

Laísa Cristina Klemann

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SUBPRODUTOS DA
INDÚSTRIA VINÍCOLA NAS PROPRIEDADES DO POLÍMERO
BIODEGRADÁVEL POLI (ÁCIDO LÁTICO)**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina como parte integrante para a obtenção do grau de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientador: Prof. Wagner Maurício Pachekoski
Coorientadora: Profa. Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreur

Joinville
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Klemann, Laísa Cristina

Influência da adição de subprodutos da indústria vinícola nas propriedades do polímero biodegradável poli (ácido láctico)/ Laísa Cristina Klemann : orientador Prof. Dr. Wagner Maurício Pachekoski; coorientadora Profa. Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreux, 2018.
118 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2018.

Inclui referências


1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Polímero Biodegradável. 3. Poli (ácido láctico). 4. Resíduo Vinícola. 5. Farinha de Uva. I. Pachekoski, Wagner Maurício. II. Recouvreux, Derce de Oliveira Souza. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. IV. Título.

Laísa Cristina Klemann

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE SUBPRODUTOS DA
INDÚSTRIA VINÍCOLA NAS PROPRIEDADES DO POLÍMERO
BIODEGRADÁVEL POLI (ÁCIDO LÁTICO)**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas.

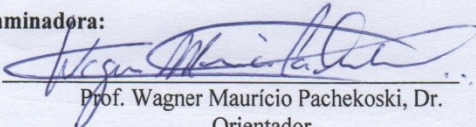
Joinville, 13 de março de 2018.



Prof. Breno Salgado Barra, Dr.

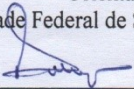
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas

Banca Examinadora:

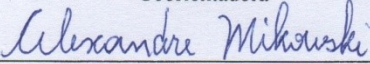


Prof. Wagner Mauricio Pachekoski, Dr.
Orientador

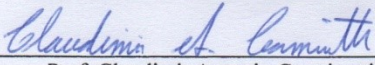
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof.ª Derce de Oliveira Souza Recouvreux, Dr.ª
Universidade Federal de Santa Catarina
Coorientadora



Prof. Alexandre Mikowski, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Claudimir Antonio Carminatti, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof.ª Daniela Becker, Dr.ª
Universidade do Estado de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado ao meu amado Christian, aos meus pais e irmãos e aos que estiveram ao meu lado durante este período.

“O coração do homem planeja o seu caminho, mas o Senhor Deus lhe dirige os passos.”

Provérbios 16.9

AGRADECIMENTOS

A DEUS pela dádiva do conhecimento e toda graça recebida;

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela qualidade de ensino e apoio oferecida durante o mestrado;

Ao meu orientador, Professor Wagner Pachekoski, pela confiança na execução do trabalho, pelas dúvidas tiradas, pelos ensinamentos, pela paciência, além de estar sempre disposto a ajudar;

A minha coorientadora, Professora Derce Recouvreux, pelas dicas e por estar disposta a ajudar no desenvolvimento desse trabalho;

Ao Professor Thiago Fiorentin e a Jamile Fontin e família pelo auxílio na aquisição dos resíduos de uva;

A amiga Jéssica de Aguiar por disponibilizar seu tempo no auxílio dos equipamentos para realização das amostras;

À Universidade do Estado de Santa Catarina por disponibilizar os equipamentos utilizados nesse trabalho;

A Professora Daniela Becker por fazer a ponte entre nós com a Universidade do Estado de Santa Catarina permitindo utilizar os equipamentos necessários;

Ao Centro Universitário – Católica de Santa Catarina por disponibilizar o equipamento para pulverização da amostra;

À Embrapa Instrumentação, da cidade de São Carlos, e especialmente ao Sr. José Manoel Marconcini, pelo auxílio na caracterização das amostras;

Aos meus amados pais Emerson e Suzete e a minha irmã Ana pelo eterno apoio, grande incentivo e pelas descontrações nos momentos de tensão;

Aos meus amados sogros Josué e Arilda e a minha cunhada Anne por seu amor, confiança e apoio;

Ao meu amado Christian pela ajuda durante todo o tempo, pela paciência imensurável e por estar sempre me incentivando a progredir;

A todos vocês o meu eterno Muito Obrigada!

RESUMO

Encontrou-se nos polímeros biodegradáveis uma alternativa atraente para plásticos com propriedades que conciliassem a durabilidade e uma rápida degradação após o descarte. Um exemplo desses polímeros é o poli (ácido láctico) (PLA) que apresenta potencial para aplicações em diversas áreas. Porém, apesar da sua versatilidade, o PLA apresenta algumas limitações, como a degradação através do processamento térmico e a redução de propriedades mecânicas. Alguns estudos mostram que a mistura de diversos materiais tais, como fibras e partículas ao polímero, podem melhorar suas propriedades significativamente. Com o intuito de preservar o meio ambiente e analisar as propriedades do PLA sem prejudicar sua degradabilidade, usou-se nesse trabalho os subprodutos provenientes da indústria vinícola como partícula misturado ao polímero. Os resíduos da indústria vinícola, após serem descartados no solo, geram significativo impacto ambiental, pois possuem elevado caráter poluidor necessitando serem incinerados ou dispostos em aterros sanitários. Entretanto, esses resíduos possuem polifenóis considerados antioxidantes naturais que podem estabilizar termicamente os polímeros. Desta maneira, neste trabalho buscou-se incorporar ao PLA subprodutos da indústria vinícola, tais como o resíduo e a farinha de uva, com a finalidade de melhorar as propriedades do polímero. Com base nisso, foram preparados dois grupos de composições, um com o resíduo vinícola (RV) e um com a farinha de uva (FU) sendo que cada grupo contém amostras com 1%, 2%, 5% e 10% de partículas, além do polímero puro para controle. As amostras foram preparadas através de um misturador interno num reômetro de Torque e posteriormente trituradas e prensadas formando um filme fino. Em seguida, os materiais foram caracterizados utilizando Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Ensaio de Biodegradação. Através das análises foi verificado um aumento na temperatura de início de degradação térmica do polímero resultante da união de subprodutos da indústria vinícola com o poli (ácido láctico).

Palavras-chave: Polímero Biodegradável. Poli (ácido láctico). Resíduo Vinícola. Farinha de Uva.

ABSTRACT

Biodegradable polymers were found to be an attractive alternative for plastics with properties that reconciled durability and rapid degradation after disposal. An example of such polymers is poly (lactic acid) (PLA) which has potential for applications in several areas. However, despite its versatility, PLA presents some limitations such as degradation through thermal processing and reduction of mechanical properties. Some studies show that blending different materials such as fibers and particles into the polymer can improve their properties significantly. In order to preserve the environment and improve PLA's qualities without impairing its degradability, the by-products from the wine industry were used as a particle in the polymer. Waste from the wine industry after being discarded in the soil generates a significant environmental impact, as they have a high polluting character and need to be incinerated or disposed of in landfills. However, these residues have high amounts of polyphenols considered natural antioxidants that can thermally stabilize the polymers. In this way, in this work we tried to incorporate to the PLA by-products of the wine industry such as the residue and the grape flour for the purpose of improving the properties of the polymer. Based on this, two groups of compositions were prepared, one with the wine residue (RV) and one with the grape flour (FU), each group containing samples of 1%, 2%, 5% and 10% of the particles, besides the pure polymer for the control. The samples were prepared through a Haake extruder and then crushed and pressed into a thin film. Then the materials were characterized by Thermogravimetry (TG), Differential Explanatory Calorimetry (DSC), Infrared Spectroscopy (FTIR) and Biodegradation Assay. Through the analyzes an increase in the thermal degradation onset temperature of the polymer resulting from the union of by-products of the wine industry with poly (lactic acid) was verified.

Keywords: Polymer Biodegradable. Poly (lactic acid). Wine Waste. Grain Flour.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Etapas do processo de produção do PLA a partir do milho. ... | 34 |
| Figura 2: Molécula do ácido láctico..... | 35 |
| Figura 3: Reação de condensação do ácido láctico para produção do PLA. | 35 |
| Figura 4: Reação de polimerização do ácido láctico em PLA através da abertura do anel. | 36 |
| Figura 5: Representação do enantiômero Ácido-D-Láctico e do Ácido-L- Láctico, respectivamente..... | 36 |
| Figura 6: Representação química do poli (L-ácido láctico) e poli (D-ácido láctico), respectivamente..... | 36 |
| Figura 7: Ciclo de vida do PLA. | 39 |
| Figura 8: Degradação hidrolítica do PLA. | 40 |
| Figura 9: Reação de transesterificação para degradação térmica do PLA. | 42 |
| Figura 10: Mecanismo alternativo para degradação térmica do PLA. ... | 42 |
| Figura 11: Mecanismo proposto por Jamshidi et al. (1988) e Zhang et al. (1992). a) Transesterificação intramolecular. b) Transesterificação intramolecular em outra parte da molécula. c) Transesterificação intermolecular. d) Hidrólise. e) Eliminação pirolítica. | 43 |
| Figura 12: Representação da uva contida no resíduo da indústria vinícola..... | 45 |
| Figura 13: Esquema para a produção de vinho até obter resíduo. | 46 |
| Figura 14: Resíduo vinícola. | 52 |
| Figura 15: Farinha de uva utilizada..... | 53 |
| Figura 16: Resíduo vinícola seco. | 59 |
| Figura 17: Resíduo vinícola pulverizado..... | 60 |
| Figura 18: Esquerda pra direita: PLA puro, 1%, 2%, 5% e 10% de resíduo vinícola e 1%, 2%, 5% e 10% de farinha de uva – amostras móidas. | 61 |
| Figura 19: Filmes de Poli (ácido láctico) com a) 1%, 2%, 5% e 10% de resíduo vinícola e b) 1%, 2%, 5% e 10% de farinha de uva..... | 61 |
| Figura 20: Curva termogravimétrica do PLA puro. | 63 |
| Figura 21: Curva termogravimétrica da mistura do PLA com 1% de RV. | 66 |
| Figura 22: Curva termogravimétrica da mistura de PLA com 10% de FU..... | 67 |
| Figura 23: Curva DSC do PLA puro. | 68 |
| Figura 24: Ensaio de tração do PLA puro. | 70 |
| Figura 25: Ensaio de tração da mistura de PLA com 1% de FU. | 72 |

| | |
|---|-----|
| Figura 26: Ensaio de tração da mistura de PLA com 10% de FU..... | 73 |
| Figura 27: Espectro FTIR do PLA puro..... | 74 |
| Figura 28: Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PLA e para o compósito PLA/RV..... | 76 |
| Figura 29: Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento do PLA puro e dos compósitos PLA/FU..... | 77 |
| Figura 30: Comportamento reológico da mistura de PLA com RV..... | 78 |
| Figura 31: Comportamento reológico da mistura de PLA com FU..... | 79 |
| Figura 32: Curva de temperatura durante o ensaio de Torque das amostras de PLA com RV..... | 81 |
| Figura 33: Curva de temperatura durante o ensaio de Torque das amostras de PLA com FU..... | 81 |
| Figura 34: Micrografias de MEV do Poli (ácido lático) com 2% de RV..... | 82 |
| Figura 35: Micrografias de MEV do Poli (ácido lático) com 1% de FU..... | 83 |
| Figura 36: Análise de biodegradação para as misturas de PLA/RV da amostra A - 3 meses de ensaio..... | 86 |
| Figura 37: Análise de biodegradação para as misturas de PLA/RV da amostra B - 6 meses de ensaio..... | 86 |
| Figura 38: Análise de biodegradação para as misturas de PLA/RV da amostra C - 9 meses de ensaio..... | 87 |
| Figura 39: Análise de biodegradação para as misturas de PLA/FU da amostra A - 3 meses de ensaio..... | 87 |
| Figura 40: Análise de biodegradação para as misturas de PLA/FU da amostra B - 6 meses de ensaio..... | 88 |
| Figura 41: Análise de biodegradação para as misturas de PLA/FU da amostra C - 9 meses de ensaio..... | 88 |
| Figura 42: FTIR do PLA com 1% de RV..... | 105 |
| Figura 43: FTIR do PLA com 2% de RV..... | 105 |
| Figura 44: FTIR do PLA com 5% de RV..... | 106 |
| Figura 45: FTIR do PLA com 10% de RV..... | 106 |
| Figura 46: FTIR do PLA com 1% de FU..... | 107 |
| Figura 47: FTIR do PLA com 2% de FU..... | 107 |
| Figura 48: FTIR do PLA com 5% de FU..... | 108 |
| Figura 49: FTIR do PLA com 10% de FU..... | 108 |
| Figura 50: Curva termogravimétrica da mistura do PLA com 1% de FU..... | 109 |
| Figura 51: Curva termogravimétrica da mistura do PLA com 2% de RV..... | 109 |

| | |
|---|-----|
| Figura 52: Curva termogravimétrica da mistura de PLA com 2% de FU. | 110 |
| Figura 53: Curva termogravimétrica da mistura do PLA com 5% de RV. | 110 |
| Figura 54: Curva termogravimétrica da mistura do PLA com 5% de FU. | 111 |
| Figura 55: Curva termogravimétrica da mistura de PLA com 10% de RV. | 111 |
| Figura 56: Curva DSC do PLA com 1% de RV. | 112 |
| Figura 57: Curva DSC do PLA com 1% de FU. | 112 |
| Figura 58: Curva DSC do PLA com 2% de RV. | 113 |
| Figura 59: Curva DSC do PLA com 2% de FU. | 113 |
| Figura 60: Curva DSC do PLA com 5% de RV. | 114 |
| Figura 61: Curva DSC do PLA com 5% de FU. | 114 |
| Figura 62: Curva DSC do PLA com 10% de RV. | 115 |
| Figura 63: Curva DSC do PLA com 10% de FU. | 115 |
| Figura 64: Ensaio de tração da mistura de PLA com 1% de RV. | 116 |
| Figura 65: Ensaio de tração da mistura de PLA com 2% de RV. | 116 |
| Figura 66: Ensaio de tração da mistura de PLA com 2% de FU. | 117 |
| Figura 67: Ensaio de tração da mistura de PLA com 5% de RV. | 117 |
| Figura 68: Ensaio de tração da mistura de PLA com 5% de FU. | 118 |
| Figura 69: Ensaio de tração da mistura de PLA com 10% de RV. | 118 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Características dos tipos de PLA. | 38 |
| Tabela 2: Porcentagem de compostos presentes apenas no engajo da uva. | 45 |
| Tabela 3: Composição química do resíduo vinícola. | 47 |
| Tabela 4: Propriedades do PLA Ingeo 3251D. | 51 |
| Tabela 5: Informações nutricionais da Farinha de Uva para uma porção de 30 g. | 52 |
| Tabela 6: Porcentagem de massa de cada amostra após 22 horas de intervalo de tempo. | 62 |
| Tabela 7: Temperaturas de degradação inicial, final e máxima. | 64 |
| Tabela 8: Consumo do PLA/RV e do PLA/FU em 10% e em 50% da massa. | 65 |
| Tabela 9: Análise térmica das misturas de PLA com Resíduo Vinícola e Farinha de Uva em DSC. | 69 |
| Tabela 10: Resultados dos ensaios de resistência a tração. | 71 |
| Tabela 11: Resumo das bandas características do PLA. | 75 |
| Tabela 12: Perda de massa das amostras de PLA/RV e PLA/FU durante o ensaio de biodegradação. | 85 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AL – Ácido láctico
CO₂ – Gás carbônico
DSC – Calorimetria Explanatório Diferencial
DTG – Derivada da curva de temperatura de degradação máxima
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
FU – Farinha de uva
ISO – International Organization for Standard
LD – Dose letal
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
Min – Minuto
PLA – Poli (ácido láctico)
PHA – Poli (hidroxi alcanato)
PCL – Poli (caprolactona)
Rpm – Rotação por minuto
RV – Resíduo vinícola
TG – Termogravimetria
T_{endset} – Temperatura de início de degradação térmica
T_{onset} – Temperatura de final de degradação térmica
T_m – Temperatura de fusão
T_g – Temperatura de transição vítrea
T_{cc} – Temperatura de cristalização a frio
UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 27 |
| 1.1 | OBJETIVOS..... | 28 |
| 1.1.1 | Objetivo geral | 28 |
| 1.1.2 | Objetivos específicos | 28 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 31 |
| 2.1 | POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS | 31 |
| 2.1.1 | Definição e ensaios | 31 |
| 2.1.2 | Principais polímeros biodegradáveis | 33 |
| 2.2 | POLI (ÁCIDO LÁTICO) (PLA) | 33 |
| 2.2.1 | Produção de PLA | 34 |
| 2.2.2 | Estrutura química | 36 |
| 2.2.3 | Propriedades | 37 |
| 2.2.4 | Degradação do PLA | 38 |
| 2.2.4.1 | Biodegradação de microrganismos | 39 |
| 2.2.4.2 | Degradação química | 40 |
| 2.2.4.3 | Degradação termomecânica | 40 |
| 2.2.4.4 | Degradação térmica..... | 41 |
| 2.3 | RESÍDUO AGROINDUSTRIAL VINÍCOLA | 44 |
| 2.3.1 | Resíduos vinícolas como aditivos para polímeros biodegradáveis | 47 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 51 |
| 3.1 | MATERIAIS | 51 |
| 3.1.1 | Poli (ácido lático) – PLA | 51 |
| 3.1.2 | Resíduo vinícola (RV) | 51 |
| 3.1.3 | Farinha de uva (FU) | 52 |
| 3.2 | MÉTODOS..... | 53 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.1 Pulverização da amostra..... | 53 |
| 3.2.2 Secagem dos materiais | 53 |
| 3.2.3 Incorporação do RV e da FU ao polímero PLA | 54 |
| 3.2.4 Caracterização das propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e morfológicas das misturas | 54 |
| 3.2.4.1 Termogravimetria – TGA | 54 |
| 3.2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial – DSC | 54 |
| 3.2.4.3 Umidade..... | 55 |
| 3.2.4.4 Reometria torque..... | 55 |
| 3.2.4.5 Reometria capilar | 56 |
| 3.2.4.6 Infravermelho com transformada de forrier (FTIR)..... | 56 |
| 3.2.4.7 Ensaio mecânico de tração..... | 56 |
| 3.2.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)..... | 56 |
| 3.2.4.9 Ensaio de biodegradação..... | 57 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 59 |
| 4.1 PULVERIZAÇÃO DA AMOSTRA | 59 |
| 4.2 INCORPORAÇÃO DO RV E DA FU NO PLA | 60 |
| 4.3 TESTE DE UMIDADE..... | 62 |
| 4.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG)..... | 63 |
| 4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) | 67 |
| 4.6 ENSAIO MECÂNICO – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO | 70 |
| 4.7 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)..... | 73 |
| 4.8 REOMETRIA CAPILAR | 76 |
| 4.9 REOMETRIA TORQUE | 78 |
| 4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-FEG) | 81 |
| 4.11 ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO..... | 84 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | CONCLUSÃO | 91 |
| 6 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 93 |
| | REFERÊNCIAS | 95 |
| | APÊNCIDES..... | 105 |
| | APENDICE A – FTIR do PLA com RV..... | 105 |
| | APÊNDICE B – Análises de TG para as amostras de PLA com RV e FU 109 | |
| | APÊNCIDE C – DSC para as misturas de PLA/RV e PLA/FU..... | 112 |
| | APÊNDICE D – Ensaio mecânico de tração das misturas de PLA com RV e FU | 116 |

1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, pesquisas mostram que o consumo de plástico por pessoa está crescendo. Com o surgimento de novas tecnologias a cada dia, a indústria do plástico está em desenvolvimento crescente atingindo 322 milhões de toneladas de plástico e 270 milhões de toneladas de polímeros na produção mundial em 2015. Evidencia-se o aumento na necessidade do uso do plástico pelo fato do mesmo estar presente no cotidiano em diversos lugares, como computadores, celulares, embalagens, calçados, automóveis, entre outros. Além de práticos, são impermeáveis, maleáveis, possuem baixo custo e contribuem para o desenvolvimento social, econômico e científico (PLASTICS EUROPE, 2011). Pela necessidade de consumo dos plásticos, a produção de resíduos produzido nas comunidades, principalmente em centros urbanos é crescente. Esses resíduos, constituídos por polímeros, podem demorar centenas de anos para se decomporem, resultando em problemas ambientais que podem ser desastrosos para a humanidade.

Desta maneira, a procura por materiais que possam agregar uma procedência alternativa aos polímeros sintéticos, com propriedades que conciliassem a durabilidade e uma rápida degradação após o descarte, encontrou nos polímeros biodegradáveis uma alternativa extremamente atraente para essas necessidades (FERRARI, 2010).

De acordo com Ferreira et al. (2010), um exemplo de polímero biodegradável é o poli (ácido láctico) ou PLA, que apresenta um potencial para aplicações em diversas áreas, incluindo desde a indústria têxtil à indústria de cosméticos. Apesar de sua versatilidade, o PLA apresenta limitações como a degradação através de processamento, onde ocorre uma rápida quebra de cadeias poliméricas e a consequente redução da massa molar. Esta redução de massa molar afeta diretamente as propriedades do polímero, reduzindo, por exemplo, a resistência mecânica.

Como o PLA, diversos polímeros biodegradáveis possuem suas limitações para fabricação de produtos e utilização no cotidiano (MOUSAVIOUN et al., 2012). Como consequência, inúmeros estudos estão sendo realizados no intuito de aditivar, modificar quimicamente, e misturar estes polímeros entre si, a fim de melhorar suas propriedades, mas sem alterar suas características de biodegradabilidade e compostabilidade (SHRIVRAM, 2001). Um exemplo é a adição de fibra de madeira ao PLA. Tal adição melhorou a estabilidade térmica,

propriedades mecânicas e termodinâmicas sem afetar as características do polímero (ZHANG et al., 2017).

Com o intuito de agregar valor e reduzir o custo de polímeros têm-se realizado pesquisas sobre os resíduos vinícolas (RV). De acordo com Persico et al. (2012), os RV são resíduos agroindustriais caracterizados pela grande quantidade de resíduo gerado e significativo impacto ambiental. Estes resíduos possuem elevado caráter poluidor, necessitando serem incinerados ou dispostos em aterros sanitários. Recentemente, pesquisas têm demonstrado que estes resíduos possuem altas quantidades de polifenóis (antioxidante natural) que podem ser utilizados na estabilidade de polímeros biodegradáveis (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Desta maneira, a proposta deste trabalho foi avaliar a aplicação de subprodutos provenientes da indústria vinícola, tais como o resíduo e a farinha de uva, como estabilizantes térmicos, visando otimizar o processamento e obter melhoria nas propriedades mecânicas sem afetar as propriedades biodegradáveis do PLA.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a aplicação do resíduo vinícola (RV) e da farinha de uva (FU) (subprodutos da indústria vinícola) na melhora das propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e biodegradativas do polímero biodegradável poli (ácido láctico) (PLA).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Pulverizar o RV para o processo de incorporação no polímero PLA;
- Verificar a incorporação do RV e da FU no PLA através do misturador interno no reômetro de torque nas composições de 1%, 2%, 5% e 10% de partículas no PLA;
- Verificar um aumento na temperatura de degradação térmica e mudanças nas temperaturas de transição dos compósitos de PLA/RV e PLA/FU através das análises térmicas de

Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);

- Verificar mudanças na viscosidade e no torque do PLA com a adição das partículas de uva através da Reometria Capilar e Reometria Torque;
- Analisar a interação das partículas com o PLA através do surgimento de novas bandas ou a mudança de intensidade dos picos através da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Analisar a morfologia das amostras através da Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV);
- Verificar o comportamento mecânico dos compósitos de PLA/RV e PLA/FU através do Ensaio de Tração;
- Verificar a biodegradabilidade dos compósitos através do teste de Biodegradação adaptado de Sturm.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção é apresentada a revisão da literatura que fundamenta o objetivo da pesquisa sobre polímeros biodegradáveis, com o foco no PLA e nos subprodutos da indústria vinícola.

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis são polímeros que degradam pela ação de microrganismos presentes na natureza. Além disso, são considerados um precedente alternativo aos polímeros convencionais, conciliando a durabilidade com uma rápida degradação, prevenindo desastres ambientais ocasionados pelo descarte inadequado de materiais que demoram centenas de anos para se degradarem.

2.1.1 Definição e ensaios

Plásticos são materiais muito importantes, pois compreendem grande parte de utilidades do cotidiano. Esses plásticos geralmente são produzidos a partir do petróleo, tendo como característica a não biodegradabilidade. Tais características contribuem significativamente para geração e acúmulo de resíduos, bem como o esgotamento de recursos não renováveis. Com o objetivo de amenizar esses problemas são desenvolvidos polímeros biodegradáveis (IWATA, 2015; LUCKACHAN; PILLAI, 2011; DOPPALAPUDI et al., 2014). Os polímeros biodegradáveis são polímeros que tem como característica a capacidade de se degradar pela ação de micro-organismos como bactérias, fungos e algas. Essa biodegradação ocorre sob condições favoráveis, podendo levar semanas ou meses (ASTM D6400; MOHANTY; BHARDWAY, 2005; ROGOVINA et al., 2011).

Atualmente, existem normas que auxiliam na classificação desses materiais, bem como normas para medir a biodegradabilidade. De acordo com a norma ASTM – 6400 (American Society for Testing and Materials) são determinadas terminologias para as diferentes características de degradação dos plásticos, podendo distinguir corretamente as definições para degradação de materiais biodegradáveis.

- *Plástico*: um material orgânico que contém como componente principal substâncias poliméricas de elevada massa molar.

- *Plástico degradável*: um plástico que tem variações na estrutura química que resulta na perda de algumas propriedades.
- *Plástico biodegradável*: plástico que se degrada em seus componentes mais simples pela ação natural de micro-organismos, fungos e algas.
- *Compostagem*: processo biológico que acelera a decomposição de materiais biodegradáveis, resultando em CO₂, água, compostos inorgânicos e matéria orgânica estabilizada,
- *Plástico compostável*: são materiais que durante a compostagem pelo menos 90% dele é convertido em CO₂, água, compostos inorgânicos e biomassa, através de ação microbiológica.

Uma das organizações mais conhecidas que auxiliam na classificação e certificação dos polímeros biodegradáveis e estabelece valores referentes à biodegradação é a Organização Internacional de Padronização (ISO), que possui diversas normas para auxiliar nesses critérios tais como: I) a ISO 14855 estabelece a taxa de conversão de carbono para CO₂ e o grau de desintegração do plástico ao final do teste, em um período de 6 meses, II) a ISO 14852 estabelece a biodegradabilidade aeróbica final em meio aquoso, III) a ISO 14851 mede o consumo de oxigênio no final da biodegradação em meio aquoso.

