

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DOS MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE *MULCH FILMS* A PARTIR DE POLI(BUTILENO
ADIPATO CO-TEREFTALATO), CERA DE CARNAÚBA E RESÍDUO DE CANA-
DE-AÇÚCAR**

Thainá Araújo de Oliveira
Orientador (a): Prof^a Dr^a. Tatianny Soares Alves

Teresina - Piauí
2018

THAINÁ ARAÚJO DE OLIVEIRA

DESENVOLVIMENTO DE *MULCH FILMS* A PARTIR DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO), CERA DE CARNAÚBA E RESÍDUO DE CANA DE AÇÚCAR

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Tatianny Soares Alves

Teresina - Piauí

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco

O48d Oliveira, Thainá Araújo de.
Desenvolvimento de *mulch films* a partir de poli(butileno adipato co-tereftalato), cera de carnaúba e resíduo de cana de açúcar / Thainá Araújo de Oliveira. – 2018.
133 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2018.
“Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tatianny Soares Alves”.

1. Polímeros biodegradáveis. 2. Plasticultura.
3. Compósito. I. Título.

CDD 620.192

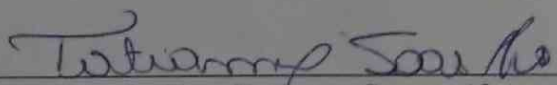
THAINÁ ARAUJO DE OLIVEIRA

“DESENVOLVIMENTO DE MULCH FILMS A PARTIR DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-TEREFTALATO), CERA DE CARNAÚBA E RESÍDUO DE CANA-DE-AÇÚCAR”

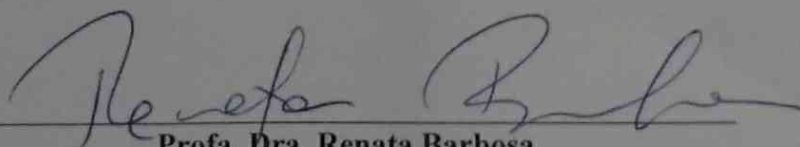
Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 05/07/2018

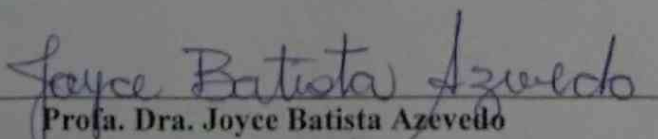
Banca Examinadora:



Profa. Dra. Tatianny Soares Alves
Universidade Federal do Piauí
Orientadora



Profa. Dra. Renata Barbosa
Universidade Federal do Piauí
Examinadora Interna



Profa. Dra. Joyce Batista Azevedo
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Examinadora Externa

DEDICATÓRIA

À minha mãe que é a minha base, à minha irmã que é minha luz e a Paloma que é o meu amor.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, uma mulher forte, determinada, de coração doce e de uma generosidade sem tamanho, muito obrigada por ter lutado sem medir esforços para me trazer até aqui. À minha irmã que dividiu comigo os meus momentos mais difíceis e por quem eu tenho amor imensurável. E a Paloma que admiro desde os tempos de escola e que sempre despertou a melhor versão de mim. Obrigada família pelo amor, incentivo, compreensão e apoio.

À Professora Dr^a Tatianny Soares Alves pela oportunidade de trabalhar no laboratório onde obtive um grande amadurecimento acadêmico, pela orientação e dedicação dispensada ao meu trabalho, pelas revisões exigentes e críticas dos meus textos que foram fundamentais no desenvolvimento dos nossos trabalhos.

À Professora Dr^a Renata Barbosa a quem sempre acompanhei de perto e com quem aprendi muito. Além disso, muito obrigada pelas contribuições durante o exame de qualificação.

Ao Professor Dr^o Francisco Edinaldo Pinto Mousinho que desde o primeiro momento me acolheu, pacientemente me tirou tantas dúvidas e me ajudou na elaboração do ensaio de cobertura de solo.

Ao Professor Dr^o José Milton Elias de Matos com quem tive minhas primeiras experiências na pesquisa, muito obrigada por me abrir portas e por toda compreensão.

À Professora Dr^a Joyce Azevedo Batista por ter aceito participar da banca examinadora.

Um agradecimento muito especial a Islaine, pela colaboração indispensável durante todas as etapas deste trabalho, sempre lembrarei de você com muito carinho e desejo muito sucesso na sua vida pessoal e profissional. Sempre estarei disponível caso precise de uma amiga.

Julienne, Luis Miguel, Dilson e Raquel com vocês a busca por conhecimento foi leve e alegre e a quem agradeço.

Aos companheiros do LAPCON, em especial a Islaine, Isaías, Julienne, Luis Miguel, Carol, Arquimedes, Gabriela, Alissandra, Lauriene e Junior cada um de vocês contribuíram significativamente para a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, em especial ao secretário Kelson Fernandes.

Ao Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugado - LAPCON onde realizei boa parte deste trabalho.

Ao Colégio Técnico de Teresina - CTT, em especial ao Professor José Bento de Carvalho Reis pelo espaço cedido para a realização do ensaio de cobertura de solo.

À Professora Dr^a Laura Hecker de Carvalho pela disponibilidade no uso da máquina de ensaios da Universidade Federal de Campina Grande e pela doação da resina.

Aos Laboratório de Física dos Materiais e Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados da Universidade Federal do Piauí pelas análises de FTIR, MEV e UV-vis, respectivamente.

Ao Laboratório de Cristalografia Estrutural - LabCres da Universidade Federal do Ceará em especial ao Prof Dr^o Alejandro Pedro Ayala e ao Doutorando Wellington Castro pelas análises de FTIR.

A Capes pelo apoio financeiro.

A Fábrica de Cera Salustiano, em especial a Marlí pela doação da cera de carnaúba.

A empresa COMVAP por fornecer o resíduo de cana-de-açúcar.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O aumento populacional, a urbanização e as alterações climáticas têm interferido na produção agrícola negativamente sendo necessária a implementação de ações para melhoria dos meios de produção sem afetar o meio ambiente e neste contexto, os plásticos biodegradáveis têm sido utilizados para tornar a produção de alimentos mais eficiente e sustentável. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver *mulch films* a partir do poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), resíduo de cana-de-açúcar e cera de carnaúba para impermeabilização dos filmes. Os sistemas foram obtidos via extrusão plana contendo percentuais de 2,5 e 5% de resíduo de cana-de-açúcar e 2% de cera de carnaúba e foram caracterizados quanto à estrutura química, morfologia, estabilidade térmica, transmitância, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas, além disso os filmes foram aplicados no solo sob condições reais e foram avaliados quanto a influência das intempéries sobre propriedades químicas, físicas e morfológicas dos *mulch films* e por fim a biodegradação das amostras. Os resultados de espectroscopia no infravermelho (FTIR) sugerem que não houve interação química entre os componentes dos *mulch films*. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que a matriz polimérica conseguiu recobrir os resíduos de cana-de-açúcar e que a cera de carnaúba estava dispersa na matriz de PBAT. Além disso, a presença da cera de carnaúba não afetou a estabilidade térmica dos *mulch films*, no entanto, aumentou a transmitância dos mesmos e diminuiu a permeabilidade ao vapor de água, mas no entanto, não foram observadas mudanças significativas nas propriedades mecânicas dos *mulch films*. Quando os *mulch films* foram expostos a radiação ultravioleta, altas temperaturas e a umidade sofreram reações de fotodegradação o que reduziu a transmitância dos mesmos como mostrou as análises de FTIR e UV-Vis. Por meio das micrografias obtidas por MEV foi observado que o resíduo de cana-de-açúcar sofre um processo de inchamento que promove um rompimento da matriz polimérica. As amostras contendo cera de carnaúba e resíduo de cana-de-açúcar atingiram maiores temperaturas, enquanto as amostras com ausência da cera foram as que melhor conservam a umidade do solo. O ensaio de biodegradação mostrou que os *mulch films* sofreram reações de hidrólise e que quanto maior o teor de resíduo maior a taxa de biodegradação. A técnica de *mulching* pode ser aplicada para várias condições climáticas e para uma longa variedade de culturas e todos os filmes desenvolvidos

neste trabalho podem ser utilizados para a cobertura de solos, sendo os *mulch films* de PBAT contendo 2,5% e 5,0% de resíduo os mais indicados quando é necessária maior retenção de umidade e os *mulch films* de PBAT contendo cera de carnaúba e 2,5% e 5,0% de resíduo quando temperaturas maiores são exigidas

Palavras-chave: Polímeros biodegradáveis, plasticultura, compósito, temperatura e umidade do solo.

ABSTRACT

Population growth, urbanization and climate change have adversely affected agricultural production and actions have to be taken to improve the means of production without affecting the environment and in this context biodegradable plastics have been used to make food production more efficient and sustainable. Thus, the objective of this work was to develop poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) and sugarcane residue mulch films for application in soil cover, the carnauba wax was incorporated into the system to waterproof the films. The systems obtained with 2.5% and 5% of sugarcane residue and 2% of carnauba wax were characterized in terms of chemical structure, morphology, thermal stability, transmittance, water vapor permeability and mechanical properties. The FTIR results suggest that there was no chemical interaction between the components of mulch films. SEM images showed that the polymer matrix was able to cover sugarcane residues and that the carnauba wax was dispersed in the PBAT matrix. In addition, the presence of carnauba wax did not affect the thermal stability of the mulch films, however, it increased their transmittance, decreased the water vapor permeability of the mulch films, however, no significant changes in the mechanical properties of the mulch films incorporated with carnauba wax were observed. When the mulch films were exposed to weathering they underwent photodegradation reactions which reduced the transmittance of the same as the FTIR and UV-Vis analyzes showed. By means of SEM it was observed that the sugarcane residue is able to absorb moisture even when coated with the polymer matrix, which causes a swelling of the residue and promotes a rupture of the polymer matrix. Samples containing carnauba wax and sugarcane residue reached higher temperatures, while samples without the presence of wax are the ones that best preserve soil moisture. The biodegradation test showed that the mulch films undergo hydrolysis reactions and that the higher the residue content the higher the rate of biodegradation. The mulching technique can be applied for various climatic conditions and for a wide variety of crops and all the films developed in this work can be used for soil cover, mulch films of PBAT containing 2.5 and 5.0 residues are more indicated when higher moisture retention is required and mulch films PBAT containing carnauba wax and 2.5 and 5.0 residue when higher temperatures are required

Keywords: Biodegradable polymers, plasticulture, composite, soil temperature and humidity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 População do mundo (a) estimativas (1950-2015) e projeção de variante média com intervalos de previsão de 95% (2015-2050) e (b) crescimento nas populações urbanas e rurais globais até 2050.	23
Figura 2 Sistemas agrícolas cobertos com (a) <i>mulch</i> orgânicos e (b) <i>mulch</i> inorgânicos	26
Figura 3 Efeito de diferentes <i>mulches</i> sobre a temperatura e umidade do solo.	27
Figura 4 Resíduos de <i>mulch films</i> em Shihezi, Xijiang, China.	28
Figura 5 Resíduos de <i>mulch films</i> recuperados do solo após (a) 7 anos, (b) 8 anos e (c) 8,5 anos	29
Figura 6 Capacidade de produção global de bioplásticos 2017-2022.	31
Figura 7 Capacidade de produção de capacidade global de bioplástico em 2017. ...	32
Figura 8 Estrutura química do poli(butileno adipato co-tereftalato) e seus componentes 1,4 butanodiol (B), ácido tereftálico (T) e ácido adípico (A)..	33
Figura 9 Classificação de fibras naturais.	34
Figura 10 Estrutura da fibra lignocelulósico.	35
Figura 11 Métodos de degradação para polímeros.	38
Figura 12 Processo de degradação de polímeros biodegradáveis	40
Figura 13 Fotografias das (a) composições obtidas na primeira etapa de processamento; (b) produção dos <i>mulch films</i> biodegradáveis via de extrusão plana.	47
Figura 14 Esquema da cápsula de acrílico utilizada para a determinação da PVA.	50
Figura 15 Fitas de irrigação por gotejamento instaladas.	53
Figura 16 Esquema representativo do ensaio de campo.	54
Figura 17 Fotografia do <i>mulch film</i> com (a) dimensão utilizada e (b) <i>mulch film</i> e <i>mulch</i> orgânico aplicados sobre as fitas de irrigação.	55
Figura 18 Esquema representativo do processo de obtenção da umidade do solo.	56
Figura 19 Medida de temperatura do solo.	57
Figura 20 Arranjo do ensaio de biodegradação	59
Figura 21 Espectros de FTIR no intervalo de 4000-400 cm^{-1} para o (a) resíduo da cana-de-açúcar e (b) cera de carnaúba.	62
Figura 22 Espectros de FTIR no intervalo de 4000-400 cm^{-1} do PBAT puro e <i>mulch films</i> (a) e respectivas ampliações das bandas referentes ao PBAT em (b) 1714 cm^{-1} , (c) 1271 cm^{-1} e (d) 725 cm^{-1}	64

