

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CRISTIANO CUNHA COSTA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE COM CASCA DE ARROZ E OXIBIODEGRADANTE
PARA A PRODUÇÃO DE TUBETES FLORESTAIS

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE COM CASCA DE ARROZ E OXIBIODEGRADANTE
PARA A PRODUÇÃO DE TUBETES FLORESTAIS

CRISTIANO CUNHA COSTA

ORIENTADOR: PROF. DR. LUÍS EDUARDO ALMEIDA

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO M. UEKI

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

C837p Costa, Cristiano Cunha
Preparação e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade com casca de arroz e oxibiodegradante para a produção de tubetes florestais / Cristiano Cunha Costa ; orientador Luís Eduardo Almeida. – São Cristóvão, 2018.
143 f. ; il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2018.

1. Engenharia de materiais. 2. Polímeros – Propriedades mecânicas. 3. Polietileno. 4. Biodegradação. 5. Arroz. I. Almeida, Luís Eduardo, orient. II. Título.

CDU: 620:54-126

“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO
DE ALTA DENSIDADE COM CASCA DE ARROZ E OXIBIODEGRADANTE
PARA A PRODUÇÃO DE TUBETES FLORESTAIS”

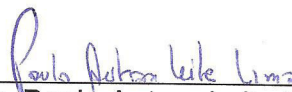
Cristiano Cunha Costa

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe
como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Prof. Dr. Luís Eduardo Almeida



Prof. Dr. Paulo Autran Leite Lima



Profa. Dra. Laura Jane Gomes



Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez



Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Junior

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Fevereiro/2018

“O homem é do tamanho do seu sonho”

Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

Um homem deve ser grato por cada momento, por cada oportunidade, por cada experiência na sua vida. A cada dia, temos a oportunidade de começar as nossas vidas e seguir adiante na busca de escrever nossa história, pois somos nós os autores de cada capítulo. Então, se em algum momento você já torceu por mim, apoiou-me, acreditou que eu conseguiria, sofreu junto comigo, ajudou-me a superar os obstáculos.... é com enorme satisfação, que digo que estou realizando um sonho e gostaria de compartilhar essa vitória com cada um de vocês que tornaram minha caminhada menos árdua e mais resiliente, perseverante e serena.

Agradeço a Deus por sua infinita bondade em me conceder mais essa oportunidade;

Agradeço ao meu Arcanjo Rafael pelas suas intercessões e companhia constante durante toda a minha caminhada;

Agradeço aos meus pais, Conceição e Vicente, por nunca medirem esforços para me proporcionar uma boa educação e pela dedicação em prol dos meus estudos;

Aos meus irmãos, Cosme e Damião, por serem meus amigos e pelos momentos de distração nos momentos mais difíceis;

Ao Prof. Dr. Luís Eduardo pela paciência, serenidade, compreensão, orientação, companheirismo durante essa longa jornada;

Ao meu co-orientador, professor Ueki, pelas sugestões sempre pertinentes no decorrer da execução do estudo;

A professora Zora pelas suas valiosas sugestões na mudança do projeto e direcionamentos necessários na sua execução;

A todos da banca, as professoras Iara e Laura e aos professores Nivan e Paulo por terem aceitado o convite e pelas contribuições pertinentes de cada um;

Aos grandes parceiros do SENAI/CIMATEC (Salvador), Marcos e Everton (in memoriam) pelo auxílio na extrusão do material para a confecção dos corpos de prova;

Aos professores das constantes bancas de seminários.... Cristiane Xavier, Michele Cardinale, Rosane Oliveira, Zora Ionara, Zaine Teixeira, Gustavo Brito, Nivan Bezerra, João Batista, Gisélia Cardoso, Marcelo Barros, Iara Gimenez, Marcelo Leite. Cada um de vocês foram valiosos nas sugestões pertinentes para a melhoria do estudo;

Ao professor Airon do Departamento de Engenharia agrônômica pelo auxílio nas análises do solo;

A professora Bárbara Zoppas do Laboratório de Parasitologia e Micologia da Universidade Caxias do Sul pelas análises microbiológicas do solo;

Ao companheiro/amigo Fabrício pelo incentivo inicial e constante, principalmente nos momentos mais difíceis da pesquisa;

Aos colegas de sala e laboratório: Douglas, Geane, Jamilly, Mirna, Lane, Diego, Leila, Danilo, Renata, Diego, Cristiane, Silmara, Cristiane e tantos outros, pelos incentivos e palavras de apoio quando eu mais precisava;

Às companheiras Geane e Jamilly pelo apoio e incentivo incondicional em todos os momentos;

Ao estudante Renan Celestino pelas sugestões nos inúmeros ensaios mecânicos;

Ao grande amigo Érick Oliveira pela ajuda na confecção das estufas para o ensaio de biodegradação;

A professora Gisela Brasileiro pelas orientações necessárias para o ensaio de envelhecimento acelerado por ultravioleta (UV);

Aos técnicos Edinaldo e Shirlei, por toda a assistência e companheirismo, e aos colaboradores, dona Núbia e Anne, pelos momentos de distração nos corredores do P²CEM;

Ao grande amigo George Ricardo pelas orientações para a melhoria da tese e dos artigos científicos em andamento;

Aos professores Michele, Cristiane, Rosane, Iara, João, Nivan, Gisélia, Marcelo Barros, Zora, Zaine, Gustavo e Marcelo Leite, pelas suas pertinentes sugestões durante as disciplinas de pesquisa que bastante acrescentaram neste trabalho;

A todos os alunos de graduação do curso de Engenharia de materiais, na pessoa de Thiago, pelas conversas e momentos de distração;

Aos técnicos da CIMATEC/Salvador, Marcos Vinícius e Everton (*in memoriam*), pela ajuda imprescindível na confecção dos corpos de prova e análise de impacto;

Aos meus colegas de trabalho que, na medida do possível, permitiram que conciliasse meus estudos com o trabalho;

Enfim, gostaria de compartilhar este momento com todos aqueles que, direta ou indiretamente, favoreceram para a realização deste sonho!

Gratidão é o sentimento que preenche meu espírito neste momento.

Resumo da tese apresentada ao P2CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE COM CASCA DE ARROZ E OXIBIODEGRADANTE PARA A PRODUÇÃO DE TUBETES FLORESTAIS

Cristiano Cunha Costa

Fevereiro/2018

Orientador: Prof. Dr. Luís Eduardo Almeida

Co-Orientador: Prof. Dr. Marcelo M. Ueki

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O uso de resíduos agrícolas, como a casca de arroz (CA), para a produção de compósitos poliméricos baratos e eco-amigáveis surge como um campo de interesse promissor. O objetivo deste trabalho foi a preparação e caracterização de compósitos à base de polietileno de alta densidade (PEAD) com casca de arroz e um oxibiodegradante orgânico (EG) para a produção de tubetes florestais. Os testes de fotodegradação e degradação em solo simulado foram realizados por 90 e 180 dias, a fim de estudar a decomposição desses compósitos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica sugerem que a degradação das amostras dos compósitos foi mais extensa do que a amostra de PEAD puro, provavelmente porque os compósitos apresentam intensa absorção de luz na faixa UV, facilitando o processo de degradação mesmo antes da biodegradação. Além disso, após a introdução

de partículas de casca de arroz na matriz polimérica, as propriedades mecânicas de tração e flexão, experimentaram mudanças significativas, sugerindo que as partículas de CA foram dispersas homogeneamente em toda a matriz de polímero. Além disso, foi possível a identificação de microrganismos com atividade de biodegradação do polietileno, como *Aspergillus niger*, *Penicillium spp.*, *Trichoderma spp.*, *Rhizopus spp.* Os resultados demonstraram que o compósito de PEAD, CA e EG são materiais atraentes para a produção de tubetes com excelentes propriedades mecânicas, sendo, também, facilmente decompostos no ambiente, após serem descartados.

Palavras-chave: Compósito polimérico, Polietileno de alta densidade, Casca de arroz, Biodegradação, Propriedades mecânicas.

Abstract of Thesis presented to P2CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGH DENSITY
POLYETHYLENE COMPOSITES WITH RICE HUSK AND OXIBIODEGRADANT
FOR THE PRODUCTION OF FOREST TUBES

Cristiano Cunha Costa

February/2018

Advisor: Prof. Dr. Luís Eduardo Almeida

Co-Advisor: Prof. Dr. Marcelo M. Ueki

Department: Materials Science and Engineering

The use of agricultural waste, such as rice husk (RH), for the production of cheap and eco-friendly polymer composites has emerged as a promising field of interest. The aim of this work was the preparation of high-density polyethylene (HDPE)-based composites reinforced with rice husk and an organic pro-oxidant (EG) for the production of seedlings tubes. Photodegradation and degradation tests in simulated soil were performed for 90 and 180 days in order to study the decomposition of these composites. The SEM and OM images suggest that degradation of the composites samples was more extensive than the pure HDPE samples, probably because the composites present intense light absorption in the UV range, facilitating the degradation process even before biodegradation begins. In addition, after introducing RH particles in the polymeric matrix, the mechanical tensile and flexural properties, experienced

significant changes, suggesting that the RH particles were homogeneously dispersed throughout the polymer matrix. In addition, it was possible to identify microorganisms with polyethylene biodegradation activity, such as *Aspergillus niger*, *Penicillium spp.*, *Trichoderma spp.*, *Rhizopus spp.* The results have demonstrated that HDPE, RH, and EG are attractive materials for the design of polymeric composites for the production of seedlings tubes with excellent mechanical properties, being, also, easily decomposed in the environment once discarded.

Keywords: Polymer composites, High-density polyethylene, Rice husk, Biodegradation, Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Recipiente do tipo tubete usado em viveiros florestais	23
Figura 2 - Estrutura química do polietileno	28
Figura 3 - Processos de degradação abiótica e biótica de Polietileno de Alta Densidade	31
Figura 4 - Reações de foto-oxidação do polietileno indicando os mecanismos de Norrish I e II	32
Figura 5 - Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo <i>Norrish</i> I	33
Figura 6 - Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo <i>Norrish</i> II.....	34
Figura 7 - Mecanismo de ação enzimática na degradação biótica de polímeros	36
Figura 8 - Processo de degradação abiótica de PE contendo oxibiodegradantes	38
Figura 9 - Dimensões e formato do corpo de prova injetado	52
Figura 10 - Micrografias da superfície da casca de arroz: (a) superfície externa com aumento de 150 vezes; (b) superfície externa com aumento de 1.000 vezes. (c) (d) superfícies internas da casca de arroz obtida pelo MEV ampliado a 500 vezes	60
Figura 11 – EDS da camada superficial da casca de arroz: (a) camada externa da casca de arroz; (b) camada interna da casca de arroz	61
Figura 12 - Análise das propriedades térmicas das partículas da casca de arroz. (a) Curvas de TG e (b) curvas de DTG	64
Figura 13 - Espectro no FTIR em modo ATR para a casca de arroz	66

Figura 14 - Espectro no FTIR em modo ATR para o aditivo oxibiodegradante orgânico EG15 na base de PEAD	71
Figura 15 - Espectro UV-vis das amostras (a) PEAD, (b) PEAD/EG, (c) PEAD/CA e (d) PEAD/CA/EG antes (inicial) e após o ensaio de biodegradação em diferentes condições	74
Figura 16 - Micrografia dos compósitos: (a) PEAD/CA e (b) PEAD/CA/EG, destacando a formação de microfibrilas entre carga/matriz	75
Figura 17 - Reação de interação do anidrido maléico com a partícula da casca de arroz	77
Figura 18 - Espectros de FTIR-ATR: A) Na região de 600 a 200 cm^{-1} e B) Na região de 2700 a 3500 cm^{-1}	79
Figura 19 - Deformação na ruptura das amostras PEAD, PEAD/EG, PEAD/CA e PEAD/CA/EG antes (inicial) e após ensaio de biodegradação sob diferentes condições	81
Figura 20 - Módulo de elasticidade das amostras PEAD, PEAD/EG, PEAD/CA e PEAD/CA/EG antes (inicial) e após ensaio de biodegradação sob diferentes condições	83
Figura 21 - Tensão na ruptura das amostras PEAD, PEAD/EG, PEAD/CA e PEAD/CA/EG antes (inicial) e após ensaio de biodegradação sob diferentes condições	84
Figura 22 - Tensão em flexão das amostras PEAD, PEAD/EG, PEAD/CA e PEAD/CA/EG antes (inicial) e após ensaio de biodegradação sob diferentes condições	85
Figura 23 - Módulo de elasticidade em flexão das amostras PEAD,	

PEAD/EG, PEAD/CA e PEAD/CA/EG antes (inicial) e após ensaio de biodegradação sob diferentes condições	87
Figura 24 - FTIR dos compósitos após envelhecimento acelerado e ensaio de biodegradação aos 180 dias	91
Figura 25 - Micrografias dos compósitos após envelhecimento acelerado e biodegradação aos 90 e 180 dias	92
Figura 26 - Microscopia óptica dos compósitos após envelhecimento acelerado e biodegradação aos 90 e 180 dias	94
Figura 27 - Ensaio por líquido penetrante dos compósitos após envelhecimento acelerado e biodegradação aos 90 e 180 dias	97
Figura 28 - Colônias de microrganismos do solo simulado 7 dias após inoculação: (a) amostra de solo com 90 dias de biodegradação. (b) amostra de solo com 180 dias de biodegradação	99
Figura 29 - Colônias de fungos identificadas nas amostras de solo simulado aos 90 e 180 dias de biodegradação (ampliado 40 vezes). (a) <i>Aspergillus niger</i> ; (b) <i>Penicillium spp.</i> ; (c) <i>Trichoderma spp.</i> ; (d) <i>Rhizopus spp</i>	100
Figura 30 - Compósito PEAD/CA/EG aos 180 dias de biodegradação em solo simulado	101
Figura 31 - Micrografias dos compósitos com a “formação de biofilmes” após 180 dias de biodegradação: (a) Compósito PEAD/CA; (b) Compósito PEAD/CA/EG	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composições analisadas	51
Tabela 2 - Quantidade dos elementos químicos da casca de arroz obtidos por Fluorescência de Rios X	63
Tabela 3 - Bandas de vibração encontradas na casca de arroz e atribuição de acordo com a literatura	68
Tabela 4 - Composição química do aditivo oxibiodegradante	69
Tabela 5 - Grau de cristalinidade (%) para o polietileno e seus compósitos após ensaio de biodegradação	88
Tabela 6 - Resultado da análise da fertilidade do solo simulado antes e depois do ensaio de biodegradação	104

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xv
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivo Geral	21
2.2. Objetivos Específicos	21
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1. Uso de tubetes florestais na produção de mudas florestais	22
3.2. Compósitos poliméricos	25
3.2.1. Casca de arroz	26
3.2.2. Polietileno	28
3.3. Degradação do polietileno	30
3.3.1. Degradação abiótica	31
3.3.2. Degradação biótica	34
3.4. Uso de oxibiodegradantes na degradação do polietileno	37
4. REVISÃO DA LITERATURA	41
5. MATERIAIS E MÉTODOS	48
5.1. Materiais precursores e suas caracterizações	48
5.2. Produção dos compósitos de polietileno e casca de arroz	50
5.2.1 Extrusão dos compósitos e das misturas controle	50

5.2.2. Injeção dos corpos de prova	50
5.3. Avaliação da degradação abiótica e biótica dos compósitos	54
5.3.1 Degradação abiótica dos compósitos por radiação ultra-violeta	54
5.3.2. Avaliação da degradação biótica dos compósitos em solo simulado	55
5.4. Análise microbiológica e química do solo simulado	57
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1. Caracterização das partículas de casca de arroz	59
6.2. Caracterização do aditivo oxibiodegradante orgânico	69
6.3. Caracterização dos compósitos	72
6.3.1. Propriedades ópticas	73
6.3.2. Análise da adesão da casca de arroz à matriz polimérica	75
6.4. Caracterização dos compósitos após ensaio de biodegradação	80
6.4.1. Propriedades mecânicas	80
6.4.2. Efeito da biodegradação no grau de cristalinidade dos compósitos	88
6.4.3. Propriedades físicas	90
6.4.4. Propriedades morfológicas	92
6.5. Caracterização do solo simulado	98
7. CONCLUSÃO	107
8. REFERÊNCIAS	109

1. INTRODUÇÃO

O uso de materiais plásticos na agricultura apresentou um aumento nas últimas décadas devido ao baixo custo, versatilidade para várias aplicações, boas propriedades mecânicas para manuseio e crescente demanda mundial de sacolas, embalagens e recipientes dos produtos agrícolas alimentícios. Os polímeros, como o poli(cloreto de vinila) (PVC), o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno de alta densidade (PEAD), o polipropileno (PP) e o copolímero etileno/acetato de vinila (EVA), são utilizados para os mais diferentes fins na agricultura, incluindo cobertura de estufa e túnel de filmes, reboque de silagem, sombreamento e redes de proteção, tubos para irrigação e drenagem, filmes de forragem e solarização de solo, confecção de redes para operações de colheita e pós-colheita, bandejas e tubetes de mudas e embalagens, como sacos e potes (BRIASSOULIS et al., 2007; BRODHAGEN et al., 2017; VOX et al., 2016).

A popularização de materiais plásticos para fins florestais gerou preocupação devido ao aumento de impactos negativos no meio ambiente. Estima-se que o consumo anual de plásticos utilizados em aplicações agrícolas seja equivalente a, aproximadamente, 6,5 milhões de toneladas em todo o mundo, resultando em maiores quantidades de resíduos plásticos (LANORTE et al., 2017). Deste modo, esses materiais se acumulam nos aterros sanitários e no meio ambiente, trazendo impactos ambientais nos oceanos, nas bacias hidrográficas e no solo, principalmente, pois das 6,3 bilhões de toneladas produzidas nos últimos 50 anos, 79% estão nos aterros sanitários e no meio ambiente com dificuldade de degradação (GEYER et al., 2017).

Especificamente no setor florestal, observou-se, em 2016, um aumento de 10,8% do setor da silvicultura em relação ao ano anterior (BRASIL, 2017a). Tal situação requer um aumento na utilização de tubetes de polietileno para a produção de mudas florestais. Tais recipientes são de difícil degradação e derivados de fontes não renováveis, tornando-se um grave problema ambiental, pois são hidrocarbonetos que apresentam hidrofobicidade, são resistentes à hidrólise e não são biodegradáveis (JAKUBOWICZ, 2003).

Por conta disso, alguns pesquisadores tentaram desenvolver tubetes biodegradáveis com algum tipo de fibra lignocelulósica (CARDOSO et al., 2012; CASARIN et al., 2013; ANDERSON et al., 2013). Por outro lado, embora haja tubetes biodegradáveis no mercado, eles não atendem os objetivos no que se refere à dinâmica de produção de mudas florestais, uma vez que apresentam baixa resistência mecânica, apresentando fissuras e deformações na estrutura do tubete, dificultando o manuseio em viveiro e transporte a campo.

Há alguns estudos sobre as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do polietileno de alta densidade e casca de arroz para a produção de compósitos (AYSWARYA et al., 2012; ORTIZ et al., 2014; FÁVARO et al., 2010; WANG et al., 2014; ZHAO et al., 2009). Estes trabalhos demonstram resultados satisfatórios da junção da casca de arroz e da matriz polimérica, porém há a dificuldade de degradação da cadeia do polietileno pela ação de microrganismos no meio ambiente e nos aterros sanitários.

