis. Os compósitos foram preparados com uma extrusora de laboratório e foram utilizadas quantidades variáveis de fibras e amido e quantidades fixas de glicerol e PLA, que resultou em 3 tipos de formulações (FC, F1 e F2). Os resultados indicaram que: (i) foi possível preparar compósitos tanto de amido de mandioca como com fibras provenientes do bagaço de cana-de-açúcar; (ii) espectros de FT-IR mostraram as estruturas das formulações após a incorporação do amido de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar e glicerol; (iii) a densidade média de FC foi de 0,0148, F1 de 0,0175 e F2 0,0130 g/cm³. Somente o FC apresentou um coeficiente de variação maior que 10%, representando uma média dispersão de boa precisão, sendo que F1 e F2 apresentaram CV menor que 10%, onde o valor do erro é mínimo; (iv) a Formulação F2 apresentou a maior capacidade de absorção de água em todos os intervalos de tempo quando comparada às outras amostras (FC e F1); (v) o teste de biodegradabilidade apesar de ser simples e rápido (14 dias) apresentou resultados de perda de massa e a análise visual dos compósitos mostrou que todas as formulações apresentaram sinais de degradação com sua estrutura mais finas e quebradiças, mas a Formulação F2 foi a que apresentou mais pontos ou regiões de fragmentação e sinais de biodegradação, as amostras preparadas de PLA não apresentaram alterações. Este estudo mostrou-se importante, pois foi possível obter um material biodegradável, com adequadas e excelente taxa de biodegradação, além de ser composto de resíduo industrial de baixo valor agregado.

Palavras-chave: Polímeros biodegradáveis. PLA (ácido polilático). Bagaço de cana-de-açúcar. Amido. Glicerol. Extrusão.

GONÇALVES, Paula Fernanda Almeida. **Obtainment and characterization of biodegradable polymer composites obtained by extrusion from PLA (polylactic acid), cassava starch, glycerol and sugar cane bagasse.** 2013. 83 f. Course Conclusion work (Bachelor of Environmental Engineering). - Environmental Engineering Graduation, Federal Technological University of Parana (UTFPR). Londrina, 2013.

ABSTRACT

For a long time is perceived the importance of polymeric materials in the society daily life, once they have several applications. However, we can say that the vast majority of these materials are plastic material transformations originated from oil. In addition to the use and depletion of natural resources (oil), the greatest concern related to these materials is the destination and disposal of these materials. Facing such a problem it can be cited the study and development of new biodegradable polymeric materials, such as a proposal to minimize environmental impacts. Therefore, this work had as objective to obtain of biodegradable polymeric composites through extrusion, produced by different formulations of PLA (polylactic acid), cassava starch, sugar cane bagasse (lignocellulosic residue) and glycerol, as well as the characterization of their physico-chemical and biodegradable properties. The composites were prepared with a laboratory extruder and used varying amounts of starch and fiber and fixed amounts of glycerol and PLA, which resulted in 3 types of formulations (FC, F1 and F2). The results indicated that: (i) it was possible to prepare both composites of cassava starch as well as with fibres from sugar cane bagasse; (ii) FT-IR spectra showed the structures of the formulations after incorporation cassava starch, bagasse of sugar cane and glycerol; (iii) the average density of FC was 0.0148, F1 and F2 0.0130 0.0175. Only the FC has a coefficient of variation greater than 10 per cent, representing an average dispersion of good accuracy, and F1 and F2 presented CV less than 10 per cent, where the value of the error is minimal; (iv) The F2 formula presented the highest water absorption capacity at all intervals when compared to the other samples (FC and F1); (v) the biodegradability test, despite being simple and fast (14 days), presented results of mass loss and the visual analysis of composites showed that all the formulations showed signs of degradation based on their thinner and brittle structure, but the formulation was presented the F2 more points or regions of fragmentation and signs of biodegradation, the prepared specimens of PLA showed no changes. This study was important because it was possible to obtain a biodegradable material, with adequate and excellent biodegradation rate, in addition to being composed of industrial waste of low added value.

Keywords: Biodegradable polymers. PLA (Polylactic Acid). Sugar cane bagasse. Starch. Glycerol. Extrusion.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 1 | - Reação de polimerização sintetizada..... | 21 |
| Figura 2 | - Segmentação do Mercado de Transformados Plásticos Por Aplicação / 2010..... | 22 |
| Figura 3 | - Estrutura química do PLA..... | 26 |
| Figura 4 | - Processo de produção de PLA..... | 27 |
| Figura 5 | - Estereoisômeros do ácido lático..... | 27 |
| Figura 6 | - Cadeia de celulose..... | 29 |
| Figura 7 | - A celulose..... | 29 |
| Figura 8 | - Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b)..... | 30 |
| Figura 9 | - Estrutura química do glicerol..... | 32 |
| Figura 10 | - Coleta do resíduo industrial..... | 34 |
| Figura 11 | - PLA <i>resin</i> REVODE 201..... | 35 |
| Figura 12 | - Bagaço de cana-de-açúcar seco..... | 36 |
| Figura 13 | - Corte manual do bagaço de cana-de-açúcar seco..... | 37 |
| Figura 14 | - Bagaço de cana-de-açúcar seco cortado..... | 37 |
| Figura 15 | - Moinho de facas do tipo “Thomas Wiley” – à esquerda e o processo de trituração do bagaço de cana-de-açúcar - à direita..... | 38 |
| Figura 16 | - Bagaço de cana-de-açúcar triturado..... | 38 |
| Figura 17 | - Bagaço de cana-de-açúcar peneirado..... | 39 |
| Figura 18 | - Fluxograma detalhado do processo de preparação do bagaço de cana-de-açúcar para extrusão..... | 39 |
| Figura 19 | - Pesagem em balança analítica do bagaço de cana-de-açúcar..... | 40 |
| Figura 20 | - Bagaço de cana-de-açúcar em dessecador..... | 40 |
| Figura 21 | - Preparação da Formulação FC..... | 42 |
| Figura 22 | - Extrusora dupla-rosca de laboratório..... | 43 |
| Figura 23 | - Extrusão dos compósitos..... | 43 |
| Figura 24 | - Preparação das amostras para determinação da CAA dos compósitos produzidos..... | 45 |
| Figura 25 | - Imersão das amostras em água destilada..... | 45 |
| Figura 26 | - Preparação dos compósitos para análise de biodegradabilidade..... | 46 |
| Figura 27 | - Inserção dos compósitos em leira de compostagem..... | 48 |
| Figura 28 | - PLA puro, Formulação FC, F1 e F2..... | 50 |
| Figura 29 | - Preparação das amostras para determinação da CAA dos compósitos produzidos..... | 45 |
| Figura 30 | - Análise da biodegradabilidade dos compósitos após 4 dias..... | 60 |
| Figura 31 | - Análise visual da biodegradabilidade do da Formulação F2 após 4 dias..... | 61 |
| Figura 32 | - Análise visual da biodegradabilidade das Formulações FC, F1 e F2 após 14 dias | 62 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | | |
|-----------|---|----|
| Gráfico 1 | - Espectro de FT-IR do PLA (ácido polilático)..... | 51 |
| Gráfico 2 | - Espectro de FT-IR da Formulação FC..... | 52 |
| Gráfico 3 | - Espectro de FT-IR da Formulação F1..... | 53 |
| Gráfico 4 | - Espectro de FT-IR da Formulação F2..... | 54 |
| Gráfico 5 | - Comparação entre os espectros de FT-IR do PLA e das Formulações FC, F1 e F2..... | 54 |
| Gráfico 6 | - Análise de variância da densidade das Formulações FC, F1 e F2..... | 57 |
| Gráfico 7 | - Capacidade de Absorção de água (CAA) das Formulações FC, F1 e F2..... | 59 |
| Gráfico 8 | - Análise de variância da análise de biodegradabilidade das médias das perdas de massa das Formulações FC, F1 e F2..... | 64 |

LISTA DE QUADROS

| | | |
|----------|--|----|
| Quadro 1 | - Resultados da capacidade de absorção de água (CAA) das amostras, em diferentes tempos (1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min)..... | 58 |
| Quadro 2 | - Cronograma das atividades desenvolvidas no TCC 1 e 2... | 69 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabela 1 | - Propriedades químicas do bagaço de cana-de-açúcar..... | 29 |
| Tabela 2 | - Propriedades do PLA..... | 35 |
| Tabela 3 | - Formulações dos compósitos poliméricos..... | 41 |
| Tabela 4 | - Dimensões das amostras utilizadas para determinação de absorção de água nos compósitos produzidos..... | 44 |
| Tabela 5 | - Dimensões das amostras FC, F1 e F2 para análise de densidade..... | 46 |
| Tabela 6 | - Dimensões das amostras FC, F1 e F2 para análise de biodegradabilidade..... | 47 |
| Tabela 7 | - Massa das amostras FC, F1, F2 e PLA para análise de biodegradabilidade..... | 47 |
| Tabela 8 | - Teor de umidade do bagaço de cana-de-açúcar..... | 49 |
| Tabela 9 | - Análise estatística do teor de umidade das amostras..... | 49 |
| Tabela 10 | - Massa das Formulações FC, F1 e F2..... | 55 |
| Tabela 11 | - Análise estatística das massas das Formulações FC, F1 e F2..... | 55 |
| Tabela 12 | - Densidade obtida das amostras..... | 56 |
| Tabela 13 | - Análise estatística da densidade das amostras..... | 56 |
| Tabela 14 | - Resultados da análise de variância referente aos valores da CAA das Formulações FC, F1 e F2 nos diferentes tempos..... | 60 |
| Tabela 15 | - Teste de Tukey para comparação da CAA das Formulações FC, F1 e F2 nos diferentes tempos..... | 60 |
| Tabela 16 | - Massa das amostras FC, F1, F2 e PLA após 14 dias da análise de biodegradabilidade..... | 62 |
| Tabela 17 | - Perda de massa das amostras FC, F1, F2 e PLA após 14 dias da análise de biodegradabilidade..... | 62 |
| Tabela 18 | - Análise estatística da perda de massa das amostras FC, F1, F2 e PLA após 14 dias da análise de biodegradabilidade..... | 63 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.1 | CONTEXTUALIZAÇÃO | 15 |
| 1.2 | OBJETIVOS GERAIS | 17 |
| 1.2.1 | Objetivos Específicos | 17 |
| 1.3 | JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA | 18 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO | 20 |
| 2.1 | POLÍMEROS | 20 |
| 2.2 | MATERIAIS/PRODUTOS POLIMÉRICOS | 22 |
| 2.2.1 | Polímeros Sintéticos | 23 |
| 2.2.2 | Polímeros Biodegradáveis | 24 |
| 2.3 | ÁCIDO POLILÁTICO OU POLIACTATO – PLA | 25 |
| 2.4 | BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR | 28 |
| 2.5 | AMIDO | 30 |
| 2.6 | GLICEROL | 31 |
| 2.7 | PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS COMPÓSITOS BIOPOLIMÉRICOS | 33 |
| 3 | MATERIAS E MÉTODOS | 34 |
| 3.1 | MATERIAIS | 34 |
| 3.2 | MÉTODOS | 36 |
| 3.2.1 | Preparo do Bagaço de Cana-de-açúcar para Extrusão | 36 |
| 3.2.2 | Caracterização do Bagaço de Cana-de-açúcar | 40 |
| 3.2.2.1 | Determinação do teor de umidade | 40 |
| 3.2.3 | Formulação e Preparação dos Compósitos | 41 |
| 3.2.4 | Processo de Extrusão para Obtenção dos Compósitos | 42 |
| 3.2.5 | Caracterização dos Compósitos Produzidos | 44 |
| 3.2.5.1 | Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) | 44 |
| 3.2.5.2 | Determinação da capacidade de absorção de água (CAA) | 44 |
| 3.2.5.3 | Densidade | 45 |
| 3.2.5.4 | Análise da biodegradabilidade | 45 |
| 3.2.6 | Análises Estatísticas dos Dados Obtidos | 48 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 49 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR | 49 |
| 4.1.1 | Determinação do Teor de Umidade | 40 |
| 4.2 | FORMULAÇÃO DOS COMPÓSITOS | 50 |
| 4.3 | CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS | 51 |
| 4.3.1 | Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR) | 51 |
| 4.3.1.1 | FT-IR do PLA (ácido polilático) | 51 |
| 4.3.1.2 | FT-IR da Formulação (FC) | 52 |
| 4.3.1.3 | FT-IR das Formulações F1 e F2 | 53 |
| 4.3.2 | Densidade | 55 |
| 4.3.3 | Determinação da Capacidade de Absorção de Água (CAA) | 57 |
| 4.3.4 | Avaliação da Biodegradabilidade dos Compósitos | 60 |
| 5 | CONCLUSÃO | 65 |
| 6 | POSSÍVEIS FUTUROS TRABALHOS | 67 |
| 7 | CRONOGRAMA | 68 |
| 7.1 | ETAPAS | 69 |
| 7.1.1 | 1ª Etapa | 69 |

| | |
|-------------------------|-----------|
| 7.1.2 2ª Etapa..... | 70 |
| 7.1.3 3ª Etapa..... | 70 |
| REFERÊNCIAS..... | 71 |
| APÊNDICES | 78 |

1 INTRODUÇÃO

Nesse capítulo são abordados os seguintes temas: (i) contextualização, (ii) objetivos gerais e específicos, (iii) justificativa e relevância da pesquisa; e (iv) estrutura do trabalho.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Desde os primórdios, é percebida a importância dos materiais poliméricos no cotidiano das sociedades, uma vez que esses possuem diversas aplicações, como por exemplo, em utensílios domésticos, embalagens, biomateriais, peças e equipamentos automotivos, construção civil, entre outras (ROSA et al., 2000; CANEVAROLO, 2002; SILVA et al., 2003; PIATTI et al., 2005). Porém, pode-se afirmar que a grande maioria desses materiais são transformações de material plástico originários do petróleo, devido às suas características, sendo utilizado em praticamente todas as atividades econômicas e cotidianas (SINDIPLAST, 2011).

Nas últimas décadas é notório que o crescente aumento da urbanização, em escala global, tem levado a um aumento na geração de resíduos, o qual hoje representa um dos maiores impactos causado ao meio ambiente (KUMAR, 2010 apud BRITO, 2011). Dentro deste contexto, pode-se destacar a evolução no descarte de materiais plásticos no Brasil e no mundo, originários de fontes não renováveis e não biodegradáveis (CARR, 2007). Pesquisas realizadas apontam que 20% da composição da coleta seletiva de 443 municípios brasileiros são plásticos (CEMPRE, 2010). Segundo o SINDIPLAST (2011) tem-se que: “o consumo anual médio per capita de plásticos no Brasil é de cerca de 30 kg/habitante e a tendência é que esse indicador aumente”. Esse consumo pode chegar a 100 kg/habitante nos países mais desenvolvidos. O consumo brasileiro de plásticos gira em torno de 6,2 milhões de toneladas e cresce cerca de 5% ao ano (SINDIPLAST, 2011).

A maior preocupação relacionada a esses materiais consiste na destinação e disposição final desses materiais. Portanto, há tempos vem se desenvolvendo novas tecnologias para o tratamento desses resíduos, sendo que as soluções mais

utilizadas são o aterramento, incineração, reciclagem ou compostagem (DASKALAPOULAS et al., 1997 apud CALVÃO, 2009).

De frente a tal problemática pode-se citar o estudo e desenvolvimento de novos materiais poliméricos biodegradáveis, provenientes de fontes renováveis, como uma proposta para minimizar impactos e passivos ambientais. A produção desses materiais ecologicamente e ambientalmente corretos pode ser enxergada como contribuinte para o desenvolvimento sustentável (BRITO, 2011). Sendo que tal desenvolvimento citado pela Comissão Mundial do Meio Ambiente e Desenvolvimento (*World Commission on Environment and Development – WCED*) é aquele que atende as necessidades da geração atual sem comprometer as necessidades das futuras gerações, sendo designado como o desenvolvimento que não esgota os recursos para o futuro (VARGAS, 2000; BLANCO, 2008; CALVÃO, 2009; KARAKOSTA, 2010 apud BRITO, 2011).

Segundo George (2001) apud Razera (2006),

A conscientização com relação a questões relacionadas ao impacto ambiental e desenvolvimento sustentável tem levado a renovação no interesse em materiais provenientes de fontes naturais, aumentando a introdução de novas matérias-primas e produtos (GEORGE, 2001 apud RAZERA, p.1).

Deste modo, pesquisas vêm sendo desenvolvidas em busca de polímeros biodegradáveis que atendam as propriedades dos polímeros convencionais sintéticos (principalmente em relação à resistência).

Um polímero biodegradável que tem sido bastante estudado nas últimas décadas é o PLA (ácido polilático) (WANG et al., 2008), o qual possui propriedades bastante semelhantes aos demais polímeros derivados do petróleo, tal como o polipropileno. Porém, o custo de produção desse polímero é ainda bastante alto se comparado aos demais polímeros sintéticos. De acordo com Pelicano et al. (2009), “quando comparado ao polímero convencional, o alto custo na produção de polímeros biodegradáveis dificulta muito o seu emprego para a maioria das indústrias”.

Portanto, existem estudos referentes à adição de amido e também de fibras de celulose em misturas poliméricas (blendas) que visam melhorar a biodegradabilidade dos compósitos à base de PLA, bem como reduzir custos da produção desses biopolímeros (SHIN et al., 2006; YU et al., 2006; WANG et al.,

2008; VERCELHEZE et al., 2012; GARCÍA et al., 2012; MARAIS et al., 2012). Essas pesquisas buscam avaliar as características e propriedades dos compósitos produzidos.

1.2 OBEJTIVO GERAL

Esse trabalho teve como objetivo geral a obtenção de compósitos poliméricos biodegradáveis via extrusão, produzidos por diferentes formulações de PLA (ácido polilático), amido de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar (resíduo lignocelulósico) e glicerol, assim como a caracterização das suas propriedades físico-químicas e biodegradáveis.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Preparar o bagaço de cana-de-açúcar para viabilizar o processo de extrusão;
- Caracterizar o bagaço de cana-de-açúcar, quanto ao seu teor de umidade;
- Desenvolver misturas poliméricas em diferentes formulações com as matérias-primas: PLA (ácido polilático), amido de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar (resíduo lignocelulósico) e glicerol;
- Caracterizar as propriedades: físico-químicas e biodegradáveis dos compósitos produzidos;
- Analisar estatisticamente as amostras, referentes às diferentes formulações, a fim de avaliar qual apresenta melhores propriedades.

1.3 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

Tendo em vista as mudanças globais atuais - referentes à preservação e conservação do meio ambiente - como, por exemplo, o aumento significativo da população mundial no decorrer dos anos, assim como o avanço urbano, o qual representa uma das causas do aumento na geração de resíduos sólidos (CHUNG, 1998; CARR, 2007). Esses resíduos em sua maioria são de origem polimérica (produtos plásticos), deste modo é notória a necessidade que novas tecnologias de produção mais limpa e de prevenção à poluição sejam desenvolvidas, visando à minimização de impactos ambientais, bem como a redução do uso dos recursos naturais não renováveis (MELLO, 2002; CNTL, 2003; RENSI e SCHENINI, 2006).