Abaixo são apresentados ainda os principais critérios para a certificação do plástico biodegradável criado pela Associação de Pesquisa do Plástico Biodegradável do Japão, retiradas de Pachekoski (2005).

- *Composição do produto*: Os compostos inorgânicos presentes no polímero devem ser menor que 5% da massa total. Não possuir substâncias tóxicas e nem específicas, estipuladas na legislação de avaliação dos produtos químicos.
- *Biodegradabilidade*: O grau de biodegradação deve ser superior a 90% de acordo com os testes da ISO 14581, 14582 ou 14855 e seguir os limites da presença de materiais inorgânicos no plástico.
- *Segurança ambiental*: Todos os componentes orgânicos do produto deverão atender: 1) LD₅₀ (oral) > 300 mg/kg. 2) Toxidez ambiental LD₅₀ > 100 mg/kg. 3) Ser aceito como aditivo alimentar.

2.1.2 Principais polímeros biodegradáveis

Devido à elevada produção de plásticos sintéticos que acarretam poluição ambiental ao eliminar resíduos sólidos, observou-se um aumento da utilização de plásticos biodegradáveis que se degradam com a ação de micro-organismos da natureza (ROGOVINA et al., 2016).

Dentro desse contexto, os principais polímeros biodegradáveis disponíveis comercialmente são: o polihidroxialcanoato (PHA), o poli (ácido lático) ou PLA, a poli (caprolactona) ou PCL, a celulose e o amido.

O PHA é um polímero biodegradável de ocorrência natural produzido como reserva energética por bactérias. PHA é um poliéster isotático semicristalino, sua degradação hidrolítica ocorre por erosão superficial, o que o torna um material de grande interesse na indústria farmacêutica (LUCKACHAN; PILLAI, 2011).

O PCL é um polímero semicristalino com solubilidade em solventes comuns tornando-o um material de fácil processabilidade. Porém, o ponto de fusão do PCL é de aproximadamente 60°C, o que limita consideravelmente o seu uso industrial no estado fundido. Apesar desta limitação, o PCL possui alta ductibilidade, sendo comumente utilizado em blendas com outros polímeros biodegradáveis como o PHA e PLA (DOPPALAPUDI et al., 2014).

Recentemente, vem ocorrendo um aumento crescente do interesse por polímeros biodegradáveis baseados em amido. A processabilidade, a resistência à umidade e as propriedades mecânicas do amido podem ser melhoradas através da mistura com outros polímeros como PLA, PCL e PHA. Essas misturas visam à produção de filmes, materiais injetados e espumas biodegradáveis (LUCKACHAN; PILLAI, 2011).

Dentre os polímeros biodegradáveis, destaca-se ainda o PLA, que tem tido grande interesse nas últimas décadas devido suas características de compostabilidade e biodegradabilidade.

2.2 POLI (ÁCIDO LÁTICO) (PLA)

O polímero biodegradável Poli (ácido lático) é considerado uma alternativa promissora aos polímeros sintéticos devido à sua renovabilidade e boas propriedades mecânicas. Desta maneira, tal polímero começou a ser utilizado extensivamente em aplicações domésticas, comerciais e têxteis (SILVA et al., 2014).

Historicamente, a síntese do PLA é conhecida desde o início do século 19. Porém, a viabilidade e alto custo de produção restringiram seu uso à área médica (LIM et al., 2008).

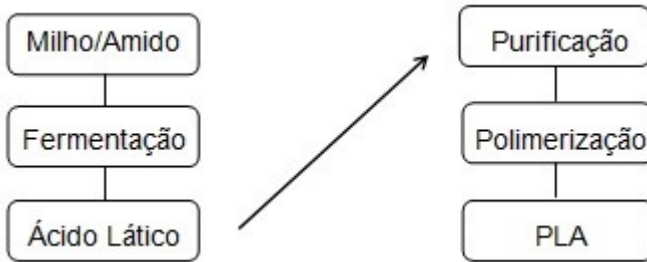
A partir de 1990, um significativo desenvolvimento ocorreu na tecnologia de fabricação do PLA, permitindo sua aplicação na substituição de polímeros sintéticos (SIN et al., 2012). Atualmente, são produzidas cerca de 300 mil ton/ano de PLA somente nos EUA, utilizadas principalmente na área de tecidos e manufaturas de produtos em geral (SILVA et al., 2014).

2.2.1 Produção de PLA

Atualmente, a maior parte do PLA é sintetizada a partir do milho, cereal de maior volume de produção no mundo (com aproximadamente 960 milhões de toneladas), sendo os Estados Unidos, China e Brasil os maiores produtores mundiais, representando cerca de 70% da produção total (PEIXOTO, 2014).

O processo de fabricação do PLA segue alguns passos (Figura 1) iniciando-se pela obtenção da matéria-prima renovável como, por exemplo, a glicose do milho, a fécula da batata ou o carboidrato do melão (FERRARI, 2010).

Figura 1: Etapas do processo de produção do PLA a partir do milho.



Fonte: Adaptado de Ferrari (2010).

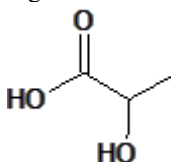
Em seguida, os materiais provenientes de fontes renováveis são fermentados pela ação de lactobacilos vivos gerando o ácido lático (AL), conforme Figura 1.

O processo para obtenção de ácido lático também pode ser por síntese química. Porém, a fermentação possui vantagens significativas, pois não utiliza matérias-primas advindas do petróleo. Outra vantagem baseia-se na estereoseletividade do processo fermentativo do

carboidrato, enquanto a síntese química produz uma mistura racêmica (ALAY et al., 2016).

No processo fermentativo, o AL (demonstrado na Figura 2) é produzido a partir da conversão do amido com o auxílio de enzimas amilolíticas e sacaríferas, produzidas por micro-organismos (JOHN et al., 2009). Após o processo fermentativo, ocorre a purificação do ácido lático produzido.

Figura 2: Molécula do ácido lático.

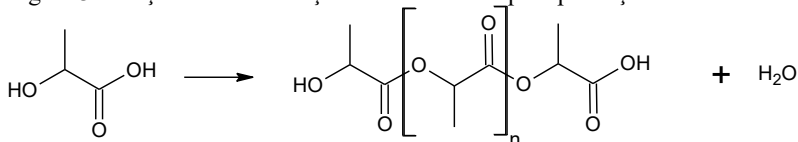


Fonte: Autora (2017).

Existem dois possíveis métodos de polimerização do ácido lático em PLA: a policondensação direta usando o ácido lático como monômero, e a polimerização por abertura do anel lactídeo (JAHNO, 2005).

Para o primeiro método, o ácido lático é reagido através de uma reação de condensação, onde a ligação polimérica resulta na saída de uma molécula de baixa massa molar, nesse caso, uma molécula de água, de acordo com a Figura 3 (ARVANITTOYANNIS et al., 2006). A polimerização direta do ácido lático é mais simples resultando em polímeros com baixa massa molar (JAHNO, 2005). Este é o método mais utilizado para produção industrial do PLA, devido à simplicidade do processo.

Figura 3: Reação de condensação do ácido lático para produção do PLA.



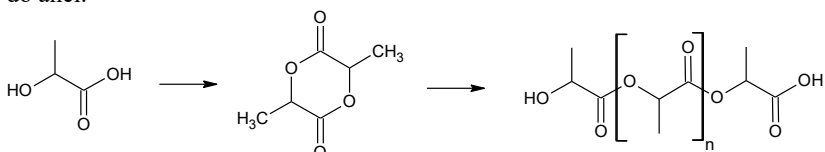
Fonte: Adaptado de Jahno (2005).

A reação de polimerização por abertura do anel pode ser conduzida no estado fundido ou em solução utilizando um catalisador. Essas condições são mais amenas, utilizando temperatura, porém sem solventes formando então um intermediário cíclico. Essa reação

ocasiona a formação de polímeros com maior massa molar comparado com o primeiro método de policondensação (JAHNO, 2005).

A Figura 4 apresenta a reação de polimerização do PLA através da abertura do anel dímero formado com o ácido láctico.

Figura 4: Reação de polimerização do ácido láctico em PLA através da abertura do anel.

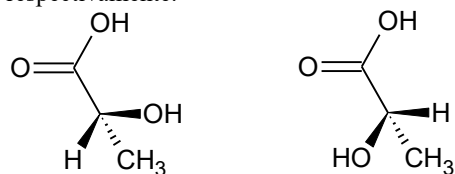


Fonte: Adaptado de Jahno (2005).

2.2.2 Estrutura química

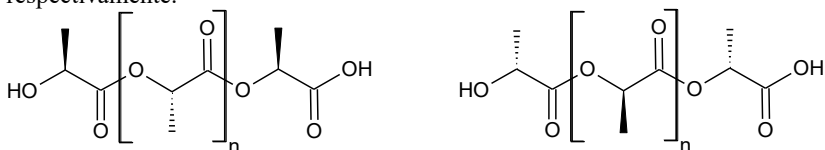
Pelo fato do ácido láctico (monômero do PLA) ter duas disposições ópticas (ácido L-láctico e ácido D-láctico) como representada na Figura 5, existem também variedades ópticas ativas disponíveis para o PLA. As três possíveis estruturas opticamente ativas para o poli (ácido láctico) são o PLLA, PDLA e PDLLA designados respectivamente como poli (L-ácido láctico), poli (D-ácido láctico) e poli (D,L-ácido láctico), representados na Figura 6 (ASTRID et al., 2012).

Figura 5: Representação do enantiômero Ácido-D-Láctico e do Ácido-L-Láctico, respectivamente.



Fonte: Autora (2017)

Figura 6: Representação química do poli (L-ácido láctico) e poli (D-ácido láctico), respectivamente.



Fonte: Autora (2017)

As formas D e L possuem atividade óptica, enquanto as misturas racêmicas das formas D,L são opticamente inativas. O PLA na configuração do tipo L tem como característica produzir materiais de alta cristalinidade, enquanto PLA na configuração tipo D, tem como característica produzir materiais amorfos. A obtenção do PLA opticamente puro é desejável devido à alta cristalinidade e boa resistência mecânica com sua forma isotática (GARLOTA, 2001). Comercialmente, o PLA mais disponível é o PLLA, com 99% de enantiômeros levógiros.

2.2.3 Propriedades

As características físicas do PLA, como a densidade, a capacidade calorífica, as propriedades mecânicas e reológicas, são dependentes da sua temperatura de transição e de sua forma enantiomérica (HENTON et al., 2005; ASTRID, 2012).

Segundo Auras et al. (2004), a densidade do PLA amorfo e cristalino é relatada como 1,248 g/mL e 1,290 g/mL, respectivamente. John et al., (2009), relatam ainda que o PLA é solúvel em acetonitrila, clorofórmio, dioxano e ácido dicloroacético.

Carrasco et al. (2010) analisaram as propriedades mecânicas do PLA, onde o mesmo não transformado apresentou um módulo de elasticidade de 3,7 GPa. Já o PLA processado apresentou um módulo de elasticidade de 3,9 GPa. Pelo fato do PLA ser um material rígido pouco flexível (tanto o material puro quanto o processado), o alongamento na ruptura possui um valor de em média 4% e a resistência ao impacto do PLA apresenta baixa resistência com valores em torno de 18 J/m (SILVA et al., 2014).

Algumas propriedades do PLA são determinadas pela estrutura do polímero (por diferentes proporções de enantiômeros presentes) e também pela massa molar (JAHNO, 2005). Ou seja, a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA, por exemplo, diminuem com quantidades decrescentes de cristalinidade do material (AURAS et al., 2004; ASTRID et al., 2012). Portanto, PLA com um teor de PLLA superior a 90% tende a ser cristalino, enquanto que o PDLA é opticamente amorfo.

De acordo com Raquez et al. (2013), o PLA (uma média de todos os estereoisômeros) possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) de 55 – 60 °C e uma temperatura de fusão (T_m) de aproximadamente 175 °C. Pelo fato da T_g possuir um valor bem acima da temperatura ambiente, esse material possui então um comportamento frágil e vítreo

nessa temperatura. A entalpia de fusão estimada para um PLLA 100% puro é de 93,7 J/g e na literatura o valor encontrado é de até 148 J/g (SÖDERGARD; STOLT, 2002).

Pachekoski et al. (2005), apresentam evidências que este polímero deve ser processado em temperaturas inferiores a 185 – 190°C, pois acima destas temperaturas ocorre a degradação por cisão das cadeias, levando a perda de massa molar e a degradação térmica do polímero.

Astrid et al (2012) estudaram ainda diferentes tipos de enantiômeros do poli (ácido lático). Os resultados obtidos de cada polímero são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Características dos tipos de PLA.

| Tipos de PLA | Temperatura de transição vítrea (T_g) °C | Temperatura de fusão (T_m) °C | Densidade (g/cm³) |
|---------------------|---|--|-------------------------------------|
| PLLA | 55 - 80 | 173 - 178 | 1.290 |
| PDLLA | 43 - 53 | 120 - 170 | 1.250 |
| PDLA | 40 - 50 | 120 - 150 | 1.248 |

Fonte: Adaptado de Astrid et al. (2012).

Embora o PLA tenha um crescente uso industrial, ainda possui limitações. Propriedades como fragilidade, rigidez, baixa temperatura de deflexão térmica (HDT), baixa estabilidade térmica e estreita janela de processamento, têm restringido suas aplicações comerciais (REN, 2010; HUGHES et al., 2012).

Soluções como copolimerização com outros monômeros (CHEN et al., 2003; YU et al., 2006), blendas com outros polímeros biodegradáveis (SILVA et al., 2014), mistura de poli (ácido lático) com cargas de reforço (CERRUTI et al., 2011) são exemplos de alternativas para modificação e melhoria das propriedades limitantes do PLA.

2.2.4 Degradação do PLA

A degradação do PLA ocorre através da cisão das cadeias principais ou laterais, onde diferentes mecanismos de degradação química ou biológica podem estar envolvidos.

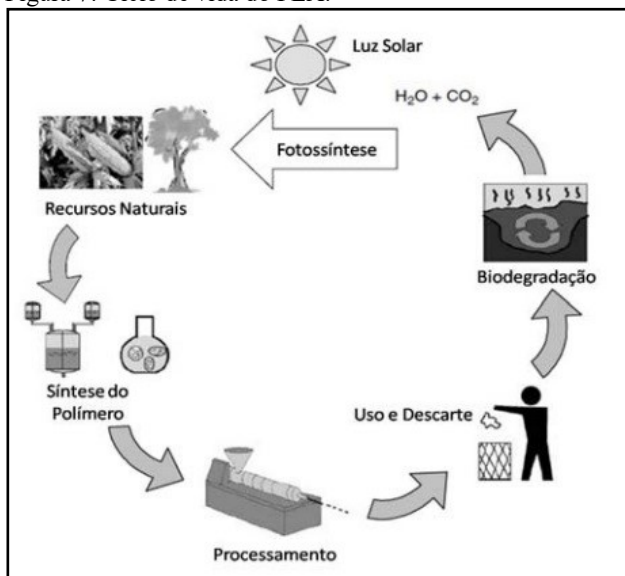
2.2.4.1 Biodegradação de microrganismos

A biodegradação do PLA ocorre através da ação de micro-organismos naturais como bactérias, fungos, algas, etc., tanto no solo como em meio aquoso.

Os grupos dominantes de micro-organismos e as vias de degradação são determinados pelas condições ambientais. Quando o O_2 está disponível, os micro-organismos aeróbicos são os principais responsáveis pela destruição de materiais complexos, sendo a biomassa microbiana, CO_2 e H_2O os produtos finais. Em condições contrárias, os responsáveis pela deterioração do polímero são os micro-organismos anaeróbicos, gerando como subprodutos amônia (NH_4) e ácido sulfídrico (H_2S).

Desta forma, o PLA possui um ciclo de vida, que se inicia no cultivo do milho (precursor do ácido lático), passando por seu processo de síntese, conformação e uso. O ciclo é finalizado com o descarte do artigo manufaturado de PLA e sua biodegradação, quando em contato com o solo, ar ou água. O ciclo se fecha quando estes produtos de degradação servem como produtos de subsistência do próprio milho. O ciclo de vida do PLA é apresentado na Figura 7.

Figura 7: Ciclo de vida do PLA.



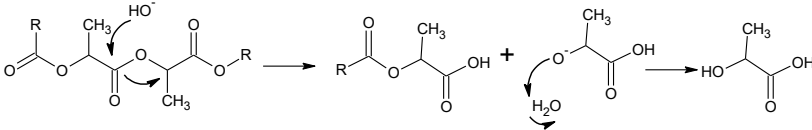
Fonte: Mohanty et al., (2005).

2.2.4.2 Degradação química

A degradação hidrolítica é o mecanismo pela qual o PLA pode sofrer degradação química, sendo dependente de parâmetros como a atividade da água, temperatura, pH e tempo.

A hidrólise ocorre na maioria dos poliésteres através da cisão das ligações ésteres, formando carbonila e hidroxila. O catalisador da reação pode ser ácido ou base, ocorrendo então o efeito chamado autocatalítico. Nesse estágio são gerados oligômeros solúveis em água, sendo então um processo homogêneo, hidrolisando o PLA para o ácido lático, como representado na Figura 8 (JAHNO, 2005).

Figura 8: Degradação hidrolítica do PLA.



Fonte: Adaptado de Jahno (2005.)

A taxa de degradação do polímero é determinada principalmente pela reatividade do polímero com água e catalisadores. Essas análises são feitas com o tamanho das partículas, temperatura, umidade, cristalinidade, porcentagem de isômeros, concentração residual do ácido lático, massa molar, difusão de água e as impurezas metálicas do polímero (AURAS et al., 2004).

2.2.4.3 Degradação termomecânica

O comportamento mecânico dos polímeros é discutido utilizando-se o modelo viscoelástico como resposta à deformação, onde o polímero apresenta, simultaneamente, um comportamento viscoso e um comportamento elástico (DE PAOLI, 2008). Quando um polímero responde elasticamente a uma força, as cadeias são deformadas de forma reversível: uma vez retirada a força deformante, as cadeias retornam a posição originalmente assumida. Se esta força é de intensidade suficiente para o rompimento das interações intermoleculares entre as macromoléculas poliméricas, ocorre o escoamento das cadeias, umas em relação às outras, gerando a deformação plástica (DE PAOLI, 2008; REN, 2010).

É possível ainda que a tensão fornecida atinja a barreira de potencial para que ocorra a quebra das ligações covalentes

intermoleculares (DE PAOLI, 2008). A iniciação da degradação mecânica dos polímeros compreende desde os fenômenos de fratura, como compressão e tensão, até as modificações químicas induzidas, por exemplo, por cisalhamento (DE PAOLI, 2008; REN, 2010). Outro aspecto da degradação mecânica é a degradação que ocorre durante o processamento, com o polímero amolecido ou acima da sua temperatura de fusão. Neste caso, ocorre o efeito de degradação mecânica, associado a um efeito degradativo ocasionado pela influência da temperatura. Tal fenômeno é denominado de degradação termomecânica (DE PAOLI, 2008; HENTON et al, 2005).

A temperatura de degradação térmica é medida pela temperatura suficiente para superar a energia das ligações intermoleculares que constituem os polímeros. Esta temperatura de degradação é ainda influenciada pelos substituintes ao longo da cadeia, pelo número de ramificações da cadeia e pela presença ou não de comonômeros (REN, 2010).

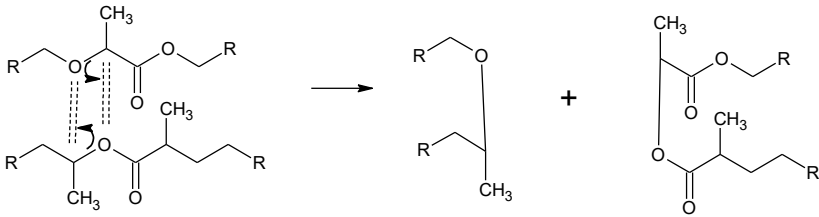
Uma das maneiras que levam a degradação térmica de macromoléculas é causada por aquecimento rápido em altas temperaturas. Para o aquecimento rápido, é fornecida energia suficiente para o rompimento de ligações químicas e a formação de compostos que podem acelerar esta degradação. Isso ocorre porque a energia fornecida é superior a energia de ligação, causando então a quebra da mesma (DE PAOLI, 2008).

O aumento de estabilidade térmica nos plásticos implica em, além das interações intra e intermoleculares (aumentando a T_g e T_m), o aumento da resistência nas ligações químicas e a oxidação. Para que os polímeros possam ter uma melhor estabilidade térmica, alguns métodos podem ser realizados: aumentar o grau de cristalinidade, incorporar grupos poliméricos laterais, incorporar anéis aromáticos ou heteroaromáticos na cadeia principal ou lateral (DE PAOLI, 2008).

2.2.4.4 Degradação térmica

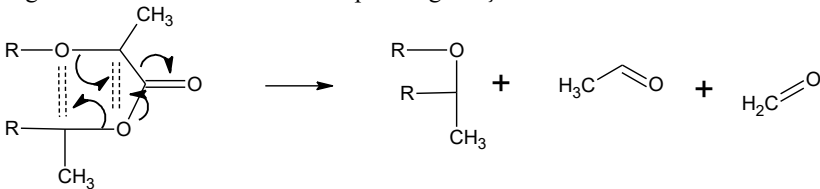
O mecanismo de degradação térmica do PLA mais aceito (MCNEILL e LEIPER, 1985) ocorre através de transesterificação da cadeia polimérica representada na Figura 9. Tal reação pode ainda resultar em produtos lactatos, oligômeros ou aldeído acético e dióxido de carbono e água, como representado na Figura 10.

Figura 9: Reação de transesterificação para degradação térmica do PLA.



Fonte: Adaptado de McNeill e Leiper (1985).

Figura 10: Mecanismo alternativo para degradação térmica do PLA.

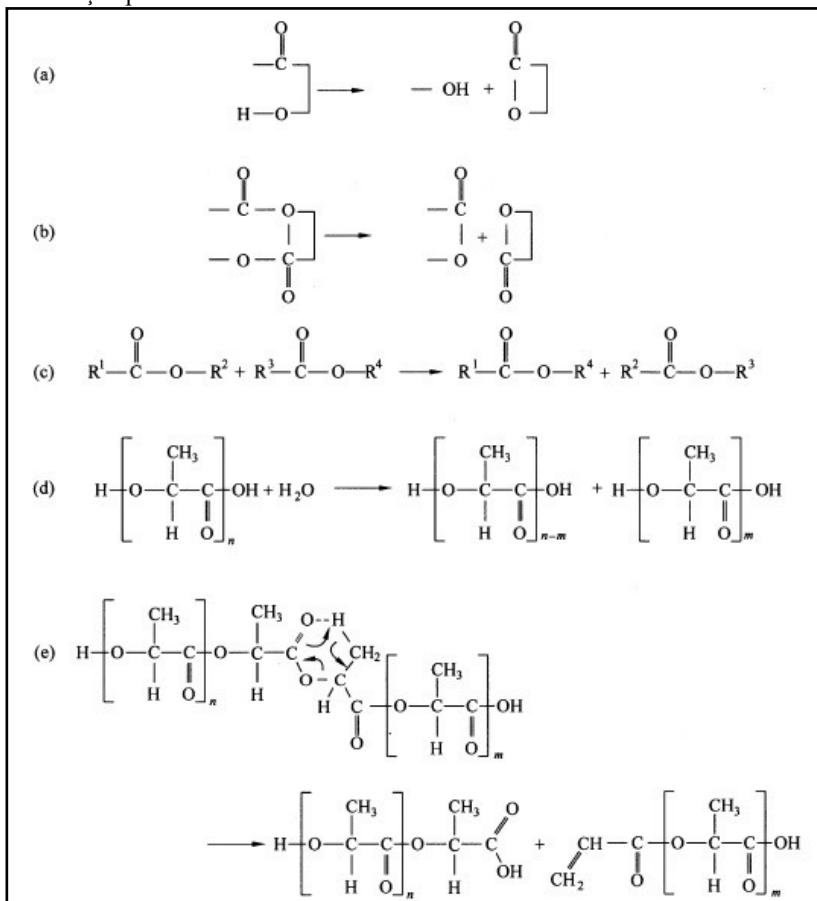


Fonte: Adaptado de McNeill e Leiper (1985).

Jamshidi et al. (1988) e Zhang et al. (2017) concordam com o mecanismo proposto por McNeill e justificam nas transesterificações inter e intra moleculares a causa da degradação por redução da massa molecular. A Figura 11 apresenta os 5 mecanismos previstos por eles.

Carrasco et al. (2010) estudaram a degradação térmica do poli (ácido lático) virgem. Tal PLA apresentou inicialmente massa molar ponderal de 212.300 g/mol. Apresentou ainda uma temperatura de degradação térmica com 5% de perda de massa (T5) de 331°C e 95% de perda de massa (T95) de 374°C. O mesmo PLA, quando processado por extrusão e injeção, apresentou uma redução na massa molar para Mw = 162.500 g/mol, e uma redução das temperaturas de degradação para: T5 = 325°C e uma T95 = 357°C.

Figura 11: Mecanismo proposto por Jamshidi et al. (1988) e Zhang et al. (1992). a) Transesterificação intramolecular. b) Transesterificação intramolecular em outra parte da molécula. c) Transesterificação intermolecular. d) Hidrólise. e) Eliminação pirolítica.



Fonte: Ren (2010).

O estudo da degradação térmica do PLA a 200°C sob atmosfera de nitrogênio mostrou que o poli (ácido lático) é altamente sensível ao tratamento térmico devido ao seu pequeno valor da energia de ativação (REN, 2010). Para isso alguns autores estudaram partículas que quando unidas ao PLA melhoram sua estabilidade térmica:

Valapa et al. (2015) estudaram o efeito de grafeno na cristalização, no comportamento cinético e na degradação térmica do

PLA. Para a degradação térmica, houve uma tendência crescente na energia de ativação em comparação com o PLA puro, indicando uma melhoria na estabilidade térmica com o aumento de cargas de grafeno.

Para aumentar a estabilidade térmica do poli (ácido láctico), Oliveira et al. (2016) adicionaram ao PLA o estabilizante térmico sinérgico B900. O estabilizante minimiza a degradação do PLA durante ciclos de processos consecutivos, impedindo a cisão das cadeias.

Tachibana et al. (2010) utilizaram inositol como estabilizante térmico para o PLA, onde a massa molar do polímero não diminuiu durante os processos de fusão. Demonstrou-se que o inositol pode ser considerado um aditivo biológico multifuncional para o PLA, melhorando sua estabilidade térmica sem diminuir suas propriedades mecânicas.