Figura 23 Fotografias antes (I) e após (II) o processo de micronização do resíduo de cana-de-açúcar (a), micrografia óptica com ampliação de 100x do resíduo de cana-de-açúcar (b) e micrografias eletrônica de varredura com ampliações de 250x (c), 5000x (d) e 10000x (e) dos resíduos após micronização.	66
Figura 24 Micrografias ópticas com ampliação de 40x do PBAT puro (a) e dos <i>mulch films</i> com 2,5% (b) e 5,0% (c) de resíduo de cana-de-açúcar sem cera de carnaúba; microscopia eletrônica de varredura com aumento de 250x das superfícies do PBAT puro (d) e dos <i>mulch films</i> com 2,5% (e) e 5,0% (f) de resíduo de cana-de-açúcar sem cera de carnaúba e com aumento de 5000x da superfície de fratura do PBAT puro (g) e dos <i>mulch films</i> com 2,5% (h) e 5,0% (i) de resíduo de cana-de-açúcar sem cera de carnaúba.	68
Figura 25 Micrografias ópticas com ampliação de 40x dos <i>mulch films</i> PBAT/RC/CC - 2,5 e PBAT/RC/CC - 5,0, microscopia eletrônica de varredura com aumento de 250x das superfícies dos <i>mulch films</i> PBAT/RC/CC - 2,5 (c) e PBAT/RC/CC - 5,0 (d) com aumento de 5000x e 10000x, respectivamente, da superfície de fratura dos <i>mulch films</i> PBAT/RC/CC - 2,5 (e) e PBAT/RC/CC - 5,0 (f)	70
Figura 26 Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do PBAT/RC/CC 2,5, com ampliação de 5000x.	71
Figura 27 Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do PBAT/RC/CC 5,0, com aumento de 5000x e ampliação de 10000x.	72
Figura 28 Termogramas de perda de massa e derivada em função da temperatura para o resíduo de cana-de-açúcar (a) e cera de carnaúba (b).	74
Figura 29 Termograma de perda de massa e derivada em função da temperatura para o PBAT puro e dos <i>mulch films</i>	75
Figura 30 Percentual de luz transmitida pelo PBAT puro e <i>mulch films</i>	77
Figura 31 Permeabilidade ao vapor de água dos PBAT puro e <i>mulch films</i>	80
Figura 32 Resistência à tração do PBAT puro e <i>mulch films</i>	82
Figura 33 Alongamento na ruptura dos <i>mulch films</i>	84
Figura 34 Variações climáticas de (a) umidade relativa do ar, (b), precipitação (c) temperatura do ar e (d) radiação solar durante ensaio de <i>mulching</i>	87
Figura 35 Espectros de FTIR do PBAT puro (preto), PBAT/RC - 2,5 (verde), PBAT/RC - 5,0 (rosa) antes do ensaio de <i>mulching</i> e após 30 e 60 dias de ensaio nos intervalos de 3800-3000 cm ⁻¹ , 3000-2800 cm ⁻¹ , 1780-1650 cm ⁻¹ , 1315-1200 cm ⁻¹ e 805-780 cm ⁻¹	89
Figura 36 Reação de Norrish I para o PBAT	90
Figura 37 Mecanismo de formação de ligações cruzadas.	91

Figura 38 Espectros de FTIR do PBAT/RC/CC - 2,5 (azul), PBAT/RC/CC - 5,0 (laranja) antes do ensaio de <i>mulching</i> e após 30 e 60 dias de ensaio nos intervalos de 3800-3000 cm ⁻¹ , 3000-2800 cm ⁻¹ , 1780-1650 cm ⁻¹ , 1315-1200 cm ⁻¹ e 805-780 cm ⁻¹ . ..	94
Figura 39 espectro de UV-Vis no modo de transmitância dos <i>mulch films</i> antes o ensaio de <i>mulching</i> e após e 60 dias de ensaio.....	95
Figura 40 Microscopia eletrônica de varredura da superfície do <i>mulch film</i> de PBAT puro após 60 dias de exposição à radiação UV, com ampliações de (a) 250 e (b) 1000x	97
Figura 41 Microscopias eletrônica de varredura da superfície dos <i>mulch films</i> de PBAT/RC - 2,5, PBAT/RC - 5,0, PBAT/RC/CC – 2,5 e PBAT/RC/CC - 5,0 puro após 60 dias de exposição à radiação UV, com ampliações de (a) 250 e (b) 1000x.....	99
Figura 42 Efeito da umidade na interface carga-matriz.	100
Figura 43 Temperatura do solo a uma profundidade de 10 cm coberto PBAT puro, PBAT/RC - 2,5 e PBAT/RC - 5,0, para efeitos de comparação foram acrescentadas as temperaturas do solo sem cobertura, coberto com <i>mulch film</i> comercial e com <i>mulch</i> orgânico.....	102
Figura 44 Temperatura do solo a uma profundidade de 10 cm coberto PBAT puro, PBAT/RC/CC - 2,5 e PBAT/RC/CC - 5,0, para efeitos de comparação foram acrescentadas as temperaturas do solo sem cobertura, coberto com <i>mulch film</i> comercial e com <i>mulch</i> orgânico.....	103
Figura 45 Teor de umidade do solo em duas profundidades (a) 5 cm e (b) 10 cm, as coberturas utilizadas foram PBAT puro, PBAT/RC - 2,5 e PBAT/RC - 5,0, para efeitos de comparação foram acrescentadas as temperaturas do solo sem cobertura, coberto com <i>mulch film</i> comercial e com <i>mulch</i> orgânico	104
Figura 46 Teor de umidade do solo em duas profundidades (a) 5 cm e (b) 10 cm, as coberturas utilizadas foram PBAT puro, PBAT/RC - 2,5 e PBAT/RC - 5,0, para efeitos de comparação foram acrescentadas as temperaturas do solo sem cobertura, coberto com <i>mulch film</i> comercial e com <i>mulch</i> orgânico	106
Figura 47 Evolução do crescimento de ervas daninhas no campo utilizado ao longo dos 60 dias de ensaio	107
Figura 48 Efeito dos diferentes tipos de <i>mulches</i> sobre o crescimento das ervas daninhas.....	109
Figura 49 espectros de infravermelho dos <i>mulch films</i> de PBAT puro, PBAT/RC - 2,5 e PBAT/RC - 5,0 antes e após 75 dias de ensaio de biodegradação.....	113
Figura 50 Espectros de infravermelho dos <i>mulch films</i> de PBAT/RC/CC - 2,5 e PBAT/RC/CC - 5,0 antes e após 75 dias de ensaio de biodegradação.	114
Figura 51 Aspecto visual dos <i>mulch films</i> após 15, 30, 45, 60 e 75 dias de ensaio de biodegradação.....	116

Figura 52 Microscopia Eletrônica de Varredura do <i>mulch film</i> de PBAT puro após 75 dias de ensaio de biodegradação, com ampliação de 1000x.....	117
Figura 53 Microscopia Eletrônica de Varredura dos <i>mulch films</i> de PBAT/RC - 2,5, PBAT/RC - 5,0, PBAT/RC/CC – 2,5 e PBAT/RC/CC - 5,0 após 75 dias de ensaio de biodegradação, com ampliação de 1000x.....	118
Figura 54 Perda de massa dos <i>mulch films</i> em função para o de ensaio de biodegradação.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Composições de PBAT, resíduo de cana-de-açúcar e cera de carnaúba utilizados para a produção dos filmes biodegradáveis.	47
Tabela 2 Condições de secagem após a primeira etapa de extrusão.	47
Tabela 3 Velocidade dos rolos refrigeradores, puxadores e bobinador.	47
Tabela 4 Número de onda e grupos funcionais do PBAT, resíduo da cana-de-açúcar e cera de carnaúba	65
Tabela 5 Temperatura de início de degradação (T_i), Temperatura final de degradação (T_f) e Temperatura de pico (T_p).	76
Tabela 6 Percentual de transmitância dos <i>mulch films</i> no comprimento de onda de 800 cm^{-1} obtidos por meio dos espectros.....	96
Tabela 7 Perda de massa dos <i>mulch films</i> em função do tempo de biodegradação.	119

LISTA DE ABREVIATURAS

CC	Cera de carnaúba
CTT	Colégio Técnico de Teresina
DTG	Termogravimetria derivada
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
LAPCON	Laboratório de Polímeros e Materiais Conjugados
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
LIMAV	Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados
PBAT	Poli (butileno adipato co-tereftalato)
PEAD	Polietileno de alta densidade
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
RC	Resíduo de cana-de-açúcar
TG	Termogravimetria
TPVA	Taxa de permeação ao vapor de água
FAO	Organização Mundial da Saúde para Agricultura e Alimentação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivo Geral	21
1.2	Objetivos Específicos	21
2	REFERENCIAL TEÓRICO	22
2.1	Agricultura	22
2.1.1	Plasticultura	24
2.2	Polímero Biodegradável	30
2.3	Carga Natural	33
2.4	Agente Impermeabilizante.....	36
2.5	BIODEGRADAÇÃO.....	37
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECIFICA	41
4	PARTE EXPERIMENTAL	46
4.1	MATERIAIS	46
4.2	MÉTODOS	46
4.2.1	Preparação dos <i>mulch films</i>	46
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CANA-DE-AÇÚCAR, CERA DE CARNAÚBA E <i>MULCH FILMS</i>	48
4.3.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR do resíduo de cana-de-açúcar, cera de carnaúba e <i>mulch films</i>	48
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e Microscopia Ótica – MO do resíduo de cana-de-açúcar e <i>mulch films</i>	48
4.3.3	Caracterização térmica do resíduo de cana-de-açúcar, cera de carnaúba e <i>mulch films</i>	49
4.3.4	Transmitância dos <i>mulch films</i> (Espectroscopia UV-vis)	49
4.3.5	Permeabilidade ao vapor de água – PVA dos <i>mulch films</i>	50
4.3.6	Propriedades mecânicas dos <i>mulch films</i>	51
4.4	APLICAÇÃO DOS FILMES NA COBERTURA DE SOLO	52
4.4.1	Localização do ensaio	52
4.4.2	Planejamento Experimental	52
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS <i>MULCH FILMS</i> APÓS APLICAÇÃO NO SOLO.....	55
4.5.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR dos <i>mulch films</i> após aplicação no solo	55
4.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV dos <i>mulch films</i> após aplicação no solo	55
4.5.3	Transmitância dos <i>mulch films</i> após aplicação no solo (Espectroscopia UV-vis)	56

4.5.4	Temperatura, umidade do solo e crescimento de ervas daninhas durante aplicação dos <i>mulch films</i> e <i>mulch</i> orgânico.	56
4.6	DADOS METEOROLÓGICOS	57
4.7	ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO DOS <i>MULCH FILMS</i>	58
4.7.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR dos <i>mulch films</i> após o ensaio de biodegradação	59
4.7.2	Inspeção visual e Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV dos <i>mulch films</i> após ensaio de biodegradação	59
4.7.3	Perda de massa.....	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CANA-DE-AÇÚCAR, CERA DE CARNAÚBA E <i>MULCH FILMS</i>	61
5.1.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR do resíduo de cana-de-açúcar, cera de carnaúba e <i>mulch films</i>	61
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV e Microscopia Ótica – MO do resíduo de cana-de-açúcar e <i>mulch films</i>	66
5.1.3	Caracterização térmica do resíduo de cana-de-açúcar, cera de carnaúba e <i>mulch films</i>	73
5.1.4	Transmitância dos <i>mulch films</i>	76
5.1.5	Permeabilidade ao vapor de Água – PVA dos <i>mulch films</i>	79
5.1.6	Propriedades mecânicas dos <i>mulch films</i>	81
5.2	APLICAÇÃO DOS FILMES NA COBERTURA DE SOLO	85
5.2.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR dos <i>mulch films</i> após aplicação no solo	88
5.2.2	Transmitância dos <i>mulch films</i> após aplicação no solo (Espectroscopia UV-vis) 95	
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV dos <i>mulch films</i> após aplicação no solo	97
5.2.4	Efeito dos <i>mulch films</i> na temperatura e umidade do solo	101
5.3	ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO	111
5.3.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR dos <i>mulch films</i> após ensaio de biodegradação	111
5.3.2	Inspeção visual e Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV dos <i>mulch films</i> após ensaio de biodegradação	115
5.3.3	Perda de massa.....	118
6	CONCLUSÃO	122
	REFERÊNCIAS.....	124
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Associação de Fabricantes de Plásticos da Europa a produção mundial de plástico em 2016 foi de 335 milhões de toneladas, sendo 3,3% dos plásticos produzidos na Europa destinados a plasticultura, definida como a tecnologia do uso de plásticos no setor da agricultura. Os plásticos utilizados neste setor têm como função a conservação de energia, manejo de água, armazenamento de grãos e proteção de culturas e solos, seja por sua aplicação em fitas de irrigação por gotejamento, sacos de silagem, túnel de baixo e alto cultivo forçado e filmes de cobertura de solo (*mulch film*) (Brown, 2004; Kasirajan e Ngouajio, 2012).

A técnica de cobertura de solos (*mulching*) consiste na aplicação de uma camada de material que cobre a superfície do solo, podendo ser realizada com materiais orgânicos tais como resíduos agrícolas, resíduos animais, resíduos industriais ou materiais inorgânicos que inclui os materiais sintéticos como filmes de polímeros sintéticos e alguns filmes poliméricos bio e fotodegradáveis (KADER et al., 2017a). É um método de manipulação do ambiente de cultivo que aumenta o rendimento das culturas e melhora a qualidade dos produtos por meio do controle da temperatura e da umidade do solo.

Dentre os polímeros sintéticos que podem ser utilizados para aplicação em cobertura de solos, o polietileno (PE) é o mais dominante. Ao ser aplicado no cultivo de diversas culturas, o PE ajuda a promover um maior crescimento das raízes resultando em uma melhor captação de nutrientes antes da maturação das plantas, tendo por consequência um maior rendimento do frutos, melhor qualidade das frutas e além disso, promove uma menor incidência de pragas e ervas daninhas (BROWN, 2004; KASIRAJAN; NGOUAJIO, 2012).

No entanto, os resíduos de filmes plásticos usados na cobertura de solo podem acumular no campo e causar sérios problemas agronômicos e ambientais, uma vez que resíduos de *mulch films* podem bloquear a transferência de água, nutrientes e calor e assim diminuir a qualidade do solo e reduzir a produção de colheita (ZHANG, et al. 2016). Briassoulis et al. (2015) ao analisarem o comportamento de degradação a longo prazo de *mulch films* de PE com pró-oxidante sob condições reais de biodegradação em solo por um período de 8,5 anos observaram que os filmes não apresentaram sinais de desintegração e foram recuperados quase intactos.

Outra alternativa que pode ser utilizada para tornar as práticas agrícolas mais sustentáveis é o desenvolvimento de *mulch film* reforçado com cargas naturais. As vantagens deste tipo de carga são o baixo custo, biodegradabilidade, baixa abrasividade para os equipamentos de processamento de termoplásticos, além de não serem tóxicas. Dentre as cargas naturais empregadas, as lignocelulósicas são aquelas provenientes de madeira ou plantas e são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (SMITH, 2005).