Pode-se considerar que um dos maiores problemas ambientais atuais consiste na desenfreada produção de resíduos sólidos por parte das atividades antrópica, portanto é de extrema importância a busca por alternativas e soluções que causem um menor impacto ambiental. Portanto neste contexto, o desenvolvimento de produtos biodegradáveis, não tóxicos, de destinação final mais simplificada, designados como material ecologicamente ou ambientalmente correto pode ser considerado uma alternativa para minimizar a geração de resíduos (NARAYAN, 1994; CAGLIARI, 2003).

Deste modo mostra-se evidente a relevância do presente estudo, pois a produção e caracterização de novos compósitos biodegradáveis visa contribuir para o desenvolvimento sustentável de novos produtos, tendo como consequência a minimização de impactos ambientais e de utilização de recursos naturais a partir da parcial ou total substituição de produtos sintéticos de origem não renovável por produtos originários de recursos renováveis (ROSA et al., 2001).

De acordo com Konnig (1993) apud Almeida (2012):

O interesse em polímeros biodegradáveis tem crescido muito nos últimos anos em nível mundial. Apesar disso, o alto custo de produção dos biodegradáveis em comparação aos plásticos convencionais ainda tem se constituído num problema para ser resolvido (KONNIG, 1993 *apud* ALMEIDA, 2012).

Vale ressaltar que neste trabalho será utilizado resíduo de bagaço de cana-de-açúcar e amido de mandioca como aditivo para a mistura polimérica, sendo que o

primeiro mostra-se de extrema importância no âmbito ambiental, pois no Brasil e no mundo a produção no setor sucroalcooleiro mostra-se ampla e essa atividade produz um grande volume de resíduo, o qual neste trabalho será reaproveitado, contribuindo na minimização do passivo ambiental; e o segundo é incorporado, assim como o bagaço de cana-de-açúcar para reduzir custos de produção de PLA.

Por fim, outro ponto importante dessa pesquisa é a utilização de um método de produção de materiais semelhante ao utilizado pelas indústrias de polímeros sintéticos convencionais (plásticos), a extrusão. Segundo a SINDPLAST (2011) o processo de extrusão: “é o mais importante processo de transformação de plásticos”. Assim, é relevante destacar que as técnicas utilizadas no processo produtivo do material biodegradável do presente trabalho são importantes para possíveis aplicações e desenvolvimento de materiais no âmbito industrial.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesse capítulo é apresentada uma breve revisão dos conceitos aplicáveis ao estudo dos materiais poliméricos. Uma vez que o objetivo do presente trabalho é a obtenção de um produto polimérico ecologicamente correto, serão apresentados os aspectos importantes para a formulação de polímeros biodegradáveis, bem como os subsídios relevantes para a obtenção desse material.

Deste modo, o enfoque dessa pesquisa será dado ao biopolímero PLA (ácido polilático), ao resíduo de bagaço de cana-de-açúcar, ao amido de mandioca e ao glicerol.

2.1 POLÍMEROS

Polímeros é um termo de origem grega que tem como significado: *poli* (muitos) e *meros* (partes), portanto pode-se dizer que são compostos químicos constituídos de muitas partes, e conseqüentemente suas massas moleculares são elevadas. (REIS, 2010; SILVA et al., 2003; PIATTI et al., 2005; PAOLLI, 2008). Sendo assim, esses compostos são estruturas macromoleculares procedentes, muitas vezes, por ligações covalentes, ou interações intermoleculares ou intramoleculares entre várias moléculas (monômeros) (CANEVAROLO, 2002; MANO et al., 1999). Reis (2010) ressalta que: “todo polímero é uma macromolécula, porém nem toda macromolécula é um polímero”.

De acordo com Lopes (2007) os polímeros fazem parte do cotidiano do homem desde o período antes de cristo, porém o que se encontrava e acreditava na época que tais materiais eram todos de origem natural, como por exemplo, os polissacarídeos, as proteínas, a celulose, entre outros. Somente a partir do início do século XX que o estudo dos polímeros foi realmente consolidado e os materiais macromoleculares passaram a ser não somente de origem natural, mas também sintetizados pelo processo de polimerização (Figura 1), o qual foi instituído pelo químico alemão Hermann Staudinger (1851- 1963), sendo este ainda o responsável

pela formulação da tese que existem macromoléculas (HAGE, 1998; WAN, 2001; LOPES, 2007).

Segundo Carr (2007) os polímeros são sintetizados por meio de reações de polimerização a partir de reagentes monoméricos. Essas reações são classificadas em: radicalar, catiônica, aniônica, por catálise e por reação de condensação (PAOLLI, 2008). A reação de ligação dos monômeros pode ocorrer de duas formas principais sendo por adição ou por condensação (SILVA, 2003).

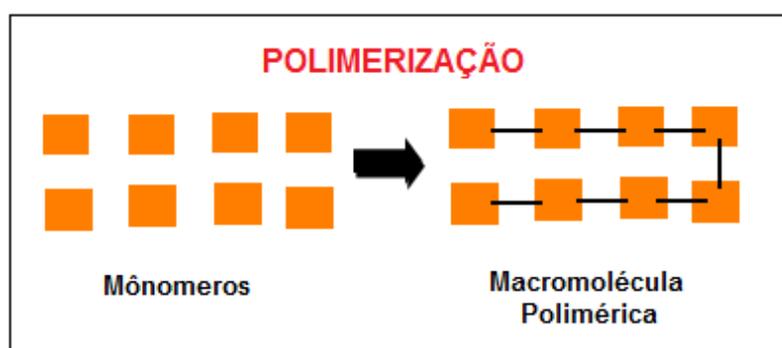


Figura 1 – Reação de Polimerização sintetizada.
Fonte: Autoria Própria.

Os polímeros podem ser classificados quanto à constituição química dos meros, os quais podem ser: homopolímeros ou copolímeros, no qual o primeiro é originário de apenas um tipo de mero, o segundo é derivado de diferentes tipos de meros. (SILVA e SILVA, 2003; SILVA, 2009; SINDIPLAST, 2011). Os polímeros que contem massa molecular muito elevada são nomeados altos polímeros, enquanto os de baixa massa molecular são designados do grego oligômeros (poucas partes). (UFMG, 2005 apud CARR, 2007).

São também classificados quanto à origem do polímero, a qual pode ser natural ou sintética. Entre os polímeros mais conhecidos e utilizados estão, segundo SILVA (2003):

- Naturais: borracha natural (cis-poliisopreno), a celulose, as proteínas, o amido.
- Sintéticos: polietileno, polipropileno, PET, entre outros.

Muitos polímeros são usualmente e mundialmente, conhecidos como plásticos, porém não se pode afirmar que são todos, pois existem polímeros constituídos nas estruturas corporais humanas, animais e vegetais, sendo que podem ser materiais originalmente orgânicos ou sintéticos (WAN, 2001).

A partir da descoberta da reação de formação dos polímeros foram desencadeados desenvolvimentos, estudos, caracterizações e produções de novos materiais poliméricos (Figura 2).

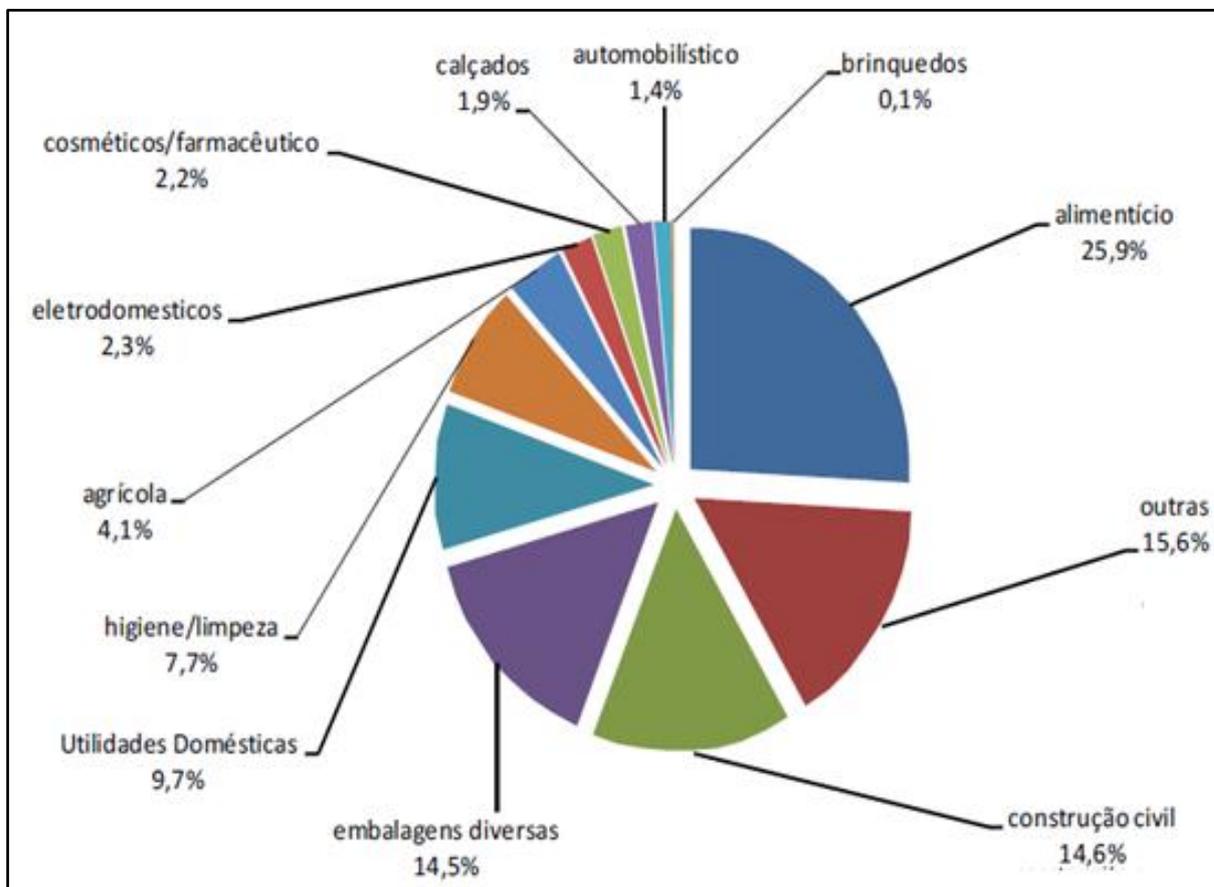


Figura 2 - Segmentação do Mercado de Transformados Plásticos Por Aplicação / 2010.
Fonte: Anuário Indústria Química ABIQUIM (2010) apud ABIPLAST (2010).

2.2 MATERIAIS/PRODUTOS POLIMÉRICOS

Primeiramente faz-se necessário a conceituação do termo degradação e biodegradação ou biodegradabilidade de materiais poliméricos.

Segundo Paolli (2008), degradação é:

“Qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Como “qualidade de interesse” entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza, etc.” (PAOLLI, 2008).

O Conselho Integrado de Gerenciamento do Lixo (2007) define a biodegradabilidade como um processo no qual todos os fragmentos de materiais são consumidos por microrganismos como fonte de alimento (nutrientes) e de energia. O processo de fragmentação biológica de materiais ocorre por meio da ação de bactérias, fungos e/ou algas (PAOLLI, 2008; CALVÃO, 2009).

Segundo a NBR 15448-1 apud SINDIPLAST, 2011: “a biodegradação é a degradação causada por atividade biológica de ocorrência natural, por ação enzimática”.

Ao contrário dos materiais biodegradáveis, existem os resistentes ao método biológico de degradação, conhecidos como não biodegradáveis (sintéticos), os quais demoram longos períodos de tempo (10 a 100 anos) para serem degradados abioticamente. Contudo, atualmente, esses tipos de materiais são mais comumente encontrados no mercado.

Por conseguinte podemos entender melhor os produtos comerciais poliméricos encontrados atualmente.

2.2.1 Polímeros Sintéticos

A maior parte de produtos poliméricos comercialmente encontrados hoje são sintéticos, sendo que na maioria das vezes são derivados de fontes não renováveis, como o petróleo. A utilização dessa fonte é explicada pelas suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas juntamente com a sua grande versatilidade (CALABRIA, 2010).

Segundo Almeida (2012) os polímeros sintéticos podem ser considerados como uma inovação tecnológica, popularmente conhecidos como plásticos, devido as propriedades, como: resistência química e mecânica, leveza e por serem utilizados em diversas aplicações como, por exemplo, em embalagens, próteses, peças automotivas, tintas, entre outras milhares. Esses polímeros são encontrados hoje em quase todos os produtos comerciais (WAN, 2001).

Em termos gerais, esses tipos de polímeros são geralmente hidrocarbonetos, portanto as ligações químicas encontradas apresentam apenas átomos de carbono

e hidrogênio, podendo possuir ramificações ou não (linear). Esse tipo de ligação química nos materiais oferece resistência à degradação, pois são mais difíceis de serem quebradas (CARR, 2007).

2.1.2 Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são materiais degradáveis por meio da ação de microrganismos (algas, bactérias, fungos) em um curto período de tempo (média um ano, dependendo das características do polímero) (SILVA, 2003). Os microrganismos utilizam os polímeros fragmentados por eles como fonte de alimento e energia.

Cabe ainda ressaltar que o processo de biodegradação gera como produto da decomposição desses materiais: água, CO₂ (Dióxido de Carbono), outras fontes de biomassa. (ZHANG, 2000 *apud* CALABRIA, 2010). Assim nota-se segundo o Conselho Integrado de Gerenciamento do Lixo (2007) que a decomposição dos “polímeros biologicamente degradáveis devem se comportar como outros materiais orgânicos no solo, como por exemplo, folhas e gravetos, sem deixar quaisquer partículas ou resíduos que possam prejudicar o solo”.

A estrutura molecular desses polímeros biodegradáveis, formados por átomos de oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio oferece maior facilidade de ação dos microrganismos no processo degradativo se comparada aos polímeros constituídos por ligações mais fortes de carbono (CALVÃO, 2009).

Os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos por meio de fontes renováveis podendo ser naturais ou sintéticos segundo Silva (2003):

- Naturais: são biopolímeros sintetizados pelos microrganismos e/ou plantas. Ex: P[3HB] (Poli(hidroxitirato)); amido de milho, trigo, mandioca, batata; óleos de semente de linhaça; fibras lignocelulósicas, etc.
- Sintéticos: são biopolímeros sintetizados por processos industriais, obtidos através da fermentação de monômeros naturais, como por exemplo, ácido polilático (PLA), polihidroxialcanoato (PHA) e polihidroxitirato (PHB).

Existem diversos fatores que influenciam nos processos de decomposição biológica dos biopolímeros, bem como condições adequadas. Como citado, por exemplo, alguns fatores relevantes, por Stevens (2002) apud Calvão (2009):

- Forma de descarte (aterros, leiras de compostagem, por exemplo);
- Presença ou não de microrganismos específicos;
- Geração de enzimas apropriadas para a decomposição de polímeros específicos;
- Temperatura e pH;
- Degradação aeróbia;
- Nutrientes presentes, etc.

Deste modo, há décadas vêm sendo estudado o desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis, porém é notória a inviabilidade da produção, em larga escala, de tais polímeros por indústrias, devido ao seu alto custo quando comparado com os polímeros sintéticos convencionais (ROSA et al., 2001). Por tal motivo, pesquisas vêm sendo desenvolvidas a fim de minimizar custos de produção de materiais biopoliméricos, como por exemplo, a utilização de fibras de celulose e de amido como aditivos naturais em diferentes formulações de produtos biodegradáveis (BARHAM, 1984; STEVENS, 1999; GOGOLEWSKI, 1993 apud ROSA et al., 2001).

De acordo com Pelicano et al. (2009) o mercado mundial de polímeros biodegradáveis teve um crescimento de 18.400 toneladas em 2006 para 24.350 toneladas em 2007 e tem-se a estimativa que essa produção chegue em 54.000 toneladas até 2012.

2.3 ÁCIDO POLILÁTICO – PLA

O Ácido Polilático (PLA), do inglês *Poly (Lactic Acid)*, com nome dado pela IUPAC de ácido 2-hidróxiopropanóico (Figura 3), é da família dos poliésteres alifáticos, termoplástico e resistentes (WANG et al., 2008), produzido por síntese química do ácido láctico por meio da fermentação bacteriana do amido ou de glicose extraído do milho, entre outras vias de produção como, por exemplo, compostos

facilmente convertidos a hexoses como amido de arroz, trigo batata, açúcares, etc. (PRADELLA, 2006; LUNT, 1998; GUERRA, 2010; OLIVEIRA, 2006)

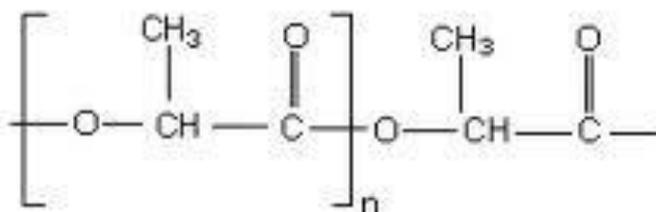


Figura 3 - Estrutura química do PLA.
Fonte: PRADELLA, 2006

O processo de produção do PLA a partir de uma fonte de carbono ocorre em duas etapas de acordo com Pradella (2006), sendo representado na Figura 4, no qual uma é indireta, via lactato, resultando no poliactato e outra direta por meio da polimerização por condensação, resultando no ácido láctico, porém ambos os produtos são denominados como PLA.

O processo de polimerização do ácido láctico, que é uma molécula quiral¹, pode produzir dois isômeros ópticos: o levógiro (L-) e o dextrogiro (D-) ácido láctico (Figura 5) (LUNT, 1998; PRADELLA, 2006).

Segundo Wang et al. (2008), nas últimas décadas, tem sido estudado as aplicações do PLA como polímero biodegradável em diversos materiais. Visto que ele possui características comparáveis aos termoplásticos sintéticos derivados do petróleo: poliestireno cristal (PS) e o poli (tereftalato de etileno) – PET (principalmente a resistência mecânica).

Tem-se atualmente, que a principal aplicação do PLA produzido está no desenvolvimento de embalagens, a qual representa cerca de 70%, e o restante está no setor de fibras e têxteis, agricultura, eletrônicos, aparelhos e aparatos domésticos (PRADELLA, 2006). O poli (L-ácido láctico) (PLLA) vem sendo usado também na área biomédica, em aplicações médicas, como biomateriais, devido à sua característica de biocompatibilidade e bioreabsorção (JAHNO, 2005).

¹ Molécula Quiral: molécula orgânica que contém pelo menos um carbono com quatro radicais (ligantes) diferentes.