2.3 RESÍDUO AGROINDUSTRIAL VINÍCOLA

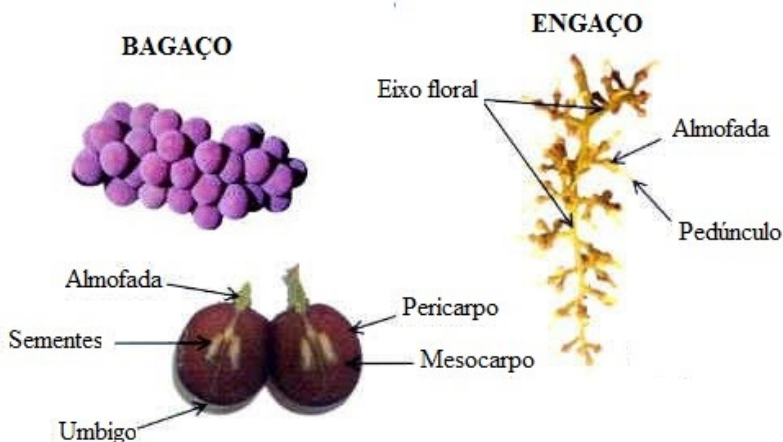
Resíduo é o material, em estado sólido, líquido ou gasoso, descartado devida ou indevidamente após o seu uso. Resíduo agrícola é o tipo de resíduo proveniente de atividades relacionadas com a agricultura. Dentre todos os resíduos agrícolas, destacam-se aqueles provenientes do beneficiamento da uva e resultantes da produção de vinhos, sucos e destilados (ALMEIDA, 2012).

Pesquisas mostraram que no ano de 2009 no Brasil foram produzidas cerca de 1 milhão e 300 mil toneladas de uva, das quais apenas 580 mil toneladas foram destinadas a processos de produção industrial. Dessas 580 mil toneladas, 40% foram transformadas em resíduos sólidos, ou seja, de baixa ou nenhuma utilização (FERRARI, 2010).

De acordo com Almeida (2012), esses resíduos geralmente são destinados para a compostagem de adubo, suplemento para alimentação animal ou descarte em aterros sanitários.

A uva em si é composta pelo engaço (estrutura que forma o cacho e as folhas), bagaço (o que forma o cacho: sementes, película, polpa, pruína, pedicelo, pincel) e o material filtrado dos líquidos como representado na Figura 12. O engaço é responsável pela armação do cacho de uva que suporta o fruto representando cerca de 3% a 7% do seu peso total e o cacho corresponde a cerca de 95 %.

Figura 12: Representação da uva contida no resíduo da indústria vinícola.



Fonte: Autora (2017).

Uma pesquisa feita por Gobbato (1942) determinou a porcentagem presente de compostos no engaço (Tabela 2). Dentre os compostos analisados, a água é a substância com maior abundância, correspondendo até 80% da fruta e em seguida estão as substâncias lenhosas (caules, sementes e folhas).

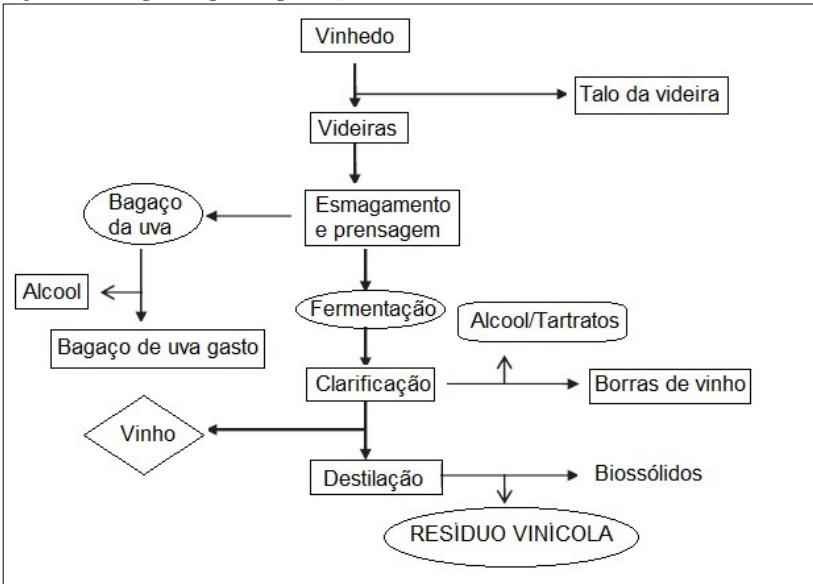
Tabela 2: Porcentagem de compostos presentes apenas no engaço da uva.

| Componentes | Porcentagem |
|--|--------------------|
| Água | 50 - 80% |
| Substâncias lenhosas | 15 - 41% |
| Tanino | 0,8 - 2,5% |
| Flobafema | 0,9 - 1,6% |
| Ácidos livres expressos em ácido tartárico | 0,5 - 1,2% |
| Cremeros de tártaro | 0,7 - 1,6% |
| Substâncias minerais | 0,8 - 3,4% |

Fonte: Adaptado de Gobbato (1942).

Após o cultivo e fermentação da uva são recolhidos os resíduos sólidos. Os principais subprodutos sólidos e resíduos da produção vinícola são o caule de uva, o bagaço, as borras de vinho e as lamas do cultivo. A Figura 13 apresenta o processo da geração de resíduos da indústria vinícola.

Figura 13: Esquema para a produção de vinho até obter resíduo.



Fonte: Adaptado de Gobbato (1942).

O subproduto principal é o bagaço da uva que compõe os talos da uva, as sementes e as peles, que foram deixadas após o esmagamento, drenagem e prensagem da produção de vinho. Geralmente o bagaço é processado para produzir álcool e ácido tartárico, resultando em um subproduto lignocelulósico. Em muitas indústrias vinícolas, é feito um processo de depuração aeróbica após a destilação para tratar os efluentes dos resíduos gerando biossólidos (CHEREMISINOFF, 1997).

Bustamante et al. (2008) analisaram esses resíduos e descobriram que possuem um baixo pH (3,8 até 6,8), baixa condutividade elétrica (1,62 – 6,15 Ds/m) e um alto teor de matéria orgânica (669 – 920 mg/L). Nesses resíduos também foram encontrada altas concentrações de macronutrientes, como potássio (K) e polifenóis, além de baixas concentrações de metais pesados.

Após o descarte, o bagaço de uva pode ser utilizado como matéria-prima para o gado ou compostado e retornado para as vinhas. Os resíduos vinícolas são biomassa lignocelulósica que consiste, basicamente, de três polímeros: 50% de celulose, 35% hemicelulose e 15% de lignina. A Tabela 3 resume as composições químicas no talo da uva, bagaço da uva, borras de vinho e biossólidos (Arvanitoyannis, 2006; Bustamante et al., 2008).

Tabela 3: Composição química do resíduo vinícola.

| Parâmetro | Valores |
|--|----------------|
| N (%) | 2,14–3,74 |
| P (%) | 0,18–0,52 |
| Ca (%) | 3,17–14,3 |
| Mg (%) | 0,3–0,61 |
| Fe (%) | 0,5 |
| Zn (mg kg ⁻¹) | 77–109 |
| Cu (mg kg ⁻¹) | 30–46 |
| Ni (mg kg ⁻¹) | 9,1–17,6 |
| Cr (mg kg ⁻¹) | 23,4–147 |
| Pb (mg kg ⁻¹) | 8–19 |
| Cd (mg kg ⁻¹) | 0,2–0,4 |
| Polifenóis (mg. kg ⁻¹) | 23,9 |
| Matéria orgânica (mg. kg ⁻¹) | 920 |
| Carbono (mg. kg ⁻¹) | 316 |
| Ácido tartárico (mg.L ⁻¹) | 530 |
| Ácido acético (mg.L ⁻¹) | 100 |
| Glicerol (mg.L ⁻¹) | 190 |
| Glucose (mg.L ⁻¹) | 300 |
| Frutose (mg.L ⁻¹) | 530 |

Fonte: Adaptado de Arvanitoyannis (2006), Bustamante et al. (2008).

A produção de vinho utiliza quantidades consideráveis de recursos como água, fertilizantes e produz uma grande quantidade de águas residuais e resíduos orgânicos (MATEO-SAGASTA et al., 2015). Os resíduos produzidos ao serem descartados na natureza apresentam elevado impacto ambiental e um elevado teor de substâncias fitotóxicas e antibacteriana que resistem à degradação (SHRIVAM, 2006).

Porém, possui alto valor agregado, baixo custo de produção e elevadas quantidades de polifenóis. Esses polifenóis possuem a capacidade de serem antioxidantes e preservam cor e sabor de alimentos, evitam a degradação de vitaminas e protegem sistemas vivos de danos oxidativos (CASSAZA et al., 2012).

2.3.1 Resíduos vinícolas como aditivos para polímeros biodegradáveis

Um dos recursos utilizados para a melhora de propriedades dos polímeros biodegradáveis é a utilização de partículas que agem como aditivos melhorando suas características. De certo modo, para um

aumento da temperatura de estabilidade térmica, pode-se utilizar antioxidantes no polímero. Um exemplo é o trabalho de Wang (2008) que misturou PHB com antioxidante “1010” para melhorar a fragilidade e estabilidade do fluxo de fusão, obtendo resultados favoráveis para as propriedades mecânicas e o aumento da estabilidade térmica do PHB.

Outro método favorável é a utilização de partículas orgânicas, tais como resíduos vinícolas e fibras lignocelulósicas, pois apresentam excelentes potenciais para a aditivação de polímeros biodegradáveis como antioxidantes naturais (FERRARI, 2010; MOUSAVIOUN, 2012).

De acordo com Soares (2002), esses antioxidantes, em sua maioria, são substâncias que constituem um grupo químico possuindo uma ou mais unidades de fenol por molécula. Os antioxidantes são também os responsáveis por promoverem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia.

Sendo assim, de acordo com a pesquisa de Persico et al. (2012), antioxidantes similares aos encontrados na uva e no vinho foram isolados e utilizados como agentes antioxidantes para diversos polímeros biodegradáveis e convencionais, conseguindo-se propriedades de estabilização tão boas quanto a de estabilizantes comercialmente disponíveis. Para isso, Persico et al. (2012) estudaram a estabilidade do polímero biodegradável polihidroxibutirato, ou PHB, misturado com resíduos da indústria de vinho. Como resultado, verificou-se que o aumento da estabilidade térmica do PHB mantém alta massa molar mesmo depois do processamento, apresentando uma redução muito mais lenta da viscosidade em testes reológicos.

Cerruti et al. (2009) e seu grupo verificaram a eficiência de estabilização de vários extratos vegetais em filmes de polipropileno. Entre estes extratos, aqueles que apresentaram maior eficiência de estabilização foram os extratos de semente de uva roxa e da uva branca, apresentando excelentes resultados de estabilização em ensaios de envelhecimento acelerado em atmosfera oxidativa.

Resíduos da indústria de vinho foram ainda utilizados por Persico et al. (2011) como aditivo natural para o polímero biodegradável derivado do amido termoplástico, e comercialmente conhecido como Mater-Bi®. Tal resíduo apresentou um efeito plastificante no biopolímero, reduzindo a sua viscosidade no processamento e impedindo a formação de ligações cruzadas características da degradação do material. Testes de biodegradação indicaram ainda que a biodegradação do material aditivado foi reduzida, indicando que os

resíduos da indústria vinícola agem como agente antimicrobiano, interferindo na biodigestão do polímero.

Cerruti et al. (2009) analisaram resíduos da indústria vinícola como estabilizantes para películas de polipropileno (PP). As amostras foram analisadas confirmando a atividade antioxidante de aditivos naturais derivados da uva. Estabeleceram ainda uma ordem de eficiência sendo as sementes das uvas vermelhas mais aditivas do que a semente das uvas brancas. Nesse mesmo trabalho foi analisada a eficiência do extrato de tomate como aditivo e o resultado indicou que o extrato de tomate é um bom estabilizador térmico e de processamento, mas é sensível à oxidação. Por outro lado, as sementes da uva proporcionam estabilização em longo prazo ao PP, sob condições de degradação oxidativa.

Desta maneira, as utilizações de resíduos, por exemplo, os da indústria vinícola, como partículas, podem agir como antioxidantes melhorando as características térmicas e mecânicas dos polímeros biodegradáveis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa sessão são apresentados os materiais utilizados para realização deste trabalho além dos métodos para caracterização das amostras.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho compõe o polímero biodegradável poli (ácido lático) – PLA e os subprodutos da indústria vinícola que são os resíduos vinícolas e a farinha de uva comercializada.

3.1.1 Poli (ácido lático) – PLA

O polímero biodegradável utilizado como matriz foi o PLA Ingeo 3251D da NatureWorks®, projetado para aplicações de moldagem por injeção. A Tabela 4 apresenta as propriedades do material.

Tabela 4: Propriedades do PLA Ingeo 3251D.

| Propriedade | Valor |
|--|------------------------|
| Densidade | 1,24 g/cm ³ |
| Índice de fluidez (2160 g, 190°C) | 35 g/10 min |
| Resistência ao impacto Izod, com entalhe | 16 J/m |
| Elongação na ruptura | 3,5% |
| Resistência a flexão | 105 MPa |
| Resistência ao escoamento | 62 MPa |

Fonte: Embalagem PLA Ingeo 3251D da NatureWorks.

3.1.2 Resíduo vinícola (RV)

O resíduo utilizado é constituído da uva Bordeaux proveniente da indústria vinícola da cidade de Antônio Prado no estado do Rio Grande do Sul do produtor Sadi Fantin. O resíduo obtido apresentava-se úmido e composto por uma mistura de galhos, folhas, sementes e peles da uva como está representado na Figura 14.

Figura 14: Resíduo vinícola.



Fonte: Autora (2017).

3.1.3 Farinha de uva (FU)

A fim de se utilizar uma segunda referência baseada na uva, utilizou-se também a Farinha de Uva que foi adquirida da empresa “Cantinho da Saúde”, localizada em Gramado no Rio Grande do Sul. Como o material vem pulverizado, não foi necessária nenhuma ação para utilização do mesmo (Figura 15). Na Tabela 5 estão listados os valores nutricionais obtidos da embalagem do produto.

Tabela 5: Informações nutricionais da Farinha de Uva para uma porção de 30 g.

| Quantidade por porção | | %VD |
|-----------------------|-------------------|-----|
| Valor energético | 111 Kcal = 466 kJ | 6 |
| Carboidratos | 14 g | 5 |
| Proteínas | 4,8 g | 6 |
| Gorduras totais | 4 g | 7 |
| Gorduras saturadas | 0,6 g | 3 |
| Fibra alimentar | 3,4 g | 14 |
| Sódio | 0 mg | 0 |

Fonte: Adaptado da embalagem Cantinho da Saúde (2017).

Figura 15: Farinha de uva utilizada.



Fonte: Autora (2017).

3.2 MÉTODOS

Nesta sessão são apresentados os métodos utilizados para realização da preparação da amostra e as técnicas de caracterizações empregadas no material para discussão de resultados.

3.2.1 Pulverização da amostra

Para realização da mistura das partículas no PLA, o RV precisou ser pulverizado. Para o processo de secagem, o resíduo foi colocado em estufa por 72 h em aproximadamente 50 a 60 °C. Após a secagem, o resíduo foi pulverizado no moinho de bolas do Centro Universitário Católica do Estado de Santa Catarina em Joinville, PUC.

3.2.2 Secagem dos materiais

Devido à sensibilidade à degradação do PLA na presença de umidade durante o processamento, foi estabelecido um procedimento de secagem do polímero e das cargas à base de uva utilizadas neste trabalho.

O resíduo vinícola, a farinha de uva e o polímero PLA foram colocados em estufa nas dependências da UFSC – Campos Joinville, por 24 horas em temperatura constante de 70°C. Esses valores foram utilizados por Decol (2015) para secagem do PLA. Essa secagem foi

utilizada antes de todos os procedimentos para obtenção do composto de PLA com resíduos da indústria vinícola.

3.2.3 Incorporação do RV e da FU ao polímero PLA

A incorporação dos resíduos da indústria vinícola ao polímero biodegradável PLA foi realizado através de um misturador de câmara interna acoplado a reômetro de torque (Thermo Scientific Haake Rheomix 600), equipado com rotores de mistura do tipo roller, nas dependências da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC). As condições foram de 100 rpm, 6 min e 175 °C para incorporação em 1, 2, 5 e 10% de massa de resíduo e de farinha no polímero. Após o processamento em reômetro, o material foi moído em moinho de facas nas dependências da UDESC.

3.2.4 Caracterização das propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e morfológicas das misturas

3.2.4.1 Termogravimetria – TGA

Para as análises de Termogravimetria, foi utilizado um equipamento TA Instruments, modelo Q500 na Universidade Federal de São Carlos. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente (entre 20 – 30 °C) até 605 °C, com fluxo de nitrogênio de 60 mL/min. A temperatura inicial de degradação (T_{onset}) foi determinada pela curva da TG como sendo a intersecção da linha do início com a tangente à curva na temperatura de degradação máxima térmica do material. A mesma técnica foi utilizada para temperatura final de degradação (T_{endset}) utilizando a tangente à curva de degradação máxima com a linha final do restante do material.

3.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada no equipamento TA Instruments, modelo Q100 na Universidade Federal de São Carlos. As amostras de PLA puro e das misturas de PLA com RV e com FU foram submetidas à ciclos de aquecimento e resfriamento sob atmosfera de N₂ (fluxo de nitrogênio de 60 mL/min). O aquecimento ocorre de 25°C até 210 °C à razão de 10 °C/min e manteve-se em isoterma por 1 minuto. Em seguida ocorreu o resfriamento até -20 °C à razão de 80 °C/min e manteve-se em isoterma

por 1 minuto. Após, ocorre o segundo aquecimento até 210 °C de 10 °C/min. Os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização a frio (T_c) foram medidas utilizando o segundo aquecimento e o grau de cristalinidade (X_c) foi calculado seguindo a Equação 1.

Equação 1: Equação para calcular o grau de cristalinidade.

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_0} \right] 100\% \quad (1)$$

Onde ΔH_m é a entalpia referente ao pico de fusão (T_m), ΔH_c é a entalpia de cristalização a frio e ΔH_0 a entalpia de fusão do PLA 100% cristalino: 93,7 J/g (LIU et al., 2010).

3.2.4.3 Umidade

O teste foi realizado para averiguar a presença de umidade em algum dos reagentes utilizados com o intuito de prevenir a degradação do polímero. O PLA, resíduo vinícola, farinha de uva e os compósitos de RV e FU com PLA foram pesados e identificados em seus respectivos frascos. Após cada 22h de permanência na estufa (dependências da Universidade Federal de Santa Catarina), realizou-se a determinação da massa desses materiais. Esse processo se repetiu até obter massa constante em uma balança com precisão de 0,01. Para a determinação do teor de umidade utilizou-se a Equação 2 que determina a perda de massa da amostra:

$$massa = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) 100\% \quad (2)$$

Onde m_f é a massa final após algumas horas na estufa e m_i é a massa inicial pesada antes de iniciar o processo de secagem.

3.2.4.4 Reometria Torque

As análises de reometria torque foram realizadas no momento da extrusão do polímero com o resíduo vinícola e com a farinha de uva. A extrusão ocorreu em um misturador de câmara interna acoplado a reômetro de torque (Thermo Scientific Haake Rheomix 600), equipado com rotores de mistura do tipo roller, nas dependências da Universidade

do Estado de Santa Catarina (UDESC), nas condições de 100 rpm, 6 minutos e 175 °C. Os gráficos foram obtidos através do software Thermo Polysoft, que analisa o torque em função do tempo, segundo as condições otimizadas por Decol (2015).

3.2.4.5 Reometria capilar

O comportamento reológico dos materiais foi analisado em um reômetro capilar Rheograph 2S (Gottfert), utilizando-se uma matriz com L/D=30 (diâmetro do capilar de 1 mm) na Universidade Federal de São Carlos. A velocidade de descida do pistão foi ajustada de maneira a se obter taxas de cisalhamento de 100 a 10.000 s⁻¹. As viscosidades foram corrigidas com o auxílio do software WinRheo II. A temperatura de ensaio foi de 175 °C.

3.2.4.6 Infravermelho com transformada de Forrier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas na Universidade de São Carlos em um espectrofotômetro Vertex 50 da marca Bruker por refletância total atenuada (ATR), no modo absorbância. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras por amostra, em resolução de 2 cm⁻¹ na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹.

3.2.4.7 Ensaio mecânico de tração

Os filmes de PLA puro e dos compósitos de PLA com resíduo vinícola e com farinha de uva, condicionados por uma semana em um dessecador com uma capacidade de adsorção em torno de 50% RH, foram utilizados neste ensaio. O ensaio mecânico foi realizado segundo a norma ASTM D638 para filmes finos em um equipamento universal de ensaio de tração EMIC DL-3000 a 5 mm/min com uma célula de carga de 50 kgf na Universidade Federal de São Carlos. Foram realizadas 10 amostras para cada mistura e o tratamento estatístico foi obtida a média aritmética e calculado o desvio padrão. O gráficos foram plotados para análise de Tensão (MPa) pela deformação (%) através da escolha dos dados que se aproximavam da média.

3.2.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

As amostras utilizadas para análises por MEV foram preparadas por meio de fratura criogênica das amostras após a realização da mistura

em Haake, e em seguida, recobrimento de ouro por eletrodeposição sobre as superfícies fraturadas. A avaliação da morfologia da superfície da fratura criogênica por MEV foi realizada no equipamento Jeol JSM 6701F, com amperagem máxima de 10 μ A e aumentos variados. A análise foi realizada na Universidade do Estado de Santa Catarina.

3.2.4.9 Ensaio de Biodegradação

O ensaio de biodegradação foi realizado utilizando teste de Sturm, adaptado da norma ASTM D5209-91. Essa metodologia consiste em enterrar as amostras em composto orgânico ativo, avaliando a biodegradação através da perda de massa e nas modificações do aspecto visual. Foram separados 3 grupos de amostras (A, B e C) sendo que em todos os grupos continham o PLA puro e as misturas do polímero com 1%, 2%, 5% e 10% de RV e de FU. Os 3 grupos foram pesados inicialmente e enterrados ao mesmo tempo. A cada 3 meses um grupo foi retirado do composto orgânico, pesado e analisado. A pesagem foi feita numa balança com precisão 0,001 e a limpeza das amostras para pesagem foi realizada com um papel úmido para retirada de excesso de substâncias orgânicas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão são apresentados os resultados obtidos para o compósito da mistura de RV com PLA e de FU com PLA bem como a discussão sobre esses procedimentos realizados.

4.1 PULVERIZAÇÃO DA AMOSTRA

Para realização da incorporação do resíduo no PLA, o RV foi pulverizado a fim de facilitar uma melhor dispersão das partículas no polímero. A Figura 16 apresenta o RV após a secagem em estufa por 72h numa temperatura de 50 – 60 °C.

Em seguida o material foi adicionado num moinho de bolas para sua pulverização como representado na Figura 17.

Figura 16: Resíduo vinícola seco.



Fonte: Autora (2017).

Figura 17: Resíduo vinícola pulverizado.



Fonte: Autora (2017).

4.2 INCORPORAÇÃO DO RV E DA FU NO PLA

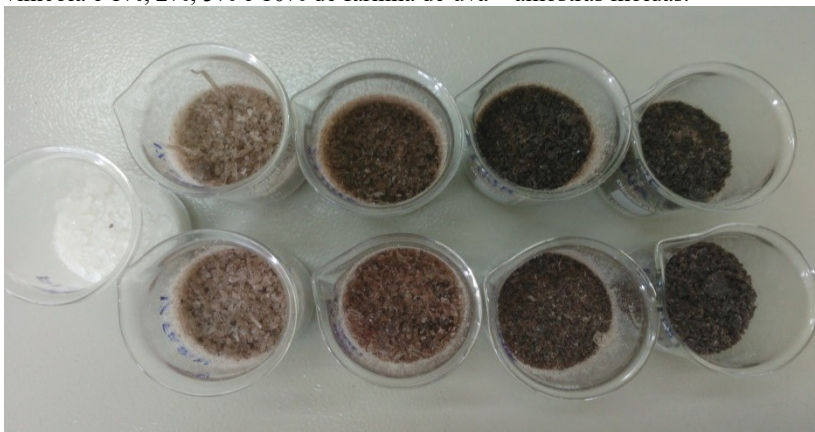
A incorporação dos resíduos da indústria vinícola ao polímero biodegradável PLA foi realizado através de um misturador de câmara interna acoplado a reômetro de torque nas dependências da UDESC.

As condições do misturados para essa mistura foram utilizados por Decol (2015) que utilizou PLA no reômetro Haake para um procedimento do polímero com partículas.

A incorporação de ambas as partículas no PLA foram de 1, 2, 5 e 10% de massa. Após a mistura em reômetro, o material foi triturado num moinho de facas como apresentado na Figura 18.

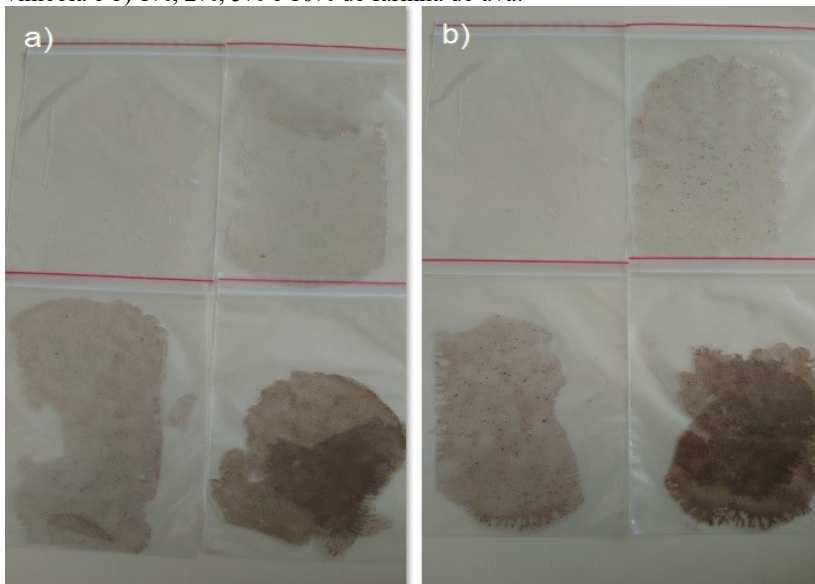
Por fim, o material foi prensado para obtenção do filmes como apresentado na Figura 19.

Figura 18: Esquerda pra direita: PLA puro, 1%, 2%, 5% e 10% de resíduo vinícola e 1%, 2%, 5% e 10% de farinha de uva – amostras moídas.



Fonte: Autora (2017).