Para a degradação do polietileno, os oxibiodegradantes mais utilizados possuem metais pesados como o cobalto (Co), manganês (Mn) e ferro (Fe) na sua composição. Para Aremu et al. (2017) a concentração de metais pesados no solo pode trazer efeitos negativos ao meio ambiente e à saúde humana, não

sendo, assim, uma alternativa viável para a produção de compósitos com estes tipos de oxibiodegradantes.

Considerando a necessidade crescente de se desenvolver novos compósitos com propriedades mecânicas adequadas ao setor florestal e fácil degradação e/ou biodegradação, este trabalho teve como foco a produção de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) e partículas de casca de arroz (CA) com a adição de oxibiodegradante orgânico (EG) para a produção de tubetes florestais.

Assim, no que se refere à aplicabilidade deste tipo de tubete, há a necessidade de se estudar sobre o comportamento do mesmo, pois é interessante que, durante seu manejo em viveiro até a fase de plantio, estes recipientes resistam às condições ambientais, não apresente fissuras/rachaduras durante o manuseio e possua biodegradabilidade pós-consumo. Desta maneira, é interessante caracterizá-lo quanto às propriedades mecânicas, morfológicas e de biodegradabilidade deste compósito a partir da necessidade de uso final dentro do setor florestal.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Produzir e caracterizar compósito de polietileno de alta densidade com partículas de casca de arroz e com a adição de oxibiodegradante orgânico visando a produção de tubetes florestais.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar fisicoquimicamente os materiais precursores do compósito;
- Produzir por extrusão e injeção o compósito e as misturas controle;
- Determinar as propriedades mecânicas dos compósitos e das misturas controle;
- Avaliar a degradação abiótica acelerada dos compósitos e misturas controle;
- Promover a degradação biótica dos compósitos naturalmente e artificialmente em solo simulado;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Uso de tubetes na produção de mudas florestais

Na escolha de um tipo de recipiente para a produção de mudas, alguns critérios devem ser levados em consideração: formação do sistema radicular; tamanho e reaproveitamento dos recipientes; e custos (FERRAZ; ENGEL, 2011).

A produção de mudas em recipientes é o sistema mais utilizado, principalmente, por permitir a melhor qualidade em razão do melhor controle dos fatores de nutrição, proteção das raízes contra danos mecânicos e desidratação, além de propiciar o manejo mais adequado no viveiro, transporte, distribuição das mudas e plantio (FERRAZ; CEREDA, 2010). Desta maneira, destaca-se o uso de tubetes para a produção de mudas em viveiros florestais.

O uso de tubetes (figura 1) se iniciou no Brasil na década de 70. Produzidos a partir de polipropileno, difundiu-se na produção de mudas de espécies de rápido crescimento com fins comerciais devido às vantagens operacionais, econômicas e biológicas (MOREIRA et al., 2010).



Figura 1 - Recipiente do tipo tubete usado em viveiros florestais.

Por outro lado, o uso de tubetes feitos de polietileno ocorreu somente na década de 80 e, atualmente, ainda é o recipiente mais utilizado para a produção de mudas florestais (CAMPINHOS JÚNIOR; IKEMORI, 1983; WENDLING, 2010), por proporcionar melhor qualidade em razão de melhor controle nutricional, proteção das raízes contra danos mecânicos e desidratação, facilita o manejo no viveiro, transporte, distribuição das mudas e plantio (CALEGARI et al. 2011, WENDLING, 2010). Além disso, o uso dos tubetes permite a reutilização do recipiente por mais de 5 anos, dependendo do armazenamento adequado (WENDLING; DUTRA, 2010; FERRAZ; ENGEL, 2011; LISBOA et al., 2012).

Os tubetes são considerados inertes ao ataque imediato de microrganismos, apresentando maior ciclo de vida útil e, conseqüentemente, acarretam sérios problemas ambientais, visto que, após o seu descarte, podem ficar na área de plantio por esquecimento ou desleixo, contribuindo para o aumento da quantidade de resíduos plásticos no meio ambiente (CASARIN et al., 2013).

Os tubetes de polietileno levam cerca de 400 anos para a sua completa degradação no meio ambiente natural, tornando-se necessária a busca de novas tecnologias no sentido de desenvolver materiais poliméricos biodegradáveis duráveis e com aplicabilidade em substituição aos polímeros sintéticos (LEITE et al., 2010; KUMAR et al., 2010).

Tendo em vista este aspecto, há no mercado, alguns tubetes biodegradáveis com algum tipo de fibra lignocelulósica, como, por exemplo, bagaço da cana-de-açúcar (DIAS, 2011), papel reciclado (CARDOSO et al., 2012), amido (CARASCHI; LEÃO, 1999), pó de madeira (CARASCHI; LEÃO, 2000; ARTHUR JÚNIOR et al., 2011; CASARIN et al., 2013; ANDERSON et al., 2013), dentre outros.

Entretanto, estes recipientes biodegradáveis não satisfazem a necessidades do setor florestal, uma vez que se degradam durante a permanência em viveiro e apresentam baixa resistência mecânica ao manuseio (ARTHUR JÚNIOR, 2011).

Os tubetes elaborados a partir de uma matriz polimérica e fibra natural poderiam mudar a dinâmica de produção de mudas florestais, pois possibilitariam uma redução na dependência de materiais plásticos, oriundos da indústria petroquímica, na área da silvicultura. Dessa maneira, haveria economia energética na produção dos tubetes devido à inserção de resíduos agroindustriais (FERRAZ; CEREDA, 2010; LISBOA et al., 2012).

Assim sendo, propostas de estudo nesta área se alinham com as necessidades e respeito ao meio ambiente, com uso de matérias-primas renováveis, menores gastos de energia e redução no volume de resíduos, o que proporcionaria uma melhoria na qualidade de vida da população. A adoção

de tubetes, feitos a partir de um compósito, passa pela necessidade de caracterizá-los, quanto às suas propriedades mecânicas, e compará-los quanto ao uso com seus congêneres processados a partir de polímeros convencionais advindos da indústria petroquímica, inclusive o desenvolvimento das mudas (FERRAZ; ENGEL, 2011; SURYA; RAHMAN, 2011).

3.2. Compósitos poliméricos

Compósito é definido como um material que consiste de duas ou mais fases numa escala macroscópica na qual as propriedades são projetadas para serem otimizadas, ou seja, consiste em atingir uma combinação de propriedades que não é obtida por um material individualmente e, também, incorporar as melhores características de cada um dos materiais que o compõem (MARINUCCI, 2011; CALLISTER, 2012).

A combinação de uma matriz polimérica a partículas naturais tem despertado o interesse de alguns estudiosos por possuírem boas propriedades mecânicas, baixa abrasividade, menor dependência de fontes alternativas fósseis e baixo custo. Estas fibras podem permitir, ainda, que o compósito apresente uma possível degradação após o descarte (BARMAN et al., 2015).

Trata-se de uma alternativa para a produção de materiais que apresentam baixo impacto negativo ao meio ambiente, favorecendo a utilização de materiais de fonte natural renovável de origem agrícola e florestal (SANTOS et al., 2010; MORANDIM-GIANNETTI et al., 2012). Assim, dentre os resíduos gerados no processamento de produtos agroflorestais, pode-se destacar juta, sisal, fibra de coco, aparas de madeira, pó de madeira, fibra da cana-de-

açúcar, casca de arroz, casca de café e fibra de algodão (ARAÚJO et al., 2010; CORREA et al., 2003; FURLAN et al., 2012; MARINELLI et al., 2008; MELO et al., 2012; SILVA et al., 2009).

Nesse sentido, há algumas pesquisas que foram realizadas com compósitos de polietileno e casca de arroz, podendo ser citados trabalhos de Ayswarya et al. (2012), Wang et al. (2014), Ahmad et al. (2012), Bilal et al. (2013), Ortiz et al. (2014), Majeed et al. (2014), Zuhaira e Rahmah (2013a), Emadi et al. (2013), Zuhaira e Rahmah (2013b), Carvalho et al. (2011), Petchwattana et al. (2012), Kord (2013), dentre outros.

Sobre estudo de compósitos de polietileno com casca de arroz, Bilal et al. (2014) concluíram que os mesmos apresentaram propriedades mecânicas satisfatórias no que se refere aos ensaios mecânicos de tração e flexão, porém há a necessidade de estudos mais específicos no que se refere ao seu uso.

3.2.1. Casca de arroz

Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura, há uma estimativa de aumento para a produção de mais de 1,3 milhões de toneladas de arroz em todo o mundo (FAO, 2016), atingindo um total de 8,1 milhões de toneladas em 2017. Desta maneira, o Brasil possui um grande potencial, uma vez que é a terceira maior cultura de grãos do país ficando atrás somente da soja e do milho (DELLA et al., 2001; CONAB, 2009; FURLAN et al., 2012).

No que se refere ao estado de Sergipe, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), houve um aumento na produção

na safra de 2017 em relação à do ano anterior, atingindo um aumento de 63,7% na produção de arroz com casca (BRASIL, 2017b). Entretanto, após beneficiamento, os resíduos de casca dessa produção chegam a 20%, aproximadamente (DELLA et al., 2006; SILVA et al., 2012).

As cascas de arroz, quando removidas durante o beneficiamento do arroz, possuem baixo valor comercial, pois possuem um elevado teor de sílica e ainda não possuem valor nutritivo, não sendo possível a sua utilização como alimentação humana ou animal (DELLA et al., 2006; SILVA et al., 2012). Desta forma, é um material que não apresenta interesse econômico de reuso em qualquer outro processo.

Por outro lado, os resíduos do processamento agrícola da casca de arroz, dentro de uma perspectiva ambiental, podem ser reutilizados no desenvolvimento de materiais de engenharia, pois apresentam compatibilidade de uso e reaproveitamento como materiais de descarte da produção agrícola (MACHADO et al., 2010a; GUTIÉRREZ et al., 2012).

A casca de arroz possui um valor elevado teor de sílica na sua composição, principalmente na camada externa, podendo proporcionar a obtenção de compósitos com melhores propriedades mecânicas quando comparados a compósitos obtidos com outras fibras lignocelulósicas, por exemplo (CARVALHO et al., 2011).

Além disso, a utilização de casca de arroz é interessante devido ao fato de ser biodegradável, proveniente de fontes renováveis, de grande disponibilidade e de baixo custo (MACHADO et al., 2010b; MACHADO et al., 2010a)

3.2.2. Polietileno

Aproximadamente, cerca de 260 milhões de toneladas de polímeros sintéticos são produzidos no mundo, sendo que o polietileno é o que apresenta maior consumo global, atingindo um total de 35,5% de todos os polímeros consumidos mundialmente no ano de 2015 (ABIPLAST, 2015). O Polietileno é um termoplástico formado de longas cadeias a partir do monômero etileno (PEACOCK, 2000) (figura 2).

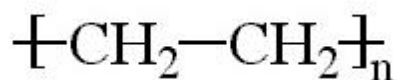


Figura 2 - Estrutura química do polietileno

Trata-se de um polímero semicristalino cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (PEACOCK, 2000). Comercialmente, são encontrados vários tipos de polietilenos, que apresentam um grau maior ou menor de ramificações e massas molares. As ramificações têm influência direta na cristalinidade, densidade e outras propriedades do polímero, ou seja, quanto maior o número de ramificações da cadeia, mais amorfo será o polímero e menor será sua densidade, da mesma forma, quanto mais linear a cadeia, mais cristalino e, portanto, maior sua densidade (ELIAS, 1993).

Quanto à configuração das cadeias poliméricas e a sua densidade, o polietileno pode ser classificado como: PEAD (Polietileno de Alta Densidade), PEAD (Polietileno de Média Densidade), PEBDL (Polietileno de Baixa

Densidade Linear) e PEBD (Polietileno de Baixa Densidade), podendo ser usado em diversas aplicações na indústria de plásticos, abrangendo aos processos de extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção, resultando em fios, sacos, sacolas, frascos, embalagens, baldes, brinquedos, tampas, potes, dentre outros (HARPER, 1994; BRASKEM, 2008).

Dentre estes tipos, o polietileno de alta densidade (PEAD) é o que apresenta maior produção no mundo, alcançando um percentual de 14,6% de todos os polietilenos produzidos em 2015 (ABIPLAST, 2015). Apresenta uma cadeia essencialmente linear, ou seja, com baixo teor de ramificações o que confere a este polímero maior cristalinidade, podendo chegar a 80% de cristalinidade, e densidade (COUTINHO et al., 2003).

A linearidade das cadeias do PEAD torna a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias mais eficientes, fazendo com que as forças intermoleculares do tipo Wan Der Waals possam interagir mais intensamente e aumentem a sua cristalinidade em relação ao polietileno de baixa densidade, por exemplo (COUTINHO et al., 2003).

Entretanto, as regiões amorfas, ramificadas, são oxidadas mais rapidamente em relação às regiões cristalinas do PEAD devido a duas razões: maior reatividade do polietileno em pontos ramificados e maior difusão de oxigênio nos domínios amorfos (KLYOSOV, 2007).

As características apresentadas pelo PEAD, como a alta cristalinidade, hidrofobicidade, e, até mesmo, sua fonte de obtenção (petróleo), contribuem para a sua resistência à degradação (BASTIOLI, 2005; PAOLI, 2008), fazendo com que produtos provenientes desse tipo de material sejam tidos como grandes “vilões”, no que diz respeito ao seu descarte final, por terem uma

estimativa de séculos para sua completa degradação no meio ambiente natural (GARLOTTA, 2001).

3.3. Degradação do polietileno

Tem havido um aumento de pesquisas visando a busca de soluções para minimizar problemas ambientais causados pelos materiais poliméricos, dentre eles o polietileno, que são descartados inadequadamente na natureza (KYRIKOU et al., 2011; GOMES et al., 2014).

O polietileno apresenta resistência à degradação devido à elevada massa molecular, hidrofobicidade e falta de grupos funcionais e/ou locais disponíveis na cadeia do polímero para o ataque microbiano (CORTI et al., 2010).

A degradação do polietileno ocorre por processos abióticos e bióticos (figura 3). A degradação abiótica pode consistir em mecanismos de degradação térmica, fotodegradação e degradação química. Já a degradação biótica envolve a ação de microrganismos como fungos e bactérias (SANTOS et al., 2013; DEVI et al., 2015; ALBERTSSON et al., 1987).

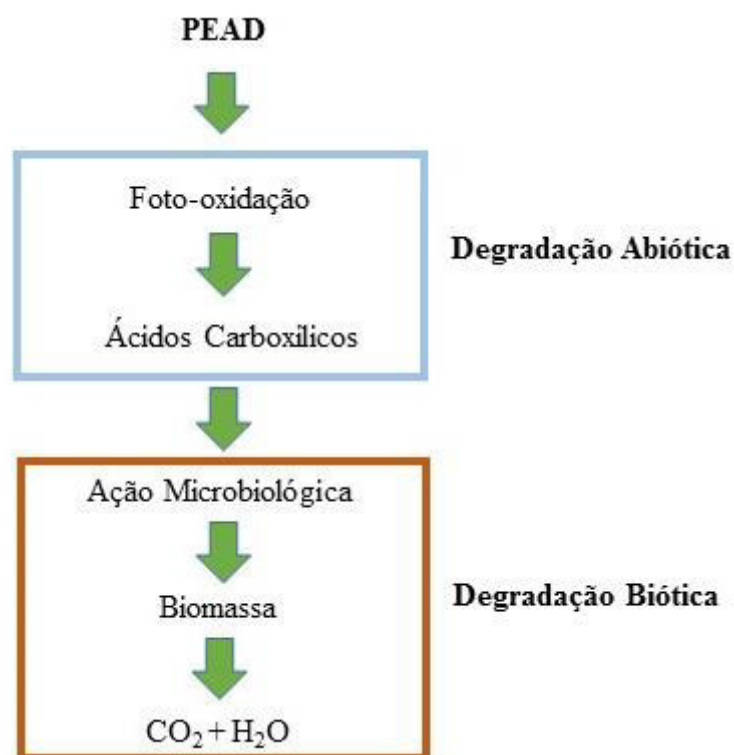


Figura 3 - Processos de degradação abiótica e biótica de Polietileno de Alta Densidade.

Para que haja a degradação do polietileno, é necessário que haja reações sinérgicas de degradação foto-oxidativa e atividade microbiológica, por exemplo, pois os produtos resultantes da quebra da cadeia do polímero são facilmente assimilados pelos microrganismos (TOKIWA et al., 2009).

3.3.1. Degradação abiótica

Um dos mecanismos que favorece a degradação do polietileno envolve a foto-oxidação e está esquematizado na figura 4.

grupos carbonila e regiões polares na matriz polimérica. Estas regiões ficam susceptível ao ataque de microrganismos reduzindo a massa molar do polímero (JAKUBOWICZ, 2003).

A decomposição do polietileno com formação de grupos carbonila é fruto da clivagem fotolítica conhecida pelas reações de Norrish I e/ou Norrish II (GOMES et al., 2014). O mecanismo de reação do tipo *Norrish I* (figura 5) tem como resultado a quebra de cadeia com cisão α homolítica, entre o grupo carbonila e o átomo adjacente do carbono (ALBERTSSON et al., 1987; JAKUBOWICZ, 2003; GOMES et al., 2014; JABARIM; LOFGREM, 1994).

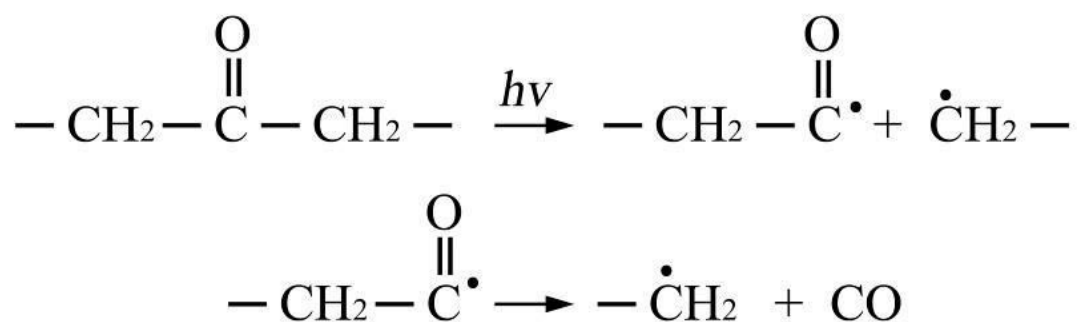


Figura 5 - Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo *Norrish I* (ALBERTSSON et al., 1997).

Pelo mecanismo de decomposição fotoquímica do tipo *Norrish II* (figura 6), ocorre a formação de um estado de transição de seis membros e a abstração de um átomo de hidrogênio, resultando uma olefina e um álcool ou cetona os quais são comprovados pela presença de grupos carbonílicos (1715 cm^{-1}) e grupos vinil ($905\text{--}915\text{ cm}^{-1}$) (ALBERTSSON et al., 1997; HOEKSTRA et al., 1995; STARK e MATUANA, 2004).