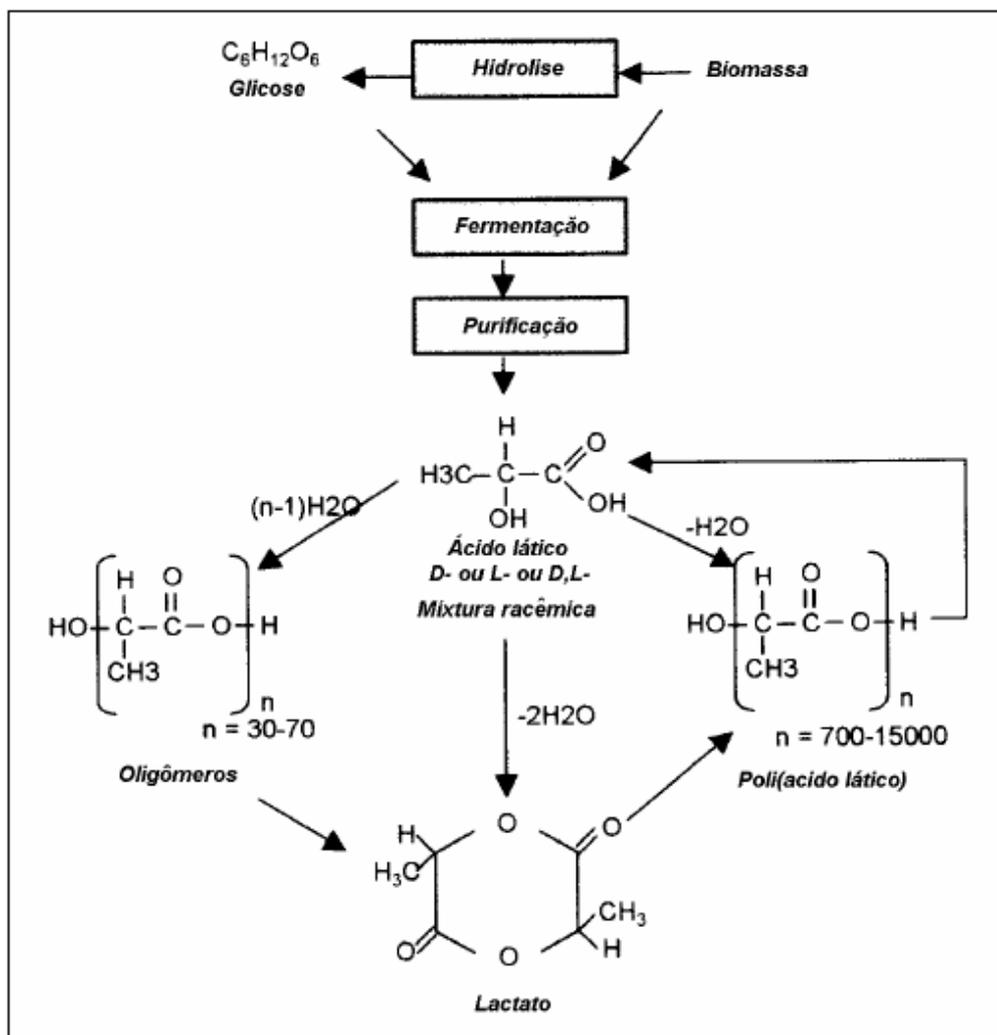


Figura 4 - Processo de produção de PLA.
Fonte: PRADELLA, 2006.

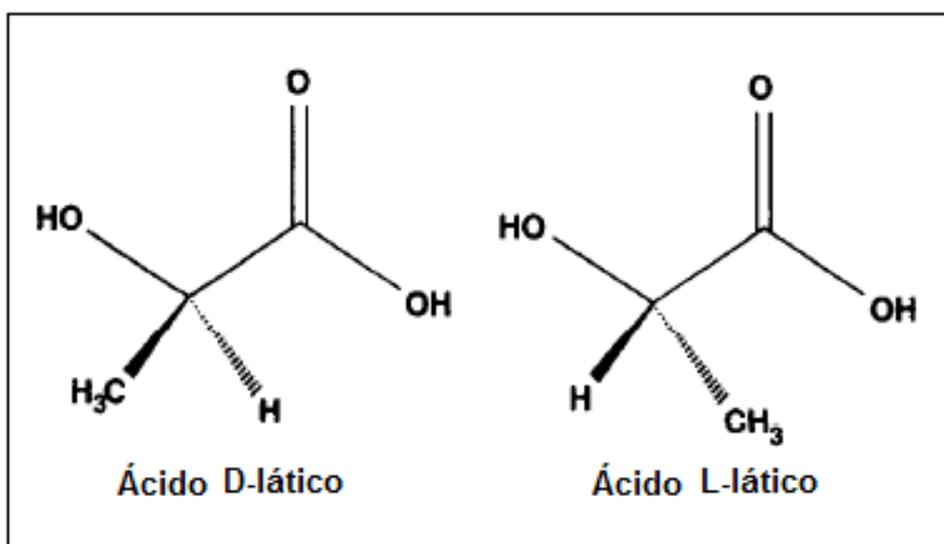


Figura 5 – Estereoisômeros do ácido láctico.
Fonte: Adaptado de LUNT, 1998.

Porém, o PLA é mais caro que os polímeros convencionais derivados de petróleo. (AURAS et.al., 2004 apud WANG et al., 2008). E observa-se que a produção de PLA irá aumentar nos próximos anos, com a unidade fabril em Blair, Nebraska, EUA, a qual pretende aumentar sua produção de 140.000 toneladas para 450.000 toneladas de PLA por ano. E ainda é esperado um aumento no uso desse polímero em diversas aplicações já citadas (BALKCOM et al., 2002 apud OLIVEIRA, 2006).

2.4 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo do processamento e da moagem da cana-de-açúcar para produção de açúcar e de biocombustíveis. De acordo com levantamentos realizados, o Brasil atualmente é considerado como o maior produtor de cana de açúcar, no qual sua produtividade média nos últimos anos mostrou um aumento de 44 para 67 toneladas de produção de cana por hectare. De acordo com a União da Indústria da Cana-De-Açúcar (UNICA) a projeção de moagem de cana-de-açúcar de 533,50 milhões de toneladas na safra de 2011/2012 (AGÊNCIA ESTADO, 2011). É relevante ressaltar que cada tonelada de cana-de-açúcar produz aproximadamente 250 kg de bagaço e 204 kg de palhas e ponteiros com cerca de 50% de umidade (GURGEL, 2010; PAULA et al., 2009; MARABEZI, 2009; CAMARGO, 2009).

Atualmente, frente a essa problemática, buscam-se alternativas para minimizar tal passivo ambiental causado pela abundante produção de cana-de-açúcar, tal como utilizar o bagaço de cana-de-açúcar como fonte de combustível de caldeiras (RAICHER, 2011). São também encontradas pesquisas referentes à incorporação desse resíduo na produção de polímeros, visando diminuir custos de produção de polímeros, agregar valor ao resíduo, entre outras aplicações.

O bagaço de cana-de-açúcar é um material lignocelulósico fibroso, sendo que, do ponto de vista físico, é constituído por aproximadamente 50% de umidade, 45% de estruturas fibrilares, sendo a estrutura de celulose a mais abundante em quantidade (Figura 6 e 7), e 5% de extrativos e componentes inorgânicos

(D'ALMEIDA, 1978; MARABEZI, 2009). As propriedades químicas do bagaço de cana são mostradas na Tabela 1.

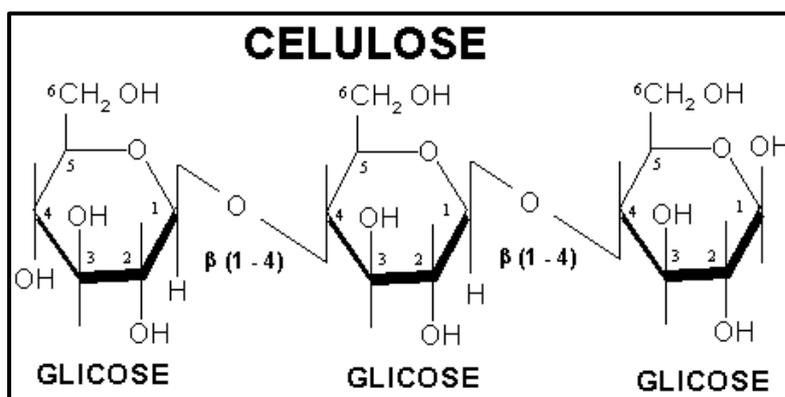


Figura 6 – Cadeia de celulose.
Fonte: Geocities (2005) apud Rinald et al. (2008)

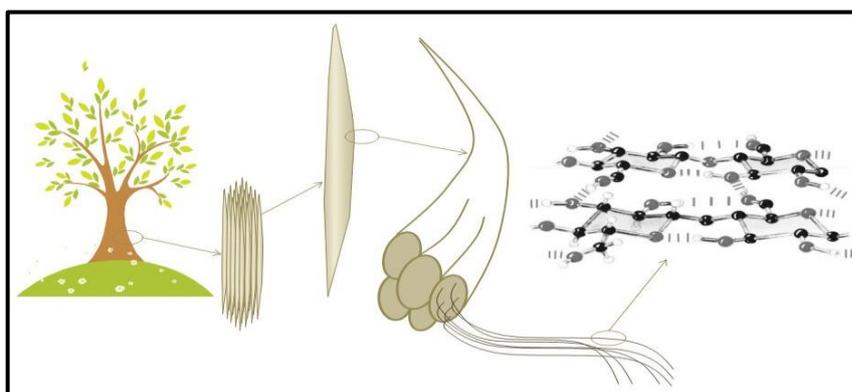


Figura 7 – A celulose.
Fonte: Tecnicaindustrial (2013).

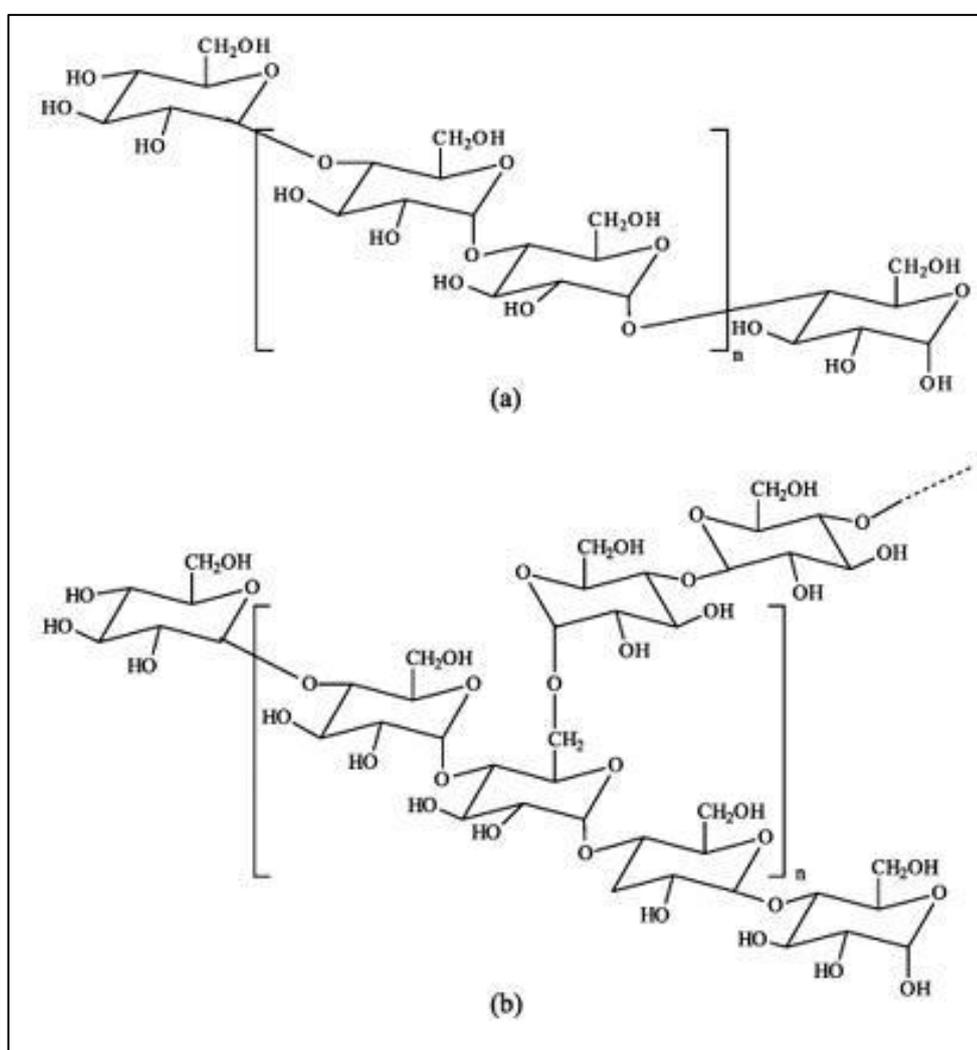
Tabela 1 – Propriedades químicas do bagaço de cana-de-açúcar

| Propriedades químicas do bagaço (%) | | | |
|---|-----------------|-------|--------|
| Componente | Bagaço integral | Fibra | Medula |
| Celulose | 46,6 | 47 | 41,2 |
| Polioses | 25,2 | 25,1 | 26 |
| α-celulose | 38,3 | 40,4 | - |
| Lignina | 20,7 | 19,5 | 21,7 |
| Extrativos | 2,7 | 2,3 | 2,9 |
| Solubilidade em H ₂ O quente | 4,1 | 3,4 | 4,2 |
| Solubilidade em H ₂ O fria | 2,2 | 2,1 | 4,0 |
| Solubilidade em NaOH 1% | 34,9 | 32,0 | 36,1 |
| Cinzas | 2,6 | 1,4 | 5,4 |

Fonte: TRIANA et al. (1990) apud GURGEL (2010).

2.5 AMIDO

O produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais é designado como amido (ABAM, 2004). Sendo que esse constitui uma das mais importantes reservas das plantas superiores, na qual o amido representa cerca de 60 a 75 % do peso da planta. É então considerado um polímero natural, pois possui dois polissacarídeos, sendo a amilose e a amilopectina (Figura 8) (CARR, 2007).



**Figura 8 – Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b).
Fonte: Geocities (2005) apud Rinald et al. (2008).**

O amido é encontrado como reserva de alimentos de plantas como o milho, arroz, mandioca, e assim por diante e é armazenado em formas de grânulos. Segundo Pradella (2006) o amido é armazenado nas plantas em formas de

grânulos, no qual esses possuem propriedades hidrofílicas. Possui origem renovável, o qual apresenta custo relativamente baixo. Sob condições de pressão e temperatura e em presença de agente plastificante o amido pode ser gelatinizado, e transformado em um fundido sob efeito de cisalhamento, sendo que tal produto é designado como amido termoplástico. Esse pode ser empregado em diversas aplicações, como é o caso em misturas poliméricas (RÓZ, 2003).

Esse produto possui usos abundantes, sendo utilizado no Brasil principalmente em indústrias alimentícias, metalúrgicas, farmacêuticas, papel e papelão, têxtil e outras (ABAM, 2004).

Atualmente, pesquisas vêm sendo desenvolvidas no intuito de se utilizar o amido como um polímero biodegradável, associando-o com outros materiais poliméricos (AVEROUS et al., 2001). Porém, segundo Carvalho (2002) a quantidade limite que pode ser aplicada em misturas poliméricas é de 10%, a qual visa não prejudicar as propriedades mecânicas do produto final da mistura.

No caso, o amido é associado ao PLA por ser um material barato e derivado de fonte renovável, sendo completamente biocompatível e biodegradável. Sua pequena estrutura granular o torna um bom preenchedor de partículas em muitos sistemas poliméricos (JUN, 2000; AVEROUS et al., 2004; ZHAO et al., 2006, FAVIS et al., 2003 apud WANG, 2008).

2.6 GLICEROL

Desde 1959, o glicerol, é reconhecido como uma substância atóxica e possui características de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em quaisquer proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos. Quimicamente o glicerol é um tri-álcool com 3 carbonos, é nomeado segundo a IUPAC como 1,2,3-propanotriol (Figura 9) (ARRUDA et al., 2006).

A presença de três grupos hidroxila na estrutura do glicerol é responsável pela solubilidade em água e sua natureza higroscópica, e sua geometria fornece o ponto de partida para mecanismos de várias reações químicas com aplicações

práticas. É uma molécula altamente flexível formando ligações de hidrogênio tanto intra como intermoleculares (BARBOSA, 2004).

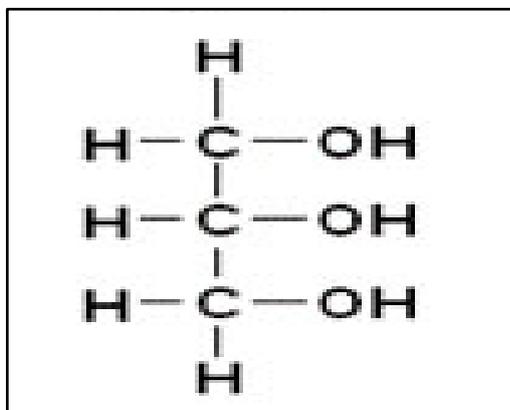


Figura 9 – Estrutura química do glicerol.
Fonte: BARBOSA, 2004.

De acordo com Beltrão (2002), os processos de fabricação de glicerol são de baixa complexidade tecnológica e permitindo seu emprego, tais como: (i) na indústria química, como insumo para síntese de resinas, ésteres e plásticos; (ii) na indústria farmacêutica, como componentes de cápsulas, medicamentos; (iii) em cosméticos, por ser insípido, inodoro, tem sido amplamente utilizado como emoliente e umectante em cremes para a pele, maquiagens em geral; (iv) na indústria alimentícia, utilizado na composição de umectantes e conservação de bebidas e alimentos como refrigerantes, balas, bolos, entre outros.

O glicerol é muito utilizado como agente plastificante em várias classes de polímeros, e como plastificante ao polímero no caso do amido se deve a sua compatibilidade (BASTIOLI, 1995; GUILBERT et.al., 1995).

Os plastificantes são empregados aos polímeros com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade, sendo que apresentam massa molecular menor em relação ao polímero, formando um material aparentemente homogêneo, mais macio, mais flexível e mais fácil de processar do que o respectivo polímero. Desta forma, o material resultante apresenta uma temperatura de transição vítrea menor e maior volume livre do que o polímero sem plastificante (MILES et al., 1975).

Uma possível forma de atuação dos plastificantes em polímeros envolve a redução das forças intermoleculares das cadeias poliméricas pelas moléculas do plastificante, pois estas atuam como um agente de lubrificação, permitindo que as

macromoléculas deslizam umas sobre as outras mais livremente (GUIMARÃES et al., 2006).

Com relação à miscibilidade com o polímero, o plastificante deve ser compatível e permanecer no sistema. Isto implica em uma similaridade de forças intermoleculares dos dois componentes. O peso molecular do plastificante deve ser alto o suficiente para que não seja vaporizado durante o processamento (RABELLO, 2000).

2.7 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS COMPÓSITOS BIOPOLIMÉRICOS

As misturas poliméricas baseadas em diferentes formulações de compostos provenientes de fontes renováveis são estudadas visando substituir, minimizar custos, produzir produtos semelhantes aos de origem sintética de fontes não renováveis.

Os produtos dessas misturas podem ser aplicados no setor das embalagens, substituir plásticos, utensílios domésticos, produtos sustentáveis, ambientalmente corretos.