A literatura apresenta trabalhos que tiveram sucesso ao incorporar cargas lignocelulósicas na matriz de PBAT. Pinheiro, Morales e Mei (2014) produziram um biocompósito de PBAT reforçado com fibra de Munguba (*Pachira aquatica*), os autores mostraram que a adição da fibra promoveu um aumento na temperatura de cristalização do PBAT, indicando que a fibra atuou como agente de nucleação na matriz de PBAT, e promoveu o aumento do módulo de elasticidade dos biocompósitos. Wu (2012) avaliou a biodegradabilidade, propriedades mecânicas e morfologia de um biocompósito de PBAT reforçado com casca de amendoim e encontrou que os compósitos contendo PBAT grafitizado com anidrido maleico exibiram propriedades mecânicas melhores, uma vez que a presença de anidrido maleico melhorou a compatibilidade entre os componentes do biocompósitos e a dispersão da carga na matriz. Além disso, foi observado que após 60 dias de ensaio de biodegradação os compósitos apresentaram erosão e fissuras na estrutura do filme.

Com base na promissora projeção do cenário da plasticultura, o objetivo deste trabalho foi desenvolver filmes de biocompósitos a partir do PBAT, resíduo de cana-de-açúcar e cera de carnaúba para aplicação em cobertura de solos (*mulching*). Para investigar possíveis interações químicas entre os componentes dos biocompósitos foi utilizada a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e a morfologia dos biocompósitos foi avaliada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Microscopia Óptica (MO). A estabilidade térmica foi medida por Termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) e além disso, o percentual de Transmissão de Luz foi avaliado por meio da Espectroscopia UV-Vis por transmitância, a capacidade de transferência de umidade foi avaliada pela permeabilidade de vapor de água e as propriedades mecânicas foram medidas a partir do ensaio de resistência à tração. Além disso, foi avaliado os efeitos do intemperismo na degradação dos *mulch films* por meio das análises de FTIR, UV-Vis no modo de

transmitância e foi medido a capacidade em reter umidade e aumentar a temperatura do solo dos *mulch films*. A biodegradação foi analisada por meio do FTIR, MEV e perda de massa.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi desenvolver filmes de biodegradáveis a partir do PBAT, cera de carnaúba e resíduo de cana-de-açúcar para aplicação em cobertura de solos (*mulching*).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir *mulch films* biodegradáveis a partir do PBAT, cera de carnaúba e resíduo de cana-de-açúcar via extrusão plana
- Caracterizar os *mulch films* obtidos por meio de FTIR, MEV, TG, DTG, Espectroscopia UV-Vis no modo de transmissão, PVA e propriedades mecânicas
- Aplicar os *mulch films* no solo sob condições reais de uso
- Avaliar os efeitos das condições climáticas nas propriedades dos *mulch films*
- Estudar qual o efeito na temperatura, umidade do solo e crescimento das ervas daninhas no solo coberto com os *mulch films*
- Determinar a biodegradação dos *mulch films* produzidos

2 REFERENCIAL TEÓRICO

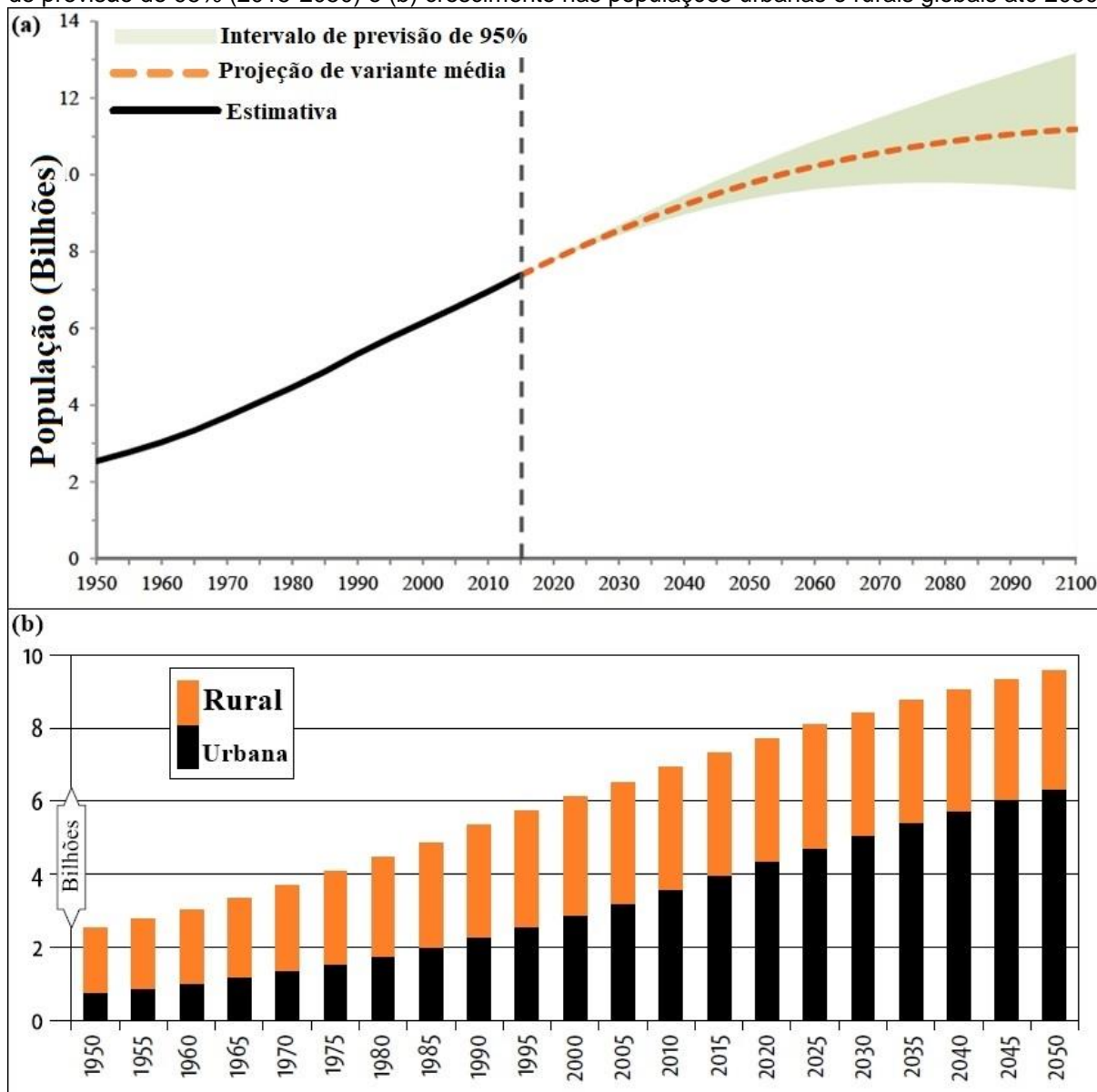
2.1 AGRICULTURA

Segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (do inglês, Food and Agriculture Organization - FAO) a agricultura no Século 21 enfrenta múltiplos desafios, tais como: produzir mais alimentos e fibras para alimentar a crescente população mundial utilizando uma força de trabalho rural menor, produzir mais matérias primas para um mercado crescente que utiliza biomassa para gerar calor, eletricidade ou combustível, adaptar-se às mudanças climáticas e adotar métodos de produção mais eficientes e sustentáveis (FAO, 2009).

O aumento e a urbanização da população podem afetar os padrões de consumo de alimentos, pois a maior renda urbana tende a aumentar a busca por alimentos processados, *fast foods* e alimentos preparados e comercializados por vendedores ambulantes, estas mudanças nos padrões de consumo também modificam as forças de trabalho na zona rural, com menos pessoas trabalhando na agricultura e mais pessoas trabalhando no transporte, atacado, varejo, processamento de alimentos e vendas. Tornando o crescimento populacional e a urbanização um desafio para a produção de alimentos, sendo necessário a busca por tecnologias que aumentem a eficiência da produção de alimentos sem necessariamente aumentar a área de cultivo (FAO, 2017).

A Figura 1(a) mostra uma estimativa do crescimento da população mundial durante o período de 1950 até 2015, além de fazer uma projeção deste crescimento até o ano de 2100. Segundo estas projeções estima-se que a população mundial vai crescer a uma taxa de 1,10% ao ano, nascendo mais de 83 milhões de pessoas anualmente podendo alcançar a marca de 9,8 bilhões em 2050. A Figura 1(b) apresenta uma projeção do crescimento populacional das zonas urbanas e rurais até 2050, mostrando que a urbanização global poderia levar a um acréscimo líquido de 2,4 bilhões de pessoas vivendo em vilas e em cidades (FAO, 2017; UNITED NATIONS, 2017).

Figura 1 População do mundo (a) estimativas (1950-2015) e projeção de variante média com intervalos de previsão de 95% (2015-2050) e (b) crescimento nas populações urbanas e rurais globais até 2050.



Fonte: Adaptado (FAO, 2017; UNITED NATIONS, 2017)

Além da dinâmica de crescimento populacional as mudanças climáticas interferem nos resultados de produtividade agrícola. As alterações no clima são em grande parte resultado da queima de combustíveis fósseis e afetam a temperatura, a precipitação e os ciclos hidrológicos da Terra. Estas alterações climáticas promovem mudanças contínuas na frequência e intensidade da precipitação, ondas de calor e aquecimento das águas dos oceanos afetando a produção agrícola o que pode diminuir a produtividade das plantas, resultando em aumentos de preços para muitas culturas agrícolas importantes (HATFIELD, 2010).

Para superar o desafio das mudanças climáticas e promover uma adaptação do setor agrícola é necessário implementar ações que envolvam produtores, indústrias de insumos e alimentos, agências governamentais e alavancar as pesquisas que visam desenvolvimento de tecnologias. As políticas públicas devem tentar reduzir a vulnerabilidade daqueles menos capazes de se adaptar e deve haver o fornecimento de informações para estimular a adoção de técnicas e oportunidades de adaptação (WREFORD; MORAN; ADGER, 2010).

O Brasil elaborou o “Plano Setorial de Mitigação e de Adaptação às Mudanças Climáticas para a Consolidação de uma Economia de Baixa Emissão de Carbono na Agricultura” também denominado de Plano ABC (Agricultura de Baixa Emissão de Carbono). O Plano ABC é uma política pública que apresenta o detalhamento das ações para aliviar e adaptar o setor agropecuário às mudanças do clima. Dentre as ações que o plano prevê está o desenvolvimento de pesquisa sobre a conservação e uso sustentável de recursos hídricos, de solos, do fluxo de gases e de nutrientes (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2012).

Portanto, como observado, as políticas públicas no Brasil e no mundo afirmam que uma das formas utilizada para a adaptação da agricultura no Século 21 é adotar métodos de produção mais eficientes e sustentáveis. Nesse sentido, a inovação e a tecnologia são essenciais para esta adaptação e o uso de polímeros para aumentar o rendimento e eficiência na produção agrícola é um exemplo de como o uso da tecnologia pode ser aplicada para tornar a produção de alimentos mais eficiente, a utilização de polímeros biodegradáveis pode tornar este processo mais sustentável (BROWN, 2004; SMITH, 2005).

O uso de plásticos na agricultura tende a aumentar a eficiência das produções agrícolas reduzindo o tempo para colheita, e o uso da água, além de proporcionar o controle das plantas invasoras (BROWN, 2004)

2.1.1 Plasticultura

Os polímeros foram introduzidos na agricultura na década de 1950 e desde então têm auxiliado o aumento da produção agrícola, melhorando a qualidade dos frutos e reduzindo o consumo de recursos valiosos, tais como água, pesticidas, fertilizantes e energia. Atualmente cerca de 3,3% de todo o plástico produzido na

Europa é destinado plasticultura, definida como a tecnologia do uso de plásticos no setor da agricultura (BROWN, 2004; PLASTICS EUROPE, 2017).

Os plásticos utilizados neste setor têm como função a conservação de energia, manipulação da água, armazenamento de grãos e proteção de culturas e solos, seja por sua aplicação em fitas de irrigação por gotejamento, sacos de silagem, túnel de baixo e alto cultivo forçado (destinado a abrigar plantas de alto e baixo porte) e filmes para cobertura de solo (*mulch film*) (KASIRAJAN; NGOUAJIO, 2012).

O *mulching* é uma das principais aplicações dos plásticos na agricultura, com demanda global durante o período de 2000-2007 de 1,4 milhões de toneladas, especialmente na Ásia e mais de 80000 km² de terra agrícola são cobertos a cada ano com *mulch films* de plástico. No Brasil não há dados oficiais sobre a área de cultivo protegido mas, em 2007 o Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SBRT) publicou um dossiê técnico onde era estimada em 2 mil hectares o total de áreas cobertas (ABRAHÃO; RODRIGUES; PAGIUCA, 2014; BRIASSOULIS; GIANNOULIS, 2018).

2.1.1.1 *Mulching*

A técnica de cobertura de solos (*mulching*) consiste na aplicação de uma camada de material sobre a superfície do solo, podendo ser formada por materiais orgânicos tais como resíduos agrícolas, resíduos animais (esterco), resíduos industriais (serragem) ou materiais inorgânicos que inclui os materiais obtidos artificialmente como filmes de polímeros sintéticos e alguns filmes poliméricos bio e fotodegradáveis (KADER et al., 2017a). A Figura 2 apresenta exemplos de dois tipos de *mulches*, orgânicos e inorgânicos.