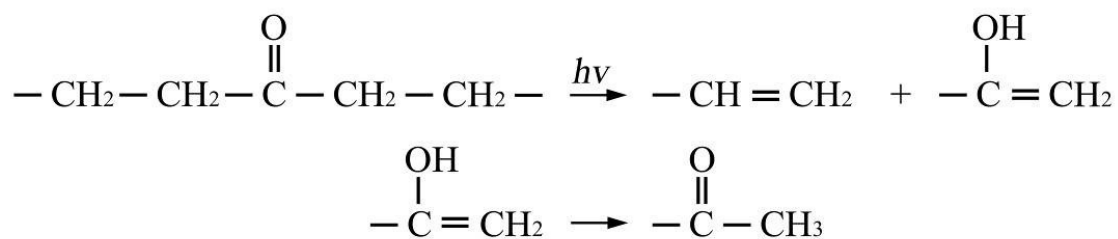


Figura 6 - Fotodegradação segundo mecanismo de reação tipo *Norrish II*

(ALBERTSSON et al., 1997).

A degradação do polietileno ocorre pela absorção da luz UV em ampla faixa, que se prolonga para além de 340nm, favorecendo, principalmente, mecanismos de degradação do tipo *Norrish II* (ORDEN et al., 2015).

3.3.2. Degradação biótica

Nessa etapa da degradação, é característica a presença de microrganismos que produzem enzimas responsáveis pela biodegradação, convertendo compostos orgânicos complexos em compostos orgânicos mais simples, mineralizados e redistribuídos em ciclos elementares como o carbono, nitrogênio e enxofre (CHANDRA; RUSTGI, 1998; MARK et al., 1987).

Diante deste processo, os fungos e bactérias são microrganismos importantes na biodegradação de polímeros, uma vez que secretam enzimas que, em contato com a matriz polimérica, provocam a cisão do material em segmentos menores (YASIN et al., 1994; HUANG et al., 1990). Essas enzimas são responsáveis pela catálise biológica de acordo com as suas particularidades de ação segundo Bragança e Rosa (2003). As hidrolases, por

exemplo, são enzimas que catalisam a hidrólise de ligações ésteres, éter e amidas. A celulase, geralmente encontrada em bactérias e fungos, é a enzima responsável por hidrolisar a celulose.

No entendimento de Gu (2003), as enzimas oxidativas secretadas por microrganismos podem induzir a reação de degradação dos polímeros a partir da colonização superficial, resultando na erosão da superfície do polímero em decorrência da formação de um biofilme.

No entendimento de Gu (2000), Gu (2005) e Nortermans et al. (1991), a formação do biofilme ocorre em alguns estágios para que ocorra a degradação superficial do polímero:

- 1) Fixação do microrganismo (cobertura da superfície, mascarando suas propriedades superficiais e contaminando o meio adjacente);
- 2) Consolidação do microrganismo na superfície (aumentando a desorção de aditivos e monômeros para fora da matriz por degradação microbial);
- 3) Ataque da enzima ou de radicais de origem biológica de polímeros e aditivos, provocando a fragilidade e perda das propriedades mecânicas;
- 4) Acúmulo de água penetrando na matriz polimérica, causando intumescimento;
- 5) Alteração da coloração dos polímeros, podendo ser causada pela excreção microbiana.

O processo de degradação microbiológica do polímero é melhor descrito de forma detalhada por Atlas e Bartha (1977) conforme a figura 7.

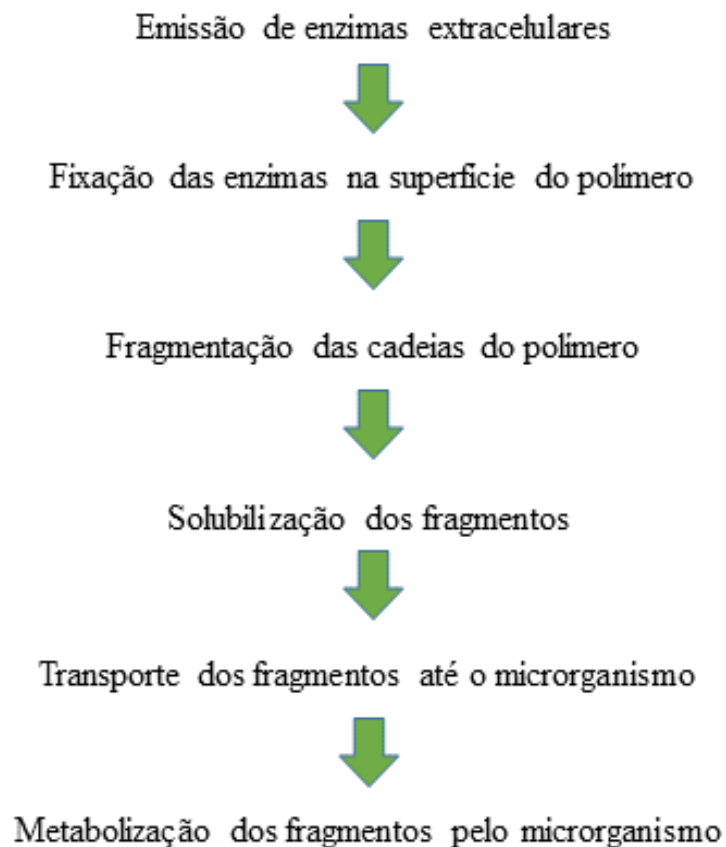


Figura 7 - Mecanismo de ação enzimática na degradação biótica de polímeros.

Adaptado de Atlas e Bartha (1977)

A degradação microbiológica de polímeros envolve algumas etapas importantes no que se refere à ação de fungos e bactérias através da ação enzimática. Inicialmente, ocorre a adesão do microrganismo na superfície no polímero, dando início ao processo de colonização. Em seguida, os fungos e bactérias começam a excretar enzimas despolimerases extra e intracelulares responsáveis pela fragmentação da superfície polimérica a partir de reações estereoquímicas, ou seja, a sua especificidade de atuação está atrelada a conformação do substrato, resultando em fragmentos de menor tamanho como cadeias menores de oligômeros, dímeros e monômeros os quais são

transportados para o interior dos microrganismos através da membrana plasmática por meio aquoso e finalizando com a rota de metabolização microbiológica dos fragmentos de acordo com a função de cada microrganismo (ATLAS E BARTHA, 1977; BHARDWAJ et al., 2012).

Os produtos finais desse processo de degradação é o dióxido de carbono, água ou metano, que são usados pelos microrganismos como fonte de energia para sua atividade metabólica (ARUTCHELVI et al., 2008; BHARDWAJ et al., 2012).

3.4. Uso de oxibiodegradantes na degradação do polietileno

Os plásticos comumente usados, dentre eles o polietileno, são resistentes à degradação biológica, resultando na sua permanência no meio ambiente por muito tempo e favorecendo desafios quanto à gestão desse tipo de resíduo (GOMEZ et al., 2013). Tal fato ocorre devido à sua característica de hidrofobicidade e resistência à hidrólise, e por esta razão não podem biodegradar, necessitando da ação de fatores abióticos para favorecer os processos de degradação (ARRÁEZ et al., 2018).

Alguns ramos da engenharia têm procurado novas tecnologias no que se refere à busca de alternativas para a redução do acúmulo de resíduos poliméricos no meio ambiente, através do desenvolvimento de materiais oxibiodegradáveis (GROSS; KALRA, 2002; BOTELHO et al., 2004).

Os materiais oxibiodegradáveis pertencem à categoria da poliolefinas tradicionais (polietileno, por exemplo) as quais são adicionados catalisadores que aceleram a oxidação química das cadeias poliméricas, denominados

agentes oxibiodegradantes (JAKUBOWICZ, 2003; WILES; SCOTT, 2006; CHIELLINI et al., 2006; ARRÁEZ et al., 2018).

Os oxibiodegradantes apresentam uma combinação iônica de metais como, por exemplo, manganês, cobre, ferro, cobalto, dentre outros, favorecendo o processo de catalisação na decomposição dos peróxidos associados com a quebra da cadeia do polietileno e, conseqüentemente, conduzindo o processo de biodegradação conforme figura 8 (BONHOMME et al., 2003; YAMADA-ONODERA et al., 2001; KOUTNY et al., 2006).

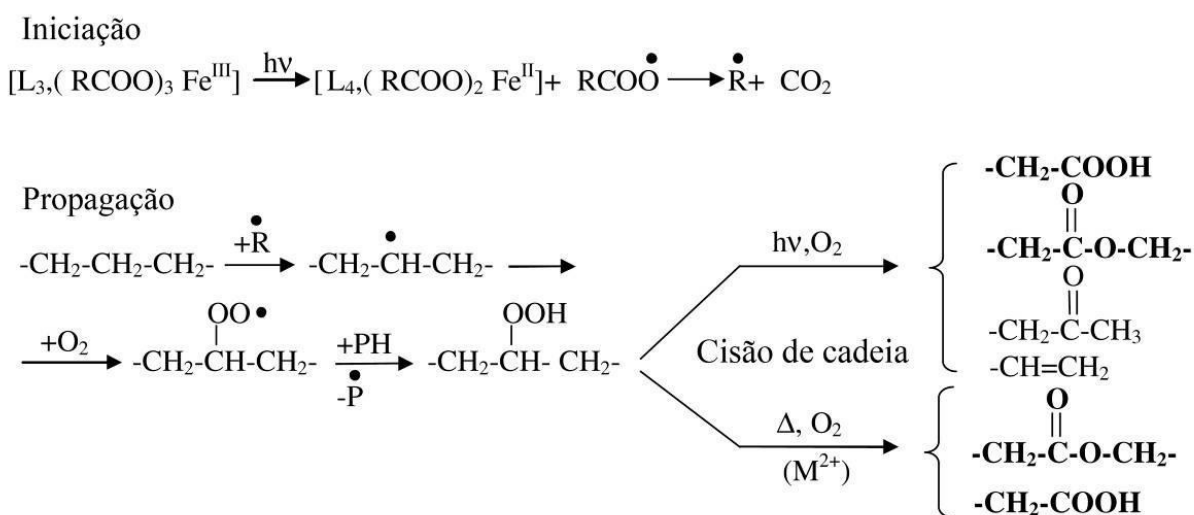


Figura 8 - Processo de degradação abiótica de PE contendo oxibiodegradantes. PH: cadeia polimérica; L: ligante apropriado (KOUTNY et al., 2006).

A adição de oxibiodegradantes na cadeia de polietileno favorece o seu processo de degradação devido à formação de radicais livres os quais reagem com o oxigênio, resultando em peróxidos e hidroperóxidos que, por sua vez, atuam como iniciadores da auto-oxidação do polietileno e participam dos mecanismos de oxidação, levando a reações conseqüentes via radical livre e à

oxidação do polímero (KHABBAZ et al., 1999). Deste modo, a presença de oxibiodegradantes tem favorecido a degradação abiótica, uma vez que facilita a quebra da cadeia do polietileno, em um primeiro momento, resultando em cadeias menores as quais serão consumidas pelos microrganismos na etapa de biodegradação (CORTI et al., 2010; JAKUBOWICZ, 2003).

Na literatura, há estudos que relatam o comportamento da degradação do polietileno com aditivos oxibiodegradantes que possuem metais pesados na sua composição como, por exemplo, Manganês (ABRUSCI et al., 2013; KIRYAKOVA et al., 2016; BENÍTEZ et al., 2013; KONDURI et al., 2011; MARYUDI et al., 2012; MARYUDI et al., 2013; JAKUBOWICZ et al., 2011), Cobalto (ABRUSCI et al., 2013; KIRYAKOVA et al., 2016; SAMAL et al., 2014; KONDURI et al., 2011; FOCKE et al., 2011), Titânio (YANG et al., 2006; MANANGAN et al., 2010; KONDURI et al., 2011), Cobre (FOCKE et al., 2011), dentre outros.

Entretanto, tais aditivos oxibiodegradantes, que possuem íons de metais na sua composição, causam sérios danos à saúde humana e impactos negativos ao meio ambiente, a depender da sua concentração, uma vez que possuem efeito acumulativo na cadeia trófica (MAGNA et al., 2014).

Dentro desse contexto, a adição de oxibiodegradantes orgânicos tem a função de promover/acelerar o processo de oxidação química das cadeias poliméricas, e essas reações podem ser desencadeadas após exposição à luz e/ou calor, permitindo a aceleração da biodegradação do compósito e, conseqüentemente, reduzindo a vida útil do mesmo (SAMAL et al., 2014; MONTAGNA et al., 2014). Deste modo, o processo de degradação do polietileno a partir de oxibiodegradantes orgânicos não causa impactos

negativos ao meio ambiente, pois não resultam em íons de metais pesados na natureza.

4. REVISÃO DA LITERATURA

Diante de uma perspectiva ambiental, a utilização de tubetes para a produção de mudas florestais se tornou um problema devido à dificuldade de degradação no meio natural. Estes recipientes produzidos de matriz polimérica de polietileno levam mais de 400 anos para a sua completa degradação na natureza (LEITE et al., 2010; KUMAR et al., 2010).

Pesquisadores vêm direcionando seus estudos na busca de alternativas que possibilitem o uso de novos produtos aliados à minimização do prejuízo das ações antrópicas ao meio ambiente no setor florestal (BARUD et al., 2011; MIRANDA; CARVALHO, 2011). No Brasil, pesquisas direcionadas envolvendo tubetes biodegradáveis são bem recentes e remontam a trabalhos desenvolvidos por Iatauro (2004); Ferraz e Cereda (2010), Arthur Júnior et al. (2011), dentre outros.

Por outro lado, pesquisadores ainda não chegaram a um resultado satisfatório no que se refere ao desenvolvimento de tubetes que atendam às necessidades do setor florestal, pois alguns estudos desenvolvidos relatam problemas com as propriedades mecânicas dos recipientes (ARTHUR JÚNIOR, 2011; CARDOSO et al., 2012; CONTI et al., 2012; FERRAZ et al., 2015; CASARIN et al., 2017), comprometimento no desenvolvimento e crescimento das plântulas (que são os embriões vegetais já desenvolvidos e ainda encerrados nas sementes) (OLIVEIRA; FIORINE, 2006; BRANT et al., 2013; FERRAZ et al., 2015; GUERRA et al. 2017) e viabilidade econômica (CONTI et al., 2012), trazendo transtornos para o desenvolvimento das mudas e manuseio no viveiro florestal.

Em estudo sobre o uso de tubete e de minitubete de compósito de Polihidroxibutirato (PHB) e pó de madeira para produção e plantio de mudas de eucalipto, Arthur Júnior (2011) verificou a abertura de fissuras nos tubetes de compósito e a deformação da estrutura do recipiente durante a permanência em viveiro, dificultando o manejo das mudas e inibindo o crescimento do sistema radicular no sistema de produção florestal.

Tubetes de PHB com fibras de sisal e de PHB com farinha de madeira foram estudados por Casarin et al. (2017). Os resultados mostraram que há uma limitação no uso desses recipientes devido à redução das propriedades mecânicas de flexão promovida pela sensibilidade a umidade existente no viveiro florestal, favorecendo a biodegradação antes do plantio em campo.

Ao analisar o desenvolvimento do plantio de mudas de árvores em tubetes biodegradáveis, Conti et al. (2012) observaram que após 45 dias de desenvolvimento das mudas, a resistência mecânica dos tubetes biodegradáveis de fibra de coco e bagaço de cana foi comprometida, pois o tempo mínimo de permanência em viveiro deveria ser de 90 dias, em média. Este rompimento ocorreu devido à alta capacidade de absorção de água que prejudicou a aderência das fibras. O aparecimento de fungos junto com os deslocamentos das fibras, também, acelerou a decomposição e o rompimento dos tubetes biodegradáveis.

Nas condições em que foram desenvolvidos os experimentos, os autores observaram que as mudas nos tubetes biodegradáveis não se desenvolveram como as mudas dos tubetes de polietileno. Isso aconteceu porque para os tubetes biodegradáveis houve a perda de água para o ambiente, provocando

um déficit hídrico na planta e a passagem da luz solar através dele, provocando um desenvolvimento inadequado da raiz da planta (Conti et al., 2012).

Em estudo das propriedades físicas e mecânicas de papéis reciclados utilizados para fabricação de tubetes, Cardoso et al. (2012) concluíram que os tipos de papel em estudo apresentaram propriedades físicas e mecânicas diferentes, sendo que um deles apresentou melhores propriedades, devendo ser indicado para a produção de tubetes, porém, devido ao seu elevado custo, deve-se estudar por parte das empresas produtoras, sua viabilidade econômica.

Além disso, com relação à influência dos tubetes biodegradáveis no crescimento e desenvolvimento das plântulas, Ferraz et al. (2015) analisaram a produção de espécie ornamental em tubete biodegradável de amido e raspa de madeira em substituição aos sacos plásticos e observaram que as mudas produzidas nos tubetes biodegradáveis apresentaram um desenvolvimento menor e que estes recipientes promoviam um déficit hídrico devido à sua alta permeabilidade, uma vez que o tubete biodegradável acabava absorvendo a umidade do substrato e implicando em falta de água para absorção por parte do vegetal.

De forma análoga, Iatauro (2001) avaliou o comprimento das raízes de *Eucalyptus grandis* produzidos em tubetes biodegradáveis (fécula de mandioca e raspa de madeira MDF) e em tubetes de plástico, ambos com mesmo volume e verificou que a média do comprimento das raízes das mudas dos tubetes biodegradáveis eram menores que as dos tubetes de plástico.

Oliveira e Fiorine (2006), na análise de crescimento de mudas de mandioca provenientes de estacas em diferentes recipientes para plantio,

notaram que as mudas cultivadas em tubetes plásticos foram superiores às mudas cultivadas em tubetes biodegradáveis em todos os atributos, indicativos de desenvolvimento e crescimento das mudas, sendo, portanto, o tubete plástico mais indicado para a produção de mudas de mandioca.

O uso de um recipiente biodegradável para a produção de mudas de maracujazeiro foi estudado por Guerra et al. (2017). Os resultados apontaram que as mudas de maracujá apresentaram menor crescimento em altura e diâmetro do caule no recipiente alternativo, devido à elevada permeabilidade deste material, pois o recipiente biodegradável pode estar carreando os nutrientes e diminuindo a quantidade disponível para as mudas, fator que contribui para mudas de qualidade inferior.

Em estudos sobre o desenvolvimento de plântulas com tubetes biodegradáveis feitos a partir de amido e bagaço de cana, Brant et al. (2013) observaram um amolecimento dos tubetes, assim como um comprometimento na germinação e crescimento da planta durante a permanência em viveiro, pois não propiciaram condições adequadas ao desenvolvimento das mudas.

Com relação à viabilidade econômica dos tubetes biodegradáveis, Conti et al. (2012) concluíram que a produção de mudas nos tubetes de fibra de coco e bagaço de cana tiveram maior custo que a dos tubetes de polietileno, principalmente em função do valor da mão de obra, seguido do gasto com os materiais utilizados na produção do tubete biodegradável, que é quase o dobro do tubete de polietileno.

Entretanto, cabe ressaltar que o uso de uma matriz polimérica deve ser considerado, pois toda a indústria de produção de tubetes é voltada para o uso de algum polímero como o polietileno, por exemplo, não sendo interessante a

eliminação de uma matriz polimérica no compósito, pois isso implica em uma reformulação em todo o processo de produção e injeção de tubetes plásticos, implicando, conseqüentemente, em gastos para o setor. Desta forma, a manutenção do PEAD como matriz polimérica aliada a inserção de uma fibra natural é algo que deve ser mantido, pois reduziria a demanda por uma matéria-prima advinda da indústria petrolífera e daria um destino adequado com a reutilização das cascas de arroz oriundas do setor agrícola.