3 MATERIAS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, métodos experimentais utilizados na obtenção dos compósitos poliméricos e as técnicas empregadas na caracterização do material obtido via extrusão.

3.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizadas as seguintes matérias-primas: PLA (ácido polilático), amido de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar (resíduo agroindustrial) e glicerol.

O resíduo agroindustrial utilizado neste trabalho foi coletado da produção de vendedores de caldo de cana do comércio local da cidade de Londrina, no dia 19 de novembro de 2012 (Figura 10).



Figura 10 – Coleta do resíduo industrial.
Fonte: Autoria própria.

O PLA utilizado no trabalho foi o “PLA *resin* REVODE 201” fornecido pela empresa chinesa ZhejiangHisunBiomaterialsCo.,Ltd. (Figura 11), que possui propriedades físicas de acordo com a Tabela 2.

Foi utilizado no experimento o amido de mandioca da marca Yoki Alimentos S.A. (Paranavaí - PR).

Como agente plastificante para a mistura polimérica foi utilizado o glicerol fornecido pela Synth (Labsynth).



Figura 11 - PLA resin REVODE 201.
Fonte: Empresa ZhejiangHisunBiomaterialsCo.,Ltd.

Tabela 2 - Propriedades do PLA

| Propriedades do PRODUTO 201 (PLA REVODE) | | Métodos |
|---|------------|------------------|
| Propriedades Físicas | | |
| Peso Específico (g/cm ³) | 1,25 ±0,05 | GB/T1033-1986 |
| Índice de Derretimento, g/10min (190° C/2,16Kg) | 10-30 | GB/T3682-2000 |
| Ponto de Fusão (°C) | 140-150 | GB/T19466.3-2004 |
| Temperatura de Transição Vítrea (°C) | 54-60 | GB/T19466.2-2004 |
| Propriedades Mecânicas | | |
| Resistência à Tração (MPa) ≥ | 45 | GB/T1040-1992 |
| Alongamento na Ruptura (%) ≥ | 3,0 | GB/T1040-1992 |
| Resistência à Impactos (KJ/m ² , Izod) | 3~5 | GB/T1043-1992 |
| Encolhimento na Moldagem | 0,004 | ISSO 294-4:2001 |

Fonte: Empresa ZhejiangHisunBiomaterialsCo.,Ltd. (2011).

Todos os reagentes utilizados nas análises tiveram grau analítico PA.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparo do Bagaço de Cana-de-açúcar para Extrusão

O resíduo lignocelulósico coletado, bagaço de cana-de-açúcar, foi submetido, primeiramente, a um procedimento de secagem, que ocorreu de forma natural à luz solar, nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), durante os dias 20, 21 e 22 de novembro de 2012, onde a temperatura máxima foi de 33,2°C e mínima de 19,9°C, com umidade relativa média para os três dias de 55,3%, no município de Londrina-PR (IAPAR, 2012) (Figura 12).



Figura 12 - Bagaço de cana-de-açúcar seco.
Fonte: Autoria própria.

A granulometria do bagaço de cana-de-açúcar recomendada para realizar o trabalho era de, aproximadamente, de 0,5 milímetros no mínimo, a fim de não comprometer a extrusora a ser utilizada para a produção dos compósitos. E ainda para que fosse possível submeter o resíduo a uma mistura polimérica.

Portanto, para obter a granulometria recomendada, observou-se que seria necessário tritar o resíduo em um moinho específico. Para que fosse possível

realizar esse processo foi necessário realizar o corte manual do bagaço de cana-de-açúcar seco (Figura 13).



Figura 13 – Corte manual do bagaço de cana-de-açúcar seco.
Fonte: Autoria própria.

Após o corte manual do material (Figura 14), esse foi submetido novamente a um processo de secagem, porém, dessa vez, foi levado a uma estufa de circulação de ar forçada à $65^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por um período de aproximadamente 24 horas.



Figura 14 - Bagaço de cana-de-açúcar seco cortado.
Fonte: Autoria própria.

No dia seguinte, o material seco e cortado foi encaminhado ao Laboratório de Nutrição Animal do Departamento de Zootecnia da Universidade Estadual de Londrina, sendo submetido ao processo de trituração em um moinho de facas

estacionário do tipo “Thomas Wiley”, utilizando-se peneiras de crivos com malha de um milímetro, o material triturado foi acondicionado em um balde de 25 litros alocado abaixo do moinho (Figura 15 e 16).



Figura 15 - Moinho de facas do tipo “Thomas Wiley” – à esquerda e o processo de trituração do Bagaço de cana-de-açúcar à direita.
Fonte: Autoria própria.



Figura 16 - Bagaço de cana-de-açúcar triturado.
Fonte: Autoria própria.

Para atingir a granulometria do bagaço de cana-de-açúcar recomendada para realizar o trabalho foi necessário utilizar peneiras de 0,5 mm a fim de retirar fibras com tamanhos maiores que pudessem danificar o processo de extrusão (Figura 17).



Figura 17 - Bagaço de cana-de-açúcar peneirado.
Fonte: Autoria própria.

Para demonstrar o processo de preparação do bagaço de cana-de-açúcar a ser utilizado na mistura polimérica, para o processo de extrusão foi realizado um fluxograma, que é mostrado na Figura 18.

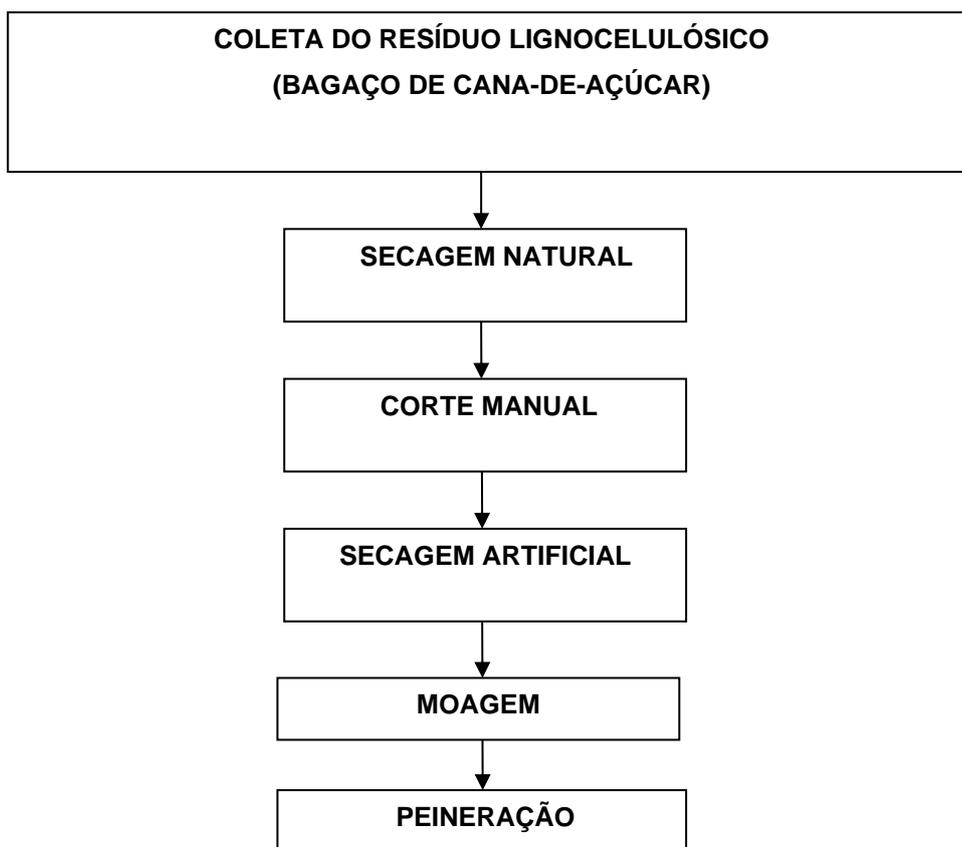


Figura 18 – Fluxograma detalhado do processo de preparação do bagaço de cana-de-açúcar para extrusão.
Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Caracterização do Bagaço de Cana-de-açúcar

3.2.2.1 Determinação do teor de umidade

A determinação dos teores de umidade das amostras de bagaço de cana-de-açúcar preparadas para o processo de extrusão, teve início a partir da pesagem de aproximadamente cinco gramas, realizada em triplicata, em balança analítica com tampa e previamente tarada (Figura 19).



Figura 19 - Pesagem em balança analítica do bagaço de cana-de-açúcar.

Fonte: Autoria própria.

As amostras foram levadas a uma estufa ($105^{\circ}\text{C} \pm 05^{\circ}\text{C}$) por um período de 4 horas (ABNT, 1998). O material seco foi levado a um dessecador até atingir massa constante de acordo com a ABNT NBR 9656 (1998) (Figura 20).



Figura 20 - Bagaço de cana-de-açúcar em dessecador.

Fonte: Autoria própria.

Assim, o teor de umidade do bagaço de cana-de-açúcar foi obtido por meio da seguinte equação:

$$\text{Teor de Umidade (\%)} = [(m_0 - m_1)/m_1] \times 100$$

Onde:

- Teor de Umidade (%) – porcentagem de umidade
- m_0 – massa (g) da amostra úmida
- m_1 – massa (g) da amostra seca

3.2.3 Formulação e Preparação dos Compósitos

A produção dos compósitos foi estipulada utilizando três diferentes proporções das matérias-primas para as misturas poliméricas (amido de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar, glicerol e PLA), as quais foram denominadas de: Formulação Controle – FC (sem adição de bagaço de cana-de-açúcar), Formulações F1 e F2 (com adição de bagaço de cana-de-açúcar, em diferentes quantidades), e essas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Formulações dos compósitos poliméricos.

| FORMULAÇÕES | FC | FC (%) | F1 | F1 (%) | F2 | F2 (%) |
|-------------------------------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|
| Amido (g) | 237,5 | 52,78 | 212,5 | 47,22 | 187,5 | 41,67 |
| Bagaço de cana-de-açúcar (g) | 0 | 0,00 | 25 | 5,56 | 50 | 11,11 |
| Glicerol (g) | 112,5 | 25,00 | 112,5 | 25,00 | 112,5 | 25,00 |
| PLA (g) | 100 | 22,22 | 100 | 22,22 | 100 | 22,22 |
| TOTAL (g) e (%) | 450 | 100,00 | 450 | 100,00 | 450 | 100,00 |

A preparação das misturas poliméricas teve início com a pesagem dos componentes, sendo que primeiramente preparou-se a Formulação FC.

Inicialmente foram pesados o glicerol e o PLA, em suas devidas quantidades previamente estabelecidas. Foi realizada a mistura dessas substâncias com o auxílio de uma espátula e posteriormente foi adicionada a quantidade de amido de mandioca para FC. Misturaram-se novamente os componentes até atingir uma mistura homogênea (Figura 21).



Figura 21 – Preparação da Formulação FC.
Fonte: Autoria própria.

A preparação de F1 e F2 seguiu o mesmo procedimento utilizado para FC, só diferindo-se pela adição do bagaço de cana-de-açúcar por último, em suas devidas quantidades estipulada anteriormente. Sendo que a adição do resíduo lignocelulósico foi realizada após a mistura dos outros componentes, e ocorreu o mesmo processo de homogeneização.

3.2.4 Processo de Extrusão para Obtenção dos Compósitos

Os compósitos poliméricos foram produzidos via extrusão, com uma extrusora dupla-rosca de laboratório (Modelo BGM 0.20 330V, 60Hz, motor de 4kW), composta por roscas com diâmetro de 250 mm, com 8 zonas de aquecimento para produção de pellets e 9 para produção de filmes; sistema com ar interno para formação do balão e anel de ar externo para resfriamento durante a formação dos filmes com diâmetro de 150 a 300 mm, com 2 bobinas de acionamento pneumático;

controladores e indicadores de temperatura digital microprocessados; controle proporcional integral derivativo (PID) das zonas de aquecimento e refrigeração da torre de resfriamento; bobinador automático e granulador com regulador de velocidade. O perfil de temperatura utilizado para extrusão ficou na faixa dos 160°C para o funcionamento do equipamento, 90°C no pé das roscas e a velocidade da rosca foi de 50 rotações por minuto (rpm) (Figura 22).

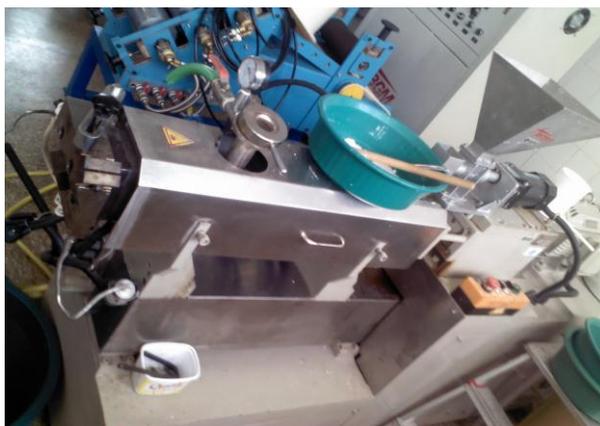


Figura 22 - Extrusora dupla-rosca de laboratório.
Fonte: Autoria própria.

As extrusões das três formulações ocorreram todas da mesma maneira, ou seja, foi realizada a adição da mistura polimérica ao equipamento lentamente até a formação dos compósitos poliméricos na saída do equipamento (Figura 23).



Figura 23 - Extrusão dos compósitos.
Fonte: Autoria própria.

3.2.5 Caracterização dos Compósitos Produzidos

3.2.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Os compósitos estudados, bem como a matéria-prima de PLA tiveram suas características estruturais analisadas pela técnica da espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio – faixa de varredura $400-4000\text{ cm}^{-1}$ e os espectros registrados foram registrados em um espectrômetro de FT-IR, da Perkin Elmer.

3.2.5.2 Determinação da capacidade de absorção de água (CAA)

Para determinação da capacidade de absorção de água (CAA) das formulações produzidas, todas as amostras dos compósitos poliméricos foram preparadas, nas dimensões apresentadas na Tabela 4, com o auxílio de um paquímetro (Figura 24).

Tabela 4 – Dimensões das amostras utilizadas para determinação de absorção de água nos compósitos produzidos.

| Dimensões | Diâmetro (m) | Comprimento (m) | Volume (cm ³) |
|-----------|--------------|-----------------|---------------------------|
| FC | 0,003 | 0,03 | 7,06858 |
| F1 | 0,0029 | 0,03 | 6,60520 |
| F2 | 0,0028 | 0,03 | 6,15752 |

Segundo a ABNT NM-ISSO 535 (1999), as amostras foram pesadas e imersas em água destilada por 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos (Figura 25). Após tais períodos, o excesso de água foi removido com auxílio de um papel de seda, e logo em seguida as amostras foram pesadas novamente. A quantidade de água absorvida foi calculada pela diferença de massa (final e inicial) e expressa como a massa da água absorvida pela massa da amostra original. Os valores obtidos foram

referentes às médias de cinco determinações para cada formulação (VERCELHEZE et al., 2012).



Figura 24 – Preparação das amostras para determinação Da CAA dos compósitos produzidos.
Fonte: Aatoria própria.



Figura 25 – Imersão das amostras em água destilada.
Fonte: Aatoria própria.

3.2.5.3 Densidade

A densidade foi obtida por meio da relação entre a massa e o volume dos compósitos produzidos. Dessa forma, foram analisadas as médias dos valores de 10 determinações de cada formulação.

As dimensões de todos compósitos foram previamente medidos, com o auxílio de um paquímetro, para a determinação da densidade de cada formulação (Tabela 5).

Tabela 5 – Dimensões das amostras FC, F1 e F2 para análise de densidade.

| Dimensões | Diâmetro (m) | Comprimento (m) | Volume (cm ³) |
|-----------|--------------|-----------------|---------------------------|
| FC | 0,032 | 0,03 | 24,1274 |
| F1 | 0,026 | 0,03 | 15,9278 |
| F2 | 0,028 | 0,03 | 18,4725 |

3.2.5.4 Análise da biodegradabilidade

Primeiramente, foi realizada a preparação dos compósitos poliméricos (FC, F1 e F2), assim como o PLA puro para serem analisados quanto a sua biodegradação (Figura 26).



Figura 26 – Preparação dos compósitos para análise de biodegradabilidade.
Fonte: Autoria própria.

Para este ensaio de biodegradação foram preparados cinco amostras de cada formulação e também de PLA puro. Todas as amostras foram pesadas em balança analítica e suas dimensões foram medidas com o uso de um paquímetro, conforme apresentadas nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 – Dimensões das amostras FC, F1 e F2 para análise de biodegradabilidade.

| Dimensões | Diâmetro (m) | Comprimento (m) | Volume (cm³) |
|------------------|---------------------|------------------------|--------------------------------|
| FC | 0,00315 | 0,05 | 7,79311 |
| F1 | 0,0026 | 0,05 | 5,30929 |
| F2 | 0,0028 | 0,05 | 6,15752 |

Tabela 7 - Massa das amostras FC, F1, F2 e PLA para análise de biodegradabilidade.

| MASSA (g) | FC | F1 | F2 | PLA |
|------------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Amostra 1 | 0,5509 | 0,3562 | 0,3602 | 0,617 |
| Amostra 2 | 0,5070 | 0,3913 | 0,377 | 0,9728 |
| Amostra 3 | 0,5220 | 0,3922 | 0,3499 | 2,0756 |
| Amostra 4 | 0,5705 | 0,3926 | 0,3674 | 1,7188 |
| Amostra 5 | 0,5434 | 0,4136 | 0,3724 | 2,4544 |
| Média | 0,535725 | 0,397425 | 0,366675 | 1,56772 |

Para analisar a biodegradabilidade dos compósitos produzidos, assim como do PLA puro, utilizou-se um composto orgânico em fase de humificação à base de esterco de ovinos e materiais orgânicos de origem vegetal (podas de grama), ou seja, os compósitos foram alocados, no dia 16 de março de 2013, no interior de uma leira de compostagem (Figura 27). No dia da inserção dos materiais, a temperatura ambiente era de aproximadamente 24°C e a temperatura no interior da leira era de aproximadamente 27°C, as quais foram medidas com um Termômetro Digital tipo Espeto da marca Incoterm.

As amostras foram avaliadas quanto ao aspecto visual e perda de massa dos compósitos durante o período de 14 dias.



Figura 27 – Inserção dos compósitos em leira de compostagem.
 Fonte: Autoria própria.

3.2.6 Análises Estatísticas dos Dados Obtidos

Os resultados numéricos obtidos, foram analisados sob condições estatísticas, utilizando os conceitos aplicáveis dessa, como por exemplo, média, desvio padrão, erro percentual, coeficiente de variação (CV) e gráficos estatísticos para descrever o comportamento e as características dos compósitos produzidos.

Foram aplicados métodos de análise de variância (ANOVA) para avaliar e comparar os valores e as médias obtidas das experimentações realizadas. Para isso foi utilizado o teste de aceitação (Teste de Tukey), ao nível de 5% de significância. As análises foram realizadas utilizando-se os programas estatísticos GraphPad Prism 6.0 e o BioEstat 5.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir do desenvolvimento dos compósitos poliméricos, bem como suas análises e discussões.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

4.1.1 Determinação do Teor de Umidade

Os teores de umidade das amostras de bagaço de cana-de-açúcar, preparadas para processo de extrusão, são apresentados na Tabela 8.