Figura 19: Filmes de Poli (ácido lático) com a) 1%, 2%, 5% e 10% de resíduo vinícola e b) 1%, 2%, 5% e 10% de farinha de uva.



Fonte: Autora (2017)

É possível analisar uma mudança de cor com o aumento da porcentagem de partícula no polímero característico da cor do RV e da

FU puros. De semelhante modo, os filmes também possuíram coloração com o aumento de partículas. Para processos industriais onde o polímero servirá de embalagem, por exemplo, é preferível que o plástico seja incolor, pois visualmente é melhor para vendas.

4.3 TESTE DE UMIDADE

O teste de umidade foi realizado para comprovar a existência de umidade residual presente nas amostras e que poderiam causar a degradação do material durante extrusão e prensagem. Os materiais foram pesados, identificados e colocados em estufa por temperatura constante à 70 °C. Os mesmos, após um intervalo de 22 h, foram pesados novamente e seus resultados, em porcentagem de perda de massa, estão apresentados na Tabela 6. Verifica-se que o PLA, a FU e o RV apresentam, respectivamente, 0,01%, 0,15% e 0,28% de umidade. De acordo com Ingeo (2016), o PLA precisa possuir umidade inferior a 0,010% (100 ppm) para evitar degradação do material. Para Jahno (2005), essa degradação ocorre através da cisão das ligações ésteres formando carbonila e hidroxila. A presença de água pode catalisar a degradação hidrolítica do PLA, atacando ligações covalentes e gerando a quebra da molécula.

Tabela 6: Porcentagem de massa de cada amostra após 22 horas de intervalo de tempo.

| | | 0h | 22h | 44h | 66h | 88h |
|------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 100% | PLA Puro | 100,00 | 99,98 | 99,98 | 99,98 | 99,98 |
| | Resíduo Vinícola | 100,00 | 99,73 | 99,71 | 99,71 | 99,71 |
| | Farinha de uva | 100,00 | 99,90 | 99,88 | 99,84 | 99,84 |
| 1% | Resíduo vinícola | 100,00 | 99,98 | 99,98 | 99,98 | 99,98 |
| | Farinha de Uva | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| 2% | Resíduo Vinícola | 100,00 | 99,98 | 99,98 | 99,98 | 99,98 |
| | Farinha de Uva | 100,00 | 99,98 | 99,98 | 99,98 | 99,98 |
| 5% | Resíduo Vinícola | 100,00 | 99,98 | 99,98 | 99,89 | 99,98 |
| | Farinha de Uva | 100,00 | 99,96 | 99,96 | 99,92 | 99,92 |
| 10% | Resíduo Vinícola | 100,00 | 100,00 | 99,98 | 99,87 | 99,87 |
| | Farinha de Uva | 100,00 | 99,98 | 99,95 | 99,89 | 99,89 |

Fonte: Autora (2017).

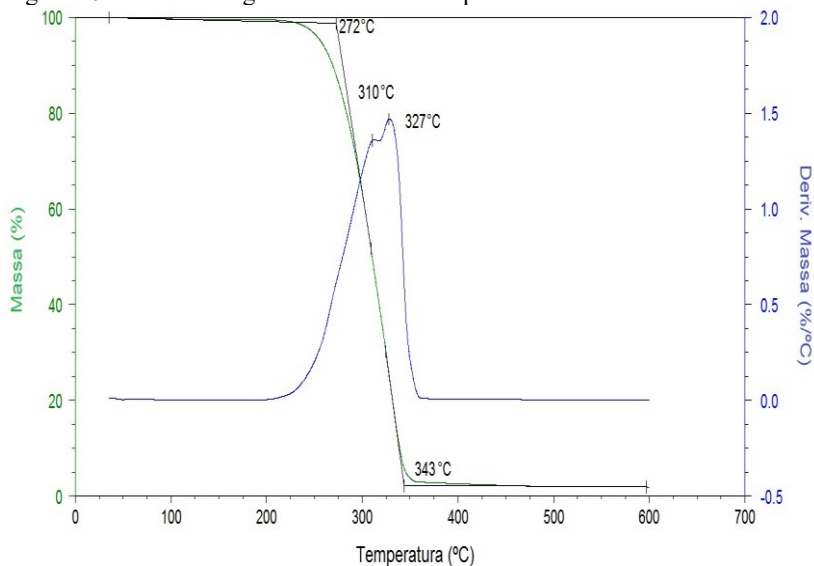
Na Tabela 6 percebe-se a presença de umidade em maior quantidade na farinha de uva e no resíduo vinícola, sendo que a mistura de PLA que contém maior porcentagem de material vinícola (5 e 10%), possui mais umidade. Isso significa que a farinha de uva e o resíduo vinícola absorvem umidade podendo provar degradação mais rápida se usadas sem o processo de secagem.

Verifica-se ainda que a temperatura de 70°C e 22h de secagem foi suficiente para a secagem do material, com a presença de massa constante nas amostras. Por isso, todos os materiais foram colocados em estufa para secagem durante 24 h com uma temperatura de 70 °C antes de cada procedimento de incorporação das partículas no polímero para prevenção de degradação antecipada do polímero.

4.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A representação gráfica do ensaio de termogravimetria para o polímero PLA puro é apresentada na Figura 20.

Figura 20: Curva termogravimétrica do PLA puro.



Fonte: Autora (2017).

De acordo com a análise da curva termogravimétrica do PLA puro, apresentada na Figura 20, foram observados dois eventos térmicos,

a 310 °C e 327 °C. Esses eventos estão associados com a degradação térmica do PLA em distintas situações. O evento térmico ocorrido a 310 °C, e com perda de massa de 49% é associado à degradação de cadeias do PLA com menos massa molar e resultante da degradação térmica durante os processos anteriores de extrusão e prensagem. O segundo evento térmico ocorrido a 327 °C e com perda de massa de 75% está associado ao principal evento de degradação térmica do PLA e é condizente com valores encontrados na literatura (CHEN et al., 2003). Além desses eventos, é possível analisar a temperatura de início de degradação térmica do PLA em 272 °C e a temperatura final de degradação do polímero em 343 °C. Após a temperatura final de degradação, 2% de massa residual foi observada permanecendo constante até a temperatura final do ensaio em 600 °C.

As temperaturas de início da degradação térmica (T_{onset}), temperaturas de final de degradação térmica (T_{endset}) e as temperaturas máximas de degradação (derivada da curva – DTG) do PLA puro e das misturas de RV e de FU com o polímero foram determinadas para todas as amostras e os valores obtidos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Temperaturas de degradação inicial, final e máxima.

| | | T_{onset} (°C) | T_{endset} (°C) | DTG (°C) |
|-----|------------------|------------------|-------------------|----------|
| | PLA | 272 | 343 | 327 |
| 1% | Resíduo vinícola | 287 | 348 | 329 |
| | Farinha de uva | 318 | 359 | 347 |
| 2% | Resíduo vinícola | 302 | 347 | 335 |
| | Farinha de uva | 307 | 350 | 338 |
| 5% | Resíduo vinícola | 290 | 332 | 320 |
| | Farinha de uva | 304 | 349 | 337 |
| 10% | Resíduo vinícola | 285 | 319 | 310 |
| | Farinha de uva | 287 | 324 | 308 |

Fonte: Autora (2017).

De acordo com os resultados obtidos para o PLA com as partículas, é observado um aumento de temperatura inicial de degradação térmica para as misturas. As T_{onset} de todas as misturas foram superiores quando comparadas com a temperatura do PLA puro, sugerindo um aumento na estabilidade térmica do polímero biodegradável. Segundo Malinconico et al. (2014), tal fenômeno ocorre devido aos compostos fenólicos, presentes no resíduo da uva, reconhecidos antioxidantes naturais e capazes de melhorar a estabilidade térmica de poliésteres alifáticos durante processamento. Mousavioun et

al. (2010), verificou também, que a adição de compostos à base de fenol quando aplicados à polímeros biodegradáveis (PHB) aumentam sua estabilidade térmica, aumentando sua ampliação de processamento.

Para as temperaturas finais de degradação é observado um aumento das temperaturas para as misturas com 1, 2 e 5% de partículas com relação ao PLA puro em 343 °C. Porém para as misturas com 10% de partículas a T_{endset} teve uma redução da temperatura de 319 °C para o RV e 324 °C para a FU. Para poliésteres alifáticos similares ao poli (ácido lático), como por exemplo, o PHB, a presença de um número excessivo de partículas de resíduo vinícola no polímero, pode levar a formação de aglomerados, que dificultam a dissipação de energia e facilitam a degradação. (PERSICO et al., 2012; QIAN et al., 2017). Logo, similar fenômeno pode haver ocorrido nas misturas de PLA com 10% de RV. Além disso, essa diminuição da temperatura mostrou que as partículas em excesso causam um aumento da velocidade da degradação térmica do polímero resultando em um intervalo de temperatura menor de degradação. A derivada da curva mostrou que a temperatura máxima de degradação das amostras resultou em um aumento comparado ao PLA puro para as misturas de 1, 2 e 5% de partícula e uma diminuição para as amostras com 10% confirmando o aumento da velocidade de degradação do material.

De acordo com o consumo dos materiais com relação à temperatura, representados na Tabela 8, é possível analisar esse aumento de velocidade de degradação. As misturas com 10% de partículas tiveram um intervalo reduzido de temperatura para o consumo de 50% do material, enquanto as demais amostras tiveram um intervalo maior quando comparado ao PLA puro.

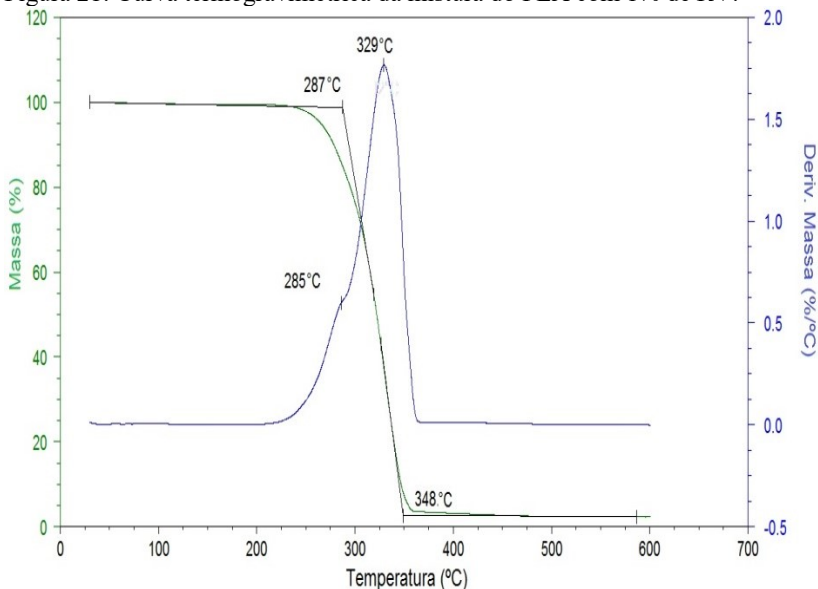
Tabela 8: Consumo do PLA/RV e do PLA/FU em 10% e em 50% da massa.

| | | 10% de consumo (°C) | 50% de consumo (°C) |
|-----|------------------|---------------------|---------------------|
| | PLA Puro | 268 | 310 |
| 1% | Resíduo vinícola | 278 | 321 |
| | Farinha de uva | 314 | 341 |
| 2% | Resíduo vinícola | 298 | 327 |
| | Farinha de uva | 302 | 330 |
| 5% | Resíduo vinícola | 286 | 310 |
| | Farinha de uva | 299 | 328 |
| 10% | Resíduo vinícola | 280 | 304 |
| | Farinha de uva | 282 | 308 |

Fonte: Autora (2017).

Para a mistura de PLA com 1% de RV (Figura 21) foi analisado um evento térmico ocorrido na temperatura de 285 °C ocasionando uma mudança no perfil do DTG que teoricamente está relacionado com a degradação de moléculas do PLA com menor massa molar. Porém esse evento ocorreu numa temperatura inferior ao evento ocorrido no ensaio para o PLA puro, podendo ter ocorrido uma alteração na cinética química da reação. Para os demais gráficos não foi observado o aparecimento desse evento térmico.

Figura 21: Curva termogravimétrica da mistura do PLA com 1% de RV.



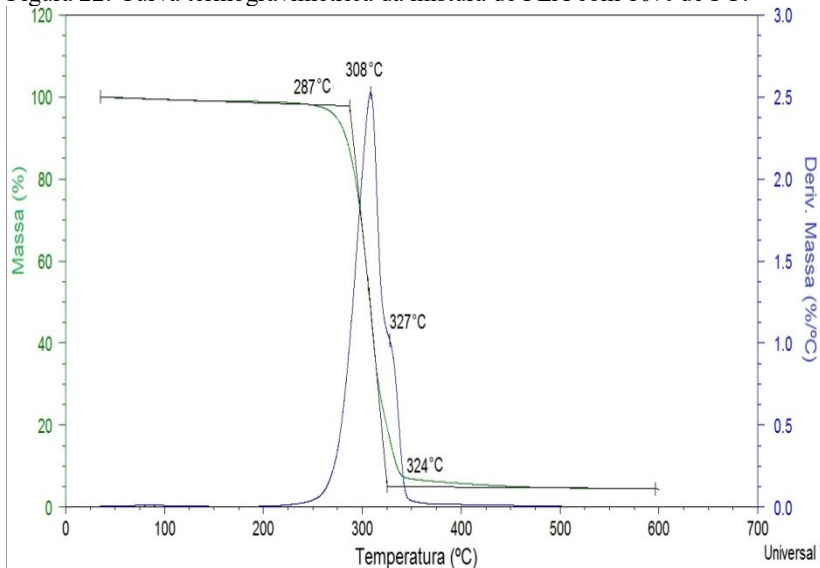
Fonte: Autora (2017).

Para a mistura de 1% de FU no PLA (APÊNDICE B) não ocorreu o aparecimento desse evento térmico atribuído a perda de massa no PLA de menor massa molar. Isso pode ter acontecido pelo fato dos polifenóis presentes na uva terem estabilizado o polímero sem que ocorresse a degradação dessas moléculas menores. De acordo com Monrad et al. (2010) a presença de compostos fenólicos ocorre nas sementes e nas cascas das uvas, sendo que nas cascas é encontrado cerca de 20 – 30% de compostos fenólicos e nas sementes cerca de 60 – 70%. Logo, temos na FU (que é criada através de cascas e sementes) maior concentração de compostos fenólicos que atuam como estabilizantes

térmicos. Por isso a quantidade de 1% de farinha de uva consegue estabilizar o polímero em temperaturas mais altas sem ocorrer a degradação de materiais de menos massa molar. Isso acontece, pois esses aditivos interagem com este tipo de polímero, sendo capaz de interferir com a cisão das cadeias aleatórias do poliéster, levando a uma estrutura de polímero mais estável (CHEN et al., 2003).

Outro evento térmico encontrado é observado na Figura 22 para a mistura de 10% de FU onde ocorreu um evento de degradação em 327 °C característico da degradação da celulose de acordo com Gelain et al. (2011). Como essa mistura possui a maior porcentagem de partículas no PLA, essa degradação pode estar associada com a celulose presente na amostra levando a degradação.

Figura 22: Curva termogravimétrica da mistura de PLA com 10% de FU.

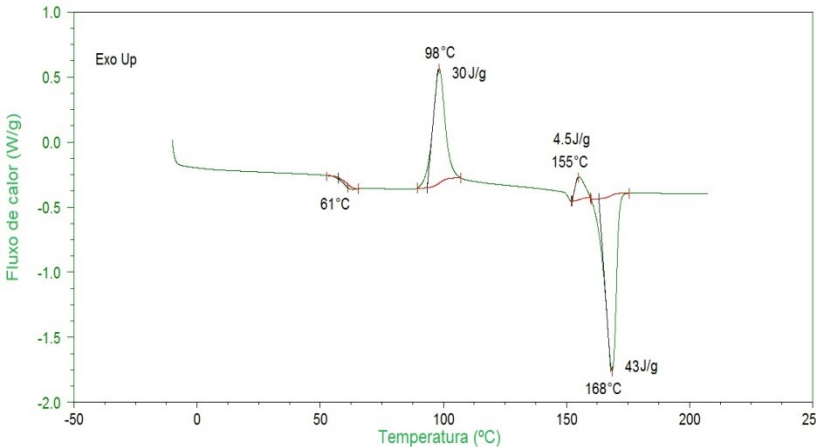


Fonte: Autora (2017).

4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A representação gráfica do ensaio de DSC para o polímero PLA puro é apresentada na Figura 23.

Figura 23: Curva DSC do PLA puro.



Fonte: Autora (2017).

Segundo a Figura 23 que evidencia a curva de Calorimetria exploratória diferencial do PLA puro, foram evidenciados a presença de 4 eventos térmicos nas temperaturas de 61°C, 98°C, 155°C e 168°C. O primeiro evento térmico ocorrido na temperatura de 61°C é associado a um processo endotérmico referente a temperatura de transição vítrea (T_g), sendo um valor correspondente ao encontrado na literatura (DRUMRIGHT, 2000). O segundo evento térmico ocorreu na temperatura de 98°C sendo atribuído a um processo exotérmico referente à temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) com um valor entálpico de 30 J/g. Um pico exotérmico de menor intensidade é observado na temperatura de 155°C. Segundo Lópes-Rodríguez et al. (2006) e Li (2007), o primeiro pico em aproximadamente 98°C é característico de cristalização lenta típica do PLA. Já o segundo pico, em 155°C pode ser explicado pela possibilidade de recristalização de cristais imperfeitos do PLA em cristais α de maior perfeição. O terceiro evento térmico ocorrido na temperatura de 168°C é associado a um processo endotérmico referente à temperatura de fusão do PLA (T_m) com um valor entálpico de 43 J/g. Para o PLA puro os resultados obtidos são condizentes com Auras et al. (2013) que descreve o PLA com uma T_g entre 50 – 80°C e uma T_m entre 130 – 180°C, tornando assim o PLA um poliéster termoplástico semicristalino. Segundo Tsuji et al. (1998) o valor da entalpia de fusão para o PLA 100% cristalino é de 93,7 J/g. Partindo-se desse valor, pode-se estimar a cristalinidade do PLA utilizado neste trabalho em 20%, observada a partir da entalpia de fusão

referente a T_m em 168°C, valor correspondente ao encontrado na literatura (FORTUNATI et al., 2017).

As temperaturas de transição vítrea (T_g), as temperaturas de cristalização a frio (T_{cc}), as temperaturas de fusão (T_m) e a cristalinidade do PLA puro e das misturas de PLA com RV e FU estão apresentadas na Tabela 9. As representações gráficas das amostras estão apresentadas nos APENDICES C e demonstram as curvas de DSC obtidas para o segundo aquecimento das misturas, pois o segundo aquecimento torna as amostras mais suscetíveis para a análise, pois elimina histórico térmico e as tensões internas das amostras obtidas durante o processo de compressão.

Tabela 9: Análise térmica das misturas de PLA com Resíduo Vinícola e Farinha de Uva em DSC.

| | | T_g | T_{cc} | | T_m | | X_c |
|-----|---------|-------|----------|-----|-------|-----|-------|
| | | °C | °C | J/g | °C | J/g | % |
| 1% | PLA | 61 | 98 | 30 | 168 | 43 | 20 |
| | Uva | 62 | 96 | 32 | 167 | 46 | 21 |
| | Farinha | 60 | 96 | 29 | 167 | 42 | 23 |
| 2% | Uva | 60 | 97 | 30 | 168 | 42 | 23 |
| | Farinha | 60 | 97 | 30 | 168 | 44 | 22 |
| 5% | Uva | 60 | 97 | 29 | 166 | 41 | 20 |
| | Farinha | 60 | 98 | 32 | 167 | 44 | 21 |
| 10% | Uva | 59 | 96 | 28 | 166 | 38 | 16 |
| | Farinha | 60 | 99 | 31 | 167 | 38 | 16 |

Fonte: Autora (2017).

De acordo com os resultados obtidos, nota-se que a adição de resíduo vinícola ou da farinha de uva no poli (ácido láctico) não provoca variação significativa na temperatura de transição do polímero. Para a temperatura de transição vítrea o PLA puro obteve uma temperatura de 61 °C e as demais misturas entre 60 – 62 °C.

De semelhante modo, não ocorreram variações significativas na temperatura de fusão (T_m) do PLA sugerindo que não ocorreram mudanças na estrutura cristalina destes polímeros. A temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) também não sofreu variações significativas com a adição das partículas em nenhuma amostra. Em geral, cargas agem como nucleantes fazendo com que a T_{cc} aconteça em menor temperatura com relação ao PLA puro, logo, o resíduo vinícola e a farinha de uva não possuem a capacidade de atuar como agentes nucleantes que promovem a cristalização heterogênea do PLA.

É evidenciada ainda em todos os gráficos das amostras a presença do pico exotérmico na temperatura de 155°C que pode ser explicado como um evento térmico que promove a recristalização de cristais imperfeitos do PLA. Essa ocorrência intensifica o fato de que as propriedades do polímero permanecem inalteradas com a adição das partículas do resíduo vinícola e da farinha de uva.

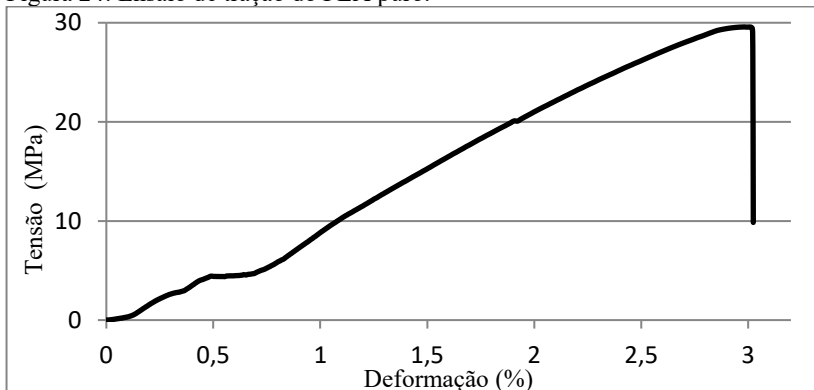
Para as amostras de 1% de FU e 2% de RV foi observado um aumento do grau de cristalinidade de 20% (PLA puro) para 23% com as partículas. Esse aumento pode estar relacionado com o tamanho das partículas que geralmente é o principal fator para mudança de cristalinidade do material, porém não foi realizada a granulometria das partículas para uma teoria mais realista.

Por outro lado, na amostra de 10% de RV e em 10% de FU, o grau de cristalinidade diminuiu de 20% (PLA puro) para 16% com as partículas. Essa diminuição na cristalização foi provavelmente causada pela presença das partículas que desempenharam uma barreira física impedindo o crescimento do cristal devido à dificuldade em arranjar as cadeias do PLA reduzindo sua cristalização (CHEN et al., 2003).

4.6 ENSAIO MECÂNICO – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

As curvas dos gráficos do ensaio mecânico de resistência à tração estão representadas com a Força ($\delta = \frac{F}{A}$) pela Deformação ($\epsilon = \left[\frac{L-L_0}{L_0} \right] 100\%$). A Figura 24 apresenta os resultados obtidos para ensaio de tração do PLA puro.

Figura 24: Ensaio de tração do PLA puro.



Fonte: Autora (2017).

É possível analisar que o poli (ácido láctico) possui um comportamento rígido e frágil caracterizado por um alongamento até a ruptura de 3% sem obter uma região plástica causada por uma elasticidade. A tensão máxima é de 29 Mpa e o módulo de elasticidade de 1,4 GPa.

Os dados de tensão máxima (MPa), deformação na ruptura (%) e módulo de elasticidade (GPa) das amostras de PLA puro e das misturas de PLA com 1%, 2%, 5% e 10% de RV e FU estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados dos ensaios de resistência a tração.

| | | Tensão máxima (MPa) | Deformação na ruptura (%) | Módulo de elasticidade (GPa) |
|-----|------------------|---------------------|---------------------------|------------------------------|
| | PLA puro | 29 ± 2 | 3,0 ± 0,3 | 1,0 ± 0,3 |
| 1% | Resíduo Vinícola | 35 ± 2 | 3,5 ± 0,5 | 0,9 ± 0,2 |
| | Farinha de Uva | 23 ± 2 | 6,0 ± 0,5 | 0,8 ± 0,4 |
| 2% | Resíduo Vinícola | 23 ± 1 | 2,8 ± 0,2 | 0,8 ± 0,2 |
| | Farinha de Uva | 24 ± 4 | 2,5 ± 0,4 | 0,8 ± 0,4 |
| 5% | Resíduo Vinícola | 19 ± 1 | 2,9 ± 0,3 | 0,6 ± 0,4 |
| | Farinha de Uva | 22 ± 2 | 2,6 ± 0,1 | 0,6 ± 0,4 |
| 10% | Resíduo Vinícola | 13 ± 1 | 1,6 ± 0,4 | 0,7 ± 0,2 |
| | Farinha de Uva | 7 ± 1,2 | 1,1 ± 0,1 | 0,5 ± 0,2 |

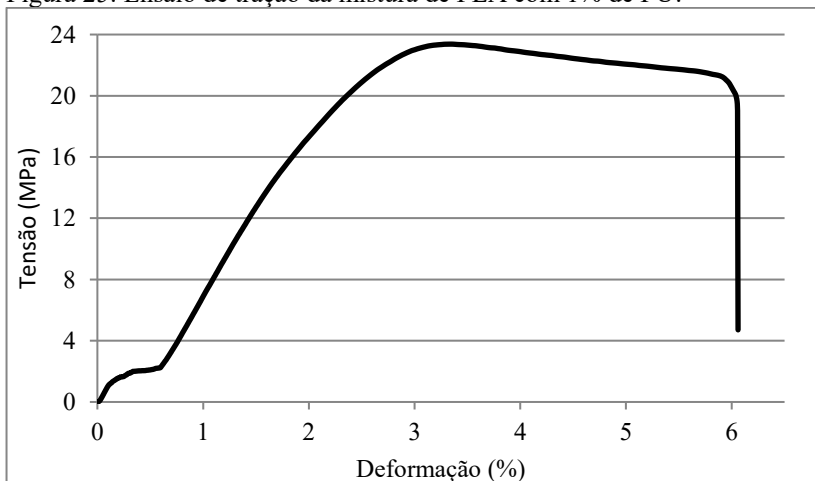
Fonte: Autora (2017).