Em estudo das propriedades mecânicas e morfológicas de compósitos de polietileno de alta densidade com casca de arroz, Tong et al. (2014) observaram que, entre as diferentes concentrações de casca de arroz no compósito, até 20% de casca é interessante para a manutenção das propriedades mecânicas, pois houve aumento da tensão em flexão dos compósitos, favorecida pela boa adesão entre a casca de arroz e a matriz polimérica.

Arrakhiz et al. (2013), em estudo das propriedades mecânicas de compósitos poliméricos com fibra natural, concluíram que houve um aumento significativo no módulo de elasticidade em tração e no módulo de flexão para a concentração de 20% de fibra lignocelulósica.

Ao estudar o efeito do agente de acoplamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno, polietileno de alta densidade e madeira, Dikobe e Luyt (2017) concluíram que a adição da casca de arroz favorece um aumento do módulo de elasticidade e a uma redução de deformação na ruptura, apresentando resultados satisfatórios nas propriedades mecânicas dos compósitos.

Quanto à matriz polimérica, o PEAD não se degrada no meio ambiente, podendo ser um desafio ambiental o desenvolvimento de um produto que atenda o setor florestal e, ainda, seja ecologicamente correto. Assim, na tentativa de dirimir este impasse, alguns estudos estão centrados na degradação abiótica do PEAD através do uso de aceleradores de biodegradação, oxibiodegradantes.

Abrusci et al. (2013), em estudo sobre o efeito de aditivos oxibiodegradantes em filmes de polietileno, concluíram que estearatos de metais de transição, como o manganês e cobre, têm excelente eficácia na aceleração no processo de fotodegradação do polímero.

Ao estudar o efeito comparativo de estereatos de metais como aditivos oxibiodegradantes na degradação bacteriológica de filmes de polietileno de baixa densidade termo e fotodegradados, Abrusci et al. (2013) concluíram que o uso de metais pesados utilizados na degradação polimérica resolve a questão do acúmulo do descarte inadequado de recipientes plásticos no meio ambiente.

Entretanto, Magna et al. (2014) concluíram que esses metais pesados tem efeito acumulativo na cadeia trófica, trazendo impacto ambiental negativo para o meio ambiente, para os animais e na saúde humana. Então, os autores sugerem que a exposição representa um risco real que deve ser considerado na tomada de decisões para mitigação do problema em curto e longo prazo, devido ao caráter acumulativo e aos potenciais efeitos adversos destes elementos nos seres humanos em longo prazo.

Diante dessa situação, torna-se necessário o estudo de um material que tenha a mesma função dos oxibiodegradantes, atualmente, utilizados à base de

metais pesados, porém com composição orgânica de modo a não trazer efeitos negativos ambientais. Assim sendo, propostas de estudo nesta área vem ao encontro das necessidades e respeito ao meio ambiente, com uso de matérias-primas renováveis, menores gastos de energia, redução no volume de resíduos, o que proporcionaria uma melhoria na qualidade de vida da população.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais precursores e suas caracterizações

Como matriz polimérica foi utilizado o PEAD de código IA59U3 fornecido pela Braskem. Possui distribuição de massa molar estreita para a moldagem por injeção e apresenta como propriedades de controle: Índice de fluidez de 7,3g/10min e Densidade de 0,96g/cm³.

O oxibiodegradante incorporado em base de PEAD é o EG15, fornecido pela TIV Plásticos. O presente aditivo orgânico facilita a degradação abiótica e biótica do polímero através de processos biológicos e químicos.

Como fase dispersa, foi utilizada a casca de arroz micronizada, com distribuição de tamanho entre 275 e 512,5 µm, fornecida pela cerealista Polisul e o compatibilizante utilizado foi o polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico (PE-g-MA₂), conhecido comercialmente por Orevac® 18507 e fornecido pela Arkema Innovative Chemistry.

A casca de arroz foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Infravermelho com Transformada de Fourier com utilização de um Atenuador de Refletância Total (FTIR-ATR), Fluorescência de Raio X (FRX) e propriedades térmicas (TG/DTG). O oxibiodegradante orgânico foi caracterizado por Infravermelho com Transformada de Fourier com utilização de um Atenuador de Refletância Total e Fluorescência de Raio X.

Na microscopia eletrônica de varredura, a qual foi utilizada para caracterizar a morfologia da superfície da camada interna e externa da casca

de arroz, utilizou-se o equipamento da marca JEOL JCM, modelo 5700, sob vácuo, operando à 5kV.

Depois, realizou-se a análise espectroscópica de energia dispersiva (EDS) acoplada ao aparelho de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), operando à 15,0 kV e magnificação de 50. Tanto para o MEV quanto para o EDS, a casca de arroz foi metalizada a partir do revestimento com camada de ouro, utilizando o equipamento Dentom Vacuum-DESK V.

Com relação a caracterização por FTIR, usou-se o espectrômetro Varian 640-IR acoplado a um acessório ATR (Atenuador de Refletância Total). A resolução do equipamento foi de 4cm^{-1} , com 64 varreduras e faixa de número de onda de $4000 - 600\text{ cm}^{-1}$.

Para a análise de FRX, a casca de arroz foi prensada manualmente com ácido bórico para formar uma pastilha de diâmetro de 15mm aproximadamente, e uma amostra do aditivo oxibiodegradante com menos de 10 mm de lâmina foi obtida através do aquecimento dos *pellets* em estufa. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de fluorescência de raios X da marca Bruker, modelo S8 Tiger. As análises foram realizadas com o feixe de raio X gerado a 40Kv e 10mA, sob vácuo.

As análises termogravimétricas para a casca de arroz foram realizadas através de um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, operando com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente até aproximadamente 1000°C sob fluxo de nitrogênio gasoso de $20\text{ mL}/\text{min}$. Foram realizadas duas operações de aquecimento, uma vez que a primeira foi realizada para eliminar a história térmica das amostras de polietileno. Os resultados foram obtidos do segundo aquecimento.

5.2. Produção dos compósitos de polietileno e casca de arroz

5.2.1 Extrusão dos compósitos e das misturas controle

Antes da extrusão, devido à higroscopicidade do material, a casca de arroz foi seca em estufa a temperatura de 120°C durante o período de 4 horas.

Em seguida, o polietileno e a casca de arroz micronizada foram processadas em extrusora co-rotacional da marca Imacon, modelo DRC 30:40 IF, com diâmetro de 30 mm e L/D = 40, sendo as condições de processamento as seguintes: Velocidade de alimentação: 8,5 rpm; Velocidade de rotação da rosca: 117 rpm; Perfil de temperatura: Zona 1 = 159°C; Zona 2 = 165°C, Zonas 3 e 4 = 170°C; Zonas 5 e 6 = 180°C; Zona 7 (cabecote) = 191°C.

Depois, o material extrudado foi transformado em *pellets* os quais foram usados para confecção dos corpos de prova no processo de injeção.

5.2.2. Injeção dos corpos de prova

Antes de realizar o processo de injeção, o material extrudado foi seco em estufa a uma temperatura de 120°C e durante o tempo de 4 horas.

Para a confecção dos corpos de prova, foram produzidos dois tipos de compósitos: o primeiro formado com PEAD com 20% de casca de arroz (PEAD/CA) e o segundo formado com PEAD com 20% de casca de arroz e 5% de EG15 (PEAD/CA/EG). Para efeito de comparação, também, foram produzidos corpos de prova somente com o PEAD puro (PEAD) e o PEAD com 5% de EG15 (PEAD/EG) (Tabela 1).

Tabela 1. Composições analisadas

Amostras	PEAM	EG	CA	PEAD
PEAD	0	0	0	100%
PEAD/EG	0	5%	0	95%
PEAD/CA	10%	0	20%	70%
PEAD/CA/EG	10%	5%	20%	65%

Os *pellets* de todas as formulações foram moldados em uma injetora da marca Battenfeld, modelo HM 45/210 de acordo com as seguintes condições: Temperatura na zona de alimentação: 150°C; Temperatura na zona de compressão: 170°C; Temperatura do cabeçote: 190°C; Temperatura na zona de dosagem (bico): 190°C; Vazão: 20 cm/s; Volume: 40 cm³; Pressão: 1200 bar.

A confecção dos corpos de prova seguiu a norma ISO 527-93, tipo I, sendo do tipo “gravata” com as seguintes dimensões: espessura (h) com 4,0mm; distância entre apertos (L) de 115,0mm; comprimento útil (L0) 50,0mm; comprimento da parte estreita (L1) 78,0mm; distância entre as partes dos lados paralelos (L2) 104,5mm; comprimento total (L3) 150,0mm; largura entre as extremidades (b2) 20,0mm; largura parte estreita (b1) 10,0mm; e raio (r) de 60,0mm (figura 9).

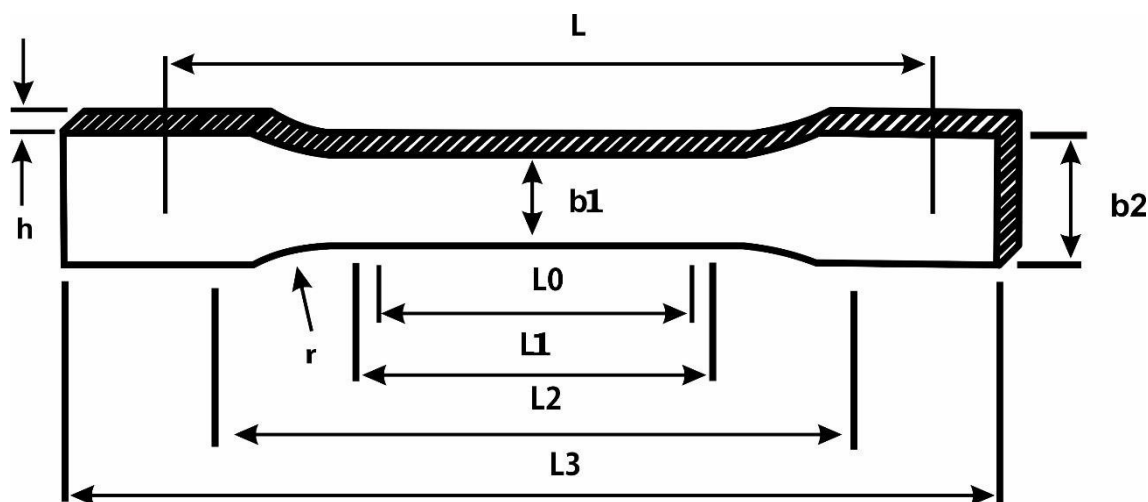


Figura 9 - Dimensões e formato do corpo de prova injetado.

Os compósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), infravermelho com transformada de fourier com utilização de um atenuador de refletância total (FTIR-ATR), propriedades mecânicas de tração e flexão e calorimetria diferencial exploratória (DSC).

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaio universal Instron, modelo 3367, utilizando-se a distância entre garras de 115 mm, velocidade de deslocamento de $3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ e carga de 30N, de acordo com a ASTM 638-03 (ASTM, 2003). Foram determinados os valores referentes a deformação na ruptura, tensão na ruptura e módulo de elasticidade.

Os ensaios de flexão foram realizados em uma máquina de ensaio universal Instron, modelo 3367, com 3 pontos e uma distância entre os apoios de 64 mm a uma velocidade de deslocamento de $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ e carga de 5N, de acordo ISO 178-10. Foram avaliadas as propriedades mecânicas de tensão na flexão e módulo de elasticidade em flexão.

Os resultados das propriedades mecânicas foram submetidos à análise estatística pelo teste T de Student, com intervalo de confiança de 95%, para se

verificar se há diferença significativa entre as médias. Para isso, usou-se o software SPSS *statistics*, versão 20.

Para análise de DSC, utilizou-se um equipamento Netzsch, modelo DSC200, sob atmosfera de argônio, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 30 a 180°C. O nitrogênio foi usado como gás de purga a um fluxo de 50 mL/min. Amostras com cerca de 3 mg foram seladas em panela de alumínio.

Realizou-se um primeiro aquecimento da temperatura de 30°C até 180°C, a uma taxa de 10°C/min e mantida esta temperatura por um período de 2 minutos, para eliminar a história térmica da amostra. Após esse período as amostras foram resfriadas rapidamente a uma taxa de resfriamento de 10°C/min. Um segundo aquecimento foi realizado até a temperatura de 180°C sob uma taxa de 10°C/min para a obtenção do cálculo do grau de cristalinidade (α_c) do polímero o qual foi determinado, segundo Roy et al. (2008), através da equação:

$$\alpha_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 * Q} * 100$$

sendo: α_c = grau de cristalinidade (%); ΔH_m = entalpia de fusão da amostra (J.g⁻¹); ΔH_m^0 = entalpia de fusão padrão do polímero 100% (293 J.g⁻¹); Q = quantidade de polímero no compósito.

As análises de microscopia eletrônica de varredura e infravermelho com transformada de fourrier com utilização de um atenuador de refletância total, ocorreram nas mesmas condições e equipamentos em que foram caracterizados os materiais precursores.

5.3. Avaliação da degradação abiótica e biótica dos compósitos

Para a degradação abiótica, parte dos compósitos foi submetida ao envelhecimento acelerado (EA) por radiação ultra-violeta (UV) e, em seguida, para a degradação biótica, os mesmos foram enterrados em solo simulado durante o período de 90 e 180 dias (90BIO e 180BIO).

Uma outra parte dos compósitos não foi submetida ao envelhecimento acelerado por radiação UV, sendo submetido ao ensaio de biodegradação na sua condição natural (CN).

5.3.1 Degradação abiótica dos compósitos por radiação ultra-violeta (UV)

Os compósitos foram acondicionados em câmara de envelhecimento UV do fabricante Bass, modelo UUV/2011. O processo foi realizado conforme adaptação das normas da ASTM G154-06 e ASTM G151-10, utilizando radiação UVA-340 com ciclos de exposição de 8 horas ao UVA a 60°C e 4 horas de condensação a 50°C, perfazendo 90 ciclos, durante um período de 2.160 horas.

Tal cálculo foi feito tendo como base o tempo médio de permanência das mudas em viveiro que é de, aproximadamente, 3 meses, onde os tubetes estão expostos às condições ambientais (radiação ultravioleta do sol, temperatura e umidade).

Para Costa (2010), o período médio de exposição diária do sol que chega ao Brasil é de 8 horas e a radiação UV é de 0,89 mW/cm², sendo que no estudo a intensidade da lâmpada foi ajustada para 2,7 mW/cm².

Após o envelhecimento acelerado os compósitos foram analisados por espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis). A espectroscopia foi feita para verificar os efeitos da degradação abiótica sobre os compósitos os quais tiveram suas superfícies analisadas diretamente em um espectrofotômetro Ocean Optics HR2000 equipado com uma fibra óptica e uma esfera integradora em modo de reflectância difusa. As medidas foram realizadas na região de 300-800 nm.

5.3.2. Degradação biótica dos compósitos em solo simulado

Os compósitos envelhecidos foram submetidos ao ensaio de biodegradação em solo simulado conforme adaptações da norma ASTM G160-12.

O solo simulado foi preparado no viveiro florestal do Departamento de Ciências Florestais (DCF/UFS), utilizando partes iguais de terra, esterco de cavalo e areia as quais foram peneiradas em peneira de 10 mesh (Tyler) e, posteriormente, misturadas manualmente até se obter uma mistura homogênea. O solo simulado foi envelhecido durante 3 meses à temperatura e umidade ambiente, sendo revirado no intervalo de 15 dias.

Para o ensaio de biodegradação dos corpos de prova, em condição natural (CN) e após envelhecimento acelerado (EA), foi montada uma estufa com temperatura ($30 \pm 2^\circ\text{C}$) e umidade (85 a 95%) controladas e os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de biodegradação, sendo avaliados após 90 e 180 dias.

Após o ensaio de biodegradação, os compósitos foram caracterizados pelos ensaios de tração e flexão, Infravermelho com Transformada de Fourier com utilização de um Atenuador de Refletância Total (FTIR-ATR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Óptica (MO) e líquido penetrante (LP).

Para o ensaio com líquido penetrante, utilizou-se uma adaptação da norma N-1596 recomendada pela Petrobras (PETROBRAS, 2003). O líquido penetrante foi aplicado nos corpos de prova, aguardando até completa secagem.

Em seguida, houve a lavagem dos mesmos em água corrente e secagem para a posterior aplicação do líquido revelador. O líquido penetrante (VP 30) e o revelador (D 70) são da Metal Check indicados para ensaios não destrutivos.

Após prévia preparação com líquido penetrante, os compósitos foram analisados em um microscópio óptico da marca Carl Zeiss Axio Scope A.1.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, Infravermelho com Transformada de Fourier com utilização de um Atenuador de Refletância Total, termogravimétricas (TG/DTG) ocorreram nas mesmas condições e equipamentos em que foram caracterizados os compósitos antes do ensaio da biodegradação em solo simulado.

5.4. Análise microbiológica e química do solo simulado

Para a análise microbiológica do solo simulado os corpos de prova foram enviados para o laboratório de micologia médica da Universidade Caxias do Sul, no Rio Grande do Sul (UCS/RS).

Os corpos de prova submetidos ao ensaio de biodegradação foram lavados com água destilada. Em seguida, deu-se início a metodologias de identificação e isolamento das estruturas biológicas microscópicas.

O líquido fruto do processo de lavagem dos corpos de prova foi centrifugado a 1500 rpm por 10 min em uma centrífuga da marca Fanem-baby, modelo 206BL.

O sobrenadante foi descartado e 1 mL de sedimento foi inoculado com uma espátula de platina sobre Ágar Sabouraud e incubou-se a 25°C durante sete dias num incubador de cultura bacteriológica, modelo 502, Orion, Fanem, observando-se, diariamente, o crescimento e identificando a macro e micromorfologia dos fungos.

Com auxílio de um microscópio óptico da marca Zeiss, modelo Axiostar, foi possível identificar estruturas de helmintos, protozoários, fungos e bactérias existentes no solo simulado.

Foi usada, como referência, a literatura específica (BARNETT; HUBTER, 1972; LACAZ et al., 1998) e cópias de táxons da micoteca do Laboratório de Micologia Médica da Universidade de Caxias do Sul do Rio Grande do Sul.

A avaliação da fertilidade do solo foi realizada no laboratório de solos do Departamento de Engenharia Agrônômica da Universidade Federal de Sergipe, segundo metodologia sugerida pela Empresa Brasileira de Pecuária e

Agricultura (EMBRAPA, 2009), sendo possível identificar potencial hidrogeniônico (pH) e concentrações de íons de minerais como cálcio-magnésio ($\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^{+}), sódio (Na^{+}), alumínio (Al^{3+}), $\text{H}^{+} + \text{Al}$, fósforo (P), e quantidade de matéria orgânica (MO). Desta maneira, tais informações permitiram conhecer melhor sobre a qualidade da fertilidade do solo.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização das partículas de casca de arroz

Os materiais precursores dos compósitos preparados foram todos caracterizados a fim de se encontrar padrões que pudessem ser comparados com as características dos compósitos produzidos.

Desta forma, as partículas de casca de arroz foram caracterizadas quanto à sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias mostram que há uma diferença entre a camada interna e a camada externa da casca de arroz no que se refere a sua morfologia, pois a camada externa se caracteriza por ter ondulações organizadas lembrando a estrutura de espiga de milho, devido ao seu aspecto de contornos de grãos, formando uma estrutura densa (figuras 10(a) e 10(b)).