Com o auxílio do programa estatístico BioEstat 5.0 foi realizado a análise descritiva dos dados quantitativos das amostras, a fim de avaliar o teor de umidade das amostras de bagaço de cana-de-açúcar (Tabela 9).

Tabela 8 – Teor de umidades do bagaço-de-cana.

| Amostras | Massa úmida (m_0) | Massa seca (m_1) | Umidade (%) |
|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| Amostra 1 | 5,0020 | 4,4402 | 12,65 |
| Amostra 2 | 4,9998 | 4,4650 | 11,98 |
| Amostra 3 | 5,0050 | 4,5468 | 10,08 |

Tabela 9 – Análise estatística do teor de umidade das amostras.

| Dados estatísticos | Umidade (%) |
|--------------------------------------|--------------------|
| Média Aritmética | 11,57 |
| Desvio padrão | 1,3332 |
| Erro padrão | 0,7697 |
| Coefficiente de variação (CV) | 11,52% |

Em relação aos resultados dos teores de umidade das amostras nota-se que a umidade média das amostras de bagaço de cana-de-açúcar foi de 11,57%, com desvio padrão de 1,3332%, representando uma média dispersão de boa precisão, ou seja, a média é representativa, pois o coeficiente de variação apresentou-se entre 10 e 20% (PIMENTEL GOMES, 2000).

Portanto, estes valores são compatíveis com os descritos na literatura (NOLASCO et al., 1998).

4.2 FORMULAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos produzidos via extrusão apresentaram variações nas cores, textura e no diâmetro. Sendo que a Formulação Controle apresentou uma cor mais clara, próxima à cor “gelo” e com uma textura mais lisa que as Formulações F1 e F2, que se mostraram com uma cor mais escura, próxima do marrom, devido à adição da do bagaço de cana-de-açúcar, e seus diâmetros foram milimetricamente menores que FC. Nas Formulações F1 e F2 percebem-se visualmente alguns pontos característicos das fibras do resíduo incorporado (Figura 28).



Figura 28 – PLA puro, Formulação FC, F1 e F2.
Fonte: Autoria própria.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio (FT-IR)

Foram obtidos e discutidos os resultados dos espectros de infravermelho médio (FT-IR) para o PLA (ácido polilático), assim como para as formulações FC, F1 e F2. Além disso, foi realizada uma análise comparativa entre todos os espectros nas subseções seguintes.

4.3.1.1 Espectro de FT-IR do PLA (ácido polilático)

A estrutura química do mero do PLA (Figura 3) apresenta como principal função química o éster, portanto sugere que o seu espectro exponha os sinais evidentes para este biopolímero (Gráfico 1).

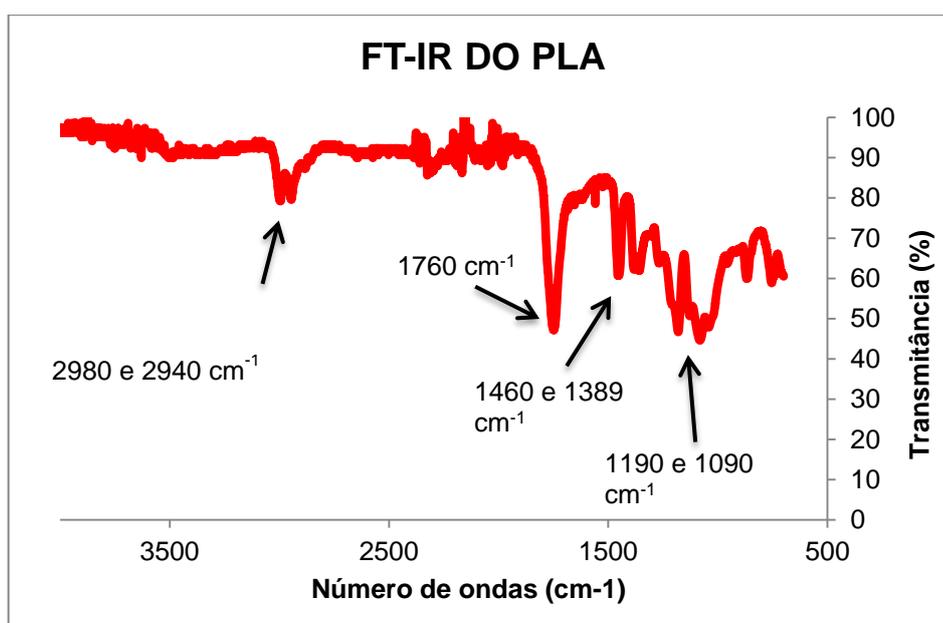


Gráfico 1 – Espectro de FT-IR do PLA (ácido polilático).

Dessa forma, no espectro de FT-IR do PLA é possível perceber a presença dos sinais de estiramento CH de carbono sp^3 (CH_3 e CH) em 2980 e 2940 cm^{-1} , assim como os sinais de dobramento CH de carbono sp^3 (CH_3 e CH) em 1460 e 1389 cm^{-1} . O sinal referente à carbonila do éster ($C=O$) é evidenciado em 1760 cm^{-1} e os sinais em 1190 e 1090 cm^{-1} podem ser atribuídos às ligações C-O de ésteres. Todos esses sinais são condizentes com a afirmação da função éster na estrutura química do PLA.

4.3.1.2 Espectro de FT-IR da Formulação Controle (FC)

O espectro obtido da mistura polimérica da Formulação FC (amido de mandioca, glicerol e PLA) (Gráfico 2) apresentou a presença de uma única banda larga em 3350 cm^{-1} , referente à deformação axial simétrica das hidroxilas (OH associado), em ligações de hidrogênio intra e intermolecular, presente nas estruturas químicas do glicerol e do amido.

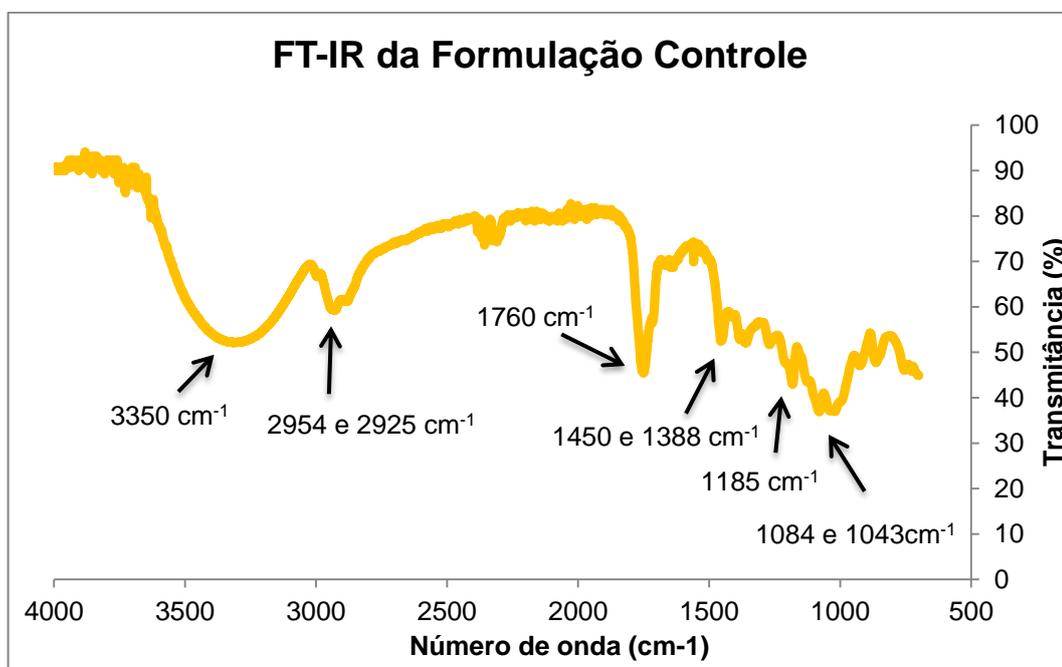


Gráfico 2 – Espectro de FT-IR da Formulação Controle (FC).

Os sinais de 2954 e 2925 cm^{-1} , referem-se às deformações axiais assimétricas das ligações CH e CH_2 , assim como os sinais de 1450 e 1388 cm^{-1} .

O sinal atribuído em 1760 cm^{-1} é referente à ligação $\text{C}=\text{O}$, assim como o sinal de 1185 cm^{-1} referente ao $\text{C}-\text{O}$ característico de éster, porém mostrando-se em menor intensidade que no espectro do PLA.

Percebe-se também um aumento na intensidade dos sinais de 1084 e 1043 cm^{-1} referentes às deformações axiais das ligações $\text{C}-\text{O}$ de álcoois primários e secundários, presentes na cadeia polimérica do amido.

Conclui-se que o esses sinais são condizentes com as estruturas do amido e do glicerol incorporados ao PLA.

4.3.1.3 Espectro de FT-IR das Formulações F1 e F2

Nos espectros das formulações F1 e F2 (Gráfico 3 e 4) percebe-se claramente que o sinal em aproximadamente de 3340 cm^{-1} referente ao OH de álcoois tiveram sua intensidade aumentada, da mesma forma os sinais referentes do $\text{C}-\text{O}$ de álcoois primários e secundários também se sobressaíram. Isto pode ser explicado pela inserção de fibras provenientes de bagaço de cana-de-açúcar, onde o componente majoritário é a celulose.

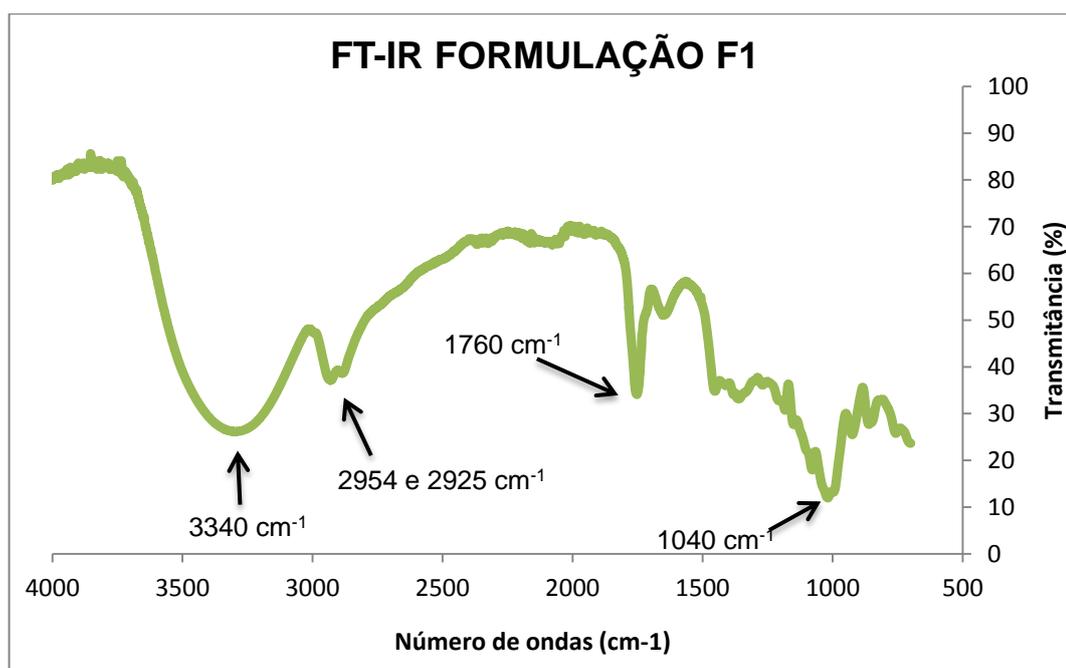


Gráfico 3 – Espectro de FT-IR da Formulação F1.

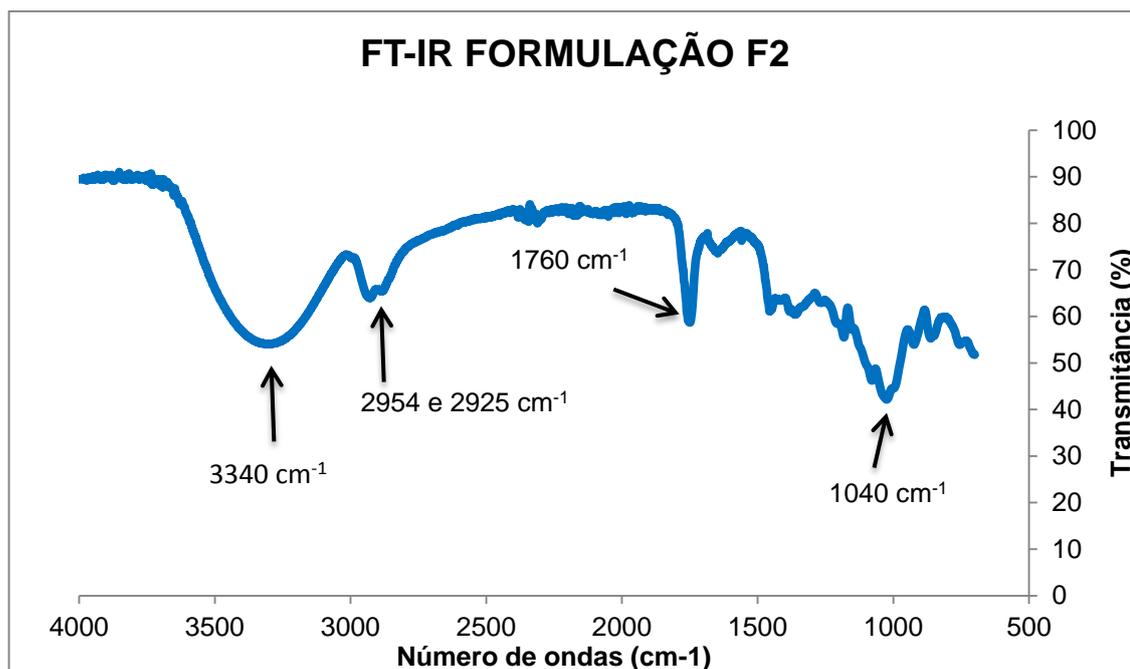


Gráfico 4 – Espectro de FT-IR da Formulação F2.

O gráfico 5 compara os quatro espectros, referente ao PLA e as formulações Controle, F1 e F2.

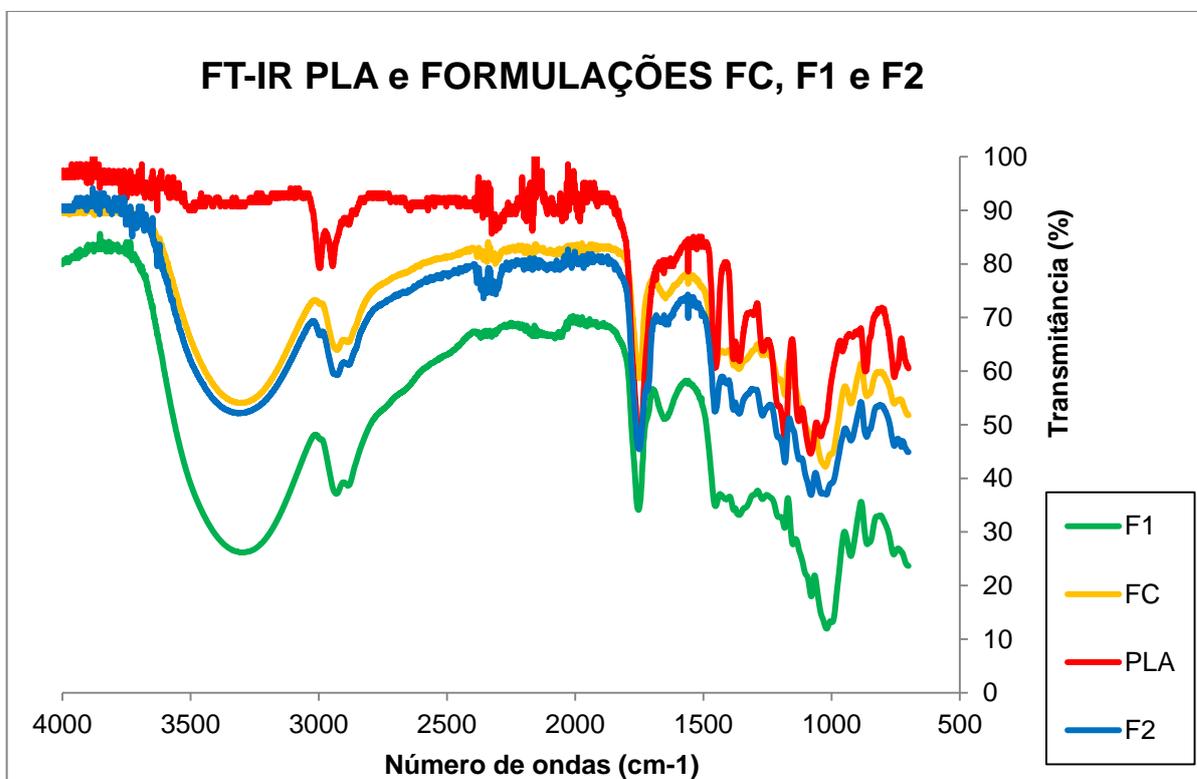


Gráfico 5 – Comparação entre os espectros de FT-IR do PLA e das Formulações FC, F1 e F2.

4.3.2 Densidade

As três formulações tiveram suas massas pesadas em 10 determinações (Tabela 10) e essas foram analisadas estatisticamente (Tabela 11).

Tabela 10 – Massa das Formulações FC, F1 e F2.

| FORMULAÇÕES | FC | F1 | F2 |
|----------------------|---------|---------|---------|
| Massa (g) | 0,35550 | 0,29820 | 0,23900 |
| | 0,46880 | 0,28320 | 0,23790 |
| | 0,31170 | 0,26100 | 0,20490 |
| | 0,33100 | 0,28420 | 0,26550 |
| | 0,31100 | 0,28150 | 0,27180 |
| | 0,36460 | 0,27900 | 0,23100 |
| | 0,38000 | 0,26180 | 0,24220 |
| | 0,33860 | 0,31800 | 0,24880 |
| | 0,31360 | 0,25350 | 0,22350 |
| | 0,39890 | 0,27160 | 0,24600 |

Tabela 11 – Análise estatística das massas das Formulações FC, F1 e F2.

| | FC | F1 | F2 |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|
| Média aritmética | 0,3574 | 0,2792 | 0,2411 |
| Desvio padrão | 0,0493 | 0,0190 | 0,0193 |
| Erro padrão | 0,0156 | 0,0060 | 0,0061 |
| Coefficiente de Variação (CV) | 13,81% | 6,82% | 8,01% |

Em relação aos resultados das massas pesadas das três formulações pode perceber que a massa média de FC foi de 0,3574 gramas, F1 foi de 0,2792 gramas e F2 0,2411 gramas, com desvio padrão de 0,0493, 0,0190 e 0,0193, para FC, F1 e F2, respectivamente. Somente o FC apresentou um CV maior que 10%, representando uma média dispersão de boa precisão, sendo que F1 e F2 apresentaram CV menor que 10%, onde o valor do erro é mínimo (PIMENTEL GOMES, 2000).