Figura 2 Sistemas agrícolas cobertos com (a) *mulch* orgânicos e (b) *mulch* inorgânicos

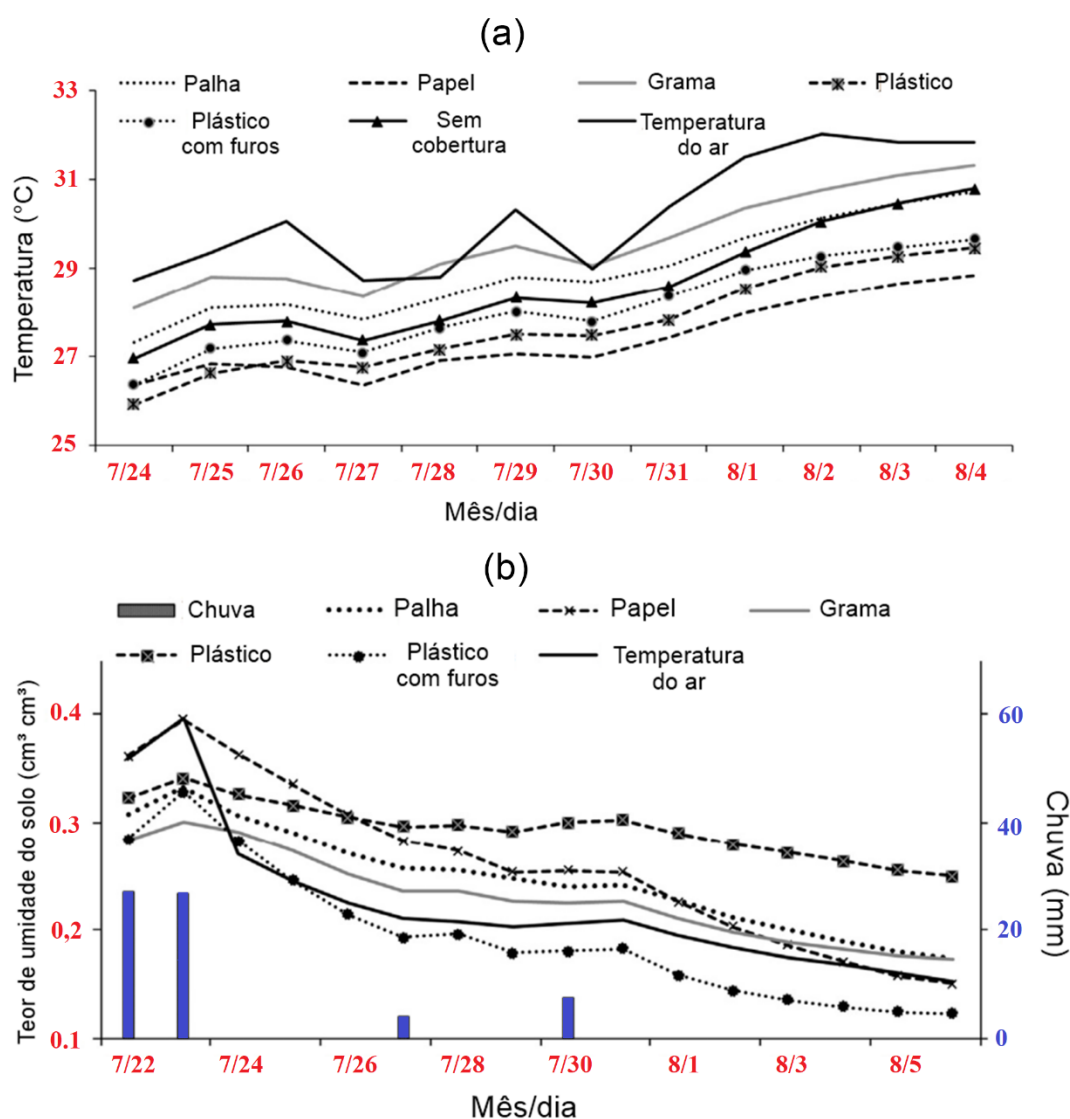


Fonte: Tamaaki (2015); Leon (2012)

Os *mulches* são usados para criar um microclima favorável para o crescimento das raízes, modificando a temperatura do solo, limitando o crescimento de ervas daninha e reduzindo a perda de umidade (BRIASSOULIS; GIANNOULIS, 2018; MUTETWA; MTAITA, 2014). Kader et al. (2017a) mostraram o efeito de

diferentes tipos de *mulches* sobre a temperatura e umidade do solo durante o cultivo de soja observados na fazenda da Universidade Gifu, Japão (Figura 3) e observaram que o *mulch* de papel é o que mais reduz a temperatura do solo. Este resultado provavelmente está associado ao fato de que as coberturas orgânicas reduzem a condução de calor na superfície do solo, retendo a radiação solar e além disso, nota-se que a umidade do solo coberto com *mulch* de plástico sem furo manteve-se praticamente constante durante todo o período de cultivo, enquanto os outros tratamentos (palha, papel, grama e plásticos com furos) exibiram maiores variações nos valores da umidade do solo.

Figura 3 Efeito de diferentes *mulches* sobre a temperatura e umidade do solo.



Dentre os polímeros sintéticos que podem ser utilizados para aplicação em cobertura de solos, o polietileno (PE) é o mais dominante. Ao ser aplicado no cultivo de diversas culturas, o PE ajuda a promover um maior crescimento das raízes resultando em uma melhor captação de nutrientes antes da maturação das plantas, tendo por consequência um maior rendimento do frutos, melhor qualidade das frutas e além disso, promove uma menor incidência de pragas e ervas daninhas (BROWN, 2004; KASIRAJAN; NGOUAJIO, 2012). No entanto, os resíduos de filmes plásticos usados na cobertura de solo podem acumular no campo, como pode ser observado na Figura 4, e causar sérios problemas agrônômicos e ambientais, uma vez que resíduos de *mulch films* podem bloquear a transferência de água, nutrientes, calor e assim diminuir a qualidade do solo e reduzir a produção de colheita (ZHANG et al., 2016).

Figura 4 Resíduos de *mulch films* em Shihezi, Xijiang, China.



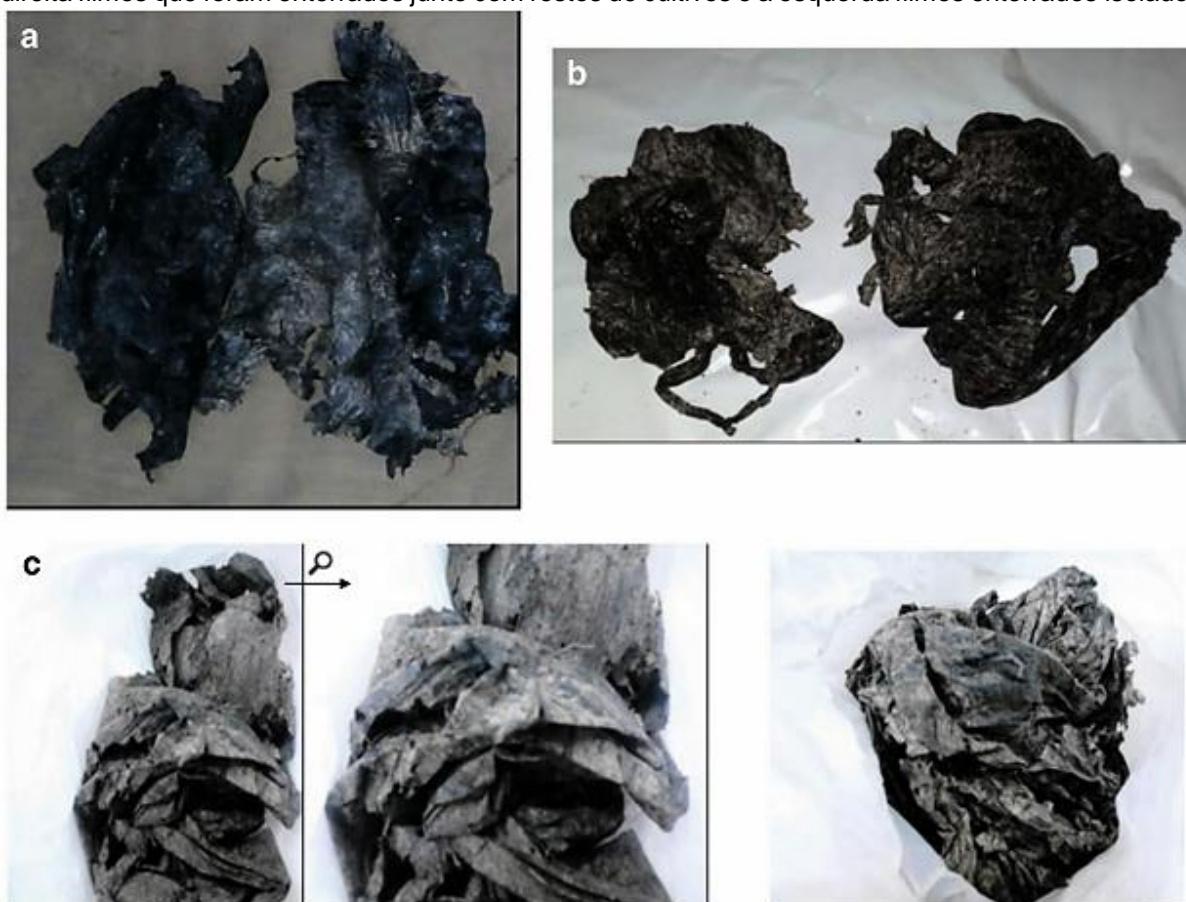
Fonte: Adaptado (LIU; HE; YAN, 2014)

Briassoulis et al. (2015) ao analisarem o comportamento de degradação a longo prazo de *mulch films* de PE com pró-oxidante sob condições reais de biodegradação em solo por um período de 8,5 anos observaram que os filmes não apresentaram sinais de desintegração e foram recuperados quase intactos, como mostra a Figura 5.

Ao final da colheita, a recuperação dos filmes plásticos não degradáveis demanda tempo e ocupação de mão-de-obra, além de ser economicamente oneroso. Diante deste cenário, uma alternativa sustentável para reduzir os custos da utilização da técnica de *mulching* é a aplicação de polímeros biodegradáveis. Nas últimas décadas vários artigos têm estudado o efeito de *mulch films* biodegradáveis na

produção de diversas culturas e mostraram que apesar destes materiais começarem a sofrer processos degradativos em poucas semanas após serem aplicados no solo, os mesmos conseguem resultados tão eficientes quanto os *mulch films* convencionais (BILCK; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; COSTA et al., 2014; KIJCHAVENGKUL et al., 2008a; LI et al., 2014; MA et al., 2016; TOUCHALEAUME et al., 2016).

Figura 5 Resíduos de *mulch films* recuperados do solo após (a) 7 anos, (b) 8 anos e (c) 8,5 anos na direita filmes que foram enterrados junto com restos de cultivos e a esquerda filmes enterrados isolados.



Fonte: Adaptado Briassoulis et al. (2015)

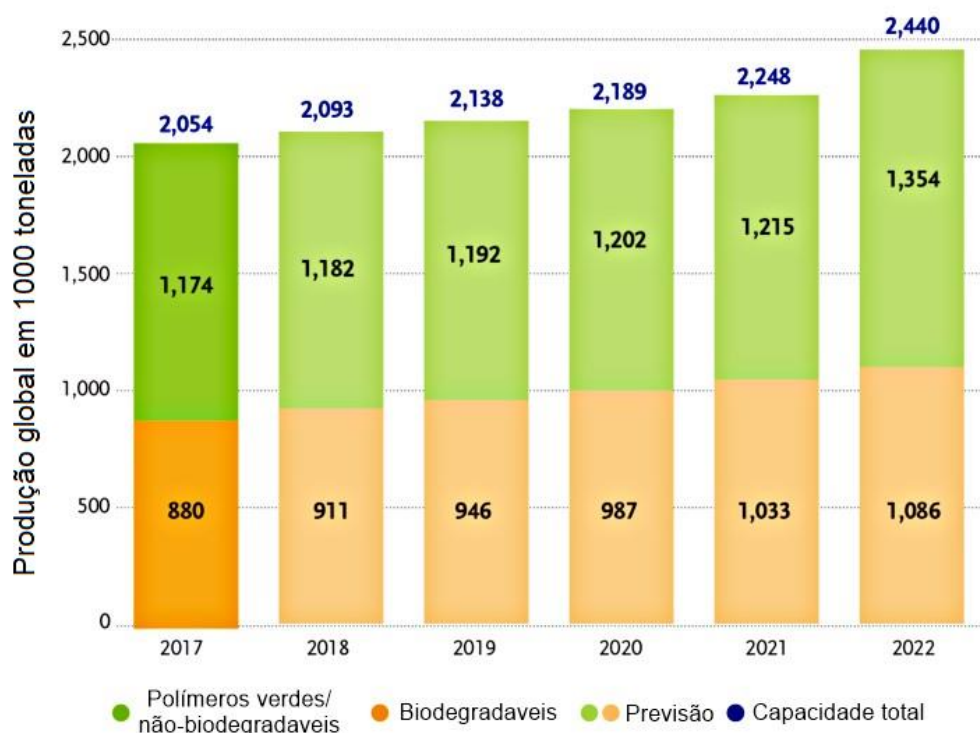
Outra alternativa que pode ser utilizada para tornar as práticas agrícolas mais sustentáveis é o desenvolvimento de *mulch film* reforçado com cargas naturais. No entanto, o caráter hidrofílico destas matérias-primas pode aumentar a permeabilidade ao vapor de água dos compósitos dificultando a capacidade de conservação da umidade do solo, que é uma propriedade determinante para indicar a eficiência do *mulch film* (ADHIKARI et al. 2016)

2.2 POLÍMERO BIODEGRADÁVEL

A maioria *mulch films*, por serem preparados a partir de polietileno de baixa densidade (PEBD), é inadequada para a agricultura sustentável, principalmente devido às opções de descarte limitadas, e ao dano potencial que detritos residuais podem causar ao serem liberados no meio ambiente. Para minimizar essas preocupações, *mulch films* preparados a partir de polímeros biodegradáveis ou suas blendas, foram inseridos no mercado nos anos 80. Os *mulch films* biodegradáveis são sintetizados para possuir propriedades mecânicas semelhantes às do PE, o que lhes permite ter um bom desempenho no campo e sofrer biodegradação total após a incorporação no solo pós-colheita (HAYES et al., 2017).

A literatura tem proposto o uso de *mulch films* produzidos com matrizes poliméricas biodegradáveis como possível alternativa para as preocupações ambientais associadas aos polímeros não biodegradáveis (BILCK; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; MORENO et al., 2017; TOUCHALEAUME et al., 2016). No entanto, a produção destas matrizes ainda é baixa, representando apenas 1% dos mais de 300 milhões de toneladas de plásticos produzidos anualmente, com uma expectativa no crescimento passando de 2,05 milhões de toneladas em 2017 para aproximadamente 2,44 milhões de toneladas em 2022, como mostra a Figura 6 (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2017).

Figura 6 Capacidade de produção global de bioplásticos 2017-2022.