Um exemplo de mudança de comportamento de mecânico com a adição de partículas em polímeros é o trabalho de Cerruti et al. (2012), onde mostrou que a adição de resíduo vinícola no polímero PHB aumenta ligeiramente o módulo de elasticidade. Além disso, o RV atuou como plastificante, pois o alongamento à ruptura para as amostras com resíduo foram o dobro da amostra com polímero puro. Desta maneira, o resíduo parece produzir um material mais dúctil e resistente. Os autores relacionam esse aumento com uma boa dispersão das partículas no polímero. De acordo com a Tabela 10 o módulo de elasticidade teve uma diminuição com a adição de partículas no polímero causando um efeito contrário ao obtido por Cerruti et al. (2012).

Além disso, em todos os gráficos verifica-se um pico inicial em aproximadamente 1% de deformação. Isso se deve ao fato do escorregamento do material na garra de fixação do ensaio de tração. Na Figura 25, correspondente ao ensaio mecânico da mistura de PLA com 1% de FU, é observado um comportamento diferenciado. O gráfico mostrou um alongamento da ruptura do material até 6% de deformação.

Esse alongamento nos mostra que o material ficou menos frágil comparado ao polímero puro. Para a mistura com RV, tais características indicam que nestas proporções a partícula teve uma pequena ou nenhuma influência nas propriedades mecânicas do PLA. Já para a FU, essa quantidade proporcionou um maior alongamento da ruptura, melhorando suas propriedades para o ensaio mecânico. Entretanto, esses valores são considerados baixos para uma real melhora no polímero. Visualmente, o material apresentou uma elasticidade maior quando comparado ao polímero puro.

Figura 25: Ensaio de tração da mistura de PLA com 1% de FU.



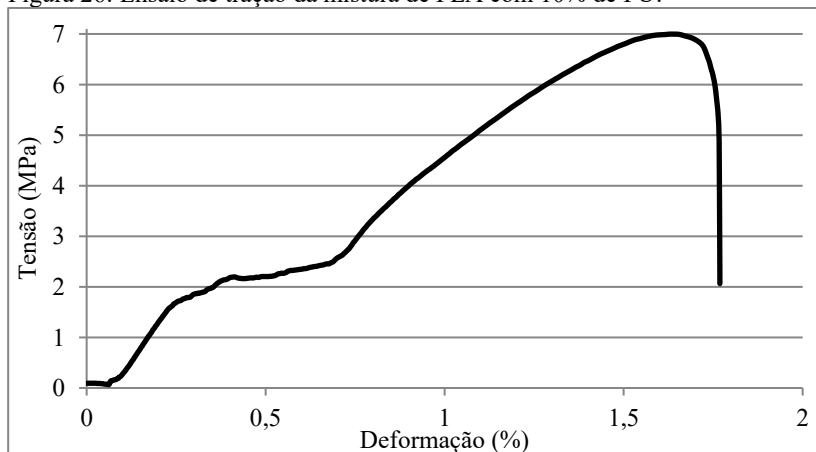
Fonte: Autora (2017).

Para a mistura de 10% de FU, apresentada na Figura 26, é possível observar uma diminuição da deformação para 1,6%. Além disso, é observada também uma diminuição da tensão máxima para 7,1 MPa. Com isso, verifica-se uma pequena fragilização das amostras com a redução da tensão máxima e deformação da ruptura dos compósitos em relação ao PLA puro. Uma possível explicação para o fenômeno baseia-se na teoria de que as partículas atuam primeiramente como concentradoras de tensão iniciando propagação de trincas instáveis como discutido por Bucknall e Paul (2009).

Semelhante modo, uma pesquisa realizada por Qian et al. (2017) mostrou que adição excessivas de partículas de celulose de bambu causaram uma aglomeração no poli (ácido lático) que impediu a formação de redes de reticulação das cadeias moleculares no polímero.

Com isso, quanto maior a porcentagem de partículas no PLA, menor a resistência à tração do mesmo.

Figura 26: Ensaio de tração da mistura de PLA com 10% de FU.

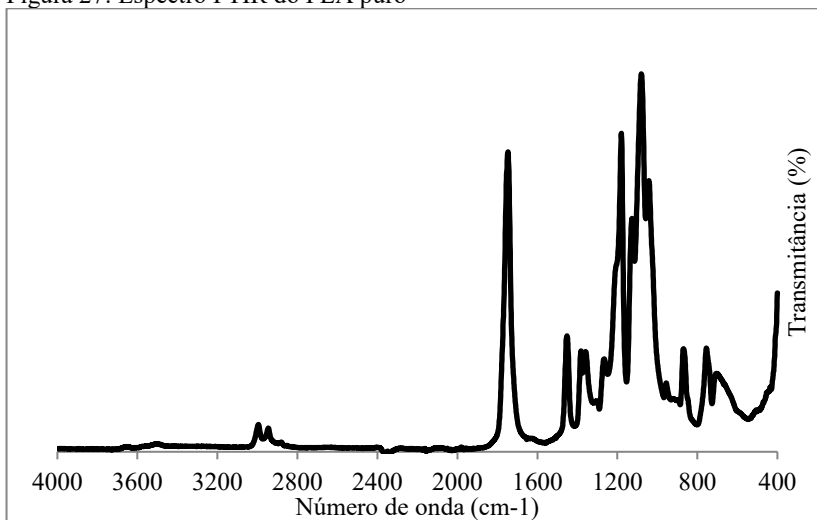


Fonte: Autora (2017).

4.7 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)

O espectro de FTIR do PLA puro está representado na Figura 27 e os espectros das misturas de PLA com 1, 2, 5 e 10% de RV e FU no PLA são apresentados nos APÊNCIAS A.

Figura 27: Espectro FTIR do PLA puro



Fonte: Autora (2017)

De acordo com o espectro do PLA puro, observa-se as absorções características do poli (ácido lático). Essas absorções são correspondentes a quatro bandas devido às vibrações do grupo C-CO-O-C. A banda devida ao estiramento do C=O está presente em 1749 cm^{-1} ; a banda correspondente ao estiramento assimétrico do C-O do éster estão presentes em 1267 cm^{-1} e 1180 cm^{-1} . Em 1080 cm^{-1} e em 1128 cm^{-1} estão presentes as bandas correspondentes ao estiramento simétrico do C-O-C, em 1453 cm^{-1} é a banda correspondente à deformação angular assimétrica de C-H em CH_3 e 1381 cm^{-1} e 1357 cm^{-1} estão as bandas correspondentes à deformação angular simétrica de C-H em CH_3 (MOTTA et al., 2006). Além dessas, as bandas de absorção presentes no PLA em 870 cm^{-1} e 920 cm^{-1} estão relacionadas a uma deformação axial das ligações -C-C (GARLOTTA, 2001). A banda em 954 cm^{-1} está associada à deformação axial da ligação C- CH_3 (AURAS, 2010). A absorção presente em 1042 cm^{-1} está relacionada à deformação axial do conjunto C-CHO (HOLLAS, 2004). E em 2944 cm^{-1} e 2995 cm^{-1} são as deformações referentes ao CH_3 axial simétrica e ao CH_3 axial assimétrica, respectivamente. O resumo das bandas características ao poli (ácido lático) estão representadas na Tabela 11. Além destas absorções é evidenciada a ausência de uma banda intensa na região de $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao estiramento do grupo O-H,

indicando a ausência de subprodutos de umidade que causam a hidrólise do polímero (JAHNO, 2005).

Tabela 11: Resumo das bandas características do PLA.

| PLA | |
|--|------------------------------------|
| Atribuição | N.de onda (cm⁻¹) |
| Deformação axial assimétrica do CH ₃ | 2995 |
| Deformação axial simétrica do CH ₃ | 2944 |
| Deformação axial de C=O na carbonila | 1749 |
| Deformação angular assimétrica de C-H em CH ₃ | 1453 |
| Deformação angular simétrica de C-H em CH ₃ | 1357/1381 |
| Deformação axial C-O do éster | 1180 |
| Deformação axial assimétrica de C-O-C | 1080/1128 |
| Deformação axial C-COH | 1042 |
| Deformação axial de C-CH ₃ | 954 |
| Deformação axial de -C-C- | 869/920 |

Fonte: Autora (2017).

A presença de resíduo vinícola em diferentes proporções no PLA não modificou quimicamente a molécula, pois nos gráficos que representam o FTIR das misturas de PLA com as partículas do RV e da FU, as bandas correspondentes ao polímero poli (ácido láctico) mantiveram o mesmo número de onda e intensidade sem o aparecimento de novas bandas característica de ligações químicas.

De acordo com o estudo de Sajna et al. (2017), o PLA misturado com fibras de banana tratadas com silanol obteve um mecanismo para estabilizar o polímero onde uma extremidade do silanol formou uma ligação hidrogenada com o grupo hidroxila do PLA resultando em ligações covalentes que apareceram no FTIR. Uma maneira de gerar a estabilização destes grupos éster do PLA, ocorreria através da incorporação de compostos fenólicos (presentes do FU e RV) capazes de estabilizar a cadeia polimérica do PLA gerando novas bandas no FTIR. Tal comportamento não foi observado para as partículas de subprodutos provenientes da indústria vinícola.

Outro comportamento observado num espectro de FTIR para comprovar a interação de partículas com um polímero seria a mudança da intensidade das bandas. De acordo com Yu et al. (2006), essa interação das partículas com o PLA causaria a diminuição da intensidade da banda em 1700 cm⁻¹ referente à vibração da carbonila com a adição de grupos fenóis aos polímero. De acordo com os gráficos

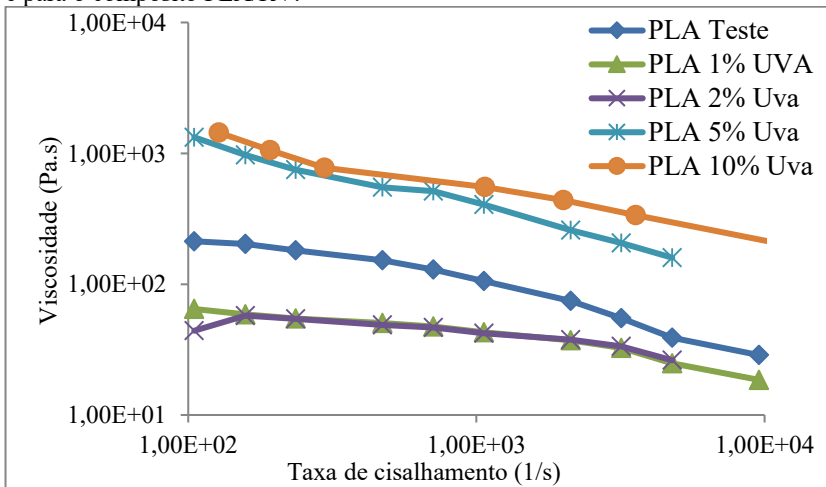
obtidos e anexados nos APENDICES A, observa-se que essa mudança de intensidade não ocorreu.

Para a mistura de PLA com 10% de RV, verifica-se ainda um pico em 2300 cm^{-1} . Esse pico é encontrado em todas as misturas de PLA com RV sendo que essa banda aumenta conforme a porcentagem de resíduo é aumentada no polímero. Esta banda é característica de ligações do tipo C-N e estima-se que tal banda seja proveniente de resíduos de fertilizantes nitrogenados do plantio da uva. Para as misturas de PLA com a farinha, essas bandas não foram encontradas, pois a farinha de uva é tratada e estabilizada antes de ser comercializada, ressaltando a teoria de essa banda ser dos fertilizantes.

4.8 REOMETRIA CAPILAR

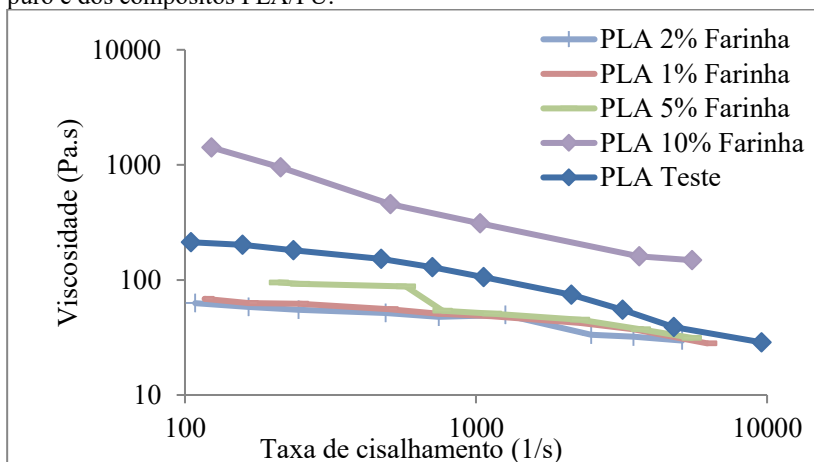
O comportamento reológico do PLA e das misturas de PLA com resíduo vinícola e de PLA com farinha de uva foram analisados por reometria capilar (altas taxas de cisalhamento) e os resultados desta análise podem ser observados na Figura 28 e na Figura 29, onde são apresentadas as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

Figura 28: Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PLA e para o compósito PLA/RV.



Fonte: Autora (2017).

Figura 29: Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento do PLA puro e dos compósitos PLA/FU.



Fonte: Autora (2017).

O estudo reológico em altas taxas de cisalhamento (reometria capilar) foi feito para análise da processabilidade do material, já que essa faixa de cisalhamento simula os processos de extrusão e injeção. A partir desse comportamento das curvas, pode-se observar que tanto o polímero puro quanto as misturas apresentam comportamento pseudoplástico, onde ocorre a redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (BRETAS et al., 2008).

De acordo com a Figura 28, pode-se verificar que a viscosidade das misturas de PLA com 1% e 2% de resíduo vinícola são menores do que o polímero puro, gerando um polímero com maior fluidez. As misturas de PLA com 5% e 10% de RV obtiveram uma viscosidade maior do que o PLA puro.

De acordo com a Figura 29, referente as misturas de PLA com farinha de uva, observa-se que as quantidades de 1%, 2% e 5% obtiveram valores de viscosidade menores que o polímero puro. Para a mistura com 10% de farinha de uva obteve uma viscosidade maior do que o PLA puro.

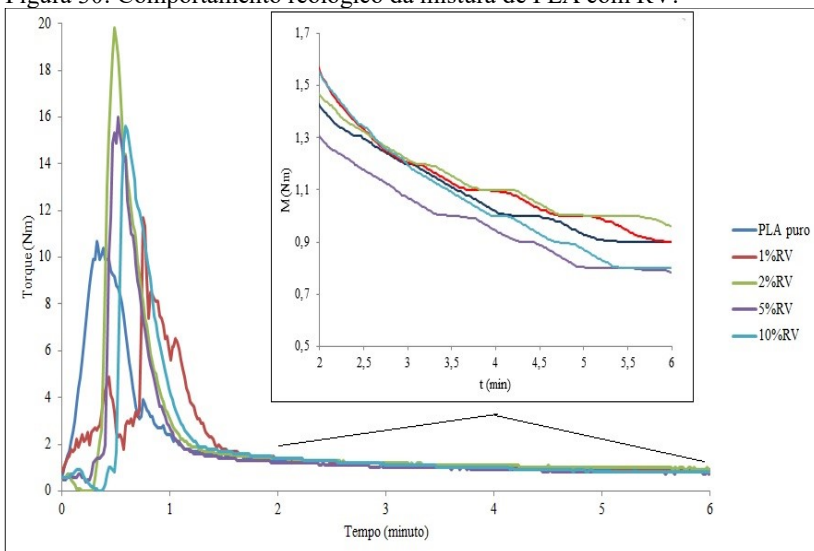
Este comportamento pode ser explicado segundo o trabalho de Feng et al. (2007) onde a quantidade de partículas pode mudar o comportamento reológico do polímero. Isso ocorre devido ao fato de que essas partículas podem atuar como agentes nucleantes ou lubrificantes aumentando ou diminuindo a viscosidade do polímero. Algumas partículas, como talco, funcionam como agente lubrificante em

proporções menores aumentando a fluidez, e quando em proporções maiores, podem promover o efeito contrário (LIMA et al., 2016). Além disso, outra explicação possível para esse comportamento é o tamanho das partículas que influencia na viscosidade pela interação das partículas com a matriz, porém, como não foi realizado granulometria, essa explicação é apenas uma teoria.

4.9 REOMETRIA TORQUE

Os resultados obtidos no ensaio de reometria de torque estão apresentados na forma de gráficos de torque (Mn) em função do tempo (min). Nas Figura 30 e Figura 31, estão representados o comportamento das misturas do PLA com 1%, 2%, 5% e 10% de RV e FU, respectivamente.

Figura 30: Comportamento reológico da mistura de PLA com RV.

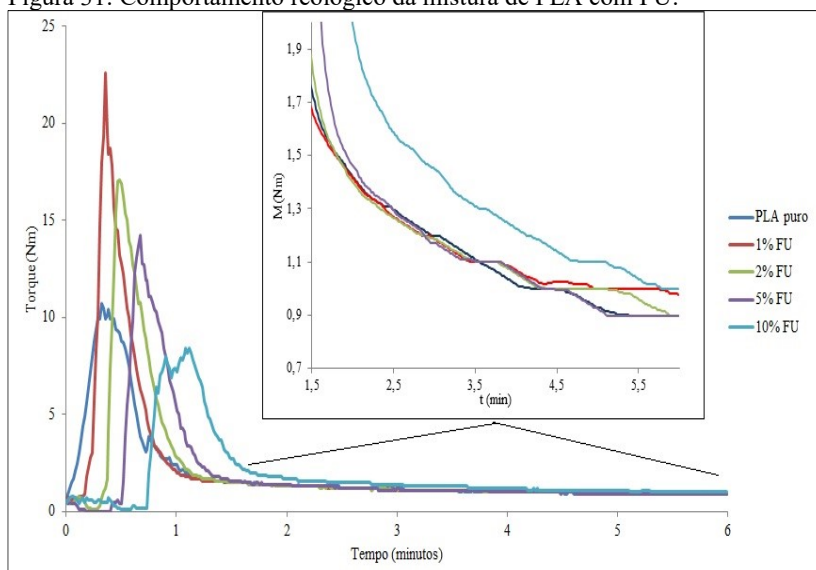


Fonte: Autora (2017).

A reometria torque das misturas de poli (ácido lático) com o resíduo vinícola é encontrada na Figura 30, onde se pode analisar o torque inicial e final das amostras. No primeiro estágio, correspondente ao torque inicial, o PLA puro e as misturas de PLA com RV possuem um torque elevado característico da introdução dos constituintes no reômetro. No segundo estágio o torque se estabilizou enquanto a

temperatura permanecia constante em relação ao tempo e ambos atingiram seus valores de equilíbrio. Nesse estágio, é observado um comportamento ilustrando que o PLA puro obteve um torque final de 1 Nm, condizente com Decol (2015). Com esse valor de referência é visível um aumento do torque do material para as misturas de 1% e 2% de RV. Para as misturas de 5% e 10%, o torque diminuiu com relação ao polímero puro.

Figura 31: Comportamento reológico da mistura de PLA com FU.



Fonte: Autora (2017).

Os resultados de reologia de torque para as amostras de PLA com farinha de uva podem ser encontrados na Figura 31. O torque inicial do PLA puro e para as misturas possuem um valor elevado característico da introdução dos componentes da mistura no reômetro. No segundo estágio o torque teve uma redução em relação à posição inicial que se estabilizou enquanto a temperatura permanecia constante em relação ao tempo e as amostras atingiram seus valores de equilíbrio. Nesse estágio, é observado que houve um aumento do torque do material para a mistura de 10% de FU. Porém ao final do ensaio (6 minutos), a amostra se igualou ao torque da mistura de 1% de FU. Além disso, as misturas de 1% e 2% de PLA com FU obtiveram um torque

superior ao PLA puro e a mistura de 5% de PLA com FU obteve um torque inferior.

Observa-se após 3 minutos de mistura que ambas as amostras possuem uma fusão total dos constituintes gerando uma estabilização das curvas, com o decorrer do tempo. Esta queda é associada com a degradação térmica do polímero e a consequente redução de viscosidade.

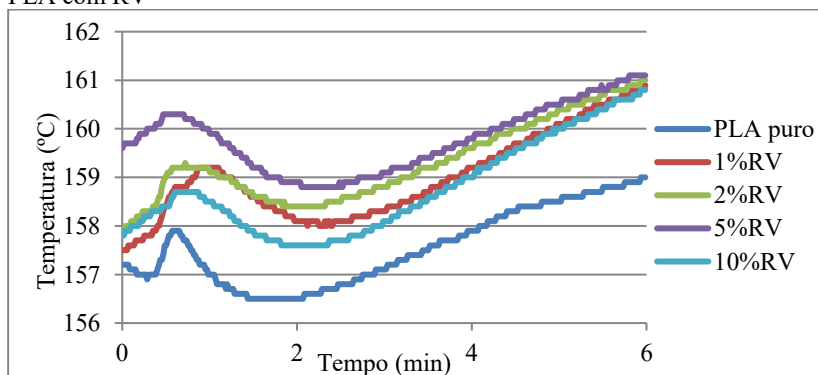
Além disso, é evidente que as partículas do resíduo vinícola e as partículas da farinha de uva tenham aumentado o torque das misturas. Embora seja pouco esse aumento (em torno de 0,2 Nm), sugere-se que os componentes das partículas na mistura sejam os responsáveis por aumentar o torque das amostras com 1% e 2% de PLA com RV e 1%, 2% e 10% de PLA com FU.

De acordo com Stewart et al. (1993), em um sistema não reativo, a viscosidade do fundido é aproximadamente igual à média ponderada das viscosidades de cada componentes da mistura. No caso de um particulado, é esperado um consequente aumento de viscosidade.

Para as misturas com 5% e 10% de RV e de 5% de FU, de maneira contrária as misturas com 1% e 2%, houve uma redução na viscosidade em relação ao PLA puro. Uma teoria que poderia justificar esta degradação é baseada na aceleração do PLA com estas quantidades. Porém, quando confrontadas com os resultados de TG, apresentados no item 4.4, não é possível chegar a uma conclusão definitiva. Outra teoria viável é a possibilidade de um efeito plastificante obtido para maiores quantidades de resíduos.

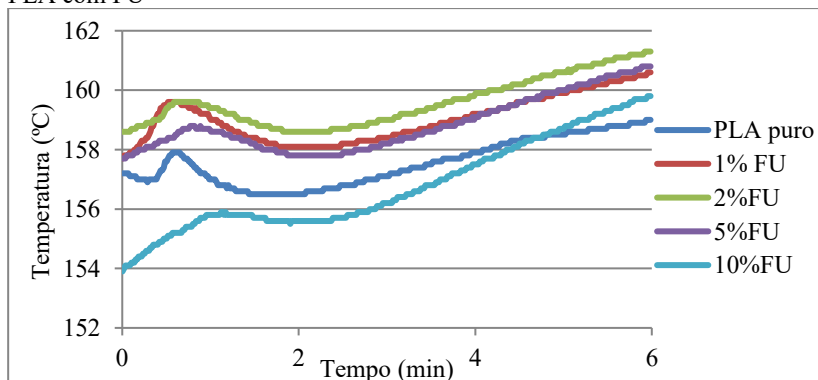
A curva de temperatura por tempo do PLA com RV e a curva do PLA com FU, estão representadas respectivamente na Figura 32 e Figura 33. É possível analisar que ocorre uma diminuição da temperatura enquanto os materiais são dispostos no misturador Haake e após ocorre um aumento da temperatura até 161 °C aproximadamente. A tendência seria um aumento da temperatura até 175 °C (temperatura programada), porém o ensaio terminou em 6 minutos não atingindo a temperatura desejada. Para a amostra de 10% de FU que obteve um torque mais elevado, é evidenciada uma temperatura mais baixa de início de ensaio, porém não se pode ter uma conclusão exata de que a temperatura influencie no torque das misturas.

Figura 32: Curva de temperatura durante o ensaio de Torque das amostras de PLA com RV



Fonte: Autora (2017)

Figura 33: Curva de temperatura durante o ensaio de Torque das amostras de PLA com FU



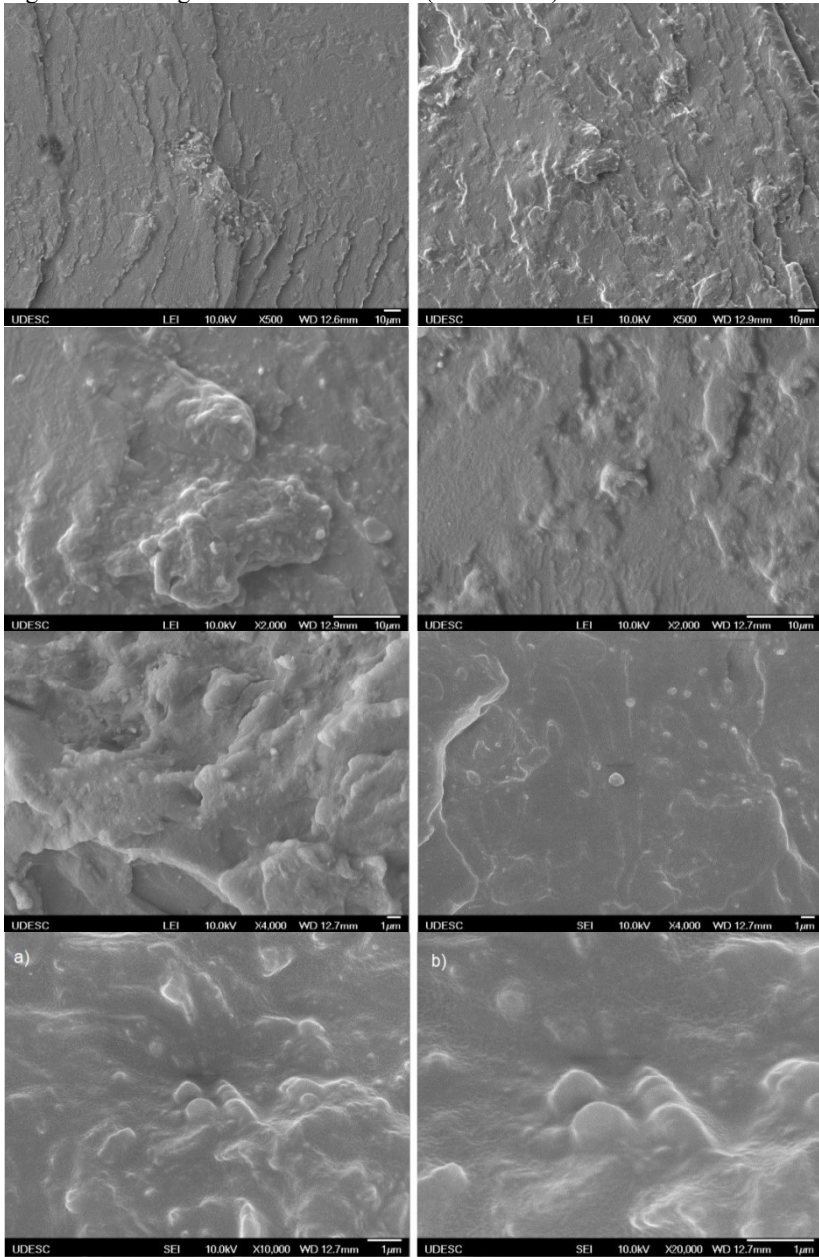
Fonte: Autora (2017)

4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV- FEG)

A microscopia de varredura eletrônica (MEV) foi realizada para observar a morfologia da superfície do poli (ácido lático) e a dispersão das partículas de resíduo vinícola e farinha de uva. Para este teste foi escolhido a amostra de PLA com 2% de RV e a amostra de PLA com 1% de FU para servirem de parâmetro de análise.