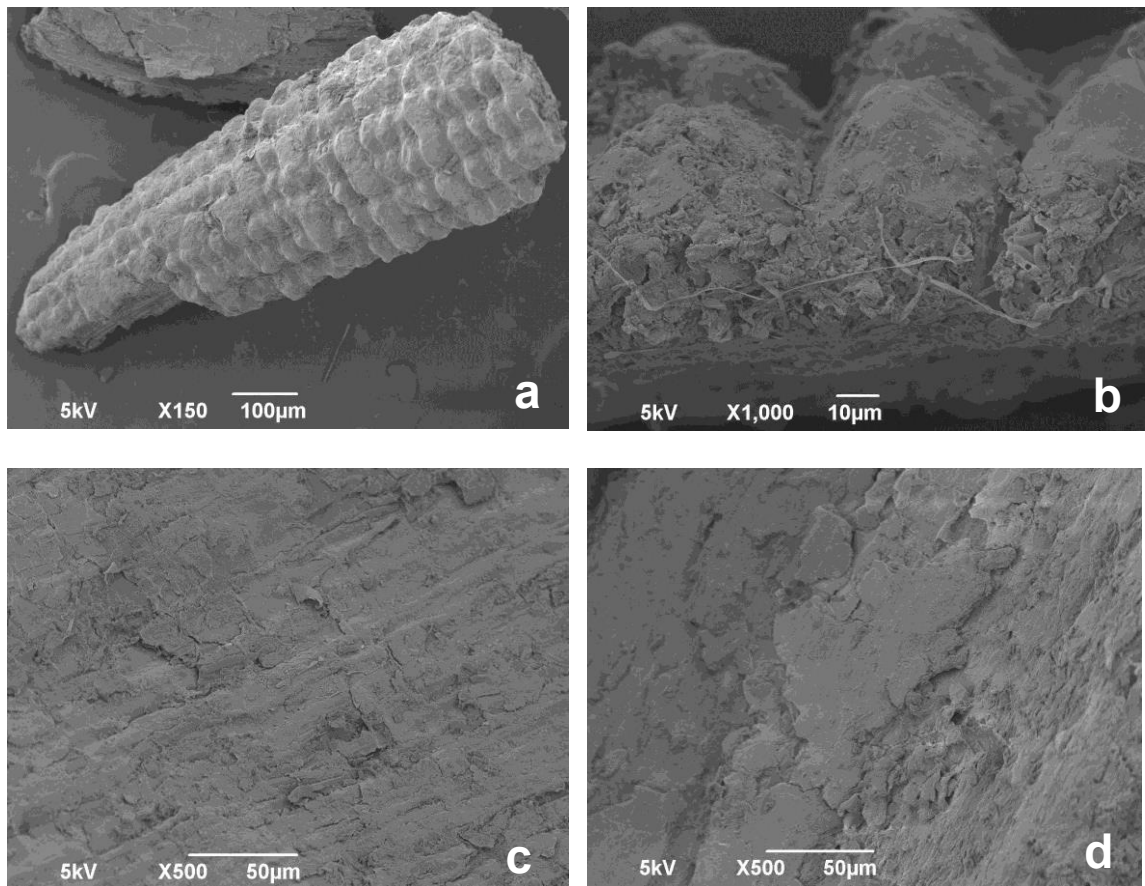


Figura 10 - Micrografias da superfície da casca de arroz: (a) superfície externa com aumento de 150 vezes; (b) superfície externa com aumento de 1.000 vezes. (c) (d) superfícies internas da casca de arroz obtida pelo MEV ampliado a 500 vezes.

Por outro lado, as micrografias apresentadas nas figuras 10(c) e 10(d) mostram a camada interna da casca de arroz mais lisa em relação a sua camada externa com a formação de lamelas superpostas conforme descrição feita por Kieling et al. (2009).

A camada interna da casca de arroz apresenta maior teor de celulose, lignina e compostos orgânicos. As cadeias de celulose são organizadas no eixo das fibras as quais são responsáveis pela estrutura fibrilar, determinando, assim, as propriedades mecânicas (LIOU, 2004; REN et al., 2008).

Entretanto, alguns autores como Vieira *et al.* (2012) e Berwanger Filho *et al.* (2014) relatam que há uma diferenciação entre as camadas externas e internas com relação as suas composições químicas.

A fim de se verificar esta informação foi feita uma análise de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), determinando-se comparativamente a composição química da casca de arroz na parte externa e interna.

É possível perceber que há uma diferença nas camadas interna e externa da casca de arroz quanto a concentração de elementos químicos que fazem parte da composição da fibra natural (figuras 11(a) e 11(b)).

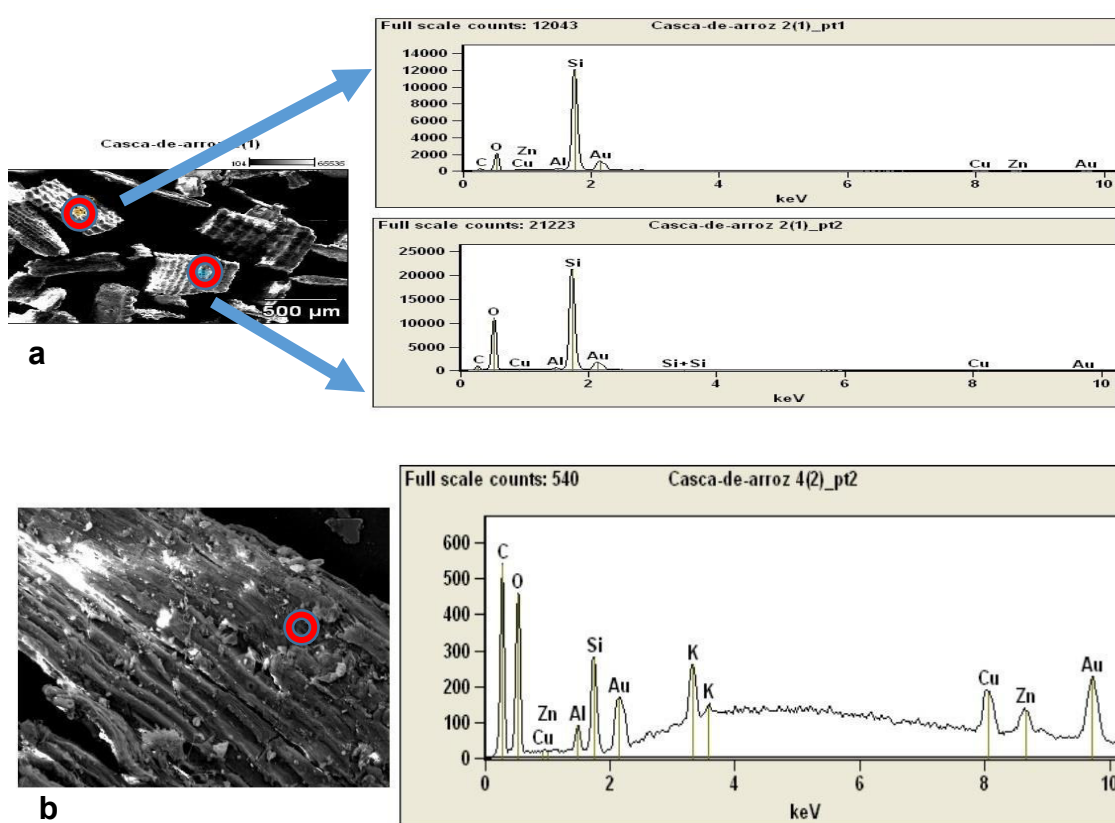


Figura 11 – EDS da camada superficial da casca de arroz: (a) camada externa da casca de arroz; (b) camada interna da casca de arroz.

É notado que em termos percentuais, a quase totalidade da parte externa da casca de arroz é formada por silício e oxigênio (figura 11(a)). Segundo Xu *et al.* (2012), na camada externa da casca de arroz há uma grande quantidade de sílica, podendo chegar a aproximadamente 93%. Tal fato é uma estratégia de proteção contra o ataque de cupins e outros microorganismos devido à formação de uma membrana de celulose-silício (NDAZI *et al.*, 2007; FÁVARO, 2009).

No entanto, nota-se que, na camada interna da casca de arroz, os elementos de maior concentração são o Carbono e o Oxigênio (figura 11(b)).

Encontrou-se na literatura que a epiderme interna da casca de arroz é rica em celulose, hemicelulose e lignina, porém na camada externa o componente de maior quantidade na casca de arroz é o Silício (KARMAKAR *et al.*, 2013; SOLVANI *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2015).

No entendimento de Martínez *et al.* (2011), as diferentes concentrações de elementos químicos na casca de arroz dependem da variedade do arroz, tipo de solo, teores de fertilizantes utilizados, condições climáticas e variedade do arroz de produção.

Considerando essa informação, realizou-se a análise de fluorescência de raios X (FRX) das partículas de casca de arroz para identificar quantitativamente os elementos químicos que compõem a fibra natural. O resultado obtido é apresentado na tabela 2.

Observa-se, na tabela 2, que o silício (Si) é o elemento químico predominante na fibra natural (44%) e que os outros elementos apresentaram quantidades inferiores.

Tabela 2 - Quantidade dos elementos químicos da casca de arroz obtidos por Fluorescência de Rios X.

Elemento químico	Quantidade (%)
Si	44%
Cl	6%
K	5%
Ca	4%
Mo	4%
Na	2%
S	2%
Mn	2%
Fe	1%

O resultado encontrado na análise química elementar da casca de arroz por FRX é compatível com as informações existentes na literatura, onde é consenso que a Si é o elemento preponderante desse material lignocelulósico (DELLA et al., 2001; ALI et al., 2011; SATHLER et al., 2011; SILVA et al., 2012; BERWANGER FILHO et al., 2014).

Os elevados teores de silício tornam a casca de arroz um resíduo interessante para o objetivo proposto no estudo, uma vez que a sua quantidade e distribuição são fatores importantes, principalmente, na adesão interfacial da fibra com a matriz termoplástica e isto influencia as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos com este tipo de material (BERWANGER FILHO et al., 2014; CHEN et al., 2015; RÊGO et al., 2015).

A utilização da análise termogravimétrica (TGA) visou conhecer a estabilidade térmica das partículas de casca de arroz, uma vez que esta é uma informação importante no que se refere ao processamento para a produção do compósito.

No entendimento de Mothé e Azevedo (2009), o processamento a alta temperatura degrada a fibra, podendo alterar a estrutura química e as propriedades químicas do compósito. Dessa maneira, o conhecimento dessa estabilidade térmica é de grande relevância, pois permite que o processamento do compósito ocorra dentro dessa faixa de temperatura, não implicando na perda do reforço mecânico da fibra.

As informações sobre o comportamento térmico das partículas de casca de arroz através da análise termogravimétrica estão apresentadas na (figura 12). Observa-se pelas curvas nos gráficos de TG e DTG que a perda de massa da casca de arroz ocorre em três estágios

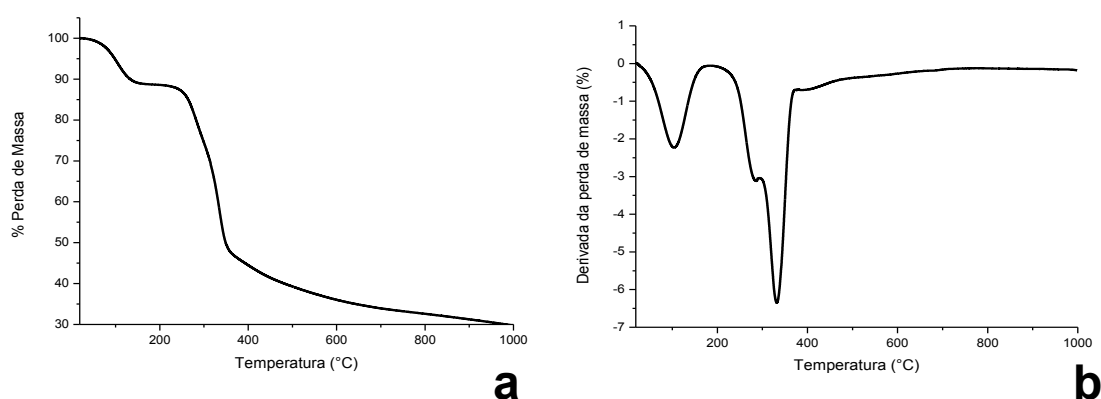


Figura 12 - Análise das propriedades térmicas das partículas da casca de arroz. (a) Curvas de TG e (b) curvas de DTG.

A primeira variação de massa da casca de arroz está entre as temperaturas de 83°C e 137°C, havendo perda de massa de 11%

aproximadamente. Tal fato se relaciona à perda de água da fibra lignocelulósica já que é um material que apresenta relativa higroscopicidade (WU et al., 2015).

A segunda etapa de perda de material ocorre na faixa de temperatura de 254 a 358°C onde há uma primeira degradação dos componentes da casca de arroz, cerca de 20%. É o início da degradação das fibras lignocelulósicas da casca de arroz (hemicelulose, celulose e lignina). Nesta etapa, a hemicelulose e celulose são totalmente degradadas, devido ao fato de exigir um menor potencial calorífico para a degradação através da quebra de ligações glicosídicas (Vieira et al., 2012, Wu et al., 2015).

Observa-se, ainda, que há uma terceira etapa de degradação térmica das partículas de casca de arroz, que se inicia a 358°C e termina a 919°C, onde a lignina é completamente degradada. Segundo Wu et al. (2015), a degradação da lignina se inicia em aproximadamente 350°C e se estende até 500°C, devido ao seu elevado grau de condensação, resultando em uma degradação mais lenta. A perda de massa desta etapa é de 27,20%.

Devido à presença dos óxidos de silício na casca de arroz, que não se degradam abaixo de 1700°C, a massa residual de 29,75% da quantidade de casca foi encontrada.

Observando o termograma da casca de arroz, observa-se que a sua estabilidade térmica está entre 137°C e 244°C. É neste intervalo de estabilidade térmica que se permite o processamento da fibra lignocelulósica com a matriz polimérica sem comprometimento das propriedades mecânicas do compósito (Ang et al., 2012).

A casca de arroz, também, foi caracterizada por infravermelho com transformada de Fourier usando um atenuador de reflectância total (FTIR-ATR) a fim de se identificar os grupos funcionais característicos das moléculas que compõem as partículas da casca de arroz. O espectro de FTIR-ATR da casca de arroz é apresentado na figura 13.

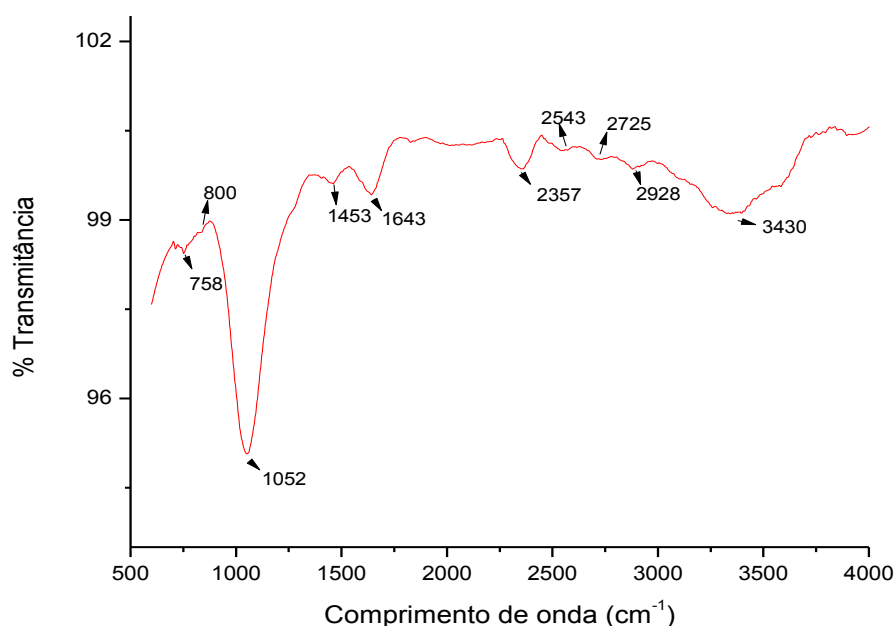


Figura 13 - Espectro no FTIR em modo ATR para a casca de arroz.

A banda de FTIR mais intensa do espectro está centrada em 1052 cm⁻¹ e é atribuída aos grupos C-O da lignina (FAHMA et al., 2011; JOHAR et al., 2012; ZHANG et al., 2015). A faixa de vibração referente ao intervalo na região 783 a 816cm⁻¹ é devido ao estiramento simétrico das ligações glicosídicas de hemicelulose e celulose (ROSA et al., 2010). A banda centrada em 1453 cm⁻¹ é referente às vibrações de deformação das ligações C=C da hemicelulose e lignina (MORÁN e al., 2008) e a banda centrada em 1643 cm⁻¹ corresponde a banda de deformação axial C-H da celulose (VIEIRA et al., 2012).

A faixa de vibração entre as regiões 2019 e 2954 cm^{-1} é devido à presença de estiramento de C-H da celulose, hemicelulose e lignina (FAHMA et al., 2011), porém o pico em 2929 cm^{-1} se refere à vibração de alongamento do grupo C-O do componente da celulose da qual ainda se destaca o pico na banda de vibração a 3430 cm^{-1} correspondente ao estiramento O-H (ALEMDAR e SAIN, 2008; JOHAR et al., 2012; WU et al., 2015).

Na tabela 3, estão as principais bandas de vibração encontradas para a casca de arroz e sua atribuição e componente a que pertence segundo informações publicadas na literatura.

Tabela 3 - Bandas de vibração encontradas na casca de arroz e atribuição de acordo com a literatura.

Bandas de vibração	Atribuição das bandas	Componente da casca de arroz	Literatura
800cm ⁻¹	estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si	-	Ayswarya et al. 2009
1052cm ⁻¹	Estiramento C – O	lignina	Fahma et al. (2011); Johar et al. (2012); Zhang et al. (2015)
1453cm ⁻¹	Estiramento C=C	Hemicelulose; lignina	Morán et al. (2008)
1643cm ⁻¹	deformação axial C-H	Celulose	Ayswarya et al. (2012); Johar et al. (2012), Vieira et al. (2012); Wu et al. (2015)
2351cm ⁻¹	Deformação angular CH ₂	Celulose; hemicelulose; Lignina	Battegazzore et al. (2014); Fahma et al. (2011)
2543cm ⁻¹	Estiramento CH	Celulose; hemicelulose; Lignina	Fahma et al. (2011)
2725cm ⁻¹	Estiramento CH	Celulose; hemicelulose; Lignina	Fahma et al. (2011)
2928cm ⁻¹	Estiramento CH ₂	Celulose; hemicelulose; Lignina	Battegazzore et al. (2014); Alemdar e Sain (2008); Johar et al. (2012); Wu et al. (2015); Fahma et al. (2011)
3430cm ⁻¹	Estiramento do grupo O-H	Celulose	Ayswarya et al., 2012; Johar et al., 2012, Vieira et al., 2012; Wu et al. (2015)

Vale a pena destacar que as fibras naturais são compostas por diferentes grupos funcionais contendo oxigênio e hidroxila, pertencentes a diversas funções orgânicas como ésteres, cetonas e álcoois. Os espectros de FTIR evidenciam bandas de vibração típicos da presença de lignina, hemicelulose e celulose em sua estrutura molecular (KARGARZADEH et al. 2012).