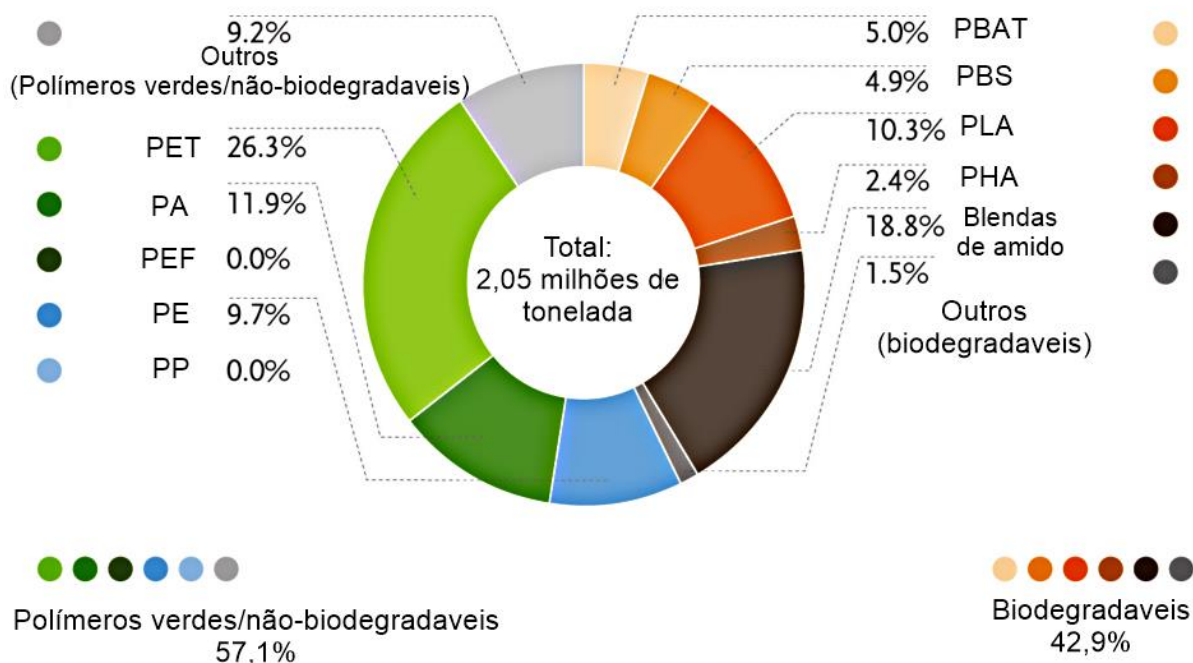


Fonte: Adaptado European Bioplastics (2017)

A principal vantagem dos polímeros biodegradáveis é que quando são colocados em ambientes bioativos como, por exemplo, ambiente de compostagem, se decompõem em dióxido de carbono e água sob a ação de bactérias e fungos (SMITH, 2005). A capacidade de sofrer degradação sem gerar resíduos tóxicos tem impulsionado a utilização das matrizes biodegradáveis no setor agrícola, pois representa uma alternativa de descarte ecologicamente adequada (MALINCONICO et al., 2008).

O poli(butileno adipato co-tereftalato) é uma das matrizes biodegradáveis que tem sido utilizada como base para produzir *mulch film* em substituição aos plásticos convencionais (BILCK; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; TOUCHALEAUME et al., 2016). Esta resina foi um dos bioplásticos mais produzidos em 2017, como mostra o gráfico da Figura 7 (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2017).

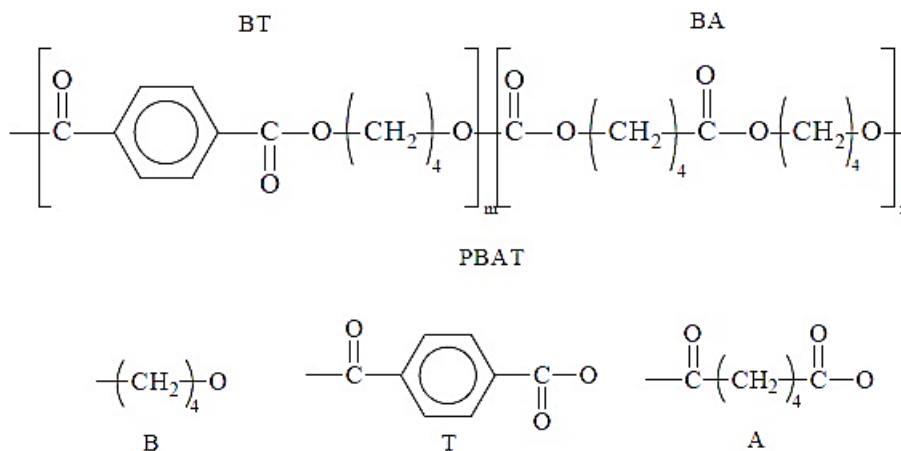
Figura 7 Capacidade de produção de capacidade global de bioplástico em 2017.



Fonte: Adaptado European Bioplastics (2017)

O PBAT é um poliéster alifático-aromático derivado do petróleo e é considerado um dos poliésteres biodegradáveis mais flexíveis e com maiores valores de alongamento na ruptura com propriedades mecânicas semelhantes às do PE. A estrutura química é mostrada na Figura 8, sendo o 1,4 butanodiol e o monômero ácido tereftalático (BT) responsáveis pelo domínio rígido, enquanto 1,4 butanodiol e o monômero de ácido adípico (BA) são responsáveis pela flexibilidade do polímero (SINHA RAY, 2013).

Figura 8 Estrutura química do poli(butileno adipato co-tereftalato) e seus componentes 1,4 butanodiol (B), ácido tereftálico (T) e ácido adípico (A).

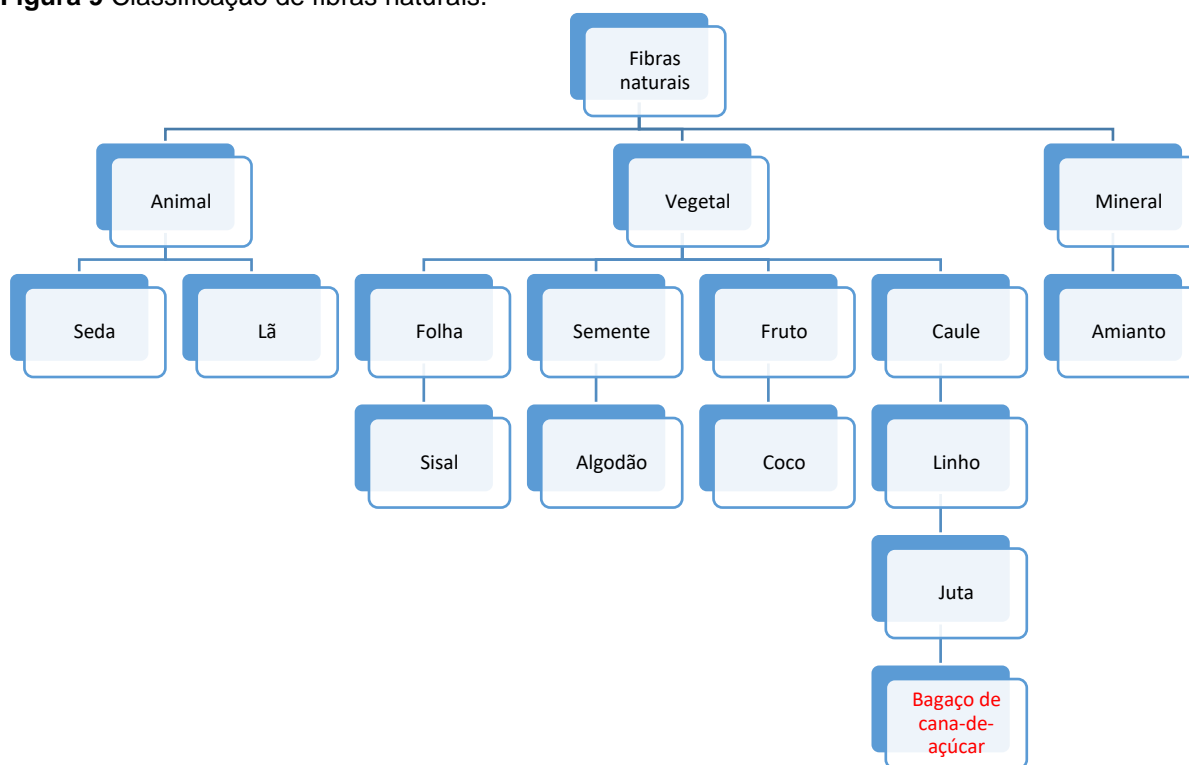


Fonte: (KIJCHAVENGKUL et al., 2010)

No mercado desde 1998, o PBAT é uma matriz completamente compostável de acordo com as normas ASTM 6400 e EN 13432. Segundo Kijchavengkul et al. (2010), o PBAT quando enterrado em solo sofre o processo de biodegradação via hidrólise, com quebra aleatória das cadeias poliméricas. No entanto, a biodegradação destes materiais pode ser afetada pela fotodegradação, pois quando o PBAT recebe radiação UV, pode formar de ligações cruzadas que limitam a mobilidade segmentar das moléculas de plástico, bem como a acessibilidade da água e micróbios à cadeia polimérica (KIJCHAVENGKUL et al., 2008b).

2.3 CARGA NATURAL

Os reforços naturais são divididos, com base na sua origem, em vegetal, animal ou mineral. Os de origem vegetal podem ser subdivididos de acordo com a localização que foi extraído da planta, como mostra o esquema da Figura 9. As vantagens deste tipo de carga são o baixo custo, biodegradabilidade, baixa abrasividade para os equipamentos de processamento de termoplásticos, além de não serem tóxicas (SMITH, 2005).

Figura 9 Classificação de fibras naturais.

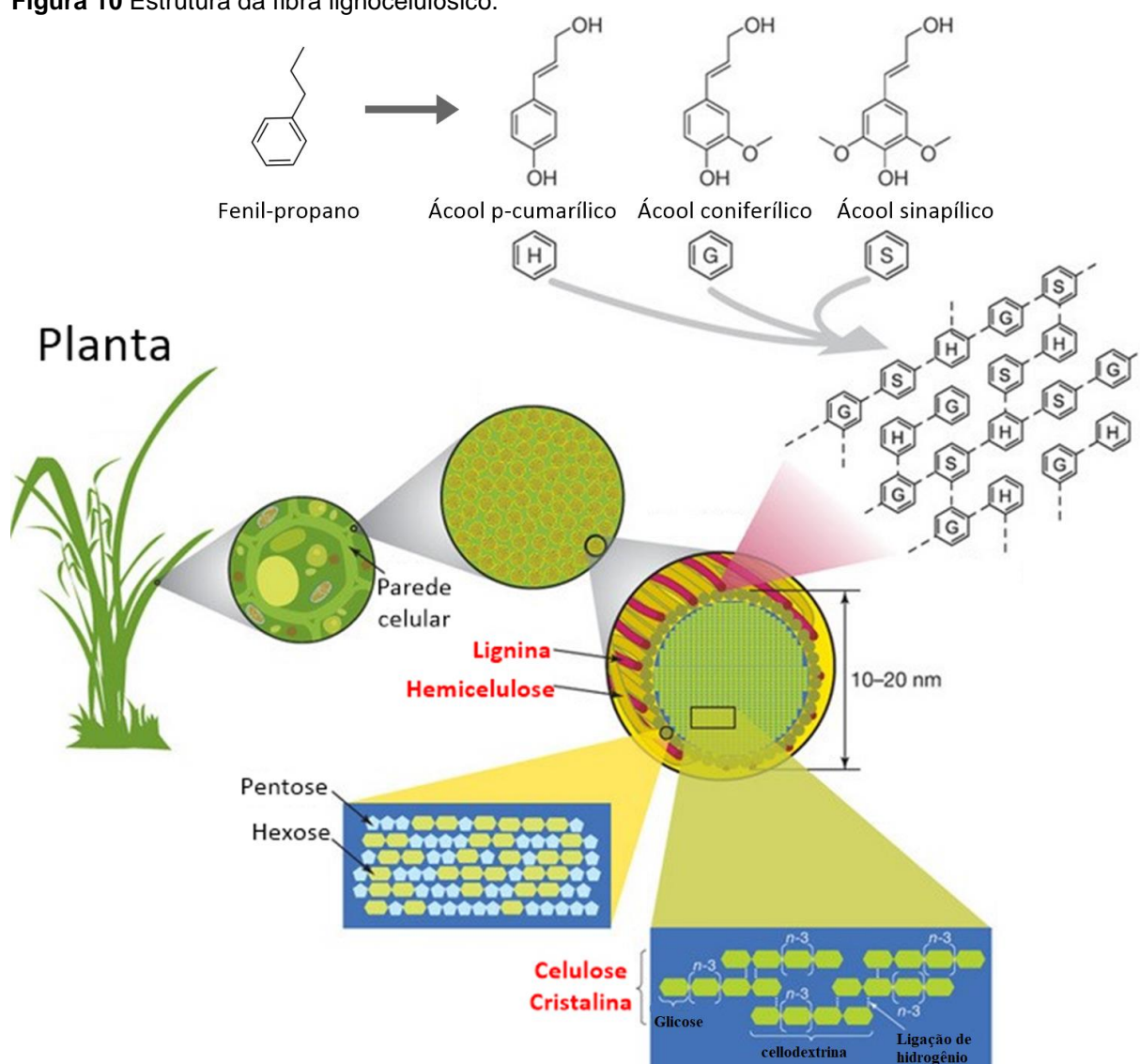
Fonte: Adaptado (AKIL et al., 2011)

As fibras vegetais são denominadas de fibras lignocelulósicas e suas propriedades dependem dos seus principais constituintes, que são a celulose que é altamente cristalina e é constituída de unidades de glicose ligadas em longas cadeias; hemicelulose responsável pela biodegradação, absorção de umidade e degradação térmica da fibra; e lignina, termicamente estável, mas é a responsável pela degradação da radiação UV. A composição percentual de cada um desses componentes varia para diferentes fibras, mas geralmente, os fios das fibras vegetais contêm 60 a 80% de celulose, 5 a 20% de lignina e até 20% de umidade (SAHEB; JOG, 1999). A Figura 10 ilustra um esquema representativo de uma fibra lignocelulósica.

A literatura apresenta trabalhos que tiveram sucesso ao incorporar cargas lignocelulósicas na matriz de PBAT. Pinheiro, Morales e Mei (2014) produziram um biocompósito de PBAT reforçado com fibra de Munguba (*Pachira aquatica*), os autores mostraram que a adição da fibra promoveu um aumento na temperatura de cristalização do PBAT, indicando que a fibra atuou como agente de nucleação na matriz de PBAT, e promoveu o aumento do módulo de elasticidade dos biocompósitos. Wu (2012) avaliou a biodegradabilidade, propriedades mecânicas e morfologia de um

biocompósito de PBAT reforçado com casca de amendoim e encontrou que os compósitos contendo PBAT grafítico com anidrido maleico exibiram propriedades mecânicas melhores, uma vez que a presença de anidrido maleico melhorou a compatibilidade entre os componentes dos biocompósitos e a dispersão da carga na matriz. Além disso, foi observado que após 60 dias de ensaio de biodegradação os compósitos apresentaram erosão e fissuras na estrutura do filme.