As análises de microscopia eletrônica de varredura da mistura de PLA com 2% de RV estão representadas a seguir nas Figura 34.

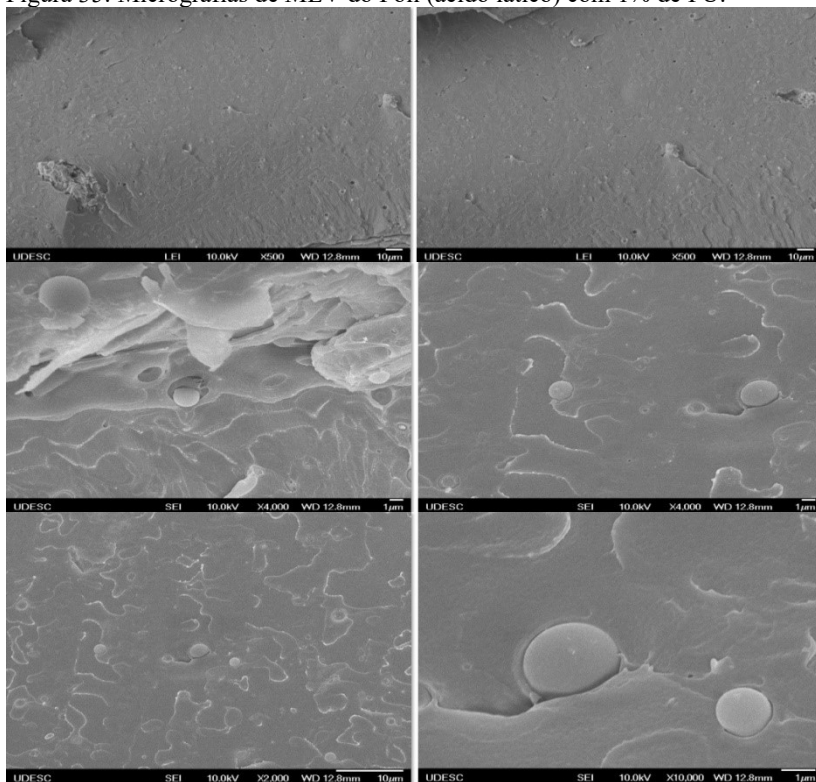
Figura 34: Micrografias de MEV do Poli (ácido lático) com 2% de RV



Fonte: Autora (2017).

De acordo com a micrografia realizada, verifica-se que o RV se encontra disperso no PLA em aglomerados de aproximadamente 1 μm . Além disso, é possível verificar que as partículas tiveram uma boa aderência ao polímero, não sendo verificada a presença de vazios provenientes do descolamento das partículas de RV. É verificada também que a interface entre as partículas e o PLA é contínua confirmando a teoria de boa adesividade. De acordo com Li e Sun (2010) o PLA puro tem uma superfície de fratura suave e contínua, indicando um comportamento de fratura quebradiça que corresponde ao seu baixo valor de alongamento (3,6% obtido experimentalmente pela autora). Essa forma de superfície foi encontrada durante as micrografias, sem modificação da rugosidade do polímero com a adição de resíduo vinícola. As micrografias do PLA com 1% de FU encontram-se na Figura 35.

Figura 35: Micrografias de MEV do Poli (ácido lático) com 1% de FU.



Fonte: Autora (2017).

Na Figura 35 pode-se analisar a microscopia do PLA com 1% de FU em diferentes resoluções. Nessa imagem é visível uma superfície contínua e sem fraturas, diferente do PLA com RV. Isso pode acontecer pelo fato de ser menor a porcentagem de partículas no polímero.

De maneira distinta, verifica-se a FU não apresenta tão boa adesividade quanto o RV. É possível verificar a descontinuidade de fases na interface PLA/FU, caracterizando esta baixa aderência. São observados ainda alguns vazios resultantes do arrancamento das partículas, caracterizando uma falta de adesão entre as fases. O envolvimento da partícula com o polímero através de extrusão, sem qualquer acoplamento químico, pode ser o motivo dessas observações. Persico et al. (2012), ao unir o PHB com resíduo vinícola, utilizou processos químicos para manter a união e a dispersão das partículas no polímero. De semelhante modo, Zhang et al. (2017) utilizaram anidrido maleico na mistura de PLA com fibra de madeira. Sem essa reação com o anidrido maleico, a mistura obteve separação de fases entre a fibra e o polímero, sendo que a seção transversal ficou áspera com sulcos e furos. Com a adição do anidrido, os vazios e os poros do PLA diminuíram e a superfície se tornou mais lisa, indicando a melhora da adesão da fibra.

4.11 ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO

Para realização do ensaio de biodegradação, foi utilizada uma caixa preta com um composto orgânico ativo proveniente de leira de compostagem. Além disso, esse material era regado uma vez por dia para manter o adubo úmido. A pesagem foi realizada com a retirada do tempo determinado para cada amostra, sendo que o material foi limpo com um papel absorvente antes da pesagem para retirada de excesso de composto orgânico.

O ensaio de biodegradação foi realizado utilizando três grupos de amostras de cada mistura (A, B e C) sendo que todos os grupos iniciaram o processo de biodegradação no mesmo tempo, porém retiradas em diferentes intervalos de tempo. As misturas que compõe a amostra A permaneceram no ensaio por três meses. A amostra B permaneceu na caixa de biodegradação por seis meses e a amostra C por 9 meses. Na Tabela 12 está representada a perda de massa das amostras em seus respectivos tempos de permanência no ensaio de biodegradação.

Tabela 12: Perda de massa das amostras de PLA/RV e PLA/FU durante o ensaio de biodegradação.

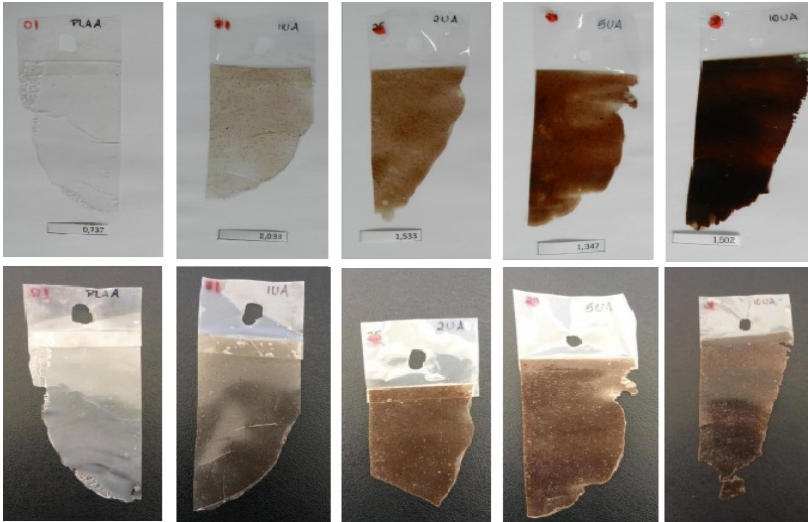
| | | Amostra A | Amostra B | Amostra C |
|-----|-----|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | 3 meses | 6 meses | 9 meses |
| | | $\Delta m (m_f - m_i)$ | $\Delta m (m_f - m_i)$ | $\Delta m (m_f - m_i)$ |
| 1% | PLA | +0,007 | -0,186 | +0,023 |
| | RV | +0,009 | -0,015 | -0,145 |
| | FU | +0,010 | -0,128 | +0,022 |
| 2% | RV | +0,034 | -0,015 | +0,005 |
| | FU | +0,019 | -0,022 | -0,368 |
| 5% | RV | +0,027 | -0,002 | +0,740 |
| | FU | -0,211 | -0,007 | -0,433 |
| 10% | RV | +0,054 | -0,019 | +0,030 |
| | FU | +0,041 | -0,008 | +0,687 |

Fonte: Autora (2017).

Normalmente, estudos de biodegradação são realizados em solo ou compostagem onde é causada a biodegradação do material por atividade microbiana, especialmente causada por ação de microrganismos levando a uma mudança significativa na estrutura dos materiais expostos resultando na produção de dióxido de carbono, água, biomassa e sais minerais (LUCAS et al., 2008). No decorrer das análises é visível uma mudança nas características físicas dos filmes sendo que as bordas estavam levemente desgastadas e a amostra extremamente frágil para todas as misturas.

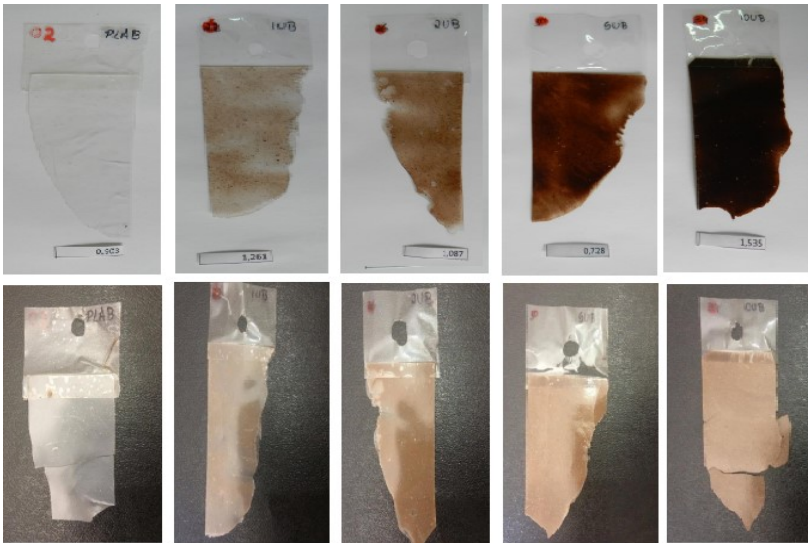
As amostras de PLA/RV com 3, 6 e 9 meses de biodegradação estão representadas na Figura 36, Figura 37 e Figura 38, respectivamente. As amostras de PLA/FU com 3, 6 e 9 meses estão representadas na Figura 39, Figura 40 e Figura 41, respectivamente.

Figura 36: Análise de biodegradação para as misturas de PLA/RV da amostra A - 3 meses de ensaio.



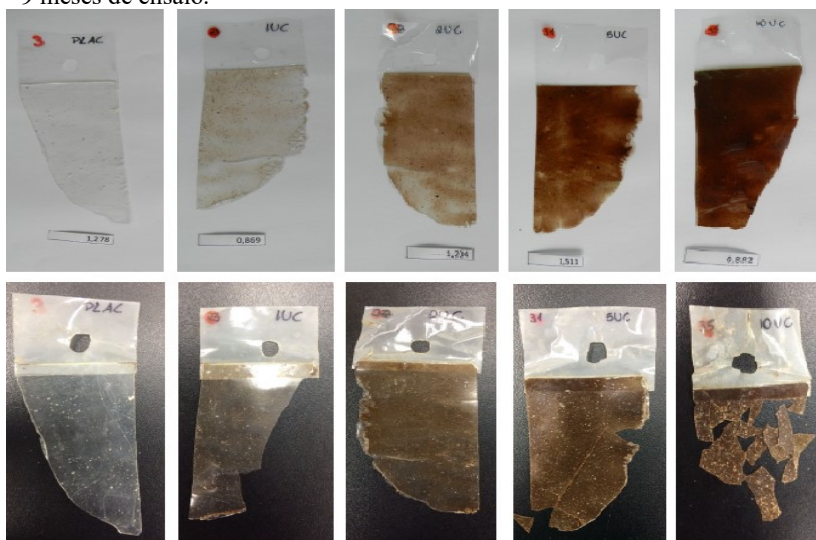
Fonte: Autora (2017).

Figura 37: Análise de biodegradação para as misturas de PLA/RV da amostra B - 6 meses de ensaio.



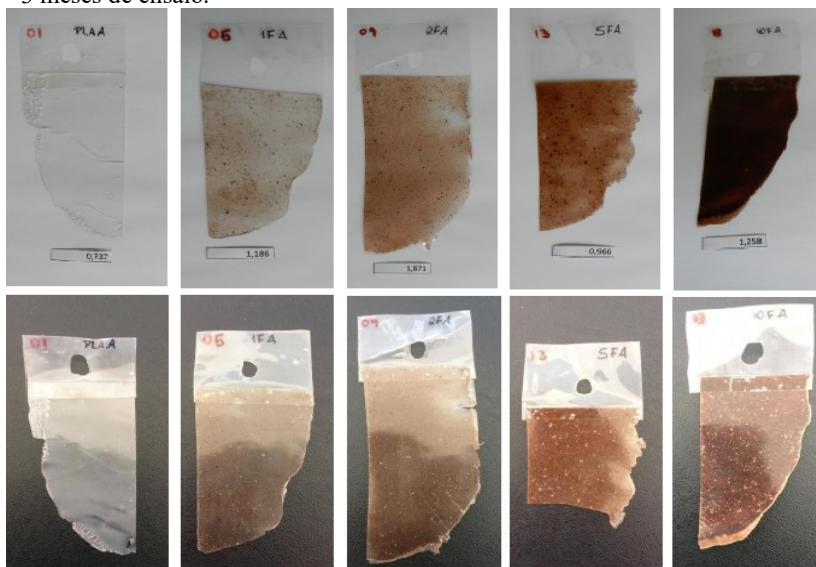
Fonte: Autora (2017).

Figura 38: Análise de biodegradação para as misturas de PLA/RV da amostra C - 9 meses de ensaio.



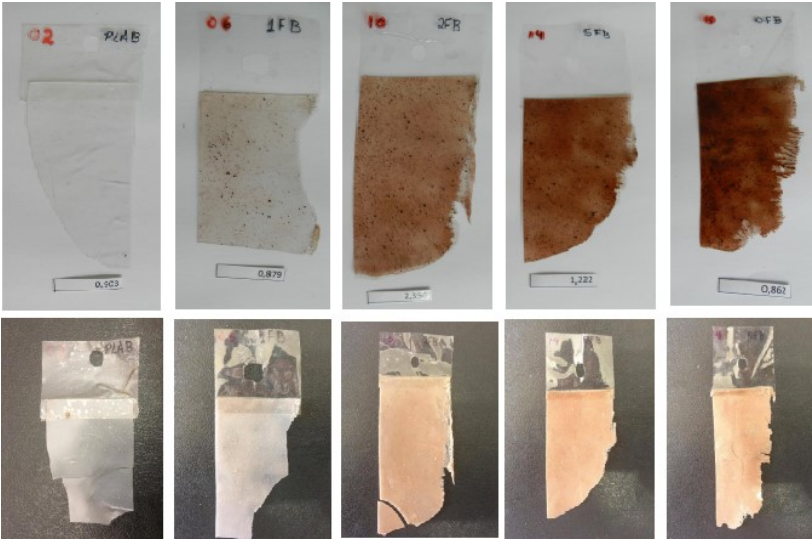
Fonte: Autora (2017).

Figura 39: Análise de biodegradação para as misturas de PLA/FU da amostra A - 3 meses de ensaio.



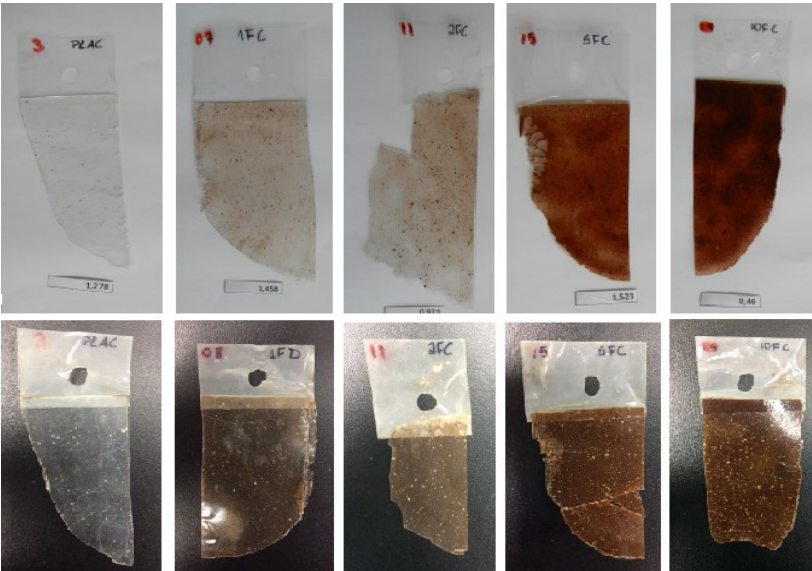
Fonte: Autora (2017)

Figura 40: Análise de biodegradação para as misturas de PLA/FU da amostra B - 6 meses de ensaio.



Fonte: Autora (2017)

Figura 41: Análise de biodegradação para as misturas de PLA/FU da amostra C - 9 meses de ensaio.



Fonte: Autora (2017)

Conforme relatado, a perda de massa foi utilizada como ferramenta qualitativa para avaliar o efeito do ambiente do solo sobre o comportamento de degradação dos materiais. As amostras do grupo A obtiveram um aumento de massa dos filmes e acredita-se que esse aumento seja causado por uma absorção inicial de água. A amostra B conforme esperado teve uma diminuição da massa podendo ser relacionado com a biodegradação, porém essa diminuição não obteve uma constância nos valores para as misturas.

Ao contrário do esperado, para as amostras do grupo C, referente a tempos mais longos de ensaio, tiveram oscilação dos resultados sendo que algumas amostras ocorreram a perda de massa e em outras o peso aumentou tornando o ensaio de biodegradação inconclusivo.

De acordo com Lv et al. (2017) mostram que o PLA com partículas naturais como o amido de milho e pó de madeira em ação de microrganismos presente no solo causa biodegradação do material em apenas 75 dias. Acredita-se que no presente trabalho ocorreu um erro no teste de biodegradação causando resultado diferente do esperado.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados nesse trabalho verifica-se que os subprodutos provenientes da indústria vinícola possuem potencial para estabilização do poli (ácido láctico), aumentando sua temperatura de início de degradação térmica. Porém, em maiores porcentagens de partículas ocorre uma degradação mais rápida sendo que o polímero foi consumido em um intervalo de temperatura menor.

Além disso, é possível observar um aumento da elasticidade do material para a amostra com 1% de farinha de uva, pois foi encontrado um indício de deformação plástica no teste de ensaio mecânico. Porém, esses valores alterados são considerados baixo para uma possível mudança na elasticidade do material.

As misturas com porcentagens mais elevadas de partículas da uva no PLA causaram uma diminuição do grau de cristalinidade do material podendo ser causado pelo excesso de partículas que formam uma barreira física impedindo o crescimento do cristal. Porém, alterações nas temperaturas de transição do polímero não foram encontradas.

Também não foram encontradas interações químicas entre o polímero com as partículas através do FTIR, porém com a análise morfológica foi possível analisar uma boa adesão do PLA com o RV e para a FU foram observados espaços entre as fases e vazios característicos do arrancamento de partículas.

Através da reometria capilar foi observada uma pequena alteração na viscosidade das misturas causada pelas diferentes quantidades de partículas no material, porém essa variação não possui uma mudança significativa. De semelhante modo, o torque dos materiais não obteve uma variação significativa.

Por fim, a análise biodegradativa não foi conclusiva pelo fato dos resultados não obterem valores constantes, necessitando a realização de um novo teste que utiliza as etapas exatas do teste de Sturm.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de avançar e melhorar os resultados sobre a incorporação do polímero poli (ácido lático) com a farinha de uva e o resíduo vinícola, algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- Estudar meios de intensificar a interação química entre o PLA e as partículas de FU e RV, com o objetivo de melhorar a miscibilidade da mistura além de melhorar as propriedades em relação ao polímero puro.
- Realizar as caracterizações para as partículas tais como a granulometria, a TG, a DSC e o FTIR.
- Estudar a mistura com diferentes quantidades de partículas para se chegar numa proporção ideal.
- Realizar o teste de biodegradação em condições exatas ao teste de Sturm para que os resultados sejam mais precisos e avaliar a biodegradabilidade das amostras através novas caracterizações.
- Realizar ensaios em condições de processamento mais condizentes com a realidade industrial utilizando processos de extrusão e injeção de corpos de prova para caracterização.

REFERÊNCIAS

- ALAY, E.; DURAN, K.; KORLU, A. **A sample word on green manugacturing in textile industry**. Sustainable Chemistry and Pharmacy, v. 3, p. 39-46, 2016.
- ALMEIDA, N. **Estudo estrutural de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de juta**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2012.
- ARIFFI, N.H.; NISHIDA, H.; SHIRAI, Y.; HASSAN, M.A. **Determination of multiple thermal degradation mechanisms of poly(3-hydroxybutyrate)**. Polymer Degradation and Stability, v. 93, p. 1433–1439, 2008.
- ARVANITTOYANNIS, I.; LADAS, D.; MAVROMATIS, A. **Potential uses and applications of treated wine waste: a review**. Review article. International Journal of Food Science and Technology, v. 41, p. 475-487, 2006.
- ASTM D6400. **Standard Specifications for Compostable Plastics**. ASTM international. 1999. Disponível em: <<http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D6400.htm>> Acesso em 05/08/2016.
- ASTM D638-14, **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014 <www.astm.org> Acesso em 04/04/2018.
- ASTM D5209-92, **Standard Test Method for Determining the Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Presence of Municipal Sewage Sludge**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1992 <www.astm.org> Acesso em 04/04/2018.
- ASTRID, J.R.; LASPRILLAA, B.; GUILLERMO, A.R.; MARTINEZA, B.; BETÂNIA, H.; LUNELLIA,.; ANDRÉ, L.; JARDINIA, B.; MACIEL FILHO, A. **Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review**. Biotechnology Advances, v. 30, n. 1, p. 321-328, 2012.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. **An overview of polylactides as packaging materials.** *Macromolecular Bioscience*, v. 4, p. 835–864, 2004.

BRETAS, R.E .S.; CRUZ, S. A.; FARAH, M.; ZANIN, M. **Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado.** *Polímeros*, v. 18, n. 2, 2008.

BUCKNALL, C. B.; PAUL, D.R. **Notched impact behavior of polymer blends: Part 1: New model for particle size dependence.** Elsevier, n. 50, p. 5539 – 5548, 2009.

BUSTAMANTE, M. A.; MORAL, R.; PAREDES, C.; PÉREZ-ESPINOSA, A.; MORENO-CASELLIES, J.; PÉREZ-MUCIA, M. D. **Agrochemical characterization of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry.** *Waste Management*, v. 28, p. 372-380, 2008.

CANEVALORO JR., S.V. **Ciência dos Polímeros – Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros.** 3 ed. SP - Artliber, 2010.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. **Processing of Poly (lactic acid): Characterization of Chemical Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties.** *Polymer Degradation Stability*, v. 95, p. 116-125, 2010.

CASAZZA, A.; ALIAKBARIAN, B.; FAVERI, D.; FIORI, L.; PEREGO, P. **Antioxidants from winemaking wastes: a study on extraction parameters using response surface methodology.** *Food Biochemistry*, v. 36, p. 28-37, 2012.

CERRUTI, P.; MALINCONICO, M.; RYCHLY, J.; MATISOVA-RYCHLA, L.; CARFAGNA, C. **Effect of natural antioxidants on the stability of polypropylene films.** *Polymer Degradation and Stability*. v. 94, p. 2095 – 2100, 2009.

CERRUTI, P.; SANTAGATA, G.; GOMEZ D'AYALA, G.; AMBROGI, V.; CARFAGNA, C.; MALINCONICO, M.; PERSICO, P. **Effect of natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, p. 839-846, 2011.

CHEN, C.; CHUEH, J.; TSENG, H.; HUANG, H.; LEE, S. **Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blend.** *Biomaterials*, v. 24, n. 1, p. 1167-1173, 2003.

CHEREMISINOFF, N. P. **Biotechnology for Waste and Wastewater Treatment.** William Andrew, 1997.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros.** São Paulo: Editora Artliber, 2008.

DECOL, M. **Nanocompósitos de Poli (ácido láctico), Poli (ε-caprolactona) e nanotubos de carbono.** Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Joinville – SC, 2015.

DOPPALAPUDI, S.; JAIN, S.; KHAN, W.; DOMB, A.J. **Biodegradable polymers – na overview.** *Polymers for Advanced Technologies*. v. 25, p. 427- 435, 2014.

DRUMRIGHT, R. E.; GRUBER, P. R.; HENTON, D.E. **Polylactic Acid Technology.** *Advanced Materials*, v. 12, n. 23, p. 1841-1846, 2000.

FENG, Y.; MA, P.; XU, P.; WANG, R.; DONG, W.; CHEN, M.; JOZIASSE, C. **The crystalization behavior of poly (lactic acid) with diferente types of nucleating agentes.** *International Journal of Biological Macromoleculer*, v.106, p. 955-962, 2017.

FERRARI, V. **A sustentabilidade da vitivinicultura através de seus próprios resíduos.** Universidade de Caixas do Sul. Bento Golçalves – RS, 2010.

FERREIRA, C.P.; MARTINS, C.J.; ISSA, P.R.; OVILEIRA, R.V.C.; DA-CRUZ, A.H. **Psoriasis affects individuals of African Descents and White Brazilians Similarly.** *Actas Dermo-Sifiliográficas*. v. 101, n. 3, p. 230 – 234, 2010.

FORTUNATI, E.; PUGLIA, D.; IANNONI, A.; TERENCEZI, A.; KENNY, J. M.; TORRE, L. **Processing Conditions, Thermal and**

Mechanical Responses of Stretchable Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Succinate) Filmes. *Materials*, v. 10, n. 7, p. 809, 2017.

FRANCHETTI, S.M.; MARCONATO, J.C. **Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade de resíduos plásticos.** *Revista Polímeros. Universidade Estadual Paulista. São Paulo – SP.* v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

GARLOTA, D. A. **Literature review of poly (acid latic).** *Journal. Polymers Environment – Springer*, v. 9, n. 2, p. 61-84, 2001.