A análise de densidade foi obtida por meio da relação entre a massa e o volume do compósito produzido, e o resultado foi expresso em g/cm^3 (Tabela 12). Foram analisadas as 10 determinações, com dimensões apresentadas na Tabela 5, em relação a estatística descritiva dos valores obtidos das amostras (Tabela 13).

Tabela 12 – Densidade obtida das amostras.

| FORMULAÇÕES | FC | F1 | F2 |
|---|---------|---------|---------|
| Densidade (g/cm³) | 0,01473 | 0,01872 | 0,01294 |
| | 0,01943 | 0,01778 | 0,01288 |
| | 0,01292 | 0,01639 | 0,01109 |
| | 0,01372 | 0,01784 | 0,01437 |
| | 0,01289 | 0,01767 | 0,01471 |
| | 0,01511 | 0,01752 | 0,01251 |
| | 0,01575 | 0,01644 | 0,01311 |
| | 0,01403 | 0,01996 | 0,01347 |
| | 0,01300 | 0,01592 | 0,01210 |
| | 0,01653 | 0,01705 | 0,01332 |

Tabela 13 – Análise estatística da densidade das amostras.

| | FC | F1 | F2 |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|
| Média aritmética | 0,0148 | 0,0175 | 0,0130 |
| Desvio padrão | 0,0020 | 0,0012 | 0,0010 |
| Erro padrão | 0,0006 | 0,0004 | 0,0003 |
| Coefficiente de Variação (CV) | 13,81% | 6,82% | 8,01% |

Em relação aos resultados das densidades obtidas das três formulações pode perceber-se que a densidade média de FC foi de $0,0148 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$, F1 de $0,0175 \pm 0,0012 \text{ g/cm}^3$ e F2 $0,0130 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$. Somente o FC apresentou um CV maior que 10%, representando uma média dispersão de boa precisão, sendo que F1 e F2 apresentaram CV menor que 10%, onde o valor do erro é mínimo (PIMENTEL GOMES, 2000).

Os dados obtidos também foram analisados pelo teste de Tukey de comparação de médias ($p \leq 0,05$), com auxílio do software Biostat 5.3. Todos os valores de densidade das amostras das 3 formulações diferiram-se entre si, pois apresentaram $p \leq 0,05$.

A menor densidade foi obtida na amostra F2 ($F2 \ 0,0130 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$), pode observar-se que a adição das fibras levou ao decréscimo significativo (teste de Tukey, $p \leq 0,05$) da densidade nas amostras FC e F1. De acordo com Glenn et al. (2001) apud Marengo et al. (2012) a densidade de espumas de amido decresce com a adição de fibras. Possivelmente, a adição de fibras pode ter contribuído para o reforço da matriz polimérica, levando a uma estrutura expandida mais estável (MARENGO et al., 2012).

O Gráfico 6 demonstra as diferenças significativas dos analisadas pelo teste de Tukey de comparação de médias ($p \leq 0,05$), Onde FC refere-se ao valor 1, F1 ao 2 e F2 ao 3.

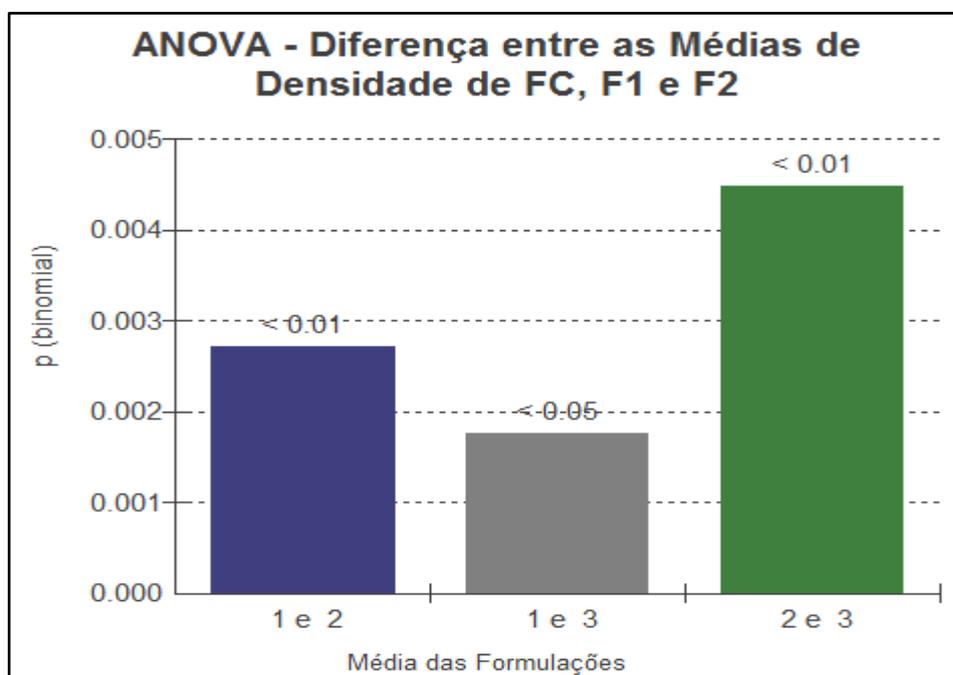


Gráfico 6 – Análise de variância da densidade das Formulações FC, F1 e F2.

4.3.3 Determinação da Capacidade de Absorção de Água (CAA)

Todos os resultados de capacidade de absorção de água (CAA) das amostras, realizada em diferentes tempos são apresentados no Quadro 1.

A Formulação F2 produzida com 50 gramas de bagaço de cana-de-açúcar apresentou a maior capacidade de absorção de água em todos os tempos, quando comparada às outras amostras (FC e F1). A Formulação Controle (FC) apresentou os menores valores para a CAA, em todos os tempos, sendo que a Formulação F1 apresentou valores para a CAA menores que F2, porém maiores que FC (Quadro 1) (Gráfico 7). Segundo Sjoqvist et al. (2010) apud Marengo et al. (2012), a formação de espumas de menor densidade e estrutura porosa oferece uma maior CAA, como foi observado neste trabalho.

| TEMPO | FC | | | F1 | | | F2 | | |
|--------|-------------------|-----------------|--------------|-------------------|-----------------|--------------|-------------------|-----------------|--------------|
| | Massa Inicial (g) | Massa Final (g) | Absorção (g) | Massa Inicial (g) | Massa Final (g) | Absorção (g) | Massa Inicial (g) | Massa Final (g) | Absorção (g) |
| 1 Min | 0,3520 | 0,3530 | 0,0010 | 0,2992 | 0,3003 | 0,0011 | 0,2290 | 0,2303 | 0,0013 |
| | 0,3610 | 0,3617 | 0,0007 | 0,2834 | 0,2844 | 0,0010 | 0,2189 | 0,2203 | 0,0014 |
| | 0,3350 | 0,3361 | 0,0011 | 0,2618 | 0,2627 | 0,0009 | 0,2879 | 0,2896 | 0,0017 |
| | 0,3684 | 0,3692 | 0,0008 | 0,2857 | 0,2865 | 0,0008 | 0,2645 | 0,2657 | 0,0012 |
| | 0,3254 | 0,3263 | 0,0009 | 0,2748 | 0,2761 | 0,0013 | 0,2748 | 0,2763 | 0,0015 |
| 5 Min | 0,3265 | 0,3281 | 0,0016 | 0,2876 | 0,2894 | 0,0018 | 0,2219 | 0,2241 | 0,0022 |
| | 0,3600 | 0,3618 | 0,0018 | 0,2975 | 0,2990 | 0,0015 | 0,2321 | 0,2340 | 0,0019 |
| | 0,3359 | 0,3380 | 0,0021 | 0,3280 | 0,3302 | 0,0022 | 0,2496 | 0,2517 | 0,0021 |
| | 0,3125 | 0,3137 | 0,0012 | 0,2511 | 0,2527 | 0,0016 | 0,2545 | 0,2564 | 0,0019 |
| | 0,3514 | 0,3539 | 0,0025 | 0,2714 | 0,2735 | 0,0021 | 0,2326 | 0,2349 | 0,0023 |
| 10 Min | 0,3257 | 0,3296 | 0,0039 | 0,2841 | 0,2877 | 0,0036 | 0,2466 | 0,2510 | 0,0044 |
| | 0,4125 | 0,4153 | 0,0028 | 0,2795 | 0,2833 | 0,0038 | 0,2392 | 0,2438 | 0,0046 |
| | 0,3642 | 0,3690 | 0,0048 | 0,2819 | 0,2864 | 0,0045 | 0,2279 | 0,2328 | 0,0049 |
| | 0,3325 | 0,3365 | 0,0040 | 0,2799 | 0,2841 | 0,0042 | 0,2052 | 0,2100 | 0,0048 |
| | 0,2932 | 0,2969 | 0,0037 | 0,2863 | 0,2909 | 0,0046 | 0,2708 | 0,2759 | 0,0051 |
| 15 Min | 0,3215 | 0,3254 | 0,0039 | 0,3103 | 0,3148 | 0,0045 | 0,2290 | 0,2332 | 0,0042 |
| | 0,3879 | 0,3916 | 0,0037 | 0,2971 | 0,3018 | 0,0047 | 0,2410 | 0,2456 | 0,0046 |
| | 0,3452 | 0,3501 | 0,0049 | 0,2679 | 0,2715 | 0,0036 | 0,2489 | 0,2536 | 0,0047 |
| | 0,3132 | 0,3183 | 0,0051 | 0,3182 | 0,3231 | 0,0049 | 0,2381 | 0,2434 | 0,0053 |
| | 0,3698 | 0,3740 | 0,0042 | 0,3111 | 0,3163 | 0,0052 | 0,2032 | 0,2092 | 0,0060 |
| 20 Min | 0,3412 | 0,3514 | 0,0102 | 0,2614 | 0,2735 | 0,0121 | 0,2536 | 0,2661 | 0,0125 |
| | 0,4215 | 0,4315 | 0,0100 | 0,3495 | 0,3626 | 0,0131 | 0,2510 | 0,2628 | 0,0118 |
| | 0,3966 | 0,4079 | 0,0113 | 0,2722 | 0,2831 | 0,0109 | 0,2322 | 0,2421 | 0,0099 |
| | 0,3348 | 0,3447 | 0,0099 | 0,3136 | 0,3234 | 0,0098 | 0,2378 | 0,2491 | 0,0113 |
| | 0,4058 | 0,4170 | 0,0112 | 0,3260 | 0,3365 | 0,0105 | 0,2190 | 0,2308 | 0,0118 |
| 25 Min | 0,3184 | 0,3288 | 0,0104 | 0,3130 | 0,3240 | 0,0110 | 0,2256 | 0,2397 | 0,0141 |
| | 0,3246 | 0,3365 | 0,0119 | 0,3124 | 0,3248 | 0,0124 | 0,2216 | 0,2344 | 0,0128 |
| | 0,4082 | 0,4217 | 0,0135 | 0,2988 | 0,3126 | 0,0138 | 0,2690 | 0,2802 | 0,0112 |
| | 0,3702 | 0,3812 | 0,0110 | 0,3606 | 0,3722 | 0,0116 | 0,2010 | 0,2133 | 0,0123 |
| | 0,3242 | 0,3365 | 0,0123 | 0,2924 | 0,3036 | 0,0112 | 0,1846 | 0,1966 | 0,0120 |
| 30 Min | 0,3966 | 0,4230 | 0,0264 | 0,3092 | 0,3318 | 0,0226 | 0,2338 | 0,2623 | 0,0285 |
| | 0,3338 | 0,3482 | 0,0144 | 0,2794 | 0,2998 | 0,0204 | 0,2405 | 0,2545 | 0,0140 |
| | 0,4375 | 0,4596 | 0,0221 | 0,3516 | 0,3732 | 0,0216 | 0,1950 | 0,2249 | 0,0299 |
| | 0,3980 | 0,4175 | 0,0195 | 0,2715 | 0,2896 | 0,0181 | 0,2768 | 0,3001 | 0,0233 |
| | 0,4312 | 0,4413 | 0,0101 | 0,2985 | 0,3257 | 0,0272 | 0,1842 | 0,2034 | 0,0192 |

Quadro 1 - Resultados da capacidade de absorção de água (CAA) das amostras, em diferentes tempos (1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min).

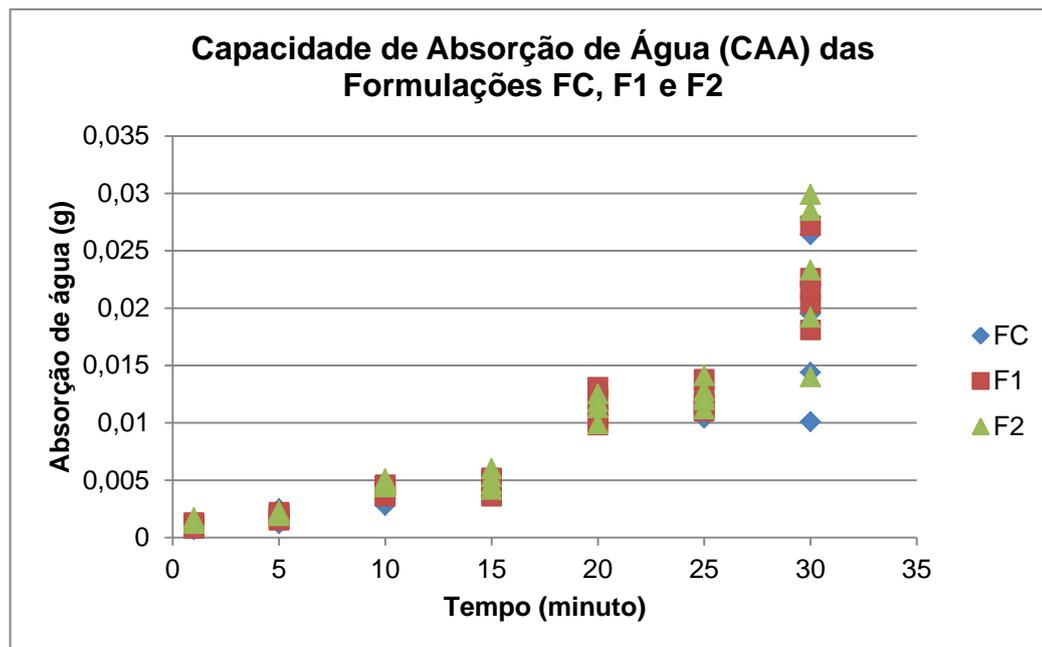


Gráfico 7 – Capacidade de Absorção de água (CAA) das Formulações FC, F1 e F2.

De acordo com Sjöqvist et al. (2010) apud Marengo (2012) polímeros que são reforçados com fibras vegetais, a natureza hidrofílica destas fibras (decorrência das hidroxilas presentes na celulose, hemicelulose e lignina) aumenta a capacidade de absorção de água do material, quando comparado com o polímero isoladamente. Portanto, os resultados obtidos estão de acordo com o que é proposto pelo autor citado.

As amostras analisadas apresentaram alta capacidade de absorção de água, tendo atingido ao final do experimento (30 min): FC 0,0264 g, F1 0,0272 g e F2 0,0299 g de água absorvida. De acordo com Sjöqvist et al. (2010) e Bouchonneau et al. (2010) apud Marengo et al. (2012), o aumento da porosidade de um material faz com que tenha maior capacidade de sorção através do processo de entrada da água nos espaços vazios.

Os dados obtidos também foram analisados pelo teste de Tukey de comparação de médias (Tabela 14), com auxílio do software GraphPad Prism 6.0. Todos os valores de absorção de água nas amostras das 3 formulações nos diferentes tempos diferiram-se entre si, pois apresentaram $p \leq 0,05$ (Tabela 15).

Tabela 14 – Resultados da análise de variância referente aos valores da CAA das Formulações FC, F1 e F2 nos diferentes tempos.

| | Valor de P | Significativo |
|-------------------------|------------|---------------|
| Fator Formulação | 0,0008 | Sim |
| Fator Momento | < 0.0001 | Sim |

Tabela 15 – Teste de Tukey para comparação da CAA das Formulações FC, F1 e F2 nos diferentes tempos.^a

| | M1 | M5 | M10 | M15 | M20 | M25 | M30 |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| FC | 0.0009 Aa | 0.00184 Aa | 0.00384 Aa | 0.00436 Aa | 0.01052 Ab | 0.01182 Ab | 0.0185 Ac |
| F1 | 0.00102 Aa | 0.00184 Aa | 0.00414 Aa | 0.00458 Aa | 0.01128 Ab | 0.012 Ab | 0.02198 Ac |
| F2 | 0.00142 Aa | 0.00208 Aa | 0.00476 Aa | 0.00496 Aa | 0.01146 Ab | 0.01248 Ab | 0.00348 Ba |

^a As médias apresentadas são as obtidas das observações originais seguidas das letras obtidas na comparação de médias a partir do Teste de Tukey. Letras maiúsculas iguais na coluna e letras minúsculas iguais na linha não diferem entre si de acordo com o Teste de Tukey ao nível de 5% de significância. F0, F1, F2 = FC, F1 e F2, respectivamente. M1, M5, M10, M15, M20, M25, M30= 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 minutos, respectivamente.

4.3.4 Análise da Biodegradabilidade dos Compósitos

Os compósitos alocados na leira de compostagem foram analisados visualmente no dia 20 de março de 2013, após 4 dias da inserção desses na composteira (Figura 30).

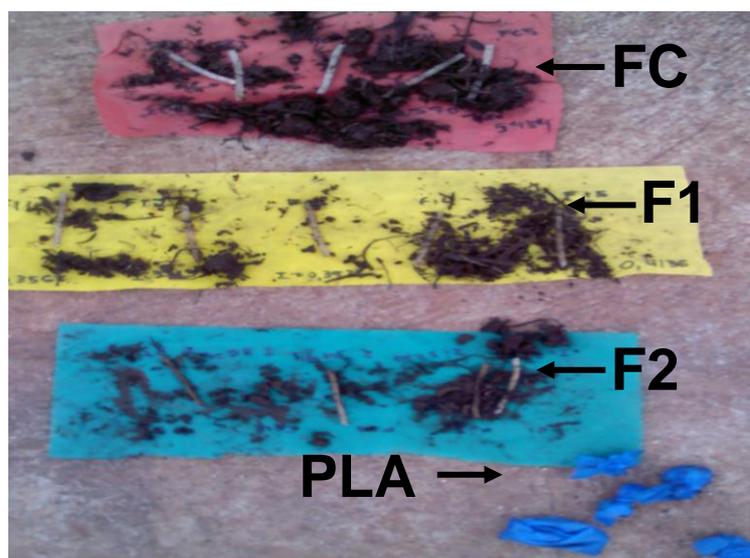


Figura 30 – Análise da biodegradabilidade dos compósitos após 4 dias.

Fonte: Autoria própria.

Os compósitos não apresentaram sinais de biodegradação, exceto o F2 (Figura 31). Tal fato pode ser explicado pelo curto período de contato amotra/solo.