6.2. Caracterização do aditivo oxibiodegradante orgânico

Muitos oxibiodegradantes apresentam em sua estrutura metais pesados que se acumulam no meio ambiente e gera impacto negativo ao meio ambiente e à saúde humana devido ao seu acúmulo no meio ambiente (MAGNA et al., 2014). A fim de se certificar que o oxibiodegradante EG15 era de base orgânica, pois o fornecedor não deu informações sobre a composição química do mesmo, houve a necessidade de caracterizá-lo por FRX e FTIR.

Na tabela 4, encontra-se disponível a composição química do oxibiodegradante EG15 obtida a partir da Fluorescência de Raios X. Observa-se que o aditivo oxibiodegradante possui na sua composição elementos químicos de base orgânica, sendo o principal elemento constituinte o carbono (C).

Tabela 4 - Composição química do aditivo oxibiodegradante.

Elemento	Quantidade (%)
C	99,90%
Na	0,03%
Si	0,01%

Por se tratar de um aditivo que estimula a biodegradação do PEAD, seria interessante que não houvesse metais pesados como, por exemplo, cobalto (Co), manganês (Mn) e ferro (Fe), uma vez que são substâncias que, em grandes concentrações, causam impactos negativos a saúde humana e ao meio ambiente. Dessa maneira, como a proposta do estudo é o

desenvolvimento de um compósito biodegradável que atenda pré-requisitos da sustentabilidade ambiental, o resultado da FRX mostrou que o EG15 é livre destes metais e tem uma base orgânica.

O oxibiodegradante orgânico tem comportamento semelhante ao de um aditivo contendo metais pesados, com relação ao efeito de proporcionar a degradação acelerada de polímeros. O mecanismo de ação desses oxibiodegradantes orgânicos envolve geração de radical livre por cisão homolítica do aditivo que por sua vez, ataca a cadeia polimérica produzindo, produtos de baixa massa molecular, tais como ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e hidrocarbonetos de baixa massa molecular e, com isto, a formação de moléculas hidrofílicas que são susceptíveis ao ataque de microrganismos (BENÍTEZ et al., 2013; OJEDA et al., 2009).

Com o objetivo de conhecer as principais frequências de vibração das ligações químicas das principais substâncias que compõem o aditivo oxibiodegradante orgânico EG-15, através da técnica de FTIR foi possível obter o espectro apresentado na figura 14.

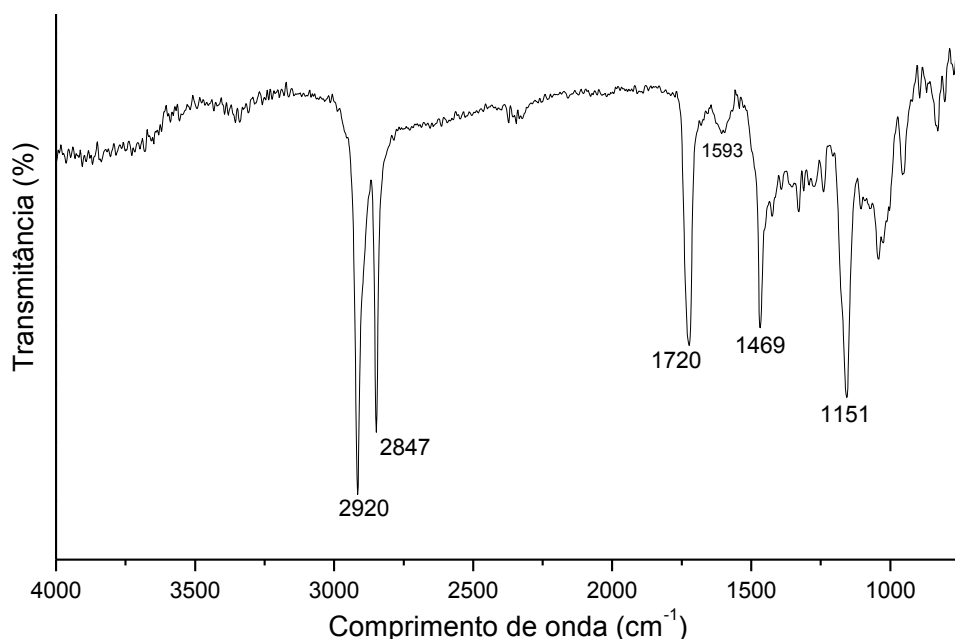


Figura 14 - Espectro no FTIR em modo ATR para o aditivo oxibiodegradante orgânico EG15 na base de PEAD.

O princípio ativo do EG-15 está misturado na base PEAD. Analisando o espectro de FTIR obtido, pode-se observar duas bandas de vibração intensas centradas em 2847cm^{-1} e 2920cm^{-1} . Tais bandas são características da base PEAD relacionadas ao estiramento ($\nu_{\text{C-H}}$) simétrico e assimétrico, respectivamente.

As bandas centradas em 1151cm^{-1} e 1720cm^{-1} e 1593cm^{-1} não são características do PEAD, logo deve ser atribuída ao princípio ativo do EG-15. Já está estabelecido na literatura, que a estrutura de oxibiodegradantes orgânicos em geral tem em sua estrutura uma parte composta por um radical 1,2-oxo-hidroxy) e dois complementos de cadeias que pode ser diversos radicais oxigenados, nitrogenados ou aromáticos (JANSEN; GIJSMAN, 2008). Segundo Montagna et al., um oxibiodegradante eficiente pode ser à base de benzoína (MONTAGNA et al., 2016). Neste sentido, as bandas centradas em

1151 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações C-O de álcool e C=O de cetona, respectivamente. A banda em 1593 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações C=C de anel aromático. Outras evidências que apontam para que o princípio ativo do EG15 seja a benzoína é que há também uma banda pouco intensa na região de 3500 cm^{-1} típica da hidroxila e uma banda em 1469 cm^{-1} corresponde à deformação angular ($\delta_{\text{C-H}}$) que se fosse devido somente ao PEAD deveria aparecer em 1472 cm^{-1} (vide espectro do PEAD puro na figura 18), mas que para benzoína pura aparece em torno de 1455 cm^{-1} sendo uma banda intensa conforme dados da literatura (PAVIA, 2009). Desta forma, há fortes evidências que o princípio ativo do oxibiodegradante EG-15 é a benzoína.

6.3. Caracterização dos compósitos

É interessante ressaltar que o estudo de caracterização dos compósitos se deu por meio das condições:

I - grupo de compósitos que não sofreram nenhum tipo de degradação, seja abiótica e/ou biótica, sendo este grupo denominado de “inicial” (INICIAL);

II - grupo que não sofreu degradação abiótica, ou seja, não foi submetido ao envelhecimento celerado por UV, sendo denominado de “condição natural” (CN), porém foi submetido ao ensaio de biodegradação aos 90 e 180 dias (90BIO e 180BIO);

III – grupo de compósitos que foram submetidos à degradação abiótica pelo processo de envelhecimento acelerado por radiação UV (EA) e, em seguida, submetido à degradação biótica em solo simulado por 90 e 180 dias (90BIO e 180BIO).

6.3.1. Propriedades ópticas

De acordo com Liu et al. (2013), o PEAD não absorve luz na zona ultravioleta visível, pois este polímero é um hidrocarboneto que consiste apenas em ligações C-H e C-C.

Por outro lado, algumas indústrias usam estabilizadores de ultravioleta como aditivos para PEAD, como o utilizado neste trabalho (IA59U3), a fim de evitar a fotodegradação causada por radiação UV. Geralmente, essas espécies agem absorvendo a radiação incidente e impedindo que ela atinja diretamente o polímero. Assim, a energia pode ser convertida em uma forma menos prejudicial, como o calor, ou os estabilizadores UV podem atuar refletindo ou espalhando a radiação (YOUSIF; HADDAD, 2013).

O espectro UV-vis do PEAD utilizado neste trabalho, bem como a amostra PEAD/EG, mostrada nas Figuras 15 (a) e 15 (b) (espectro denominado "inicial" para ambas as amostras), respectivamente, apresenta duas contribuições a 367 e 380nm, o que pode ser associado à presença de um estabilizador UV (a composição química não foi informada pelo fabricante). Após o ensaio de biodegradação em solo simulado, observa-se que as amostras que foram irradiadas por luz UV (AC-90BIO e AC-180BIO para ambas amostras) não apresentaram tais bandas de absorção. Este resultado

sugere que o tratamento com luz UV foi mais eficiente para degradar essas espécies na superfície das amostras.

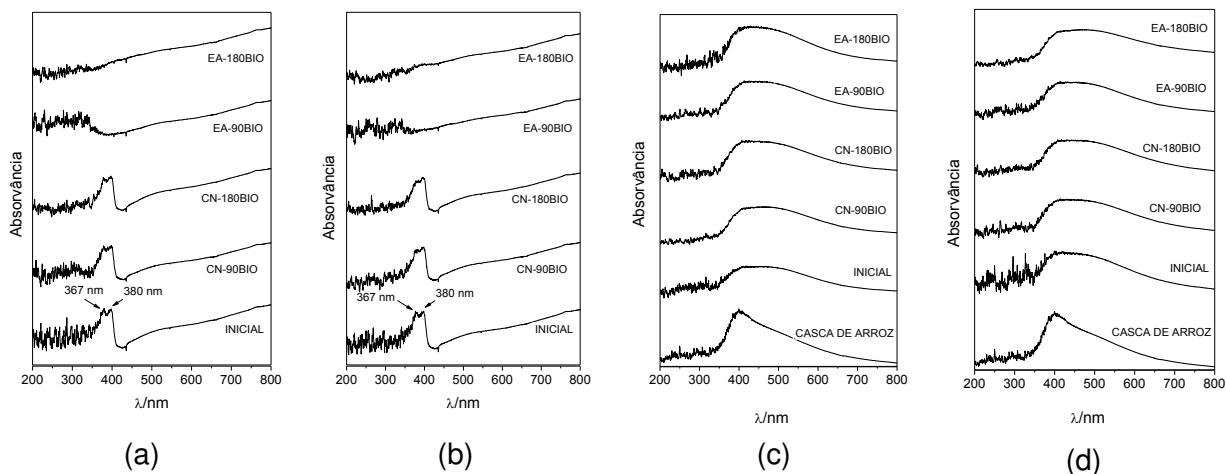


Figura 15 - Espectro UV-vis das amostras (a) PEAD, (b) PEAD/EG, (c) PEAD/CA e (d) PEAD/CA/EG antes (inicial) e após o ensaio de biodegradação em diferentes condições.

Por outro lado, as amostras preparadas com casca de arroz mostram uma banda larga de 350 a 650nm, como observado nas Figuras 15 (c) e 15 (d), que está relacionado à composição de casca de arroz. Mesmo após a irradiação UV e os ensaios de biodegradação por 90 e 180 dias (CN-90BIO, CN-180BIO, EA-90BIO e EA-180BIO), essa banda permanece no espectro, provavelmente devido à alta concentração de casca de arroz na composição (figuras 15 (c) e 15 (d)).

Vale ressaltar que a absorção de luz UV pode iniciar reações fotoquímicas na superfície das amostras, levando à produção de radicais aromáticos e outros, que atuará na degradação da lignina e foto-oxidação de celulose e hemicelulose (KHALIL et al., 2017).

6.3.2. Análise da adesão da casca de arroz à matriz polimérica

Através de análises de MEV, foi possível visualizar a interação existente entre a matriz polimérica e as partículas de casca de arroz com o uso do anidrido maléico como agente de acoplamento (figura 16). Observa-se claramente a existência de microfibrilas formadas pela ação do anidrido maléico (fig. 16 (a)) e um recobrimento das partículas da casca de arroz, não havendo um deslocamento total entre a matriz polimérica e a fase dispersa do compósito (fig. 16 (b)), permitindo uma melhor interação entre as fases da partícula de casca de arroz e do polietileno.

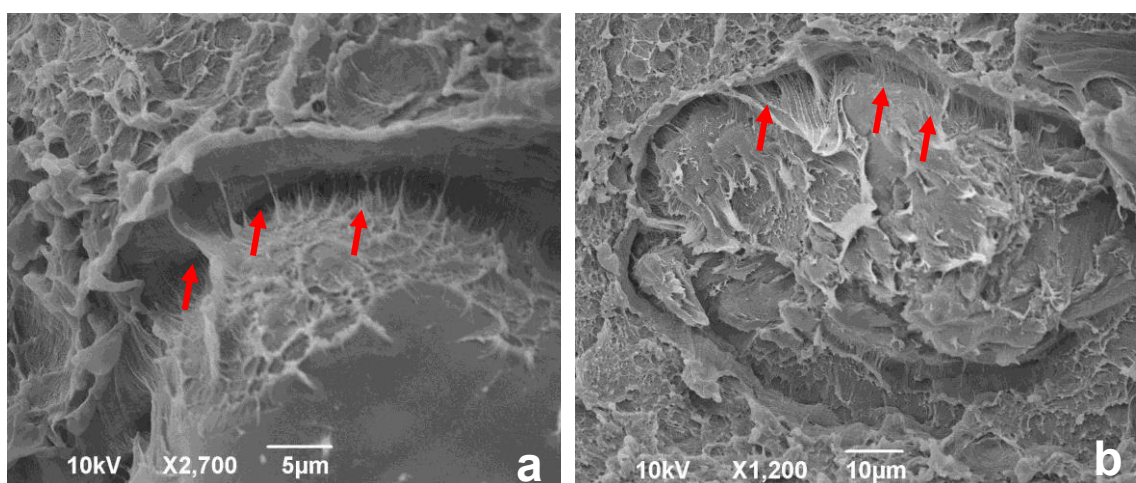


Figura 16 - Micrografia dos compósitos: (a) PEAD/CA e (b) PEAD/CA/EG, destacando a formação de microfibrilas entre carga/matriz.

Cada microfibrila pode ser considerada como sendo um feixe de celulose ligados pelas regiões amorfas as quais são interpostas às zonas cristalinas da celulose e atuam como defeitos estruturais (BATTISTA; SMITH, 1962).

A existência de microfibrilas entre a casca de arroz e o polietileno é uma evidência importante desta boa adesão entre a matriz polimérica e a fibra vegetal (ROSA et al., 2010).

As fibras naturais, como a casca de arroz, possuem grupos hidroxilas ao longo de suas cadeias, favorecendo a característica hidrofílica, mas alguns polímeros possuem caráter hidrofóbico, como o polietileno de alta densidade (PEAD), gerando incompatibilidade entre esses materiais. O uso de agentes compatibilizantes tem como objetivo favorecer a interação entre a fibra lignocelulósica e a matriz polimérica, melhorando as propriedades do compósito (TORRES; CUBILLAS, 2005; CORRALES et al., 2007; LIU et al., 2009).

O anidrido maléico é o agente de acoplamento mais utilizado para o polietileno de alta densidade. Com o intuito de melhorar a adesão entre as fibras naturais e a matriz polimérica em compósitos, melhorando as propriedades mecânicas como, por exemplo, a resistência à tração e alongamento na ruptura. Este agente de acoplamento favorece a formação de ligações químicas entre a celulose e a matriz do polímero (CASTRO et al., 2012; TONG et al., 2014).

A interação da matriz polimérica com as partículas de casca de arroz se dá pela ação do agente de acoplamento anidrido maléico funcionalizado em base de polietileno. Para que isso ocorra, é necessário que o oxigênio existente no anel do anidrido maléico reaja com a hidroxila (-OH) da casca de arroz, favorecendo uma melhor adesão da partícula lignocelulósica com o polietileno (figura 17). Desse modo, há a formação de ligações covalentes através de reações de esterificação e interações secundárias por pontes de hidrogênio

entre o anidrido maléico do PE-g-AM e as hidroxilas dos constituintes da casca de arroz (OLIVEIRA et al., 2010; ALBINANTE et al., 2013; TONG et al., 2014).

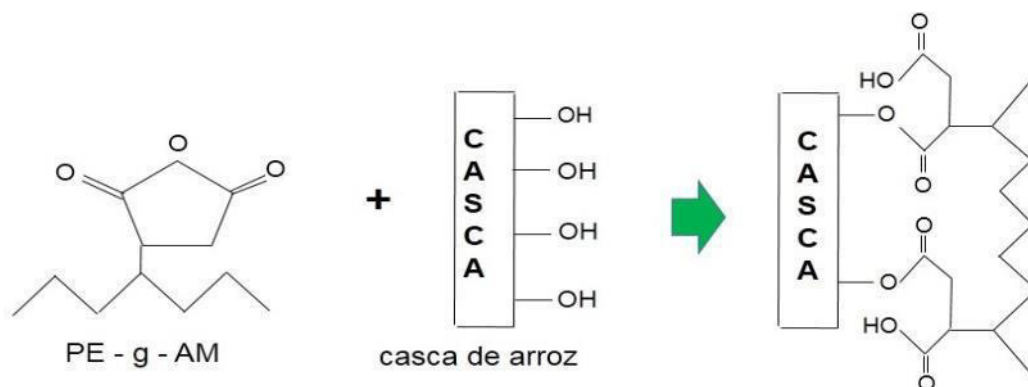


Figura 17 - Reação de interação do anidrido maléico com a partícula da casca de arroz.

As reações de esterificação melhoram a estabilidade dimensional, a preservação e a compatibilidade das partículas da casca de arroz com a matriz termoplástica no que se refere à adesão e a dispersão (FUQUA; ULVEN, 2008). Desse modo, há uma melhoria na interação polietileno/casca de arroz.

Em estudos sobre diferentes concentrações de anidrido maléico e seu efeito na matriz polimérica, Fuqua e Ulven (2008) chegaram à conclusão que a concentração em 10% do agente de acoplamento apresentou o melhor efeito na melhoria das propriedades mecânicas no que se refere a resistência à tração e o módulo de elasticidade. Portanto, essa mesma concentração de agente de acoplamento foi utilizada na presente pesquisa.

Por outro lado, quando essa interação é prejudicada, ou seja, quando há a incompatibilidade entre os materiais, a interface se torna o local mais suscetível do material, favorecendo o surgimento da falha e comprometendo o

reforço do compósito, devido à transferência de esforços na interface fibra/matriz (LI et al., 2008).

É dentro desse contexto que se destaca a importância do uso do agente de acoplamento, uma vez que a celulose é o constituinte com uma maior quantidade na casca de arroz, seguido da lignina e da hemicelulose (ANG et al., 2011).

A celulose, embora seja o componente principal de muitas fibras, possui uma estrutura cristalina muito empacotada, o que deixa as hidroxilas da sua estrutura protegidas do ataque de agentes químicos. Desse modo, o uso do anidrido maléico é mais efetivo em fibras ricas em lignina (ARRAKHIZ et al., 2013; SANCHES et al., 2014)

Na literatura, existem alguns trabalhos que estudaram o reforço de compósitos com fibras naturais e o uso do anidrido maléico no sentido de verificar a sua influência como agente compatibilizante nas propriedades mecânicas dos compósitos.

Tong et al. (2014), em estudo das propriedades mecânicas de compósitos de PEAD reciclado com casca de arroz, concluíram que a adição de agente de acoplamento (anidrido maléico) utilizado na pesquisa melhorou a ligação interfacial entre a casca de arroz e a matriz polimérica.

Diante desse cenário, as propriedades finais do compósito são definidas pela compatibilidade entre o material lignocelulósico e a matriz polimérica, pois a interação é favorecida pela transferência de carga da matriz para a fibra, resultando em compósitos com maiores resistências à tração e flexão (OLIVEIRA et al., 2010; ALBINANTE et al., 2013; OLIVEIRA; MULINARI, 2014).