Figura 10 Estrutura da fibra lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Rubin (2008)

O resíduo gerado durante a produção da cana-de-açúcar é uma excelente alternativa dentre as cargas lignocelulósicas para a produção de biocompósitos. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento - Conab (2017), o Brasil é o maior

produtor mundial de cana-de-açúcar com estimativa de produção durante a safra 2016/17 de 73,27 kg/hectares. Alguns trabalhos têm relatado a utilização destes resíduos para reforçar polímeros termoplásticos. Agunsoye e Aigbodion (2013) produziram compósitos de polietileno (PE) reciclado reforçados com bagaço de cana-de-açúcar utilizando o método de moldagem por compressão e relataram uma distribuição uniforme das partículas de bagaço na matriz de PE, promovendo um aumento na resistência a tração e na flexão dos compósitos. Paula et al. (2014) avaliaram o comportamento térmico de compósitos de polipropileno (PP) e bagaço de cana-de-açúcar com e sem tratamento alcalino. Os resultados indicaram que o tratamento alcalino melhorou a estabilidade térmica dos compósitos. Contudo, até o presente momento não há trabalhos que mostrem a interação entre o resíduo de cana-de-açúcar e matrizes biodegradáveis, sendo interessante avaliar este tipo de compósito.

2.4 AGENTE IMPERMEABILIZANTE

Uma das dificuldades para o desenvolvimento de *mulch films* com biocompósitos reforçados com cargas naturais é o caráter hidrofílico destas matérias-primas, uma vez que a capacidade de conservação da umidade do solo é uma propriedade determinante para indicar a eficiência do *mulch film* (ADHIKARI et al., 2016).

Os aditivos são compostos incorporados a matriz polimérica para produzir um efeito específico no produto final, alguns trabalhos têm utilizado a cera de carnaúba como aditivo para reduzir a permeabilidade de vapor de água de filmes poliméricos. Rodrigues et al. (2014) prepararam compósitos a partir de amido de mandioca, goma de cajueiro e cera de carnaúba e relataram que a presença da cera de carnaúba promove uma diminuição na permeabilidade ao vapor de água dos compósitos. Chiumarelli e Hubinger (2014) produziram filmes comestíveis para revestimento de alimentos e os resultados mostraram que a formulação contendo 3% de amido de mandioca, 1,5% de glicerol, 0,2% de cera de carnaúba e 0,8% de ácido esteárico apresentou melhores propriedades de barreira a umidade e à troca de gases (CO₂ e O₂).

A cera de carnaúba é extraída da folha da *Copernicia prunifera* HE Moore uma espécie de palmeira, popularmente conhecida como Carnaúba, nativa da região semi-árida do Nordeste Brasileiro (VIEIRA et al., 2016). Atualmente, o Brasil é o único país do mundo que produz e exporta cera de carnaúba (CERQUEIRA; GOMES; SILVA, 2011), segundo o IBGE (2016), no ano de 2015, a produção nacional de pó de carnaúba, principal insumo utilizado para produzir a cera, foi de 19.974 toneladas, distribuída entre os Estados do Piauí (62,3%), Ceará (34,6%), Maranhão (2,60%) e Rio Grande do Norte (0,53%) (CARVALHO; GOMES, 2017).

Essa matéria-prima tem uma ampla aplicação na indústria, podendo ser utilizadas na produção de tintas, na indústria de cosméticos e na indústria alimentícia. Os filmes produzidos com cera de carnaúba podem tornar mais eficiente o controle do amadurecimento de frutas, controlar taxas de permeabilidade ao O₂, CO₂ e ao vapor de água (RODRIGUES et al., 2014), pois podem formar camadas de lipídeos cristalizados que se tornam barreira a água (FABRA et al., 2009).

Com o objetivo de potencializar o uso de filmes de PBAT em coberturas de solo, foi aplicada a cera de carnaúba como agente impermeabilizante.

2.5 BIODEGRADAÇÃO

Apesar dos benefícios da técnica de *mulching*, seu uso em larga escala gera grandes quantidades de resíduos, uma vez que os *mulch films* são compostos principalmente de matrizes com baixa taxa de degradação no solo e possuem espessura fina que dificulta a retirada após o final da colheita. Uma investigação nas principais áreas que utilizam a técnica de *mulching* na China mostrou o acúmulo de um volume de 50-260 kg hm⁻² de *mulch film* residual em terras aráveis em um período de 10 anos (LIU; HE; YAN, 2014).

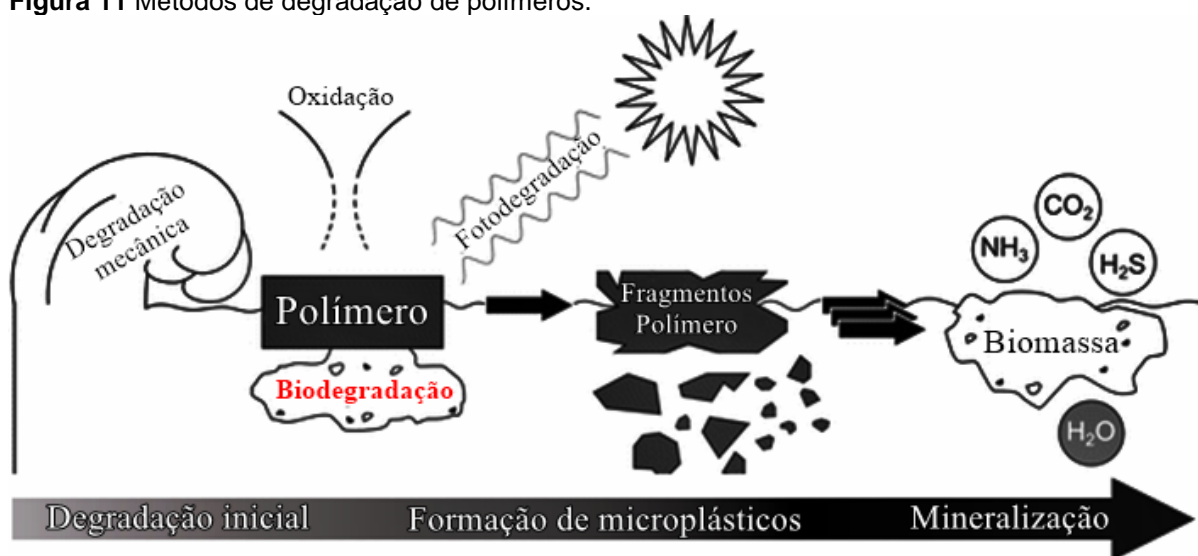
Os fragmentos de filmes acumulados podem liberar substâncias tóxicas e afetar a atividade microbiana do solo. Wang et al. (2016) estudaram a liberação de ésteres de ácido ftalato (PAE) em solo, substâncias que podem ser cancerígenas e mutagênicas, por diferentes tipos de resíduos de *mulch films* a base de policloreto de vinila (PVC) e avaliaram qual o efeito destes resíduos poliméricos na atividade microbiana do solo. Os autores observaram que a presença dos filmes aumentou a quantidade de PAEs, diminuiu a comunidade e a diversidade microbiana além de

diminuir a atividade enzimática do solo, indicando que a toxicidade dos ésteres de ácido ftálico aos microrganismos pode ter impacto na qualidade do solo e afetar o rendimento e qualidade das culturas destinadas ao consumo humano.

Uma opção promissora para reduzir o problema do acúmulo dos plásticos no solo é promover a degradação dos *mulch films* (STEINMETZ et al., 2016) por meio de fatores ambientais tais como luz, calor, umidade, atividades química, física e/ou biológica. Esses fatores podem iniciar diferentes métodos de degradação causando nos polímeros mudanças que podem afetar sua estrutura química ou morfológica, comprometendo as propriedades em geral (SINGH; SHARMA, 2008).

Os fatores ambientais citados acima iniciam e/ou catalisam reações de quebras de cadeias, oxidação, hidrólise e reações enzimáticas que promovem a degradação dos plásticos dando origem a fragmentos que são por fim mineralizados sendo o produto final dióxido de carbono e biomassa, como mostra o esquema da Figura 11 (MATTHIESSEN et al., 1997).

Figura 11 Métodos de degradação de polímeros.



Fonte: Adaptado (WAGNER; LAMBERT, 2018)

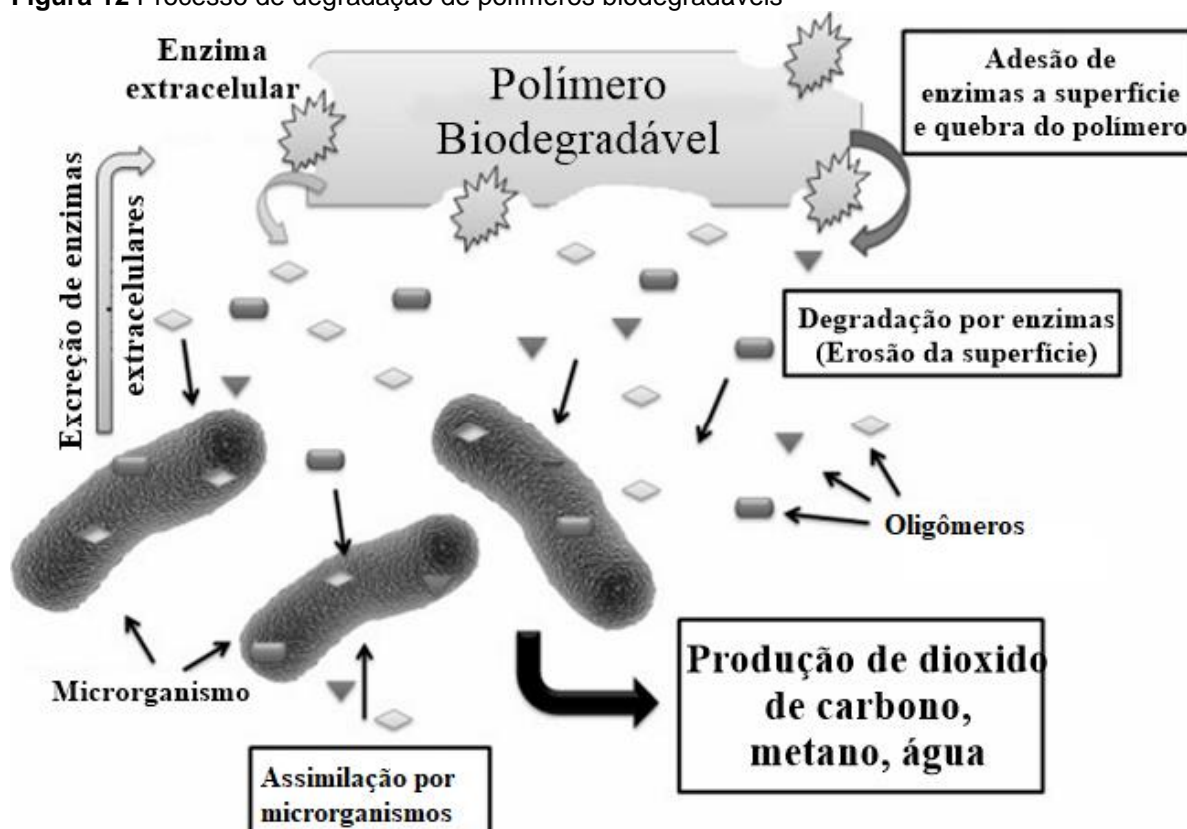
Dentre as formas de promover a degradação dos polímeros a biodegradação é a que resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural, tais como fungos, algas e bactérias e geralmente ocorre em dois passos, como mostra a Figura 12. O primeiro passo consiste na adesão de enzimas à superfície do polímero promovendo a quebra das cadeias poliméricas formando oligômeros e a segunda

etapa é a incorporação dos oligômeros pelas células microbianas que as transformam em dióxido de carbono, metano e água (SMITH, 2005).

A biodegradação pode ocorrer em diversos ambientes na presença de fatores como peso molecular do polímero, flexibilidade da cadeia polimérica, presença de grupos hidrolisáveis, a cristalinidade do polímero, tipos de microrganismos presentes, temperatura e meio de exposição (AMMALA et al., 2011; SHAH et al., 2008).

Para aplicação em cobertura de solo a avaliação da biodegradação dos polímeros tem que levar em consideração o solo utilizado, uma vez que o mesmo varia muito de um lugar para outro. O ambiente do solo é afetado por vários parâmetros não controlados, como a temperatura (que depende do clima regional e das flutuações sazonais), o teor de água no solo (dependente da chuva e irrigação se e quando aplicada) e, também pode ser influenciado pela capacidade de retenção de água do solo, a composição química (compostos minerais e orgânicos), fatores geográficos e o pH. Todos esses fatores, reunidos em diferentes combinações, criam ambientes diferentes e afetam fortemente a ecologia do solo. Como consequência, a microbiologia e a atividade de biodegradação podem mudar de solo para o solo e de estação para estação (BASTIOLI, 2005).

Figura 12 Processo de degradação de polímeros biodegradáveis



Fonte: Adaptado (SOUZA; FERNANDO, 2016)

Existem mais de 200 gêneros bacterianos identificados e uma única amostra de solo pode ter mais de 4.000 bactérias geneticamente distintas. A maior população está localizada na parte superior do solo a alguns milímetros abaixo da superfície, uma vez que as condições de temperatura, umidade, aeração e alimentos são mais favoráveis (BASTIOLI, 2005).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECIFICA

Devido ao seu alto custo, os polímeros biodegradáveis são comercializados em seguimentos de mercados especiais que levam em consideração as questões ambientais, voltados para embalagens, sacos de compostagem e agricultura. Com base na dimensão do consumo de *mulch films* e das demandas ambientais, são relatados a seguir, alguns dos principais trabalhos encontrados na literatura.