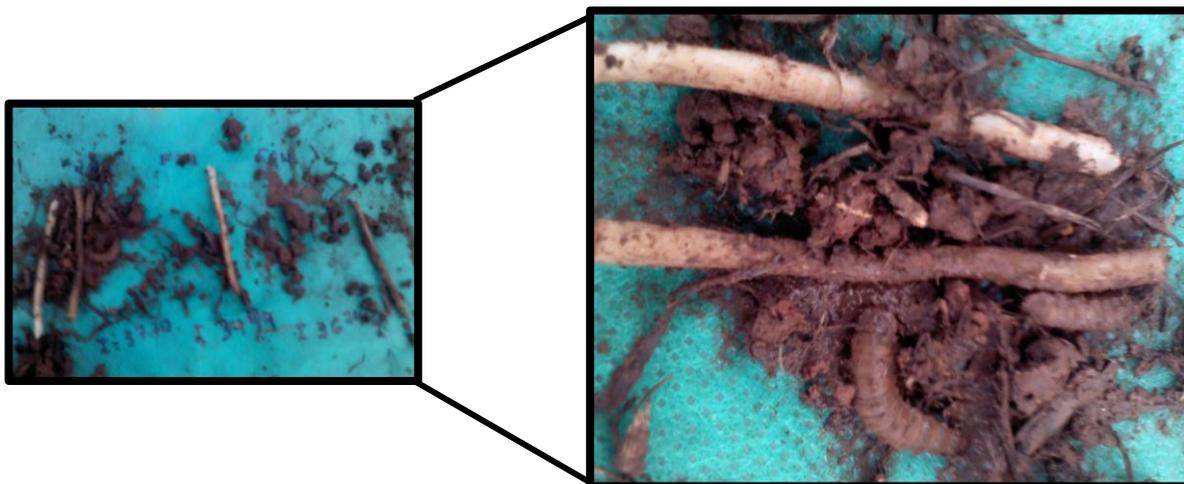


Figura 31 – Análise visual da biodegradabilidade do da Formulação F2 após 4 dias.
Fonte: Aatoria própria.

Os compósitos foram novamente analisados no dia 27 de março de 2013, ou seja, 7 dias após a inserção desses na leira composteira. Não houve diferença visual significativa do primeiro dia de análise, somente a Formulação F2 que apresentou características de biodegradabilidade.

A última análise ocorreu no dia 30 de março de 2013, completando os 14 dias de incubação dos compósitos na leira composteira. A análise visual dos compósitos após o período do ensaio de biodegradação mostrou que todas as formulações apresentaram sinais de degradação (estrutura mais finas e quebradiças), porém a Formulação F2 foi a que apresentou mais pontos ou regiões de fragmentação e sinais de biodegradação. É importante ressaltar que todas as amostras tiveram sua cor alterada em função do contato direto com o material de ensaio utilizado (Figura 32).

As amostras preparadas de PLA não apresentou alteração, fato este pode ser explicado por o material não deve ter tido contato com o composto e/ou microorganismos. Portanto, o método de preparação das amostras de PLA foi ineficaz, pois não obteve nenhum resultado.



Figura 32 – Análise visual da biodegradabilidade das Formulações FC, F1 e F2 após 14 dias.
Fonte: Autoria própria.

Todas as amostras foram novamente pesadas, após o período de 14 dias (Tabela 16) e todas as formulações apresentaram perda de massa (Tabela 17).

Tabela 16 - Massa das amostras FC, F1, F2 e PLA após 14 dias da análise de biodegradabilidade.

| MASSA (g) | FC | F1 | F2 |
|-----------|--------|--------|--------|
| Amostra 1 | 0,5442 | 0,3562 | 0,1349 |
| Amostra 2 | 0,4862 | 0,3913 | 0,2501 |
| Amostra 3 | 0,4902 | 0,3922 | 0,2545 |
| Amostra 4 | 0,5596 | 0,3926 | 0,1904 |
| Amostra 5 | 0,5189 | 0,4136 | 0,1605 |

Tabela 17 – Perda de massa das amostras FC, F1, F2 e PLA após 14 dias da análise de biodegradabilidade.

| Perda de massa (%) | FC | F1 | F2 |
|--------------------|-------------|-------------|--------------|
| Amostra 1 | 1,216191686 | 10,05053341 | 62,5485841 2 |
| Amostra 2 | 4,102564103 | 5,954510606 | 33,66047745 |
| Amostra 3 | 6,091954023 | 8,847526772 | 27,26493284 |
| Amostra 4 | 1,910604733 | 7,590422822 | 48,17637452 |
| Amostra 5 | 4,508649245 | 7,591876209 | 56,90118153 |

Os valores de perda de massa foram analisados estatisticamente, com o auxílio do software BioEstat 5.0 (Tabela 18).

Tabela 18 – Análise estatística da perda de massa das amostras FC, F1, F2 e PLA após 14 dias da análise de biodegradabilidade.

| | FC | F1 | F2 |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Média aritmética | 3,5660% | 8,0070% | 45,7103% |
| Desvio padrão | 1,9886 | 1,5363 | 15,0023 |
| Erro padrão | 0,0006 | 0,6871 | 6,7092 |
| Coeficiente de Variação (CV) | 55,77% | 19,19% | 32,82% |

Em relação aos resultados das perdas de massa obtidas das três formulações percebe-se que a perda de massa média de FC foi de $3,5660 \pm 1,9886\%$, F1 de $8,007 \pm 1,5363\%$ e F2 $45,7103 \pm 15,0023\%$. Todas as amostras apresentaram um alto CV, representando uma alta dispersão (PIMENTEL GOMES, 2000). Essas perdas de massa podem ser atribuídas à biodegradação do amido e das fibras.

Segundo a análise da Tabela 18, nota-se que a adição de amido de mandioca e fibra colaborou para o processo de biodegradação, processo este responsável pela perda de massa das formulações. E quanto maior a presença de fibra (F2) maior será velocidade de biodegradação do composto.

Os dados obtidos também foram analisados pelo teste de Tukey de comparação de médias (ANOVA), com auxílio do software Biostat 5.3.

Entre a formulação FC e F1 não houve diferença significativa entre as perdas de massa das amostras, porém comparando FC com F1 e F1 com F2, os valores das perdas de massa das amostras diferiram-se entre si, pois apresentaram $p \leq 0,05$ (Gráfico 8).

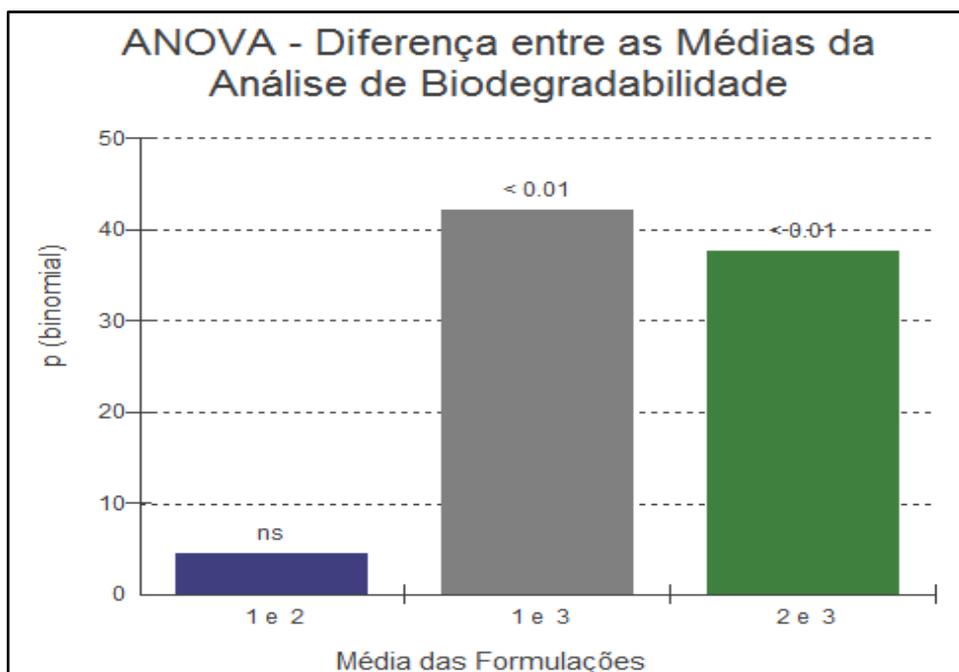


Gráfico 8 - Análise de variância da análise de biodegradabilidade das médias das perdas de massa das Formulações FC, F1 e F2.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, conclui-se que os compósitos poliméricos com a incorporação de fibras provenientes do bagaço de cana-de-açúcar são viáveis de serem produzidos do ponto de vista técnico. Foi possível verificar que as maiores dificuldades para realização deste trabalho se deram na parte de preparação das matérias-primas e realização das análises. Entretanto, a extrusão de misturas poliméricas é um processo simples, requerendo apenas que as misturas estejam homogeneizadas para que o processo extrusivo dos compósitos seja eficaz. Observou-se que a mistura polimérica deve estar homogênea para que haja uma extrusão eficaz dos compósitos.

Não foi possível estudar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos em virtude do curto prazo de realização deste trabalho, por tal motivo. Obtiveram-se compósitos aparentemente com menor rigidez que o PLA (ácido polilático) a partir de uma análise visual. Provavelmente, as quantidades utilizadas de amido e de bagaço de cana-de-açúcar influenciaram na interação química dos materiais para a produção dos compósitos.

De acordo com o planejamento fatorial, os compósitos obtidos forneceram resultados com aplicações específicas em cada formulação. É importante ressaltar que neste trabalho não foi possível prever a utilização dos compósitos para qualquer finalidade frente à não realização dos testes mecânicos e térmicos, por exemplo, não foi possível afirmar que o compósito produzido pode substituir o PLA efetivamente. Porém, foi possível notar que o aumento do teor de fibras na mistura polimérica ocasionou um aumento no incremento de água devido ao caráter polar dos polissacarídeos presentes nas fibras aumentando essa absorção, e pela melhora dessa propriedade, possivelmente o compósito, se melhor estudado, poderia ser utilizado como retentor de água. A adição de bagaço de cana resultou em amostras menos densas e menos resistentes, e que apresentaram os maiores valores de capacidade de absorção de água.

Por meio da análise dos resultados obtidos no trabalho e comparações com as características de densidade, verificou-se que, a menor densidade foi obtida na amostra F2, que continha maior quantidade de fibra incorporada no compósito.

As análises de infravermelho tiveram bons resultados para os espectros analisados, sendo que mostrou claramente os sinais (bandas) característicos das estruturas químicas das formulações.

A análise visual e a perda de massa utilizadas neste trabalho mostraram-se técnicas simples e muito úteis para avaliar a biodegradação de compostos poliméricos biodegradáveis. Sendo que os resultados da análise da biodegradabilidade em relação à perda de massa dos compósitos mostraram que houve perdas de massa nas três formulações estudadas. Essas perdas de massa podem ser atribuídas à biodegradação do amido e das fibras. Já a análise visual dos compósitos após o período do ensaio de biodegradação mostra que todas as formulações apresentaram sinais de degradação (estrutura mais finas e quebradiças), sendo que a Formulação F2 foi a que apresentou mais pontos ou regiões de fragmentação e sinais de biodegradação. É importante ressaltar que todas as amostras tiveram sua cor alterada em função do contato direto com o solo de ensaio utilizado. As amostras preparadas de PLA não apresentaram alteração, fato este pode ser explicado por o material não deve ter tido contato com o solo e/ou microorganismos presentes no solo. Portanto, o método de preparação das amostras de PLA foi ineficaz, pois não obteve nenhum resultado.

Ao observar os parâmetros estudados neste trabalho, verifica-se que os compósitos produzidos possuem características biodegradáveis e a importância da continuidade do estudo para que seja possível prever possíveis utilidades para esse tipo de mistura polimérica utilizada no trabalho (PLA/amido de mandioca/glicerol/fibras lignocelulósicas).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Todavia, o trabalho desenvolvido permite novas frentes de estudo, sendo esses:

→ Continuar estudando novas formulações para o aprimoramento na produção de compósitos mais resistentes, até que seja possível encontrar uma formulação viável para produzir novos produtos, ou serem utilizadas para outros fins;

→ Estudar outras características dos compósitos para aperfeiçoar o estudo, tais como: avaliar o grau de cristalinidade dos compósitos por difração de raio-X, para obter o seu grau de cristalinidade; determinar as isotermas de sorção de água das amostras dos compósitos produzidos; realizar ensaios de Tração para prever as propriedades mecânicas dos compósitos; avaliar imagens microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos; realizar análise Térmica (TGA/DTA) para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos por termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DTA);

→ Realizar um estudo mais detalhado da degradação biológica dos compósitos.

7 CRONOGRAMA

O cronograma das atividades desenvolvidas no trabalho de conclusão de curso é apresentado no Quadro 2.

| 1º SEMESTRE 2012 - TCC 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--------|---|---|---|----------|---|---|---|---------|---|---|---|----------|---|---|---|----------|---|---|---|
| ATIVIDADES | MARÇO | | | | ABRIL | | | | MAIO | | | | JUNHO | | | | JULHO | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Definição do Tema | X | X | X | X | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Levantamento Bibliográfico | | | | X | X | X | X | X | X | X | X | | X | X | X | | X | X | X | X |
| Definição dos Materiais e Métodos | | | | X | X | | | | | | | | | | | | | | | |
| Desenvolvimento do Pré-Projeto (TCC 1) | | | | | X | X | X | X | | | | | | | | | | | | |
| Entrega do Pré-Projeto (TCC 1) | | | | | | | | X | | | | | | | | | | | | |
| 1º SEMESTRE 2012 - TCC 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ATIVIDADES | AGOSTO | | | | SETEMBRO | | | | OUTUBRO | | | | NOVEMBRO | | | | DEZEMBRO | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Levantamento Bibliográfico | X | X | X | X | X | X | X | X | | | | | | | | | | | | |
| Apresentação em Banca do Pré-Projeto (TCC 1) | | | | | | | | X | | | | | | | | | | | | |
| Entrega da Versão final Aprovada em Banca do Pré-Projeto (TCC 1) | | | | | | | | | | | | X | | | | | | | | |
| 2º SEMESTRE 2012 - TCC 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ATIVIDADES | AGOSTO | | | | SETEMBRO | | | | OUTUBRO | | | | NOVEMBRO | | | | DEZEMBRO | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Levantamento Bibliográfico | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Experimentação (Ensaaios laboratoriais) | | | | | | | | | | | | | X | X | X | X | X | X | | |
| Desenvolvimento do TCC 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | X | X | | |

Quadro 2: Cronograma das atividades desenvolvidas no TCC 1 e 2.

(continua)

| 2º SEMESTRE 2012 - TCC 2 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------------|---|---|---|---------------------|---|---|---|-----------------|---|---|---|-----------------|---|---|---|
| ATIVIDADES | JANEIRO (2013) | | | | FEVEREIRO (2013) | | | | MARÇO (2013) | | | | ABRIL (2013) | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Levantamento Bibliográfico | | | X | X | X | X | X | X | X | | | | | | | |
| Experimentação (Ensaio laboratoriais) | | | | | | X | X | X | X | X | X | | | | | |
| Desenvolvimento do TCC 2 | | | X | X | X | X | X | X | X | X | X | | | | | |
| Entrega do TCC 2 | | | | | | | | | | | | X | | | | |
| Apresentação em Banca do TCC 2 | | | | | | | | | | | | | | X | X | |
| Entrega da Versão final do TCC 2 Aprovada em Banca | | | | | | | | | | | | | | | | X |

Quadro 2 - Cronograma das atividades desenvolvidas no TCC 1 e 2.

Portanto, esse trabalho de conclusão de curso final (TCC 2) teve como meta ser desenvolvido no período de seis meses a contar do início do mês de outubro de 2012 e meados do mês de março de 2013.

As atividades contidas no cronograma mostrado no Quadro 2 são também divididas em etapas para descrever melhor o andamento dessas.

7.1 ETAPAS

7.1.1 1ª Etapa

- Coleta das matérias-primas – bagaço de cana-de-açúcar, PLA (ácido polilático), amido e glicerol;
- Avaliação das quantidades e qualidades dos materiais coletados;
- Preparação do bagaço de cana-de-açúcar;
- Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar;

O preparo bem como as avaliações dos materiais foram realizados nos laboratórios de química orgânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina.

Período de execução: outubro e novembro de 2012.

7.1.2 2ª Etapa

- Estabelecimento das diferentes formulações a serem realizadas com as matérias-primas;
- Preparação dos compostos para atender as necessidades para a mistura polimérica;
- Extrusão dos materiais e obtenção dos compósitos poliméricos;
- Caracterização das amostras dos compósitos obtidos;
- Tabulação de dados.

Alguns equipamentos necessários para as experimentações acima foram gentilmente cedidos pelo laboratório de Bioquímica da Universidade Estadual de Londrina (UEL), formalizando uma parceria com tal faculdade e com a pesquisadora e professora Dra. Suzana Mali de Oliveira.

Período de execução: dezembro de 2012 a março de 2013.

7.1.3 3ª Etapa

- Análise estatística dos dados das amostras nas diferentes formulações;
- Análise teórica dos dados de acordo com literaturas encontradas;
- Formalização da melhor Formulação;
- Propor aplicações para a Formulação com melhores propriedades encontrada.

Período de execução: março de 2013.

REFERÊNCIAS

ABAM. Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. Riquezas naturais do amido. **Revista ABAM**. Ano II. n.7. Jun-Ago. 2004. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/revista/revista7/riquezas.php>>. Acesso em: 10 de abr. 2012.

ABIPLAST. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. “**Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico**”. 2010. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil_2010.pdf>. Acesso em: 20 de abr. 2012.

A CELULOSE. **Técnica industrial**. Disponível em: <http://www.tecnicaindustrial.net/Refinadores_para_Celulose.htm>. Acesso em 15 de mar. de 2012.

ALMEIDA, L. L. de. **Síntese e propriedades do copolímero anfifílico poli(3-hidroxi-butirato)-Bloco-poli(óxido de Etileno) e preparação de nanopartículas**. 2012, 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

ARRUDA, P. V. de; RODRIGUES, R.C.L.B. e FELIPE, M.G.A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica, **Revista Analítica**, n. 26, p. 56-62, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15448-1**. Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis – Parte 1: Terminologia. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9656**- Determinação de umidade por secagem em estufa. São Paulo, NBR, 1986. p.123.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM ISO 535**. Papel e Cartão. Determinação da capacidade de absorção de água. Método de Cobb, 1999. BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, n.2, p.127-139, 2011.

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

AVEROUS L., FRINGANT C., AND MORO L., Starch – based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging, **Starch**, v. 53, p. 368-371, 2001.

BASTIOLI, C. In Starch Polymer Composites; Scout, G.; Gilead, D.; **Chapman and Hall: Cambridge**, 1995.

BARBOSA, L. C. de A. **Introdução à química orgânica**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, c2004. xvi, 311 p.

CADEIA DE CELULOSE. RENALDI, R.; PALKOVITS, R; SCHUTH, F. **Angewandte Chemie**, volume 47, n. 42, 2008. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2008/lqes_news_novidades_1224.html>. Acesso em 14 de mar. de 2013.