Os resultados de FTIR-ATR dos compósitos PEAD/AM/CA e PEAD/AM/CA/EG, das amostras PEAD e PEAD/EG e do agente de acoplamento (PEAD/AM) são apresentados na figura 18 (A) e figura 18 (B).

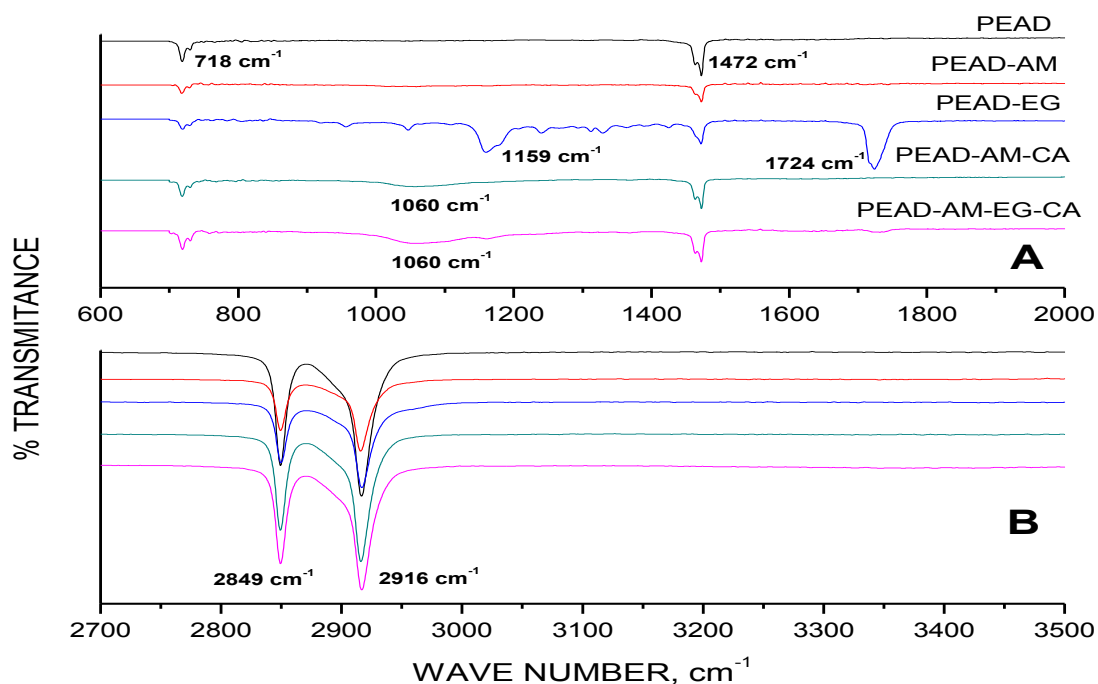


Figura 18 - Espectros de FTIR-ATR: A) Na região de 600 a 2000 cm^{-1} e B) Na região de 2700 a 3500 cm^{-1} .

O PEAD apresenta as bandas características do grupo C-H: $\nu_{\text{C-H}}$ simétrico e assimétrico em 2916 e 2849 cm^{-1} , $\delta_{\text{C-H}}$ em 1472 cm^{-1} e em 718 cm^{-1} $\rho_{\text{C-H}}$. O espectro do polietileno enxertado com anidrido maléico é dominado pelo espectro do PEAD, de tal forma que não é possível visualizar a banda característica da carbonila do anidrido maléico centrada em 1730 cm^{-1} (MONTAGNA et al., 2016).

Já o espectro do oxibiodegradante EG incorporado na matriz de PEAD (PEAD/EG) apresenta duas bandas centradas em 1159 cm^{-1} e 1724 cm^{-1} , que foram atribuídas a vibrações C=O de cetona (MONTAGNA et al., 2016).

O ancoramento das partículas da casca de arroz com o polietileno com a formação de microfibrilas favorecem as propriedades finais do compósito, resultando em compósitos com melhor resistência mecânica à tração.

6.4. Caracterização dos compósitos após ensaio de biodegradação

6.4.1. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de tração e flexão foram estudadas visando verificar a influência do aditivo oxibiodegradante orgânico da casca de arroz nos compósitos após ensaio de biodegradação.

É interessante destacar que os corpos de prova das composições contendo o polietileno puro (PEAD) e polietileno com o aditivo oxibiodegradante (PEAD/EG) não se romperam durante o ensaio de tração, sendo o mesmo interrompido quando se atingia 200mm de deformação. Desse modo, dados sobre a deformação na ruptura, tensão na ruptura e módulo de elasticidade foram obtidos nessas condições.

Na figura 19 estão os resultados referentes à deformação na ruptura para os compósitos com e sem aditivo oxibiodegradante EG com envelhecimento acelerado por radiação ultravioleta (EA) e na condição natural (CN) aos 90 e 180 dias de biodegradação (BIO). Observa-se que não há diferença estatística entre as composições PEAD e PEAD/EG na condição

natural e após envelhecimento acelerado aos 90 e 180 dias de teste de biodegradação.

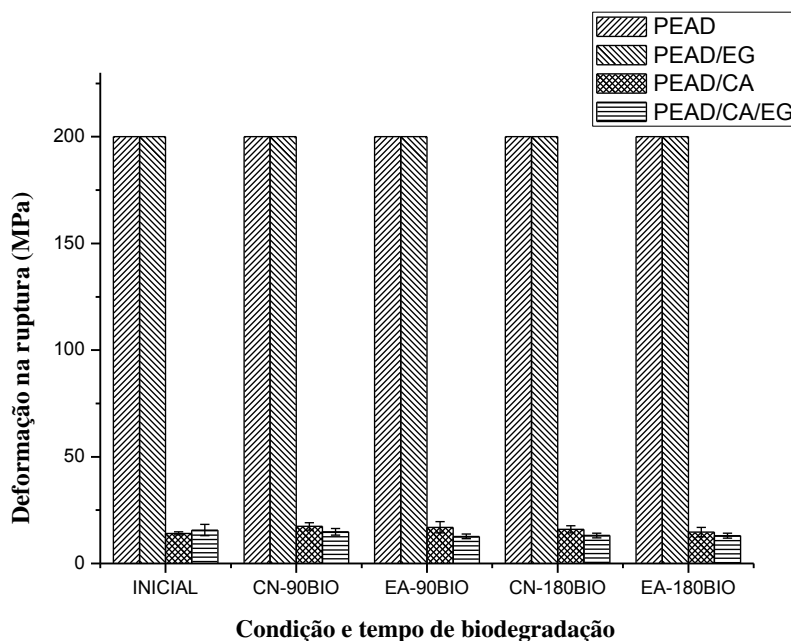


Figura 19 - Deformação na ruptura das amostras PEAD, PEAD/EG, PEAD/CA e PEAD/CA/EG antes (inicial) e após ensaio de biodegradação sob diferentes condições.

Por outro lado, a redução na deformação da ruptura para os compósitos PEAD/CA e PEAD/CA/EG é porque a presença da casca de arroz promove uma diminuição da ductilidade dos corpos de prova, pois há redução da mobilidade das cadeias do polietileno (MAJEED et al., 2014).

Além disso, confirmou-se que a amostra PEAD/CA/EG mostrou deformação reduzida na ruptura quando comparada à amostra PEAD/CA, com diferenças estatísticas quando submetidas a envelhecimento acelerado e 90 dias de biodegradação, demonstrando o efeito de UV radiação nos compósitos em estudo.

A presença de EG favorece a degradação abiótica, pois facilita a clivagem de cadeias de polietileno, resultando em cadeias menores a serem digeridas pelos microrganismos durante o estágio de biodegradação (JAKUBOWICZ, 2003; CORTI et al., 2010).

O mesmo comportamento foi encontrado quando as amostras PEAD/CA e PEAD/CA/EG foram comparadas, apresentando diferenças estatísticas quando submetidas a condições naturais e 180 dias de biodegradação. Embora esses compósitos não tenham sido envelhecidos por radiação UV, o tempo de exposição ao solo simulado demonstra o efeito do oxibiodegradante orgânico e a ação de microrganismos na decomposição de partículas de casca de arroz. Os microrganismos presentes no solo atuam diretamente sobre as partículas de casca de arroz e a porção amorfa do polímero, facilitando a entrada de água/umidade e enzimas, favorecendo à biodegradação (PATWARY; MITTAL, 2015).

O módulo de elasticidade após biodegradação em solo simulado, mostrado na Figura 20, também foi avaliado para os diferentes compósitos. Estatisticamente, observou-se uma diferença significativa nesta propriedade mecânica para as composições de PEAD e PEAD/EG em comparação com as amostras PEAD/CA e PEAD/CA/EG. A presença de partículas de casca de arroz parece induzir um aumento no módulo de elasticidade, favorecendo a rigidez dos compósitos.

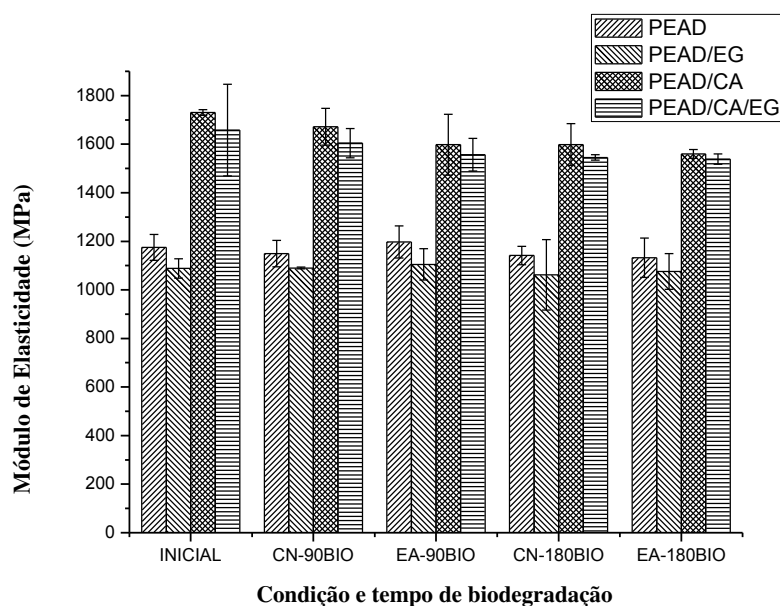


Figura 20 - Módulo de elasticidade das amostras PEAD, PEAD/EG, PEAD/CA e PEAD/CA/EG antes (inicial) e após ensaio de biodegradação sob diferentes condições.

A presença da casca de arroz promove ao compósito um aumento da sua rigidez, podendo-se ser melhor observado no aumento do módulo de elasticidade, uma vez que os torna mais frágeis (MAJEED et al., 2014).

Por outro lado, a irradiação de luz UV não encontrou influência significativa nas amostras de PEAD e PEAD/EG em relação ao tempo de exposição ao solo simulado. O mesmo comportamento foi observado quando as amostras de PEAD/CA e PEAD/CA/EG foram comparadas, indicando que o oxibiodegradante não tem influência significativa no módulo de elasticidade dessas composições.

Na figura 21, observa-se que há diferença significativa entre os compósitos após a adição de partículas de casca de arroz, ou seja, diferenças foram observadas entre as amostras de PEAD e PEAD/EG e os compósitos

PEAD/CA e PEAD/CA/EG. Os dados de tensão na ruptura sugerem que o oxibiodegradante orgânico não influencia significativamente essa variável mecânica, pois o valor para a amostra de PEAD/CA/EG foi independente do tempo de exposição ao solo simulado.

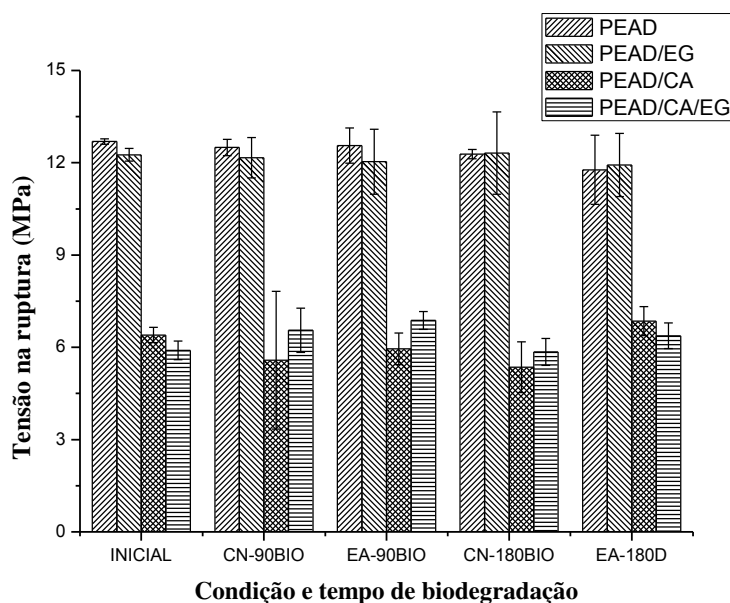


Figura 21 - Tensão na ruptura das amostras PEAD, PEAD/EG, PEAD/CA e PEAD/CA/EG antes (inicial) e após ensaio de biodegradação sob diferentes condições.

De acordo com Koutny et al. (2006), a ação do oxibiodegradante ocorre exclusivamente nas regiões amorfas do polímero, enquanto as regiões cristalinas permanecem intactas e, portanto, as propriedades mecânicas não são influenciadas devido à clivagem seletiva de ligações nas regiões amorfas.

Durante o ensaio mecânico de flexão, os compósitos não se romperam. Então, o ensaio foi interrompido quando se atingia 40mm de deflexão, sendo as

propriedades mecânicas de módulo de elasticidade e tensão em flexão obtidos nessas condições.

Com relação à propriedade mecânica de tensão em flexão (figura 22), verifica-se que as composições PEAD/CA e PEAD/CA/EG diferem estatisticamente em condições de envelhecimento acelerado e 90 dias de biodegradação (EA-90BIO).

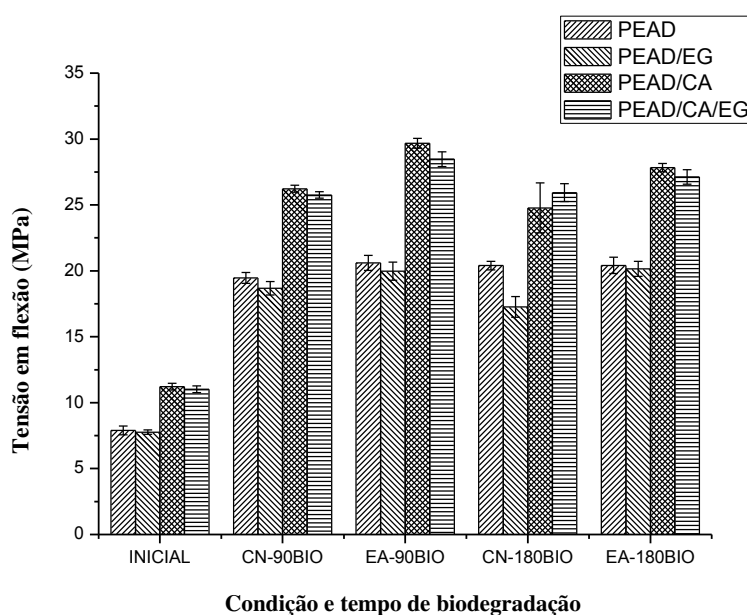


Figura 22 - Tensão em flexão das amostras PEAD, PEAD/EG, PEAD/CA e PEAD/CA/EG antes (inicial) e após ensaio de biodegradação sob diferentes condições.

Esse comportamento pode ser explicado pela incidência de radiação UV após o envelhecimento acelerado, favorecendo a cisão da cadeia e, consequentemente, resultando em uma redução desse parâmetro (PORTILLO et al., 2016).

Na condição natural após 180 dias de biodegradação (CN-180BIO), observa-se que a composição PEAD/EG apresentou diferença significativa com

relação ao polietileno puro (PEAD), apresentando menor tensão em flexão, demonstrando a influência do oxibiodegradante na degradação do polietileno. Desta forma, tal fato pode estar relacionado à degradação termomecânica das amostras.

Durante o processo de extrusão e injeção, a matriz polimérica é exposta ao calor e cisalhamento, iniciando as reações de degradação a partir da cisão das cadeias poliméricas por conta da ação do oxibiodegradante (MONTAGNA et al., 2016).

Além disso, para todas as condições e tempos de biodegradação, as amostras de PEAD e PEAD/EG diferiram estatisticamente dos compósitos PEAD/CA e PEAD/CA/EG devido à presença de partículas de casca de arroz, pois a presença da casca de arroz favorece a redução da mobilidade das cadeias poliméricas, aumentando, assim, a resistência mecânica dos compósitos (PORTILLO et al., 2016; TÁTRAALJA et al., 2014; TONG et al., 2014).

Finalmente, o módulo de elasticidade em flexão, também, foi estudado para os compósitos após a biodegradação. Conforme observado na figura 23, não foi encontrada diferença significativa entre os compósitos PEAD, PEAD/EG, PEAD/CA e PEAD/CA/EG para todas as condições que essas amostras foram submetidas, conforme avaliado pelo teste T.

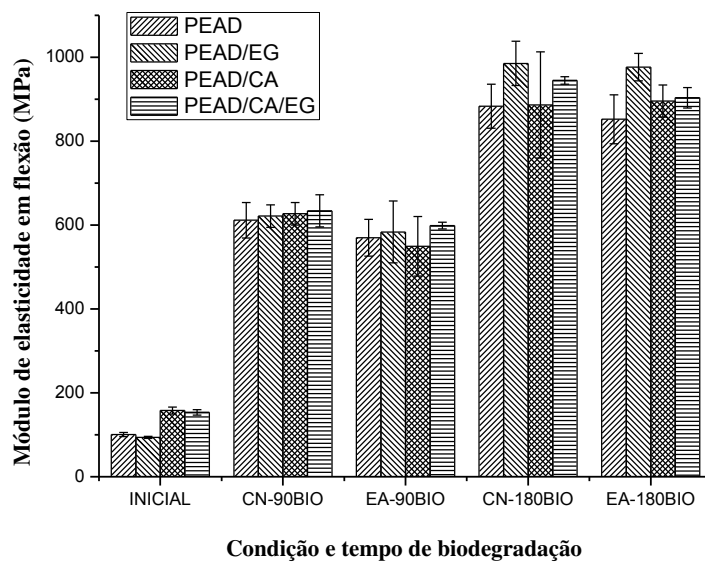


Figura 23 - Módulo de elasticidade em flexão das amostras PEAD, PEAD/EG, PEAD/CA e PEAD/CA/EG antes (inicial) e após ensaio de biodegradação sob diferentes condições.

No entanto, observa-se que o módulo de elasticidade em flexão é maior para os compósitos após o ensaio de biodegradação sob as diferentes condições em relação a sua condição inicial.

Uma das contribuições do envelhecimento acelerado por radiação UV para o aumento do módulo de elasticidade em flexão está na quebra da cadeia do polietileno, resultando na formação de cristalitos de menor tamanho e, conseqüentemente, no aumento da cristalinidade do polímero (SAHU; SUDHAKAR, 2017). Assim, há uma diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas, aumentando a rigidez do compósito e, por conseguinte, o módulo de elasticidade em flexão (NOURBAKHS et al., 2014; TONG et al., 2014).

6.4.2. Efeito da biodegradação no grau de cristalinidade dos compósitos

O objetivo da análise de DSC foi o de determinar o grau de cristalinidade dos compósitos após o ensaio de biodegradação sob diferentes condições, uma vez que tais características influenciam nas propriedades mecânicas dos mesmos.