GELAIN, L.; ANTUNES, M.; GIOVANELA, M. **Caracterização do bagaço de uva das cultivares Isabel e Niágara Branca para posterior utilização como adsorventes.** XXIII Salão de Iniciação Científica. Porto Alegre. 2011.

GOBBATO, C. **Manual do viti-vinicultor brasileiro – V2.** *Enologia*, 4 ed., Porto Alegre – RS: Livraria Globo, 1942.

GOMEZ-ESTACA, J.; LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C.; HERNÁNDEZ-MUNOZ, P.; CATALA, R.; GAVARA, R. **Advances in antioxidant active food packaging.** *Trends Food Science Technologic*, v. 35, p. 42-51, 2014.

HENTON, D.; GRUBER, P.; LUNT, J.; RANDALL, J. **Poly lactic acid technology - Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites.** CRC Press, henton et al, p. 528–569, 2005.

HUGHES, J.; THOMAS, R.; BYUN, Y.; WHITESIDE, S. **Improved flexibility of thermally stable poly-lactic acid (PLA).** *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n. 1, p. 165-172, 2012.

INGEO. **Biopolymer 3251D Technical Data Sheet Injection Molding Process Guide.** Nature Works, 2016. Disponível em <https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-heets/TechnicalDataSheet_3251D_injection-molding_pdf.pdf>. Acesso em 1/2/2018.

ISO 14851, ISO 14852, ISO 14855. **Standard Methods for ecological plastics avaliation.** *Plastics*, v. 51, n. 1, p. 108-112, 2000.

IWATA, T. **Biodegradable and bio-based polymers: Future prospects of eco-friendly plastics**. *Angewandte Chemir International Edition*. v. 54, p. 3210-3215, mar, 2015.

JAHNO, V. D. **Síntese e Caracterização do Poli (ácido láctico) para uso como biomaterial**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS, 2005.

JAMSHIDI, K.; HYON, S. H.; IKADA, Y. **Thermal Characterization of Poly lactides**. *Polymer*, v. 29, n. 12, p. 2229-2234, 1988.

JOHN, R. P.; ANISHA, G. S.; NAMPOOTHIRI, K. M.; PANDEY, A. **Direct lactic acid fermentation: Focus on simultaneous saccharification and lactic acid production**. *Biotechnology Advances*, v. 27, p. 145-152, 2009.

LEMONS, A. L.; MARTINS, R. M. **Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poliméricos à Base de Poli (Ácido Láctico) e Fibras Naturais**. *Polímeros*, vol 24, n. 2, p. 190 – 197, 2014.

LIM, L.; AURAS, R.; RUBINO, M. **Processing Technologies for poly (lactic acid)**. *Program Polymers Scienc*, v. 33, p. 820–852, 2008.

LIMA, J. C. C.; ARAÚJO, J. P.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. A. **Efeito do teor do copolímero SESB no comportamento reológico da blenda PLA/SESB**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 1, p. 10-17, 2016.

LIU, H.; CHEN, F.; LIU, B.; ESTEP, G.; ZHANG, J. **Super Toughned Poly (lactic acid) Ternary Blends by Simultaneous Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization**. *Macromolecules*, v. 34, n. 14, p. 6058-6066, 2010.

LUCAS, C. BIENAIME, C. BELLOY, M. QUENEUDEC, F. SILVESTRE, J.E. NAVA-SAUCEDO. **Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques—a review**. *Chemosphere*, v. 73, p. 429-442, 2008.

LUCKACHAN, G.E.; PILLAI, C.K.S. **Biodegradable polymers – A review on recente trends and emerging perspectives**. *Journal os Polymers and the Environment*. v. 19, p. 637 – 676, 2011.

LV, S.; ZHANG, Y.; GU, J.; TAN, H. **Biodegradation behavior and modelling of soil burial effect on degradation rate of PLA blended with starch and wood flour.** Colloids and SurfacesB: Biointerfaces, v. 159, p. 800-808, 2017.

MALINCONICO, M.; CERRUTI, P.; SANTAGATA, G.; IMMIRZI, B. **Natural polymers and additives in commodity and specialty applications: A challenge for the chemistry of future.** Macromol. Symp., v. 337, p. 124-133, 2014.

MATEO-SAGASTA, J.; RASHID-SALLY, L.; THEBO, A. **Global Wastewater and Sludge Production, Treatment and Use.** Springer Science. Wastewater, 2015.

MCNEIL, I.C.; LEIPER, H. A. **Degradation Studies of Some Polyesters and Polycarbonates. Polylactide: Degradations under Isothermal Conditions, Thermal Degradation Mechanism and Photolysis of the Polymer.** Polymer Degradation and Stability, v. 11, n. 4, p. 309-326, 1985.

MOHANTY, A.K.; BHARDWAY,R. **Dendritic hyperbranched polymer modified bioplastics: A new hope in green material research.** AIChE Annual Meeting, Conference Proceeding, p. 9463, 2005.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSSEN, G. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction.** Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

MONRAD, J.K. **Subcritical solvent extraction of anthocyanins from dried red grape pomace.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 58, p. 2862 – 2868, 2010.

MOUSAVIOUN, P.; GEORGE, G.; DOHERTY, W. **Environmental degraation of lignina/poly(hydroxybutyrate) blends.** Queensland University of Technology, Australia, 2012.

MOTTA, A. C. **Síntese, Caracterização e Degradação “in vitro” do Poli (L-ácido láctico).** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n. 1, p. 26-32, 2016.

NOWAK, B.; PAJAK, J.; PLOCINICZAK, T.; LABUZEK, S. **Enzymes involved in polymer biodegradation**. *Biotechnologia*, n. 1, p. 45 – 52, 2008.

OLIVEIRA, M.; SANTOS, E.; ARAÚJO, A.; FECHINE, G. J. M.; MACHADO, A. V.; BOTELHO, G. **The role of shear and stabilizer on PLA degradation**. *Polymer Testing*, v. 51, p. 109 – 116, 2016.

PACHEKOSKI, W. M. **Desenvolvimento de blendas biodegradáveis constituídas de poli (hidroxibutirato) – PHB e poli (ácido láctico) – PLA para a fabricação de filmes**. Universidade de São Carlos. São Carlos – SP, 2005.

PACHEKOSKI, W, M.; AGNELLI, J, A, M.; ROSA, D, S. **Blendas de Poli (hidroxibutirato) (PHB) com Poli (propileno) (PP)**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. São Pedro – SP, 2000.

PEIXOTO, C. M. **O milho no Brasil, sua importância e evolução**. 2014. Disponível em: <http://www.pioneersementes.com.br/mediacenter/pages/detalhes-do-artigo>. Acesso em 10/08/2017.

PERSICO, P.; AMBROGI, V.; BARONI, A.; SANTAGATA, G.; CARFAGNA, C.; MALINCONIO, M.; CERRUTI, P. **Enhancement of poly(3-hydroxybutyrate) thermal and processing stability using a bio-waste derived additive**. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 51, p. 1151 – 1158, 2012.

PLASTICS EUROPE. **Plastics – the Facts 2010. An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2009**. Disponível em: <<http://www.plasticseurope.org/en>> Acesso em: 22 de dezembro de 2017.

QIAN, S.; ZHANG, H.; YAO, W.; SHENG, K. **Effects of bamboo cellulose nanowhisker content on the morphology, crystallization mechanical, and thermal properties of PLA matrix biocomposites**. *Composites Part B*, v. 133, p. 203-209, 2017.

RAQUEZ, J.M.; HABIBI, Y.; MURARIU, M.; DUBOIS, P. **Poly lactide (PLA) based nanocomposites**. Progress Polymer Science, v. 38, p. 1504-1542, 2013.

REN, J. **Biodegradable Poly (Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.

ROGOVINA, S. Z.; ALEXANYAN, C. V.; PRUT, E. V. **Biodegradable blends based on chitin and chitosan: production, structure and properties**. Journal of Applied Polymer Science, v. 121, n. 3, p. 1850-1859, 2011.

SHRIVRAM, D. **International symposium on biodegradation polymers**. Hyderabad, Índia. 2001.

SILVA, M. C.; OLIVEIRA, S.V.; ARAÚJO, E.M. **Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 9, n. 2, p. 112 – 117, 2014.

SIN, L.; RAHMAT, A.; RAHMAN, W. **Poly lactic Acid, PLA Biopolymer Technology and Applications**. William Andrew, 2012.

SOARES, S. E. **Ácidos fenólicos como antioxidantes**. Revista de Nutrição, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.

SODERGARD, A.; STOLT, M. **Propertier of lactic acid based polymers and their correlation with composition**. Progress in Polymer Science, v. 27, p. 1126-1163, 2002.

SOUZA, V. M. Z. **Caracterização mecânica, térmica e morfológica de compósitos de polihidroxibutirato (PHB) reforçados com fibras de curauá**. Universidade de Brasília. Brasília – DF, 2016.

TACHIBANA, Y.; MAEDA, T.; ITO, O.; MAEDA, Y.; KUNIOKA, M. **Biobased myo-inositol as nucleator and stabilizer for poly (lactic acid)**. Polymer Degradation and Stability, v. 95, n. 8, p. 1321 – 1329, 2010.

THOMAS, S.; SHANKS, S.; CHANDRAN, S. **Nanostructured Polymer Blends**. Polymer Blends, Elsevier, United Kingdom, p. 1-14, 2014.

VALAPA, R.; HUSSIAN, S.; IYER, P. K.; PUGAZHENTHI, G.; KATIYAR, V. **Influence of graphene on thermal degradation and crystallization kinetics behaviour of poly (lactic acid)**. Journal of Polymer Research, v. 22, n. 9, p. 175 – 189, 2015.

WANG, L.; ZHU, W.; WANG, X.; CHEN, X.; CHEN G, XU, K. **Processability modifications of poly-(3-hidroxybutyrate) by plasticizing, blending, and stabilizing**. Journal of Applied Polymer Science. V. 107, n. 1, p. 166-173, 2008.

WASILKOSKO, C. **Comportamento mecânico dos materiais poliméricos**. Universidade Feredal do Paraná. Curitiba – PR, 2006.

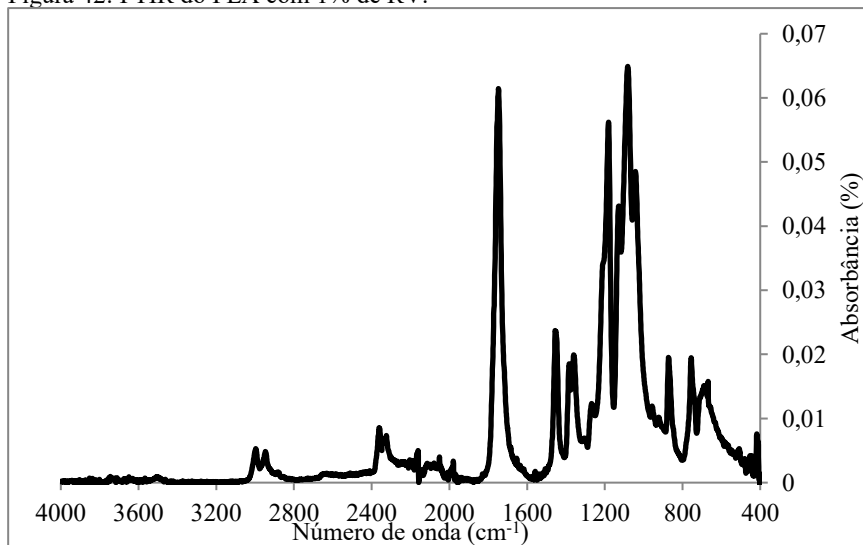
YU, P.H.F.; CHEN, C.; DONG, L. **Characterization and properties of biodegradable poly(hidroxyalkanoates) and 4,4-dihydroxydiphenylpropane blend: Intermolecular hydrogen bonds, miscibility and crystallization**. Science Direct, v 42, p. 2838-3848, 2006.

ZHANG, L.; LV, S.; SUN, C.; WAN, L.; TAN, H.; ZHANG, Y. **Effect of MAH-g-PLA on the properties of Wood Fiber/ Polylactic Acid Composites**. Polymers, v. 9, p. 591, 2017.

APÊNCIDES

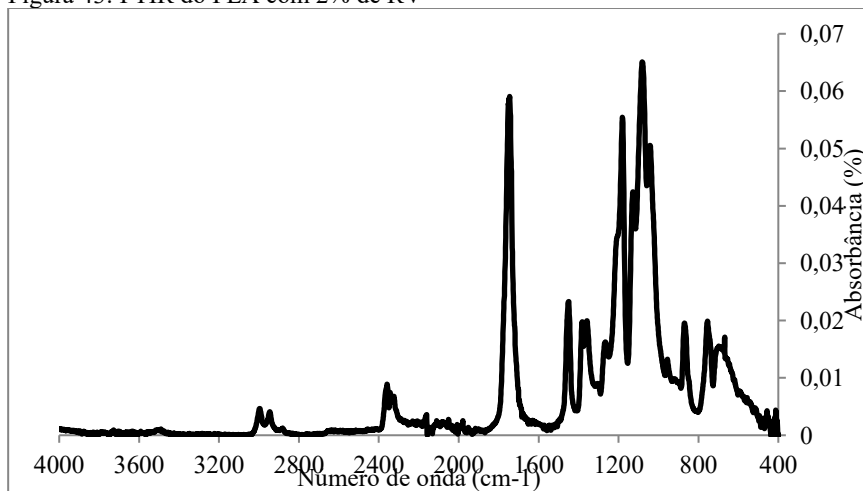
APENDICE A – FTIR do PLA com RV

Figura 42: FTIR do PLA com 1% de RV.



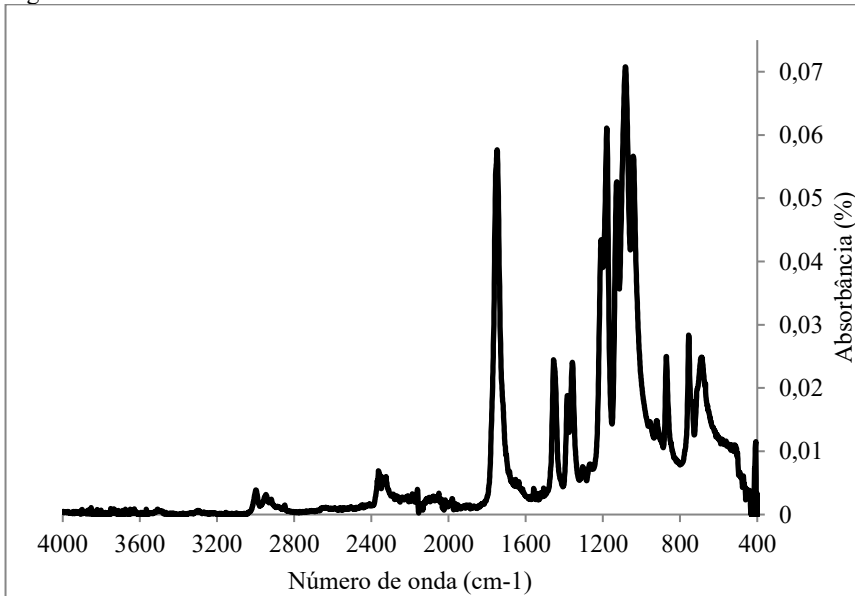
Fonte: Autora (2017).

Figura 43: FTIR do PLA com 2% de RV



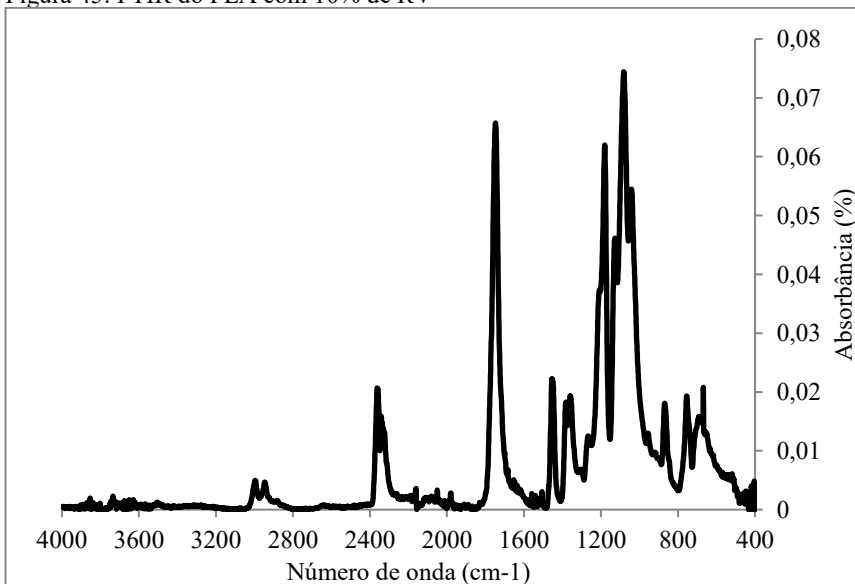
Fonte: Autora (2017)

Figura 44: FTIR do PLA com 5% de RV.



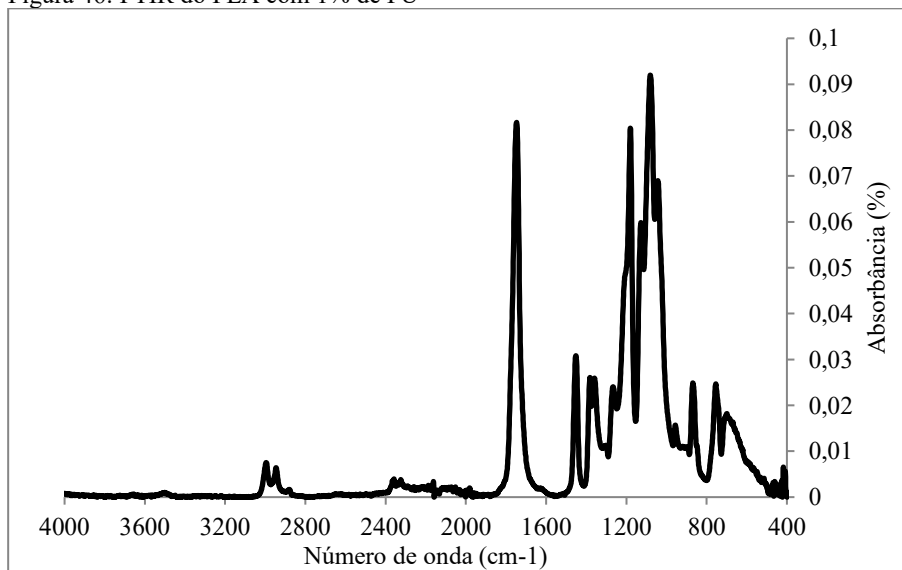
Fonte: Autora (2017).

Figura 45: FTIR do PLA com 10% de RV



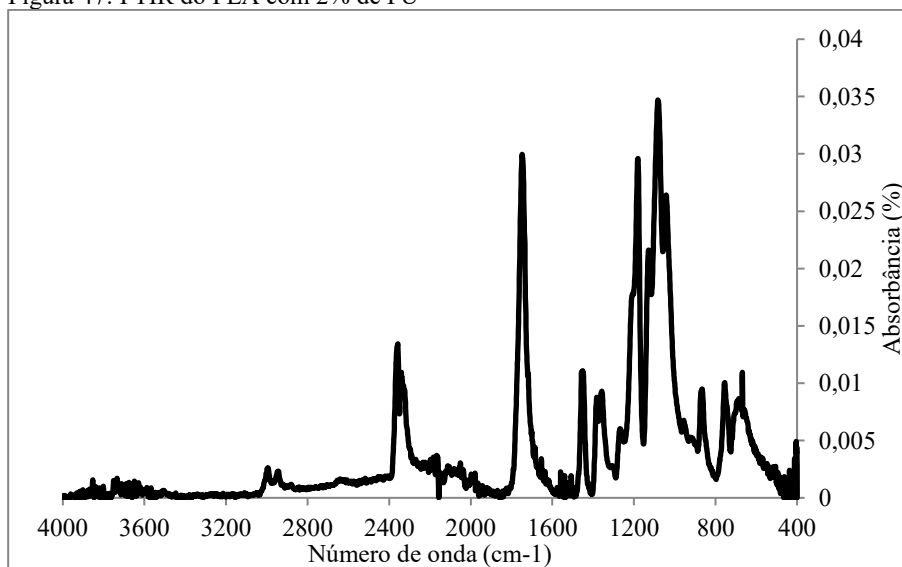
Fonte: Autora (2017)

Figura 46: FTIR do PLA com 1% de FU



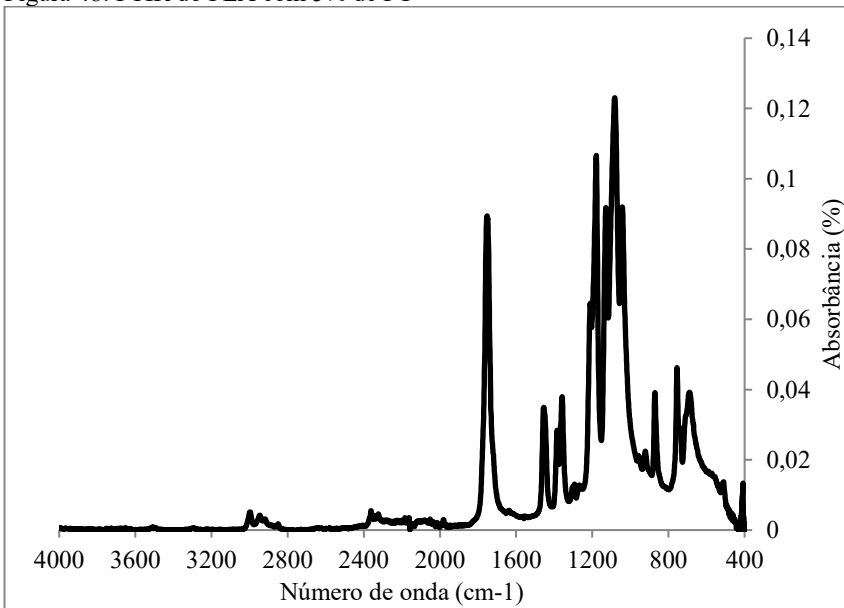
Fonte: Autora (2017)

Figura 47: FTIR do PLA com 2% de FU



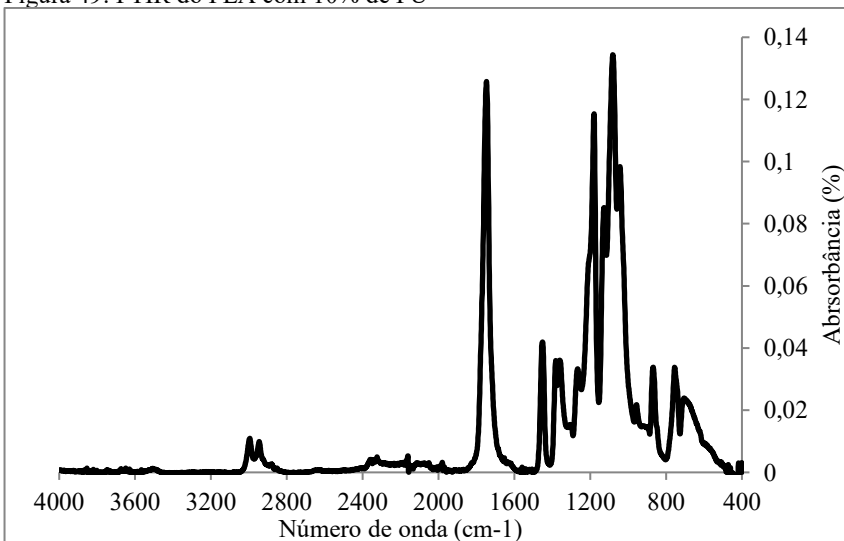
Fonte: Autora (2017)

Figura 48: FTIR do PLA com 5% de FU



Fonte: Autora (2017)

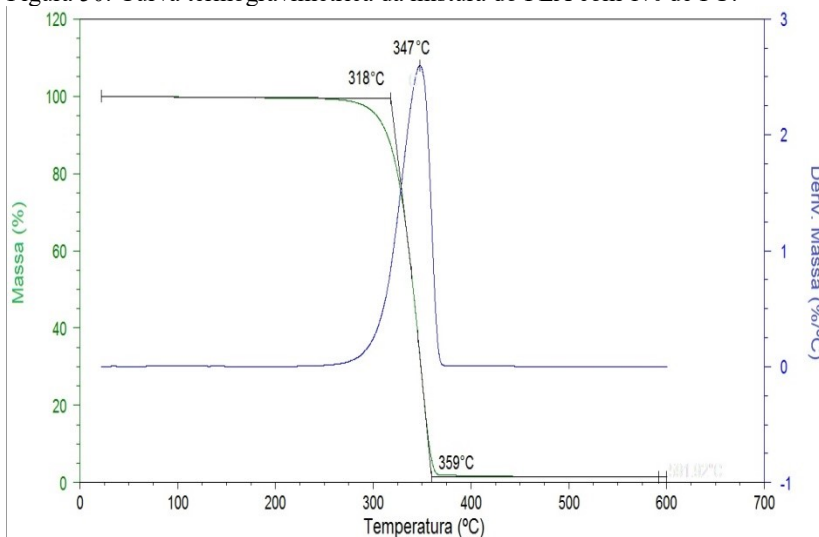
Figura 49: FTIR do PLA com 10% de FU



Fonte: Autora (2017)

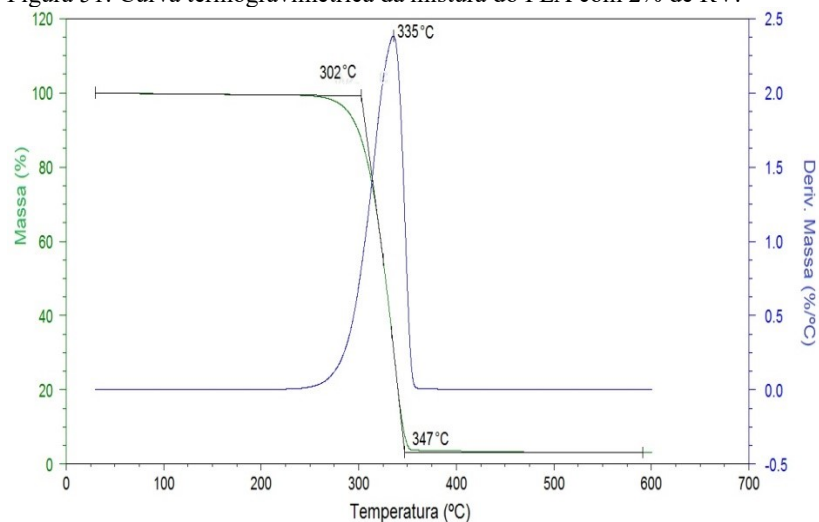
APÊNDICE B – Análises de TG para as amostras de PLA com RV e FU

Figura 50: Curva termogravimétrica da mistura do PLA com 1% de FU.