A fim de minimizar os problemas ambientais causados por filmes de PE e polipropileno utilizados na agricultura Bilck; Grossmann e Yamashita (2010) produziram, via extrusão sopro, filmes biodegradáveis nas colorações branca e preta para serem utilizados como cobertura de solo. Neste trabalho foram produzidos filmes a partir da mistura de fécula de mandioca e PBAT e para o filme preto foram adicionados 2% de pigmento, denominado Sicopal Black® K0095. Foram avaliadas as propriedades mecânicas dos filmes antes e após oito semanas em solo e observou-se a redução de 50% da resistência máxima à tração e a diminuição de cerca de 120 vezes no alongamento na ruptura ao final do ensaio. Estes resultados foram atribuídos as variações de temperatura, umidade, radiação solar e irrigação. A capacidade de sorção de água também diminuiu após a aplicação dos filmes no solo, provavelmente devido ao rearranjo das cadeias de amido e PBAT provocada pelas intempéries a que os filmes foram expostos. No entanto, essas mudanças não influenciaram a qualidade e quantidade de produtos produzidos, indicando que os filmes a base de PBAT são eficientes na cobertura de solos para produção de morangos.

Touchaleaume et al. (2016) avaliaram quatro filmes biodegradáveis a base de PBAT para substituir o PE em aplicações de *mulching* em cultivo de uvas. Os filmes analisados são *mulch films* comerciais sendo uma blenda de amido e PBAT (produzido a partir de Master-BI®), uma blenda de amido e PBAT contendo 10% de material reciclado (produzido a partir de Master-BI®), um filme de Bioflex F2110 composto de poliácido láctico – PLA/PBAT (30/70) e a blenda de polipropileno carbonato/PBAT (20/80), todos obtidos via extrusão sopro e ao longo de dois anos foi conduzido um experimento em um vinhedo no sul da França. O desempenho mecânico inicial dos filmes testados foi semelhante às do PE, com a blenda de PLA/PBAT exibindo o menor alongamento na ruptura e a maior tensão na ruptura, no entanto, cinco meses após a instalação, todos os filmes biodegradáveis tornaram-se

frágeis e apresentavam trincas. Em relação a permeabilidade ao vapor de água as blendas de polímeros biodegradáveis apresentaram valores maiores do que a poliolefina, 3,3 vezes para PLA/PBAT e mais de 6,0 vezes para a blenda de amido e PBAT com material reciclado. Apesar da perda inicial de integridade física que ocorreu apenas cinco meses após o plantio da videira, os quatro materiais tiveram um efeito *mulching* positivo que foi comprovado pelo rendimento de frutos de 1,31 t/ha para vinhas com solo protegida e 0,024 t/ha para vinhas com solo descoberto.

Finkenstadt e Tisserat (2010) prepararam um compósito a partir de PLA e fibra da madeira da laranjeira-de-Osage (OO) (*Maclura pomifera*) para aplicação como *mulch films*. Compósitos contendo 10 e 25% de fibra da madeira da laranjeira-de-Osage com diferentes granulometrias foram processados primeiro em misturador industrial e em seguida em uma extrusora monorosca com quatro zonas de aquecimento. As propriedades mecânicas dos compósitos foram avaliadas antes e após 600 horas de exposição a um ambiente de alta umidade. Maior concentração e maiores tamanhos de partículas de OO geralmente tiveram um efeito maior sobre as propriedades mecânicas, especialmente o módulo. A cristalinidade do PLA foi significativamente maior em preenchimento de 25% de OO, correspondendo a uma menor fase contínua de polímero. Os autores afirmaram que os compósitos de PLA/OO podem ser usados como filmes de cobertura agrícola com várias vantagens sobre os produtos existentes, incluindo biodegradabilidade, promoção de crescimento e liberação controlada de compostos orgânicos.

Uma importante relação ao projetar um filme biodegradável para aplicação em cobertura de solos é a degradação prematura (enquanto o filme está em uso) e a degradação pós-consumo (taxa de biodegradação), uma vez que existem muitos fatores que afetam a taxa de fotodegradação e biodegradação de filmes que devem ser considerados durante o projeto e a produção de *mulch films*, a fim de controlar as taxas corretas de degradação dos filmes biodegradáveis. Sendo assim, Kijchavengkul et al. (2008a) avaliaram a performance de três *mulch films* biodegradáveis na produção agrícola. Os três filmes feitos de PBAT possuíam espessura e coloração diferentes, sendo dois branco (25 e 35 μm) e um preto (35 μm). Os *mulch films* foram usados para cobrir canteiros de tomate, durante cinco meses e foi observado que os dois filmes brancos começaram a degradar nas duas primeiras semanas de teste, enquanto os filmes pretos demoraram cerca de oito semanas para sofrer degradações

significativas. Esses resultados provavelmente estão associados a presença dos aditivos utilizados para pigmentação dos filmes, o dióxido de titânio, utilizado para produzir a cor branca provavelmente catalisou a fotodegradação, enquanto o negro de fumo usado para a cor preta que estabilizou a fotodegradação. A percentagem de transmissão de luz dos filmes brancos biodegradáveis diminuiu ao longo do experimento de 93% antes de começar o ensaio para 81% na 8ª semana, mas nenhuma alteração foi observada a partir do filme biodegradável preto. Além disso, os filmes brancos não impediram o crescimento de ervas daninhas, o que pode contribuir para a desintegração do filme, pois as plantas invasoras conseguiram penetrar nos filmes e criar trincas. Este resultado está associado as altas taxas de transmissão de luz dos filmes brancos. Desta forma, o filme biodegradável preto parece ser uma alternativa mais promissora para aplicação como *mulch film* por causa da sua capacidade de supressão de ervas daninhas que é comparável ao filme convencional de cobertura de solo.

Moreno et al. (2017) estudaram os padrões de deterioração de seis *mulches* biodegradáveis (*mulch films* a base de poliácido láctico e amido vegetal e *mulch* de papel) em culturas hortícolas em duas situações: durante o plantio de pimentão doce e depois de enterrado no solo. Foi observado que durante a safra os plásticos biodegradáveis sofreram maior deterioração, particularmente sem colheita, enquanto a cobertura de papel permaneceu praticamente intacta até o final da safra. No entanto, o *mulch* de papel no solo sofreu uma degradação completa e rápida após ser enterrado, sendo praticamente todo desintegrado aos 200 dias após ser incorporado no solo.

O uso de *mulch films* na agricultura teve início em meados do século passado e desde então seu uso foi intensificado, com todos os problemas ambientais relacionados ao seu descarte. Os *mulch films* produzido com materiais biodegradáveis, que podem ser incorporados ao solo no final do ciclo da cultura, aparecem como uma possível solução para este problema. Neste âmbito, Costa et al. (2014) avaliaram o desempenho de cinco *mulch films* biodegradável comercial com diferentes *grades* e colorações de Mater-Bi™ que foram comparados ao *mulch film* convencional de polietileno, na produção de morango. Os testes de campo foram realizados durante dois anos na região do Ribatejo - Portugal. Foi observado que é possível usar os mesmos equipamentos de instalação de *mulch film* convencional para

os *mulch films* biodegradáveis, além disso, os resultados da produtividade das culturas e da qualidade dos frutos mostram que o rendimento não é comprometido deste tipo de material. No geral, *mulch film* preto de 18 µm parece ser muito promissor e uma opção viável para a substituição do PE convencional na produção de morangos.

A fim de ampliar os tipos de culturas que podem ser aplicados os *mulch films* biodegradáveis, Gu; Li e Du (2017) avaliaram o efeito dos *mulch films* na temperatura do solo, armazenamento de água no solo (AAS), produção de sementes antes e após a degradação do filme e determinaram se é possível aplicar o *mulch film* biodegradável na produção de couve-nabiça (*Brassica napus* L.). Para realização do experimento foi utilizado um *mulch film* convencional (PM), um *mulch film* biodegradável (BM) e o solo sem cobertura (SC). Antes da degradação do filme biodegradável, não foram encontradas diferenças significativas entre as temperaturas do solo, AAS e não foram encontradas entre PM e BM. Depois que o filme foi degradado, as temperaturas do solo e AAS foram significativamente menores no BM do que no PM. O rendimento de sementes não diferiram significativamente entre BM e PM. Portanto, o filme biodegradável é recomendado como uma opção viável para substituir o filme PE convencional para a produção de couve-nabiça.

Hayes et al. (2017) avaliaram o efeito do intemperismo agrícola em duas regiões diferentes dos EUA: Tennessee (TN) e Washington (WA), nas propriedades físico-químicas de três filmes plásticos biodegradáveis (BDMs) disponíveis comercialmente (Mater-Bi™, blenda de amido/co-poliéster e PBAT/PLA) e um de PLA/poli-hidroxialcanoato (PLA/PHA). A resistência à tração e a termoestabilidade do PLA/PHA aumentaram por intemperismo, sugerindo a formação de ligações cruzadas entre os poliésteres e a carga inorgânica presentes como componentes menores da blenda. A diminuição das propriedades mecânicas para os BDMs comercialmente disponíveis diferiu ligeiramente: intemperismo simulado > TN > WA. As diferenças provavelmente ocorrem como reflexo da maior umidade e temperatura do TN em comparação com o WA. Este estudo demonstrou que o efeito do intemperismo nos *mulch films* de plásticos biodegradáveis depende muito do tipo de *mulch film* e das condições climáticas locais.

Pinheiro; Morales e Mei (2014) produziram cinco amostras de biocompósitos poliméricos a partir de PBAT, fibras de Munguba e plastificantes utilizando um misturador de alto cisalhamento, sem controle de temperatura. Os

biocompósitos foram misturados durante 10 s após a fusão do polímero e em seguida foram moldados em uma prensa hidráulica a 140 °C. As amostras obtidas foram o (89/11) PBAT/plastificante, (80/10/10) PBAT/plastificante/fibra natural - passada em mesh 100, (80/10/10) PBAT/plastificante/fibra tratada quimicamente - passada em mesh 100, (71/9/20) PBAT/plastificante/fibra natural - passada em mesh 100 e (71/9/20) PBAT/plastificante/fibra tratada quimicamente - passada em mesh 100. Foram avaliadas as propriedades mecânicas e as propriedades térmicas das amostras e foi observado uma melhora no módulo de elasticidades dos biocompósitos em relação ao PBAT puro, além disso, foi observado que a adição das fibras promoveu um aumento na temperatura de cristalização do PBAT, indicando que a fibra atuou como agente de nucleação na matriz de PBAT.

PÁGINAS SUPRIMIDAS

46 - 121

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos *mulch films* a partir de PBAT, resíduo de cana-de-açúcar e cera de carnaúba para aplicação em coberturas de solos. Com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que:

- Não houve interação química entre os componentes do sistema de acordo com os espectros de FTIR.
- As imagens de MEVs e MO mostraram que a matriz polimérica conseguiu recobrir os resíduos de cana-de-açúcar, a cera de carnaúba estava dispersa na matriz de PBAT, formando aglomerados nos filmes com 5,0% de resíduo de cana-de-açúcar.
- As análises térmicas indicaram que os baixos teores de aditivos não afetam a estabilidade térmica da matriz.
- Por meio da espectroscopia UV-vis, modo transmissão, observou-se que os *mulch films* com cera de carnaúba possuem maior transmissão de luz;
- O ensaio de PVA mostrou que a cera de carnaúba atua como agente impermeabilizante.
- Por meio do ensaio de resistência a tração observou-se que a adição do resíduo de cana-de-açúcar diminuiu as propriedades mecânicas dos *mulch films* obtidos, no entanto, os valores encontrados neste trabalho estão dentro das especificações norma que regulariza os filmes plásticos agrícolas para cultivo protegido.
- A análise de FTIR e espectroscopia de UV-vis mostraram que a exposição à radiação solar desencadeou reações de fotodegradação nos *mulch films* o que diminuiu a transmitância dos mesmos.
- Por meio das imagens de MEV foi observado que o resíduo de cana-de-açúcar é capaz de absorver umidade mesmo quando revestido na matriz polimérica e essa que absorção provoca um inchamento do resíduo promovendo um rompimento da matriz polimérica.
- O ensaio de *mulching* mostrou os compósitos com resíduo de cana-de-açúcar e cera de carnaúba são os *mulch films* que atingem maiores temperaturas, enquanto os *mulch films* de PBAT/RC - 2,5 e PBAT/RC - 5,0 são os que melhor conservam a umidade.

- Em relação a biodegradação foi observado que os *mulch films* são biodegradados por reações de hidrólise e que quanto maior a quantidade de teor de resíduo de cana-de-açúcar maior é a taxa de biodegradação.

A técnica de *mulching* pode ser aplicada para várias condições climáticas e para uma longa variedade de culturas. Sendo assim, todos os filmes desenvolvidos neste trabalho podem ser utilizados para a cobertura de solos, sendo os *mulch films* de PBAT/RC – 2,5 e PBAT/RC – 5,0 mais indicado quando é necessária maior retenção de umidade e os *mulch films* PBAT/RC/CC – 2,5 e PBAT/RC/CC – 5,0 quando temperaturas maiores são exigidas.

REFERÊNCIAS

ABRAHÃO, B.; RODRIGUES, A.; PAGIUCA, L. G. Cultivo Protegido: Em Busca de Mais Eficiência. **Hortifruti Brasil**, p. 10–18, 2014.

ADHIKARI, R. et al. Preformed and sprayable polymeric mulch film to improve agricultural water use efficiency. **Agricultural Water Management**, v. 169, p. 1–13, 2016.

AGUNSOYE, J. O.; AIGBODION, V. S. Bagasse filled recycled polyethylene biocomposites: Morphological and mechanical properties study. **Results in Physics**, v. 3, p. 187–194, 2013.

AKIL, H. M. et al. Kenaf fiber reinforced composites : A review Kenaf fiber reinforced composites : A review. **Materials and Design**, v. 32, n. 8–9, p. 4107–4121, 2011.

ALVAREZ, V. A.; RUSECKAITE, R. A.; VA, A. Degradation of sisal fibre / Mater Bi-Y biocomposites buried in soil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 3156–3162, 2006.

AMMALA, A. et al. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 8, p. 1015–1049, 2011.

AVÉROUS, L.; LE DIGABEL, F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, n. 4, p. 480–493, 2006.

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

BALAKRISHNAN, P. et al. UV resistant transparent bionanocomposite films based on potato starch/cellulose for sustainable packaging. **Starch/Stärke**, v. 70, n. 1–2, p. 1–13, 2018.

BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. Rapra Technology Limited, 2005. v. 128

BILCK, A. P.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**, v. 29, n. 4, p. 471–476, jun. 2010.

BRIASSOULIS, D. et al. Analysis of long-term degradation behaviour of polyethylene mulching films with pro-oxidants under real cultivation and soil burial conditions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 4, p. 2584–2598, 7 fev. 2015.

BRIASSOULIS, D.; GIANNOULIS, A. Evaluation of the functionality of bio-based plastic mulching films. **Polymer Testing**, v. 67, n. February, p. 99–109, 2018.

BROWN, R. P. **Polymers in Agriculture and Horticulture**. Rapra Technology Limited, 2004. v. 15

BRYDSON, J. **Plastic materials**. Oxford: Butterworth Heinemann, 1999.

CARDOSO, L. G. et al. Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate) – PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation. **Industrial Crops and Products**, v. 108, n. January, p. 388–397, 2017.

CARVALHO, J. NATANAEL FONTENELE; GOMES, JAÍRA MARIA ALCOBAÇA GOMES. Dinâmica Econômica Do Da Cera De Carnaúba No Piauí. **Informe GEPEC**, v. 21, p. 48–65, 2017.

CERQUEIRA, E. B.; GOMES, J. M. A.; SILVA, M. S. DA. Política de garantia de preços mínimos e preservação na cadeia produtiva da cera de carnaúba. **Informe Gepec**, p. 64–81, 2011.

CHALKER-SCOTT, L. Impact of Mulches on Landscape Plants and the Environment — A Review 1. **Journal of Environmental Horticulture**, p. 239-249, 2016.

CHAOCHANCAIKUL, K. et al. Influence of lignin content on photodegradation in wood/hdpe composite under uv weathering. **BioResources**, v. 7, p. 38–55, 2012.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. **Food Hydrocolloids**, v. 38, p. 20–27, 2014.

CONAB. **Monitoramento agrícola – Cana-de-açúcar**. v. 18

COSTA, R. et al. The use of biodegradable mulch films on strawberry crop in Portugal. **Scientia Horticulturae**, v. 173, p. 65–70, 2014.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Report - bioplastic marked data 2017** European Bioplastics., 2017 .

FABRA, M. J. et al. Effect of fatty acids and beeswax addition on properties of sodium caseinate dispersions and films. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 6, p. 1500–1507, 2009.

FAO. Global agriculture towards 2050. **High Level Expert Forum-How to feed the world 2050**, p. 1–4, 2009.

FAO. **The future of food and agriculture: Trends and challenges**. 2017.

FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.

FARUK, O.; SAIN, M. **Lignin in polymer composites**. William Andrew, 2015.

FEI, T.; WANG, T. A review of recent development of sustainable waxes derived from vegetable oils. **Current Opinion in Food Science**, v. 16, p. 7–14, 2017.

FINKENSTADT, V. L.; TISSERAT, B. Poly(lactic acid) and Osage Orange wood fiber composites for agricultural mulch films. **Industrial Crops and Products**, v. 31, n. 2, p. 316–320, 2010.

GHINI, R. **Solarização Do Solo**. 2001.

GROSSETÊTE, T. et al. Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate)-modified copolymer. **Polymer**, v. 41, n. 10, p. 3541–3554, 2000.

GU, X. B.; LI, Y. N.; DU, Y. D. Biodegradable film mulching improves soil temperature, moisture and seed yield of winter oilseed rape (*Brassica napus* L.). **Soil and Tillage Research**, v. 171, n. 23, p. 42–50, 2017.

HARDING, M. W. et al. Can filamentous fungi form biofilms? **Trends in Microbiology**, v. 17, n. 11, p. 475–480, 2009.

HATFIELD, J. L. **How will Climate Change Affect Agriculture?** 2010Disponível em: <http://www.cfare.org/UserFiles/file/events/climate_change_summary.pdf>

HAYES, D. G. et al. Effect of diverse weathering conditions on the physicochemical properties of biodegradable plastic mulches. **Polymer Testing**, v. 62, p. 454–467, 2017.

HEJNA, A.; FORMELA, K.; REZA, M. Processing , mechanical and thermal behavior assessments of polycaprolactone / agricultural wastes biocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 725–733, 2015.

HIETALA, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 950–956, 2013.

HULL, D.; CLYNE, T. W. **An introduction to composite materials**. Cambridge university press, 1996.

JIMÉNEZ, A. et al. Effect of lipid self-association on the microstructure and physical properties of hydroxypropyl-methylcellulose edible films containing fatty acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 3, p. 585–593, 2010.

KADER, M. A. et al. Recent advances in mulching materials and methods for modifying soil environment. **Soil and Tillage Research**, v. 168, p. 155–166, 2017a.

KADER, M. A. et al. Effects of plastic-hole mulching on effective rainfall and readily available soil moisture under soybean (*Glycine max*) cultivation. **Paddy and Water Environment**, v. 15, n. 3, p. 659–668, 2017b.

KASIRAJAN, S.; NGOUAJIO, M. Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 32, n. 2, p. 501–529, 2012.

KIJCHAVENGKUL, T. et al. 1 Assessment of aliphatic–aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study. **Chemosphere**, v. 71, n. 9, p. 1607–1616, 2008a.

KIJCHAVENGKUL, T. et al. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part II: Laboratory simulated conditions. **Chemosphere**, v. 71, n. 9, p. 1607–1616, 2008b.

KIJCHAVENGKUL, T. et al. Atmospheric and soil degradation of aliphatic-aromatic polyester films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 99–107, 2010.

KLYOSOC, A. A. **Wood plastic composite**. John Wiley & Sons, 2011.

KRUPA, I. et al. Natural aging of shape stabilized phase change materials based on paraffin wax. **Polymer Testing**, v. 63, p. 567–572, 2017.

KUVA, M. A.; ALVES, P. L. C. A.; ERASMO, E. L. A. Efeitos da solarização do solo através de plástico transparente sobre o desenvolvimento da tiririca (*Cyperus rotundus*). **Planta Daninha**, p. 26–31, 1995.

LI, C. et al. Effects of biodegradable mulch on soil quality. **Applied Soil Ecology**, v. 79, p. 59–69, 2014.

LI, Q. et al. Mulching improves yield and water-use efficiency of potato cropping in China: A meta-analysis. **Field Crops Research**, v. 221, n. September 2017, p. 50–60, 2018.

LIMA FILHO, A. F.; COELHO FILHO, M. A.; HEINEMANN, A. B. Determinação de épocas de semeadura do feijão caupi no Recôncavo Baiano através do modelo CROPGRO. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 12, p. 1294–1300, 2013.

LIU, E. K.; HE, W. Q.; YAN, C. R. “White revolution” to “white pollution” - Agricultural plastic film mulch in China. **Environmental Research Letters**, v. 9, n. 9, 2014.

LOZHECHNIKOVA, A. et al. Surfactant-free carnauba wax dispersion and its use for layer-by-layer assembled protective surface coatings on wood. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 1273–1281, 2017.

LUDUEÑA, L.; VÁZQUEZ, A.; ALVAREZ, V. Effect of lignocellulosic filler type and content on the behavior of polycaprolactone based eco-composites for packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 411–421, 2012.

LUZ, S. M. et al. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 9, p. 1362–1369, 2008.

MA, Z. et al. Preparation and characteristics of biodegradable mulching films based on fermentation industry wastes. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 111, p. 54–61, 2016.

MALINCONICO, M. et al. **An overview on innovative biodegradable**. Progress in Polymer Degradation and Stability Research, 2008.

MATTHIESSEN, J. et al. **Handbook of biodegradable polymers**. Organic Geochemistry, 1997. v. 300

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E A. **Plano Setorial de Mitigação e de Adaptação às Mudanças Climáticas para a Consolidação de uma Economia de Baixa Emissão de Carbono na Agricultura**. Brasília: 2012.

MORENO, M. M. et al. Deterioration pattern of six biodegradable, potentially low-environmental impact mulches in field conditions. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 490–501, 2017.

MUNIYASAMY, S. et al. Biodegradable green composites from bioethanol co-product and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Industrial Crops and Products**, v. 43, n. 1, p. 812–819, 2013.

MUTETWA, M.; MTAITA, T. Effects of Mulching and Fertilizer Sources on Growth and Yield of Onion. **J. Glob. Innov. Agric. Soc. Sci.**, v. 2, n. 3, p. 102–106, 2014.
NBR 6457. Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. 1986.

NGOUAJIO, M.; ERNEST, J. Light transmission through colored polyethylene mulches affects weed populations. **HortScience**, v. 39, n. 6, p. 1302–1304, 2004.

OLIVEIRA, T. A. et al. Effect of reprocessing cycles on the degradation of PP / PBAT-thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 168, p. 52–60, 2017.

PACHECO, K.; SANTANA, R. M. C.; MARTINS, V. **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. INFLUÊNCIA DA CERA DE CARNAÚBA NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO PP PARA APLICAÇÃO EM MADEIRA PLÁSTICA. **Anais...2016**

PARPARITA, E. et al. Structure – morphology – mechanical properties relationship of

some polypropylene / lignocellulosic composites. **Materials and Design**, v. 56, p. 763–772, 2014.

PAULA, P. G. DE et al. Formulation and Characterization of Polypropylene Composites Alkali Treated Bagasse Fiber. **Materials Science Forum**, v. 775–776, p. 319–324, 2014.

PETRI, M. Wax treatment of wood slows photodegradation. **Polymer Degradation and Stability** v. 96, 2011.

PINHEIRO, I. F.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. Polymeric biocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) reinforced with natural Munguba fibers. **Cellulose**, v. 21, n. 6, p. 4381–4391, 2014.

PIRES, M. M. M. L. et al. Produção do meloeiro submetido a diferentes manejos de água com o uso de manta de tecido não tecido. **Horticultura Brasileira**, p. 304–310, 2013.

PLASTICSEUROPE. **Plastics – the Facts 2017**. 2017.

PORTER, I. J.; MERRIMAN, P. R. Effects of solarization of soil on nematode and fungal pathogens at two sites in victoria. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 15, n. 1, p. 39–44, 1983.

REIS, N. V. B. DOS. Construção de estufas para produção de hortaliças nas Regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste. **Embrapa Hortaliças - Circular Técnica (INFOTECA-E)**, v. 38, n. 31468, p. 16, 2005.

RIVATON, A.; GARDETTE, J.-L. Photo-oxidation of aromatic polymers. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 261–262, n. 1, p. 173–188, 1998.

RODRIGUES, D. C. et al. Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based films. **Food hydrocolloids**, v. 38, p. 147–151, 2014.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, n. 7206, p. 841–845, 2008.

SAHEB, D. N.; JOG, J. P. Natural Fiber Polymer Composites : A Review. **Advances**

in **Polymer Technology**, v. 18, n. 4, p. 351–363, 1999.

SANCHES, N. F.; MATOS, A. P. DE. **Abacaxi: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. [s.l: s.n.].

SÁNCHEZ-SAFONT, E. L. et al. Biocomposites of different lignocellulosic wastes for sustainable food packaging applications. **Composites Part B**, v. 145, n. January, p. 215–225, 2018.

SCOTT, G. **Mechanisms of polymer degradation and stabilisation**. [s.l: s.n.]. v. 35

SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, 2008.

SILVA, J. S. P. DA et al. Fully biodegradable composites based on poly(butylene adipate-co-terephthalate)/peach palm trees fiber. **Composites Part B: Engineering**, v. 129, p. 117–123, 2017.

SIMÃO, J. A. et al. Effect of Fiber Treatment Condition and Coupling Agent on the Mechanical and Thermal Properties in Highly Filled Composites of Sugarcane Bagasse Fiber/PP. **Materials Research**, v. 19, n. 4, p. 746–751, 2016.

SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 3, p. 561–584, 2008.

SINHA RAY, S. **Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites**. [s.l: s.n.].

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de química analítica**. Reverté, 1997. v. 2

SMITH, R. **Biodegradable polymers for industrial applications**. New Yorker: CRC Press LLC, 2005.

SOUZA, V. L.; FERNANDO, A. L. Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food-A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 8, p. 63–70, 2016.

STEINMETZ, Z. et al. Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic

benefits for long-term soil degradation? **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 690–705, 2016.

TOUCHALEAUME, F. et al. Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films. **Chemosphere**, v. 144, p. 433–439, 2016.

UNITED NATIONS. **World Population Prospects The 2017 Revision Key Findings and Advance Tables** **World Population Prospects The 2017**. [s.l.: s.n.]. Disponible em: <https://esa.un.org/unpd/wpp/Publications/Files/WPP2017_KeyFindings.pdf>.

VIEIRA, I. R.; OLIVEIRA, J. S.; VEROLA, C. F.; LOIOLA, M. I. B. Traditional knowledge, use, and management of *Copernicia prunifera* HE Moore (carnaúba) in Northeastern Brazil. **Revista ESPACIOS**, vol. 37, n. 08, 2016.

WAGNER, M.; LAMBERT, S. **Freshwater Microplastics Emerging Environmental Contaminants**. v. 58

WANG, J. et al. Effects of plastic film residues on occurrence of phthalates and microbial activity in soils. **Chemosphere**, v. 151, p. 171–177, 2016.

WREFORD, A.; MORAN, D.; ADGER, N. **Climate Change and Agriculture: Impacts, Adaptation and Mitigation**. [s.l.] ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-

OPERATION AND DEVELOPMENT, 2010. v. 54

WU, C. S. Utilization of peanut husks as a filler in aliphatic-aromatic polyesters: Preparation, characterization, and biodegradability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 11, p. 2388–2395, 2012.

ZHANG, D. et al. The status and distribution characteristics of residual mulching film in Xinjiang, China. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 15, n. 11, p. 2639–2646, 2016.

ZHAO, C.; JIANG, E.; CHEN, A. Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 6, p. 902–913, 2017.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade deste trabalho, são sugeridas as seguintes atividades:

- Avaliar as propriedades mecânicas, cristalinidade e biodegradabilidade dos *mulch films* após aplicação no solo;
- Averiguar a influência dos *mulch films* na atividade microbiana do solo;
- Estudar o efeito dos *mulch films* em cultivos;
- Estudar o efeito da espessura dos filmes na capacidade de retenção de umidade e temperatura do solo;
- Incorporar outros resíduos vegetais oriundos da agroindústria, tais como casca de coco babaçu e resíduo de soja.