CAGLIARI, J.; TEIXEIRA, C.; COUTO, S. M. de. Minimização e reutilização de resíduos na etapa de preparação de chassi em uma indústria automobilística. **Estudos Tecnológicos**, v. 4, n. 3, p. 188-203, set/dez. 2003.

CALABRIA, L. **Blendas de biopolímeros para liberação controlada de agroquímicos**. 2010. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

California State University. **Avaliação do Desempenho de Embalagens Plásticas Ambientalmente Degradáveis e de Utensílios Plásticos Descartáveis para Alimentos – Relatório Final**. Conselho Integrado de Gerenciamento do Lixo, 74 f. 2007.

CALVÃO, P. S. **Obtenção e caracterização de misturas do polímero biodegradável P[3HB] e seu copolímero P[3HB-co-3HV] com elastômeros**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CAMARGO, A. T. et al. **Potencial de produção de bagaço por cultivares de cana-de-açúcar**. In: XXI Congresso de Iniciação Científica da Unesp."Potencial de produção de bagaço por cultivares de cana-de-açúcar", 2009, São Paulo.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros – Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. Artliber Editora. São Paulo, 2002.

CANEVAROLO, J.; S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

CARR, Laura G. **Desenvolvimento de embalagens biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca**. 2007. 107 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

CEMPRE. **Ficha Técnica: Plásticos**. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/ft_plastico.php>. Acesso em: 24 de abr. 2012.

CHUNG, S.; POON, C. The attitudes of Guangzhou citizens on waste reduction and environmental issues. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 22, n. 5, 1998.

D'ALMEIDA, M.L.O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: I – Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 1. ed., São Paulo: **Instituto de Pesquisas do Estado de São Paulo**, v. 1, 1978.

GARCÍA, N.L.; LAMANNA, M.; D'ACCORSO, N; DUFRESNE, A; ARAGUREN, M; GOYANES, S. Biodegradable materials from grafting of modified pla onto starch nanocrystals. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 97, Outubro, 2012. p. 2012-2026.

PIMENTEL GOMES, F. **Curso de estatística experimental**. 14 ed. Piracicaba: Degaspari, 2000. 477 p.

GUERRA, P. M. **Modificação Química de Amido de mandioca e Blendagem com Poliéster Biodegradável**. 2010, 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

Guia ambiental da indústria de transformação e reciclagem de materiais plásticos. **SINDIPLAST**, 2011. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/Produ??o-e-Consumo-Sustent?vel/11-Documentos>>. Acesso em 14 de abr. 2012.

GUIMARÃES, J.L.; SATYANARAYANA, K.; WYPYCH, F.; RAMOS. L. Preparo de compósitos biodegradáveis a partir de fibra de bananeira plastificados com amido e glicerina bruta derivada de alcoólise de óleos vegetais. In: I congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2006, Brasília. **Anais Brasília: ABIPTI**, v. 2. p. 28-33, 2006.

GURGEL, L. A. V. **Hidrólise Ácida de Bagaço de Cana-De-Açúcar: Estudo Cinético de Sacarificação de Celulose para Produção de Etanol**. 2010, 315 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

HAGE JR., Elias. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 1998, v.8, n.2, p. 6-9, 1998.

IAPAR – Instituto Agrônomo do Paraná. **Agrometeorologia: Dados Diários de Londrina**. 2013. Disponível: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=1463>>. Acesso em 12 de mar. de 2013.

JAHNO, V. D. **Síntese e caracterização do poli (L-ÁCIDO LÁTICO) para uso como biomaterial**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, Porto Alegre, 2005.

JUN, Chang L. Reactive Blending of Biodegradable Polymers: PLA and Starch. **Jornal of Polymers and the Environmental**, v.8, n.1, p.103-108, 2000.

LOPES, L. **Evolução dos materiais poliméricos**. Levantamento Cronológico apresentado a 1ª Semana de Polímeros, IMA, Rio de Janeiro, 2007.

LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v.59. p.145-152, 1998.

MAGOSSI, Eduardo. **Produção de cana na safra 2011/2012 deve ficar em 533 mi de toneladas**. O Estado de São Paulo, São Paulo, 13 jul. 2011. Disponível em: <<http://economia.estadao.com.br/noticias/neg%C3%B3cios,producao-de-cana-na-safra-20112012-deve-ficar-em-533-mi-de-toneladas,75819,0.htm>>. Acesso em 23 de abr. 2012.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2.a edição. São Paulo: Edgar Blucher, 1999.

MARABEZI, Karen. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar**. 2009, 158 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MARAIS, A.; KOCHUMALAYIL, J. J.; NILSSON, C.; FOGELSTRÖM, L; GAMSTEDT, K. Towards an Alternative Compatibilizer for PLA/Cellulose Composites: Grafting of Xyloglucan with PLA. **Carbohydrate Polymers**, vol. 89, Agosto, 2012. p. 1038-1043

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E.; MALI, S. COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA E RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA. **Quim. Nova**, Vol. XY, No. 00, 1-6, 2012.

MELLO, M.C.A. de.; NASCIMENTO, L. P. **Produção Mais Limpa**: Um Impulso para a Inovação e a Obtenção de Vantagens Competitivas. In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Curitiba, .XXII, 2002. Anais...Curitiba: ENEGEP,2002.

NARAYAN, R. Impact of governmental policies, regulations and standards activities on an emerging biodegradable plastics industry. **BiodegradablePlasticsandPolymers**, p. 261-272, 1994.

NOLASCO, A. M; SOFFNER, M. L. A. P.; NOLASCO, AC. Physical-mechanical characterization of banana fiber, Musa cavendish – nanicaõ variety. In: **2nd International symposium on natural polymers and composites in international conference**. 1998. p. 191–93.

OLIVEIRA, Nelson S. **Solubillidade de gases em membranas poliméricas**. 2006. 264 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2006.

PAOLLI, M. A. de. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão online (revisada) - CHEMKEYS, 2008.

PAULA, M. O. et al. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.13, n.3, p.353–357, 2009.

PELICANO, M; PACHEKOSKI, W.; AGNELLI, J. A. M. Influência da Adição de Amido de Mandioca na Biodegradação da Blenda Polimérica PHBV/Ecoflex®. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n.3, p. 212-217, 2009.

PIATTI, Tânia M. RODRIGUES, Reinaldo A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. In: PIATTI, T. M. Conversando sobre ciências em Alagoas. Maceió: EDUFAL, 2005. p. 1-51.

PRADELLA, José G. C. Biopolímeros e Intermediários Químicos. **Relatório Técnico nº 84 396-205**. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos - Laboratório de Biotecnologia Industrial. São Paulo, 2006.

Produção Mais Limpa. **CTNL – Centro Nacional de Tecnologias Limpas do SENAI/RS**. Disponível em: <http://www.ifm.org.br/moodle/file.php/19/CNTL_guia_P_L.pdf>. Acesso em: 16 de Abril de 2012.

RAICHER, Gil. **Análise econômica da produção de polímeros biodegradáveis no contexto de uma biorefinaria a partir de cana-de-açúcar**. 2011. 178 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

RAZERA, Ilce. A. T. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforços de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 2006. 189 f. Tese (Doutorado em Ciências – Físico-química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

REIS, Marcelo de C. **Introdução aos Materiais Plásticos**. Colégio Técnico da Unicamp (Cotuca). Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/plastico/reportagem.php?rrid=529&rppagina=2>>. Acesso em 10 de abr. 2012.

RENSI, Francini.; SCHENINI, Pedro C. PRODUÇÃO MAIS LIMPA. **Revista de Ciências da Administração**, Florianópolis, v. 8, n. 16, p. 1-25, jul-dez. 2006. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=273520210006>>. Acesso em 15 de abr. 2012.

ROSA, Derval dos S.; PENTEADO, Denise F.; CALIL, Maria R. Propriedades Térmicas e Biodegradáveis de PCL e PHB em um Pool de Fungos. **Revista de Tecnologia**, v. 15, p. 75-80, 2000.

ROSA, Derval. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímero: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.

RÓZ, Alessandra L. O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, n. 4, 2003.

SHIN, Boo Y. et al. Properties of Compatibilized PLA/Starch Blends. **Applied Chemistry**, v.10, n.1, p.77-80, mai. 2006.

SILVA, André L. B. B.; SILVA, Emerson O. **Conhecendo materiais poliméricos**. Universidade Federal de Mato Grosso, 2003.

SILVA, E. A. **Desenvolvimento e caracterização de blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol**. 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

VERCELHEZE, Ana E. S. et al. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1302-1310, 2012.

WAN, Emerson; GALEMBECK, Eduardo; GALEMBECK, Fernando. Polímeros Sintéticos. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**. Edição especial: maio de 2001.

WANG, Ning. *et.al.* Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p.109-118,2008.

YU, Long; DEAN, Katherine; LI, Lin. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science**, v.31, p. 576-602, 2006.

APÊNDICES

| | | |
|------------|--|----|
| APÊNDICE A | - Interação entre as Formulações | 79 |
| APÊNDICE B | - Interação entre os Tempos..... | 80 |

APÊNDICE A – Interação entre as Formulações

| Source of Variation | % of total variation | P value | P value summary | Significant? |
|---------------------|----------------------|------------------------|-----------------|--------------|
| Interaction | 21,22 | < 0.0001 | **** | Yes |
| Row Factor | 2,377 | | 0,0008 *** | Yes |
| Column Factor | 63,52 | < 0.0001 | **** | Yes |
| 1 minuto | | | | |
| FC vs. F1 | -0,00012 | -0.003916 to 0.003676 | No | Ns |
| FC vs. F2 | -0,00052 | -0.004316 to 0.003276 | No | Ns |
| F1 vs. F2 | -0,0004 | -0.004196 to 0.003396 | No | Ns |
| 5 minutos | | | | |
| FC vs. F1 | 0 | -0.003796 to 0.003796 | No | Ns |
| FC vs. F2 | -0,00024 | -0.004036 to 0.003556 | No | Ns |
| F1 vs. F2 | -0,00024 | -0.004036 to 0.003556 | No | Ns |
| 10 minutos | | | | |
| FC vs. F1 | -0,0003 | -0.004096 to 0.003496 | No | Ns |
| FC vs. F2 | -0,00092 | -0.004716 to 0.002876 | No | Ns |
| F1 vs. F2 | -0,00062 | -0.004416 to 0.003176 | No | Ns |
| 15 minutos | | | | |
| FC vs. F1 | -0,00022 | -0.004016 to 0.003576 | No | Ns |
| FC vs. F2 | -0,0006 | -0.004396 to 0.003196 | No | Ns |
| F1 vs. F2 | -0,00038 | -0.004176 to 0.003416 | No | Ns |
| 20 minutos | | | | |
| FC vs. F1 | -0,00076 | -0.004556 to 0.003036 | No | Ns |
| FC vs. F2 | -0,00094 | -0.004736 to 0.002856 | No | Ns |
| F1 vs. F2 | -0,00018 | -0.003976 to 0.003616 | No | Ns |
| 25 minutos | | | | |
| FC vs. F1 | -0,00018 | -0.003976 to 0.003616 | No | ns |
| FC vs. F2 | -0,00066 | -0.004456 to 0.003136 | No | ns |
| F1 vs. F2 | -0,00048 | -0.004276 to 0.003316 | No | ns |
| 30 minutos | | | | |
| FC vs. F1 | -0,00348 | -0.007276 to 0.0003162 | No | ns |
| FC vs. F2 | 0,01502 | 0.01122 to 0.01882 | Yes | **** |
| F1 vs. F2 | 0,0185 | 0.01470 to 0.02230 | Yes | **** |

APÊNDICE B – Interação entre os Tempos

| Source of Variation | % of total variation | P value | P value summary | Significant? |
|---------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------|--------------|
| Interaction | 21,22 | < 0.0001 | **** | Yes |
| Row Factor | 2,377 | | 0,0008 *** | Yes |
| Column Factor | 63,52 | < 0.0001 | **** | Yes |
| FC | | | | |
| 1 minuto vs. 5 minutos | -0,00094 | -0.005746 to 0.003866 | No | Ns |
| 1 minuto vs. 10 minutos | -0,00294 | -0.007746 to 0.001866 | No | Ns |
| 1 minuto vs. 15 minutos | -0,00346 | -0.008266 to 0.001346 | No | Ns |
| 1 minuto vs. 20 minutos | -0,00962 | -0.01443 to -0.004814 | Yes | **** |
| 1 minuto vs. 25 minutos | -0,01092 | -0.01573 to 0.006114 | Yes | **** |
| 1 minuto vs. 30 minutos | -0,0176 | -0.02241 to -0.01279 | Yes | **** |
| 5 minutos vs. 10 minutos | -0,002 | -0.006806 to 0.002806 | No | Ns |
| 5 minutos vs. 15 minutos | -0,00252 | -0.007326 to 0.002286 | No | Ns |
| 5 minutos vs. 20 minutos | -0,00868 | -0.01349 to 0.003874 | Yes | **** |
| 5 minutos vs. 25 minutos | -0,00998 | -0.01479 to 0.005174 | Yes | **** |
| 5 minutos vs. 30 minutos | -0,01666 | -0.02147 to -0.01185 | Yes | **** |
| 10 minutos vs. 15 minutos | -0,00052 | -0.005326 to 0.004286 | No | Ns |
| 10 minutos vs. 20 minutos | -0,00668 | -0.01149 to 0.001874 | Yes | ** |
| 10 minutos vs. 25 minutos | -0,00798 | -0.01279 to 0.003174 | Yes | **** |
| 10 minutos vs. 30 minutos | -0,01466 | -0.01947 to 0.009854 | Yes | **** |
| 15 minutos vs. 20 minutos | -0,00616 | -0.01097 to 0.001354 | Yes | ** |
| 15 minutos vs. 25 minutos | -0,00746 | -0.01227 to 0.002654 | Yes | *** |
| 15 minutos vs. 30 minutos | -0,01414 | -0.01895 to 0.009334 | Yes | **** |
| 20 minutos vs. 25 minutos | -0,0013 | -0.006106 to 0.003506 | No | Ns |
| 20 minutos vs. 30 minutos | -0,00798 | -0.01279 to 0.003174 | Yes | **** |
| 25 minutos vs. 30 minutos | -0,00668 | -0.01149 to 0.001874 | Yes | ** |

F1

| | | | | |
|---------------------------|----------|---------------------------------------|-----|------|
| 1 minuto vs. 5 minutos | -0,00082 | -0.005626 to 0.003986 | No | Ns |
| 1 minuto vs. 10 minutos | -0,00312 | -0.007926 to 0.001686 | No | Ns |
| 1 minuto vs. 15 minutos | -0,00356 | -0.008366 to 0.001246 | No | Ns |
| 1 minuto vs. 20 minutos | -0,01026 | -0.01507 to - 0.005454 | Yes | **** |
| 1 minuto vs. 25 minutos | -0,01098 | -0.01579 to - 0.006174 | Yes | **** |
| 1 minuto vs. 30 minutos | -0,02096 | -0.02577 to -0.01615 -0.007106 to | Yes | **** |
| 5 minutos vs. 10 minutos | -0,0023 | 0.002506 -0.007546 to | No | Ns |
| 5 minutos vs. 15 minutos | -0,00274 | 0.002066 -0.01425 to - | No | Ns |
| 5 minutos vs. 20 minutos | -0,00944 | 0.004634 -0.01497 to - | Yes | **** |
| 5 minutos vs. 25 minutos | -0,01016 | 0.005354 | Yes | **** |
| 5 minutos vs. 30 minutos | -0,02014 | -0.02495 to -0.01533 | Yes | **** |
| 10 minutos vs. 15 minutos | -0,00044 | -0.005246 to 0.004366 | No | Ns |
| 10 minutos vs. 20 minutos | -0,00714 | -0.01195 to - 0.002334 | Yes | *** |
| 10 minutos vs. 25 minutos | -0,00786 | -0.01267 to - 0.003054 | Yes | **** |
| 10 minutos vs. 30 minutos | -0,01784 | -0.02265 to -0.01303 -0.01151 to - | Yes | **** |
| 15 minutos vs. 20 minutos | -0,0067 | 0.001894 | Yes | ** |
| 15 minutos vs. 25 minutos | -0,00742 | -0.01223 to - 0.002614 | Yes | *** |
| 15 minutos vs. 30 minutos | -0,0174 | -0.02221 to -0.01259 | Yes | **** |
| 20 minutos vs. 25 minutos | -0,00072 | -0.005526 to 0.004086 | No | Ns |
| 20 minutos vs. 30 minutos | -0,0107 | -0.01551 to - 0.005894 | Yes | **** |
| 25 minutos vs. 30 minutos | -0,00998 | -0.01479 to - 0.005174 | Yes | **** |

F2

| | | | | |
|---------------------------|----------|---------------------------|-----|------|
| 1 minuto vs. 5 minutos | -0,00066 | -0.005466 to 0.004146 | No | Ns |
| 1 minuto vs. 10 minutos | -0,00334 | -0.008146 to 0.001466 | No | Ns |
| 1 minuto vs. 15 minutos | -0,00354 | -0.008346 to 0.001266 | No | Ns |
| 1 minuto vs. 20 minutos | -0,01004 | -0.01485 to - 0.005234 | Yes | **** |
| 1 minuto vs. 25 minutos | -0,01106 | -0.01587 to - 0.006254 | Yes | **** |
| 1 minuto vs. 30 minutos | -0,00206 | -0.006866 to 0.002746 | No | Ns |
| 5 minutos vs. 10 minutos | -0,00268 | -0.007486 to 0.002126 | No | Ns |
| 5 minutos vs. 15 minutos | -0,00288 | -0.007686 to 0.001926 | No | Ns |
| 5 minutos vs. 20 minutos | -0,00938 | -0.01419 to - 0.004574 | Yes | **** |
| 5 minutos vs. 25 minutos | -0,0104 | -0.01521 to - 0.005594 | Yes | **** |
| 5 minutos vs. 30 minutos | -0,0014 | -0.006206 to 0.003406 | No | Ns |
| 10 minutos vs. 15 minutos | -0,0002 | -0.005006 to 0.004606 | No | Ns |
| 10 minutos vs. 20 minutos | -0,0067 | -0.01151 to - 0.001894 | Yes | ** |
| 10 minutos vs. 25 minutos | -0,00772 | -0.01253 to - 0.002914 | Yes | *** |
| 10 minutos vs. 30 minutos | 0,00128 | -0.003526 to 0.006086 | No | Ns |
| 15 minutos vs. 20 minutos | -0,0065 | -0.01131 to - 0.001694 | Yes | ** |
| 15 minutos vs. 25 minutos | -0,00752 | -0.01233 to - 0.002714 | Yes | *** |
| 15 minutos vs. 30 minutos | 0,00148 | -0.003326 to 0.006286 | No | Ns |
| 20 minutos vs. 25 minutos | -0,00102 | -0.005826 to 0.003786 | No | Ns |
| 20 minutos vs. 30 minutos | 0,00798 | 0.003174 to 0.01279 | Yes | **** |
| 25 minutos vs. 30 minutos | 0,009 | 0.004194 to 0.01381 | Yes | **** |