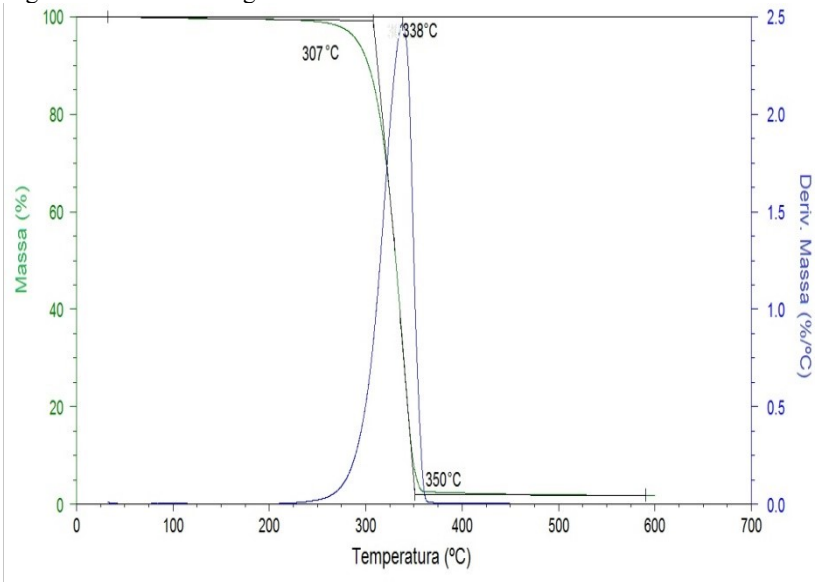
Fonte: Autora (2017).

Figura 51: Curva termogravimétrica da mistura do PLA com 2% de RV.



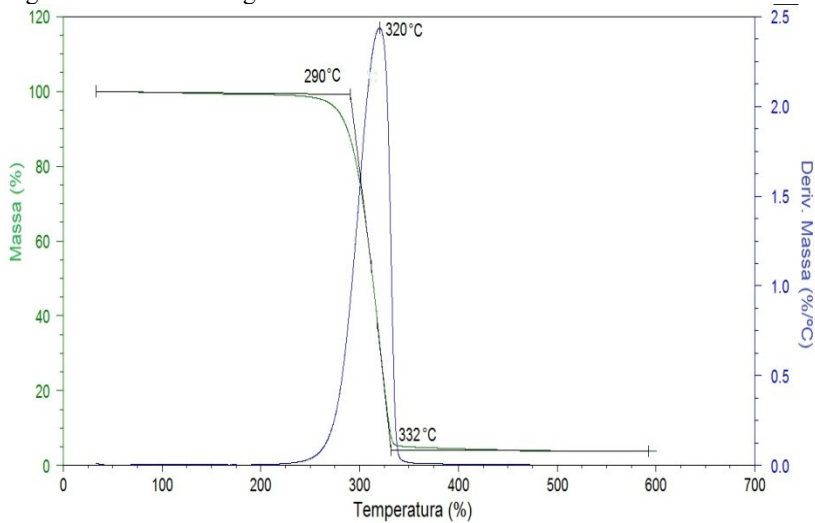
Fonte: Autora (2017).

Figura 52: Curva termogravimétrica da mistura de PLA com 2% de FU.



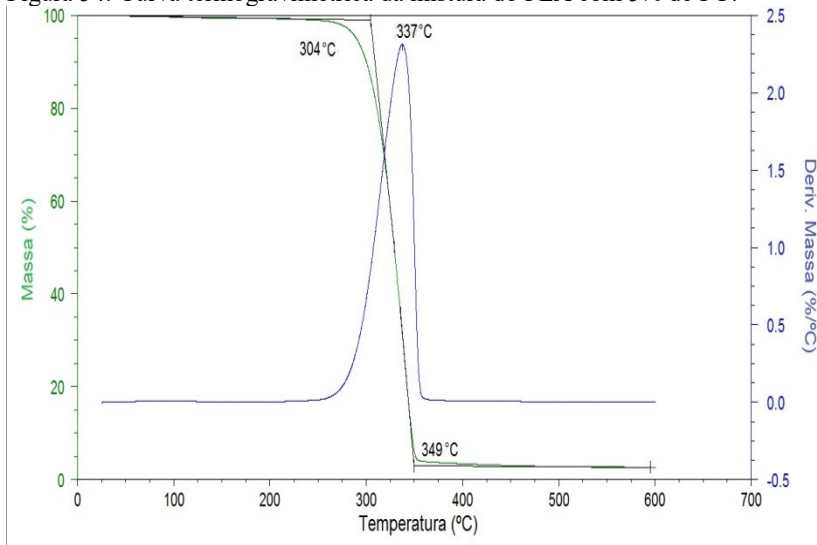
Fonte: Autora (2017).

Figura 53: Curva termogravimétrica da mistura do PLA com 5% de RV.



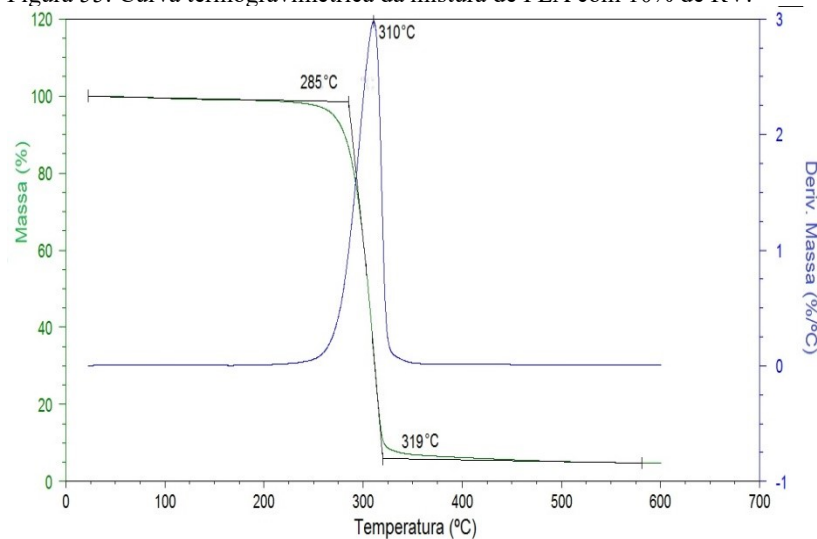
Fonte: Autora (2017).

Figura 54: Curva termogravimétrica da mistura do PLA com 5% de FU.



Fonte: Autora (2017).

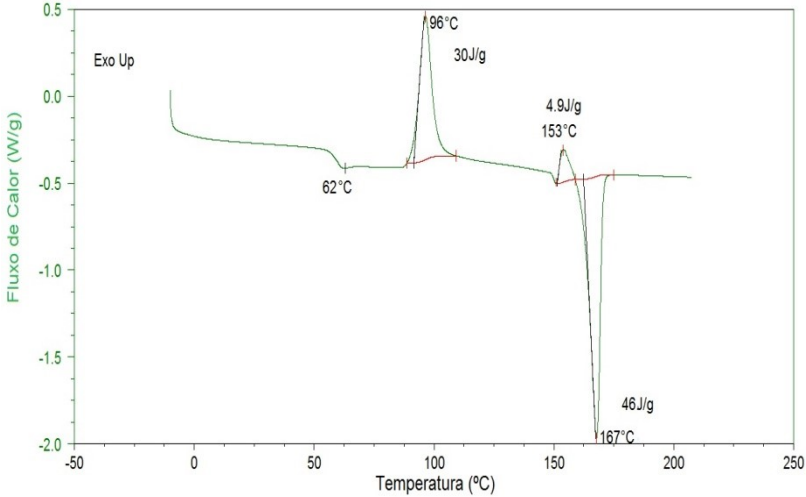
Figura 55: Curva termogravimétrica da mistura de PLA com 10% de RV.



Fonte: Autora (2017).

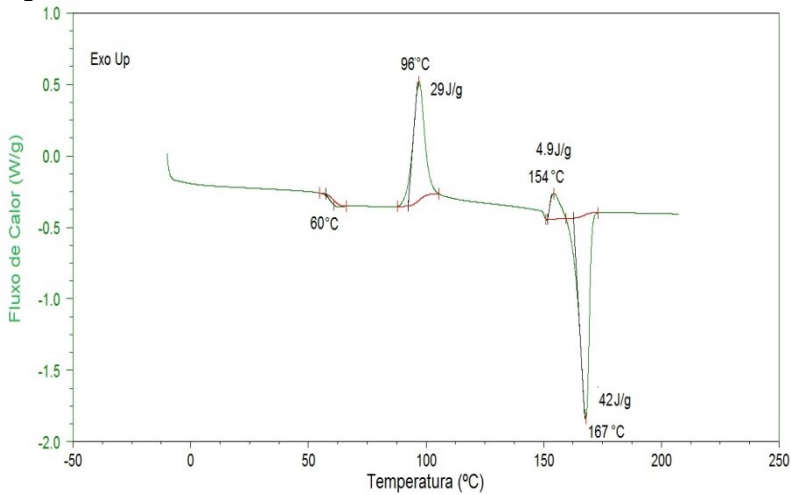
APÊNCIDE D – DSC para as misturas de PLA/RV e PLA/FU

Figura 56: Curva DSC do PLA com 1% de RV.



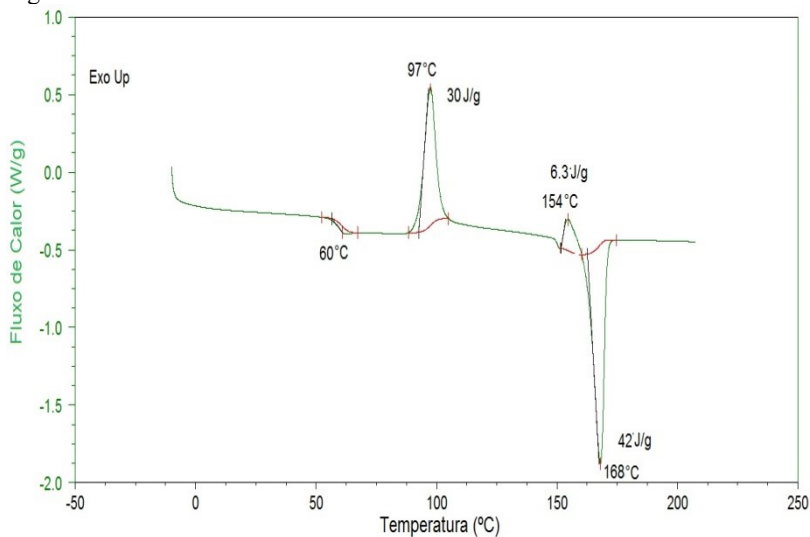
Fonte: Autora (2017).

Figura 57: Curva DSC do PLA com 1% de FU.



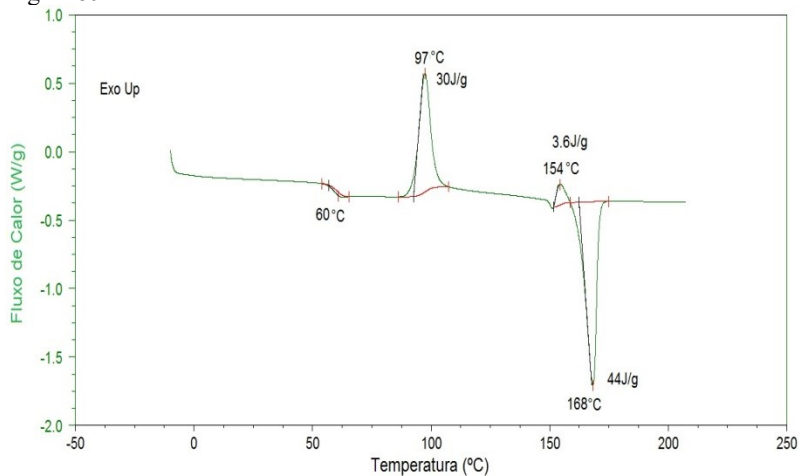
Fonte: Autora (2017).

Figura 58: Curva DSC do PLA com 2% de RV.



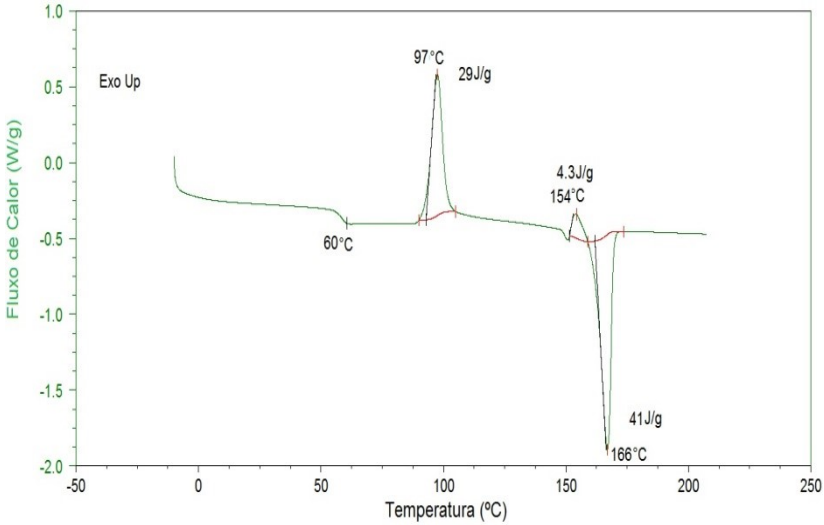
Fonte: Autora (2017).

Figura 59: Curva DSC do PLA com 2% de FU.



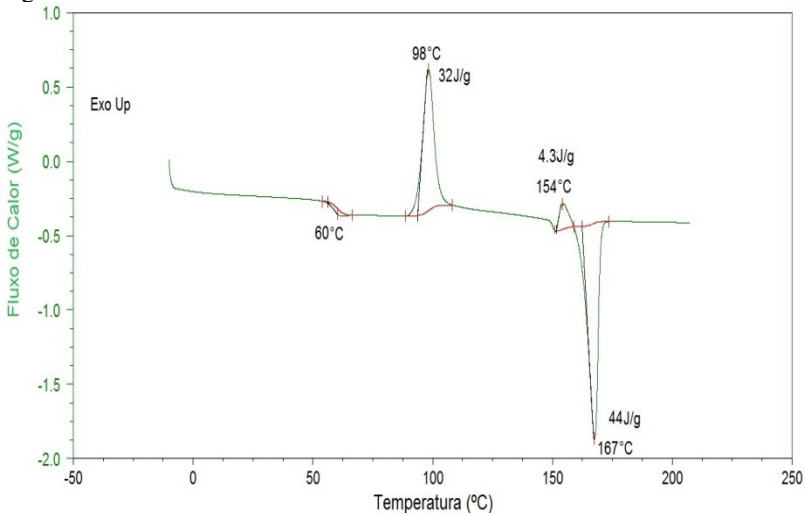
Fonte: Autora (2017).

Figura 60: Curva DSC do PLA com 5% de RV.



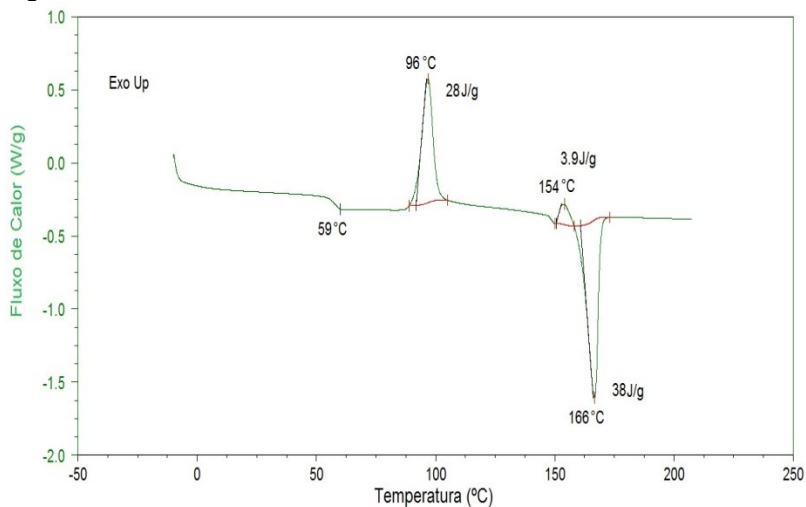
Fonte: Autora (2017).

Figura 61: Curva DSC do PLA com 5% de FU.



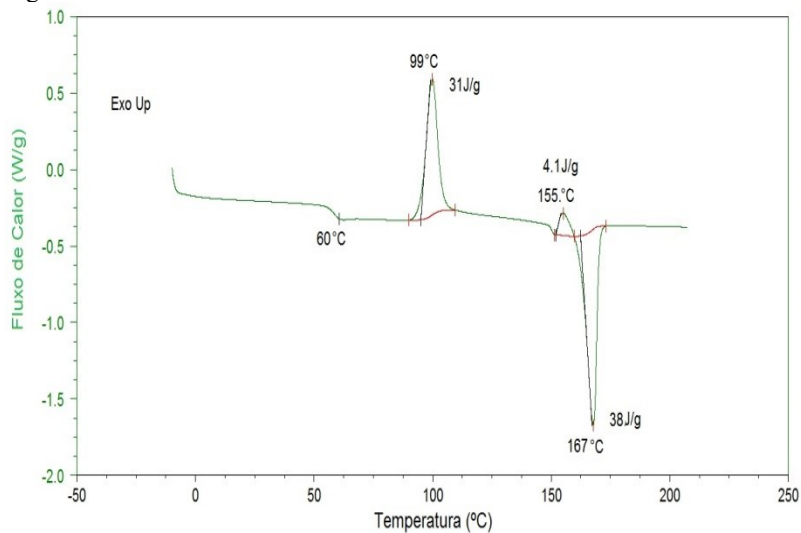
Fonte: Autora (2017).

Figura 62: Curva DSC do PLA com 10% de RV.



Fonte: Autora (2017).

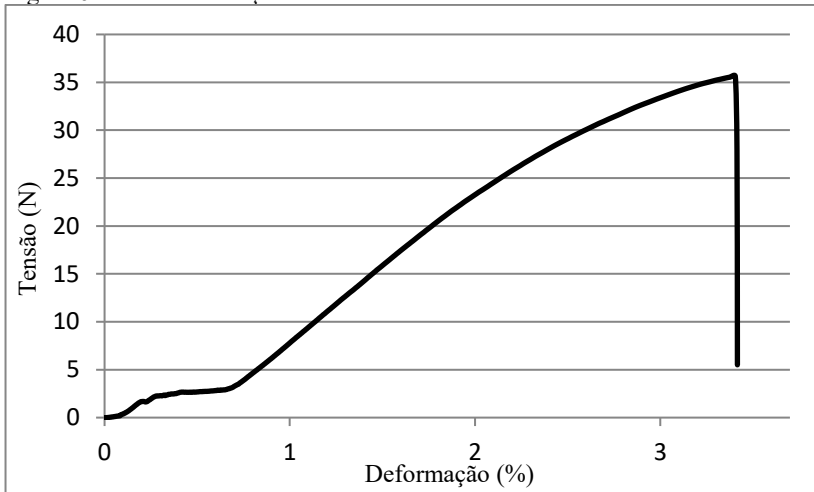
Figura 63: Curva DSC do PLA com 10% de FU.



Fonte: Autora (2017).

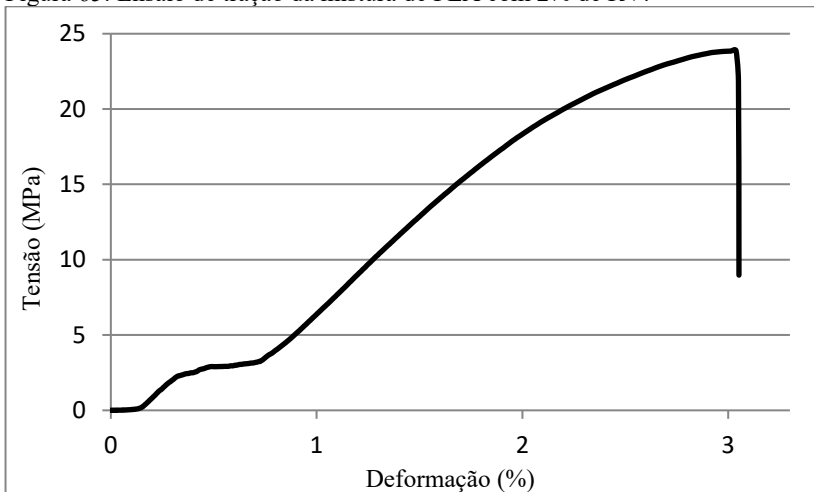
APÊNDICE D – Ensaio mecânico de tração das misturas de PLA com RV e FU

Figura 64: Ensaio de tração da mistura de PLA com 1% de RV.



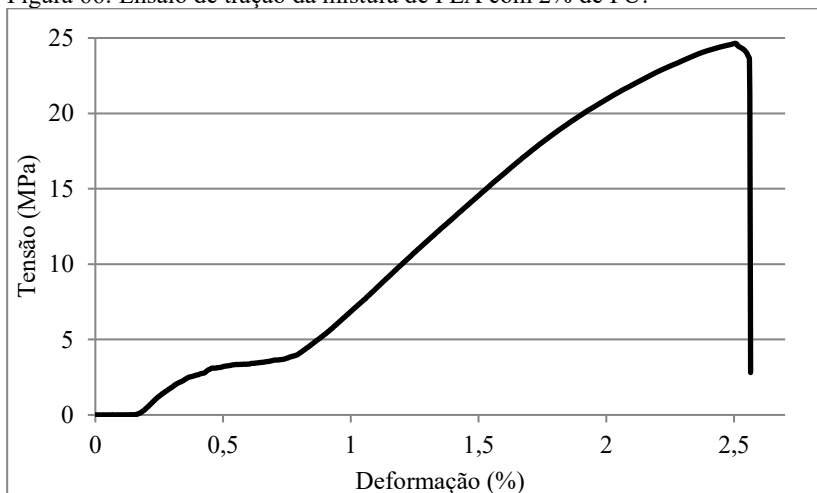
Fonte: Autora (2017).

Figura 65: Ensaio de tração da mistura de PLA com 2% de RV.



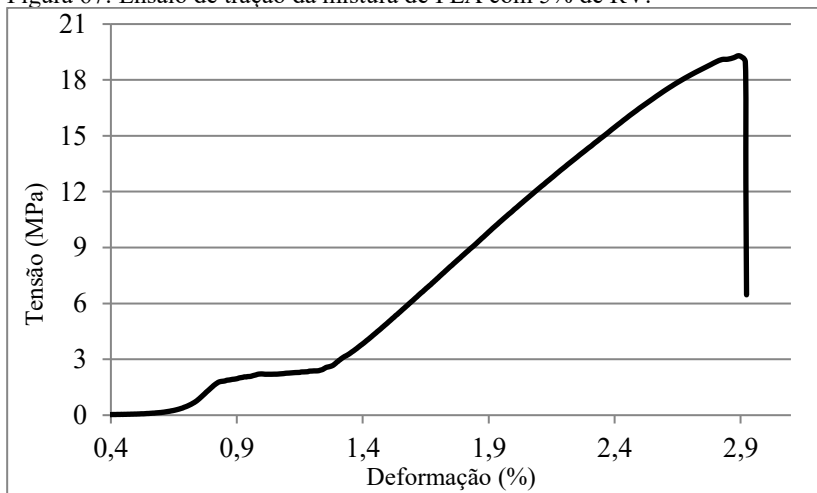
Fonte: Autora (2017).

Figura 66: Ensaio de tração da mistura de PLA com 2% de FU.



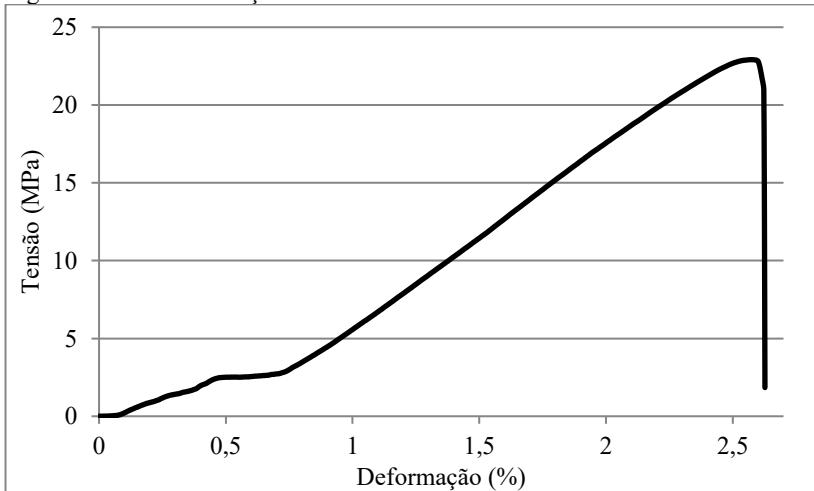
Fonte: Autora (2017).

Figura 67: Ensaio de tração da mistura de PLA com 5% de RV.



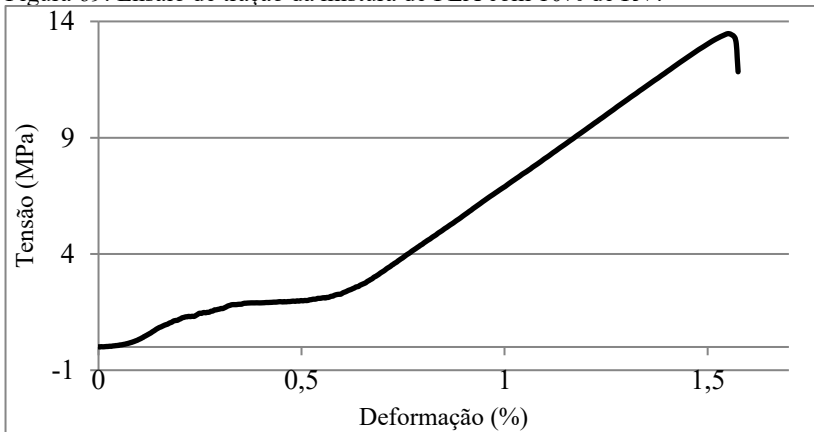
Fonte: Autora (2017).

Figura 68: Ensaio de tração da mistura de PLA com 5% de FU.



Fonte: Autora (2017).

Figura 69: Ensaio de tração da mistura de PLA com 10% de RV.



Fonte: Autora (2017).