Informações sobre o grau de cristalinidade estão apresentados na tabela 5. Nota-se que houve um aumento do grau de cristalinidade para todos os compósitos submetidos ao envelhecimento acelerado de acordo com o tempo de exposição ao solo simulado aos 90 e aos 180 dias (tabela 5).

Tabela 5 - Grau de cristalinidade (%) para o polietileno e seus compósitos após ensaio de biodegradação

Composições	INICIAL	CN-90D	EA-90D	CN-180D	EA-180D
PEAD puro	56,9 ± 0,2	51,0 ± 0,3	54,6 ± 0,4	49,0 ± 0,7	51,5 ± 0,2
PEAD/EG	50,5 ± 0,4	52,3 ± 0,6	55,6 ± 0,9	52,2 ± 0,7	53,0 ± 0,8
PEAD/CA	44,2 ± 0,2	64,8 ± 0,6	64,8 ± 1,1	56,9 ± 0,7	54,8 ± 1,2
PEAD/CA/EG	39,4 ± 0,3	65,2 ± 0,7	66,7 ± 0,3	65,4 ± 1,3	56,5 ± 1,2

Para os compósitos que não sofreram fotooxidação e foram submetidos ao ensaio de biodegradação, o aumento do grau de cristalinidade pode estar associado à ação de microrganismos presentes no solo durante o ensaio de biodegradação.

Tais microrganismos agem diretamente nas partículas da casca de arroz e/ou são atraídos pelos produtos gerados pela ação do aditivo

oxibiodegradante orgânico, pois sua ação é concentrada nas regiões amorfas do polímero onde, inicialmente, ocorre da biodegradação, favorecida pela entrada de água/umidade e enzimas, permitindo a ação fungos e bactérias (VISWANATH, 2010; BRIASSOULIS et al., 2015; PATWARY; MITTAL, 2015).

Estudos das propriedades térmicas por meio de DSC apontam que reações de degradação por radiação UV ocorrem, predominantemente, nas regiões amorfas do polietileno por meio de um mecanismo de cisão de cadeia devido à sua maior permeabilidade ao oxigênio nesta região (PABLOS et al., 2010). Como consequência, há uma diminuição das regiões amorfas que provoca uma diminuição do espaço interlamelar e resulta em um aumento da cristalinidade como o observado para os compósitos estudados (GAUTHIER et al., 2013).

Entretanto, para os compósitos antes da biodegradação (inicial), observou-se que os compósitos que possuem a casca de arroz e o aditivo oxibiodegradante apresentaram uma diminuição da cristalinidade em relação ao polietileno puro e uma diminuição na temperatura de fusão dos compósitos. Desse modo, a redução do grau de cristalinidade foi de 30% para o polietileno puro, pois a adição de casca de arroz e do aditivo oxibiodegradante favoreceram a amorfização dos compósitos.

Essa redução da cristalinidade está relacionada ao fato de que a adição das cargas lignocelulósicas provoca uma desorganização do empacotamento das cadeias poliméricas, diminuindo a fração cristalina e aumentando a parte amorfa. Tais mudanças estruturais podem trazer uma diminuição de densidade, aumento da rigidez e das resistências mecânicas e térmicas (MOURA et al., 2013). Assim, observa-se que os resultados das propriedades mecânicas de

tração e flexão corroboram com a diminuição do grau de cristalinidade dos compósitos, uma vez que houve redução da deformação e tensão da ruptura, aumento do módulo de elasticidade em tração e da tensão em flexão dos compósitos.

6.4.3. Propriedades físicas

A figura 24 ilustra os espectros de FTIR das composições após envelhecimento acelerado e ensaio de biodegradação em solo simulado por 180 dias, sendo possível identificar grupos funcionais oriundos do processo de degradação da estrutura química.

Pode-se notar que para todas as composições há as bandas características do polietileno de alta densidade, uma vez que as bandas centradas em 2847cm^{-1} e 2920cm^{-1} são bandas de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos C-H; em 1469cm^{-1} tem-se a vibração corresponde à deformação angular do grupo C-H (ARAÚJO et al., 2010).

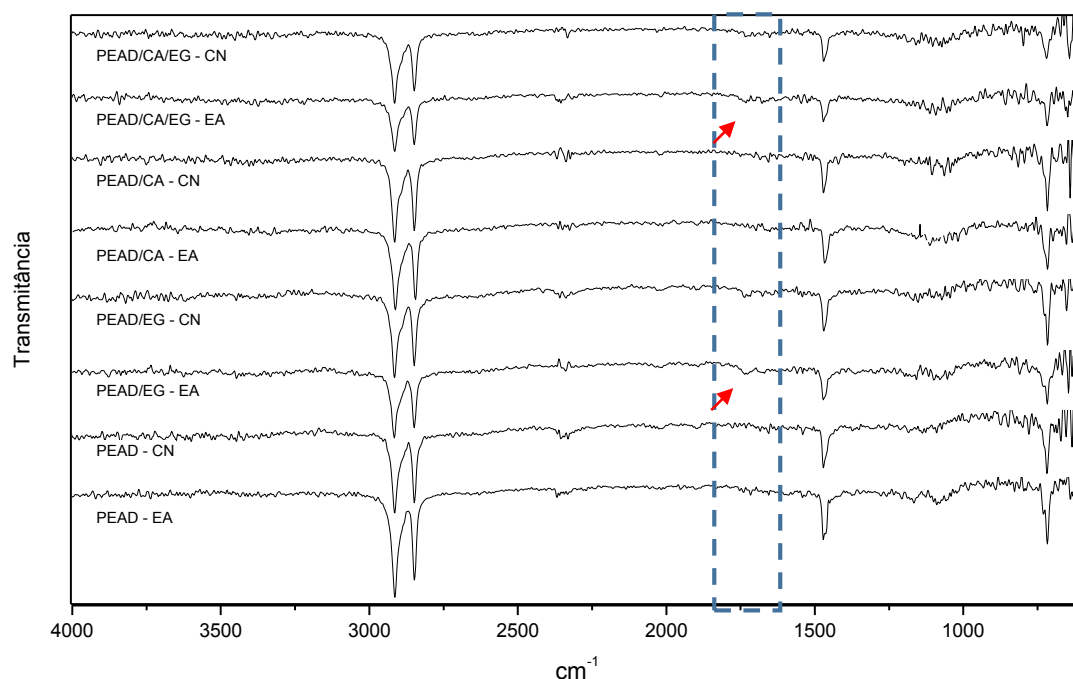


Figura 24 - FTIR dos compósitos após envelhecimento acelerado e ensaio de biodegradação aos 180 dias.

Entretanto, efeitos do envelhecimento acelerado e do ensaio de biodegradação em solo simulado podem ser destacadas com o aparecimento da banda de absorção em torno de 1733cm^{-1} para as composições que possuem o aditivo oxibiodegradante orgânico (PEAD/EG – EA e PEAD/CA/EG – EA) e que foram submetidas ao envelhecimento acelerado, correspondendo a ligação carbonila ($\text{C}=\text{O}$), indicativo de oxidação das composições, resultando em compostos orgânicos. Essa banda de absorção está relacionada com grupos carbonilas de ésteres (GOMES et al., 2014; ROY et al., 2009; PORTILLO et al., 2016). A degradação do polietileno por radiação ultravioleta se dá por meio da ocorrência de reação de Norrish tipo I e/ou tipo II (MONTAGNA et al., 2015; WANG et al., 2015b).

6.4.4 Propriedades morfológicas

A microscopia eletrônica de varredura foi feita para visualizar os efeitos do envelhecimento acelerado e da degradação em solo simulado dos corpos de prova aos 90 e 180 dias (figura 25). Através das micrografias, observa-se que o polietileno puro (PEAD) tem uma superfície não degradada, ou seja, é lisa, sem fissuras, buracos e livre de qualquer tipo de defeitos mesmo submetido ao envelhecimento acelerado e ao ensaio de biodegradação.

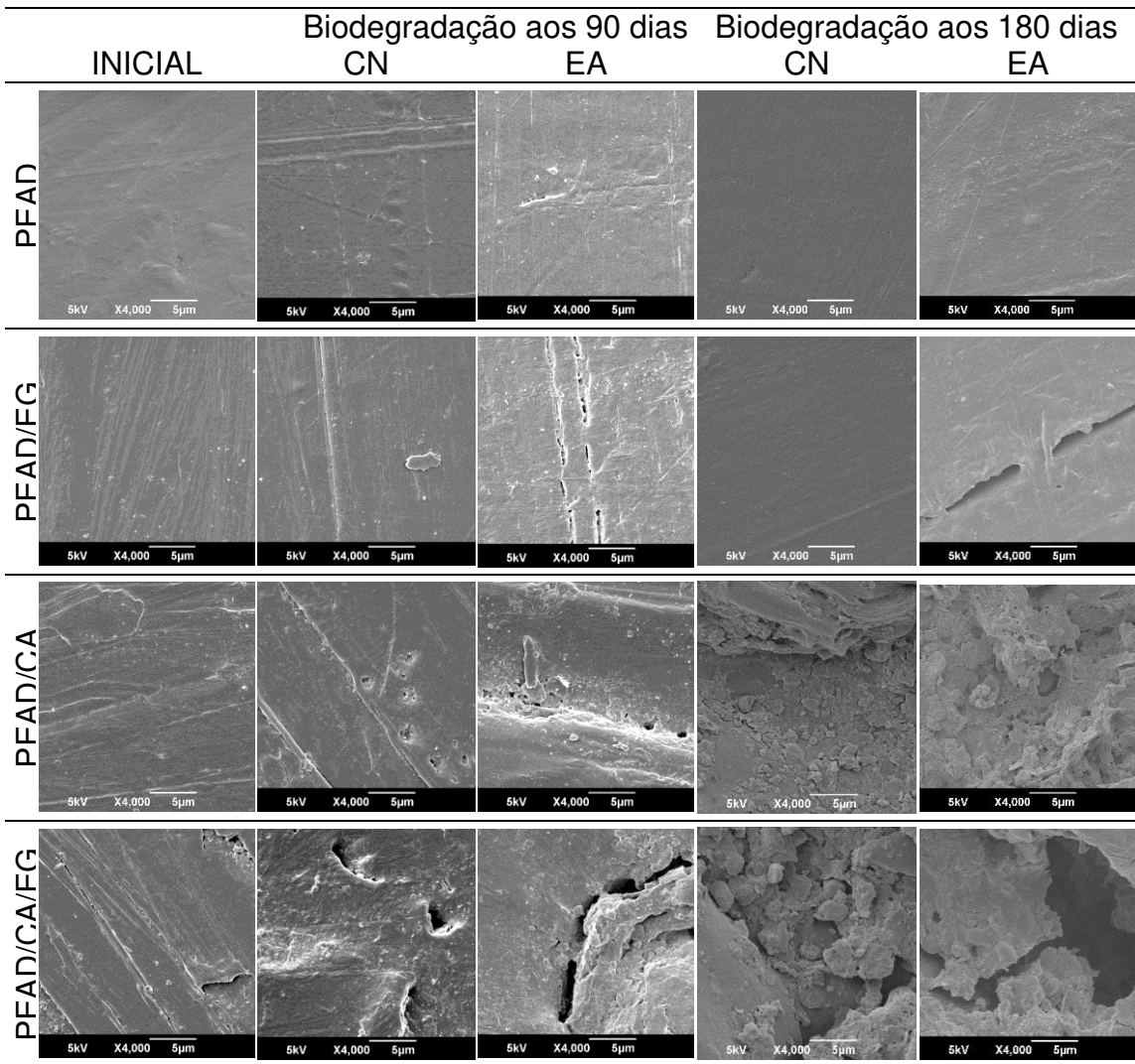


Figura 25 - Micrografias dos compósitos após envelhecimento acelerado e biodegradação aos 90 e 180 dias.

As composições PEAD/EG e, principalmente, PEAD/CA e PEAD/CA/EG apresentaram degradação na superfície dos corpos de prova com a presença de rachaduras para aquelas que foram envelhecidas com raios UV e apresentando uma situação de degradação superior em relação as que foram somente enterradas para ambos os períodos de biodegradação em solo. Há a presença de rachaduras na sua superfície com a propagação de microfissuras com a formação de fendas.

No entendimento de Beg e Pickering (2008), a presença de fissuras está associada à fenômenos de cisão de cadeia que ocorre no PEAD devido à foto-oxidação. O processo de cisão de cadeia no PEAD, segundo os autores, criaria zonas altamente cristalinas que poderiam vir a sofrer rachaduras ou a se contrair entre a superfície e as camadas internas do PEAD. Esta constatação pode ser verificada no aumento do grau de cristalinidade dos compósitos após envelhecimento acelerado e biodegradação em solo simulado conforme resultados apresentados no grau de cristalinidade.

De acordo com a literatura, durante exposição à radiação UV, as poliolefinas contendo oxibiodegradantes sofrem a clivagem que ocorre predominantemente nos elos fracos dos polímeros que têm energias de ligação mais baixas. Este conduz à formação de radicais livres os quais podem reagir com o ar atmosférico e provocar a oxidação do polímero (ARKATKARA et al., 2009).

O processo de envelhecimento acelerado por radiação UV ocorre nas regiões amorfas do polímero, devido à maior permeabilidade ao oxigênio (BORSOI, 2013). As fissuras observadas pode ser o resultado de tensões

térmicas ou tensões residuais na superfície do polímero, causado por exposição ao envelhecimento acelerado.

Para corroborar com o que foi visualizado pelas micrografias feitas pelo MEV, realizou-se a microscopia óptica para observar as alterações superficiais e morfológicas dos polímeros após ensaio de biodegradação (figura 26). Para os compósitos PEAD/CA e PEAD/CA/EG, observou-se que a superfície apresenta sinais de degradação. A quantidade de fissuras nestes compósitos em comparação com as amostras de PEAD e PEAD/EG sugerem que a degradação se iniciou pelas partículas da casca de arroz, isto é, a fibra serviu como ponto inicial de degradação dos compósitos.

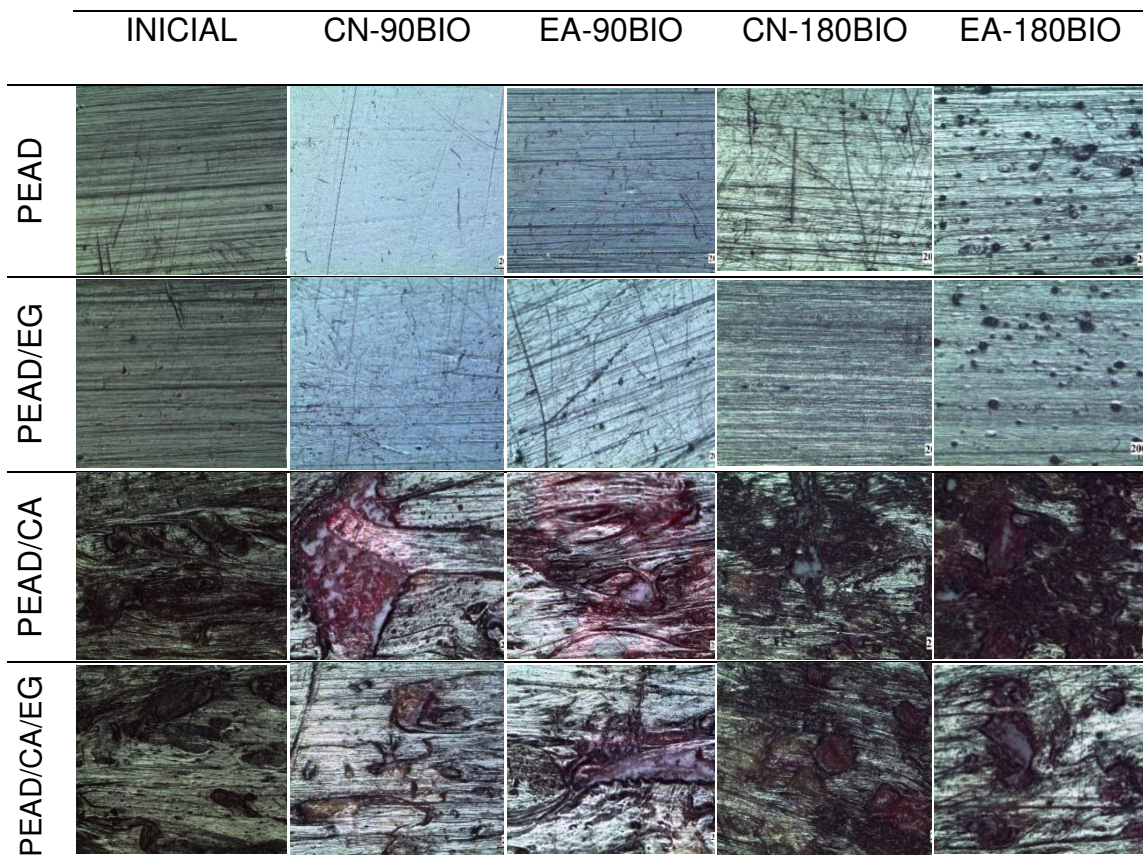


Figura 26 - Microscopia óptica dos compósitos após envelhecimento acelerado e biodegradação aos 90 e 180 dias.

Para estes compósitos, a partícula de casca de arroz, por ser matéria orgânica, é muito susceptível a ação do envelhecimento acelerado e a ação dos microrganismos, sendo uma região que serve de “porta de entrada” para a degradação biótica.

A exposição de fibras à luz solar com comprimento de onda superior a 290nm na presença de oxigênio resulta na rápida deterioração desses materiais, pois se tornam extremamente frágeis e susceptíveis à degradação após pequeno período de exposição (CARLSSON, WILES, 1976).

Segundo Li e Ragaukas (2000), em estudo sobre o processo de fotodegradação em compósitos a partir de envelhecimento acelerado, notou-se que o início da degradação ocorre através das partículas lignocelulósicas, pois favorece a quebra da lignina em produtos solúveis em água leva à formação de grupos cromóforos, tais como ácidos carboxílicos, quinonas, e radicais hidroperoxi que catalisam a fotodegradação.

Tais grupos reagem com o oxigênio livre e o efeito destas reações no polietileno é uma predominância de cisão da cadeia e, conseqüentemente, uma redução na densidade de moléculas atadoras e emaranhamentos da fase amorfa. Estas alterações provocaram uma redução na massa molar e diminuição de todas as propriedades mecânicas, fragilizando o compósito e promovendo mudanças na coloração do mesmo (JABARIN; LOFGREN, 1994; DEKA; MAJI, 2012).

Entretanto, as amostras de PEAD e PEAD/EG não apresentaram mudanças nas suas superfícies quando submetidas ao envelhecimento acelerado por radiação UV.

Para melhor verificar os efeitos do envelhecimento acelerado e da biodegradação em solo simulado na superfície dos compósitos, o ensaio por líquido penetrante se torna interessante pela conciliação com as análises de MEV e MO.

Na figura 27 estão as fotografias da superfície dos compósitos após o envelhecimento acelerado e ensaio de biodegradação aos 90 e 180 dias. Verifica-se que os compósitos PEAD e PEAD/EG não apresentaram qualquer indício de degradação superficial na sua condição natural ou após envelhecimento acelerado por radiação UV aos 90 e 180 dias de biodegradação, pois suas superfícies apresentam uma cloração branca, devido à fixação do líquido penetrante.

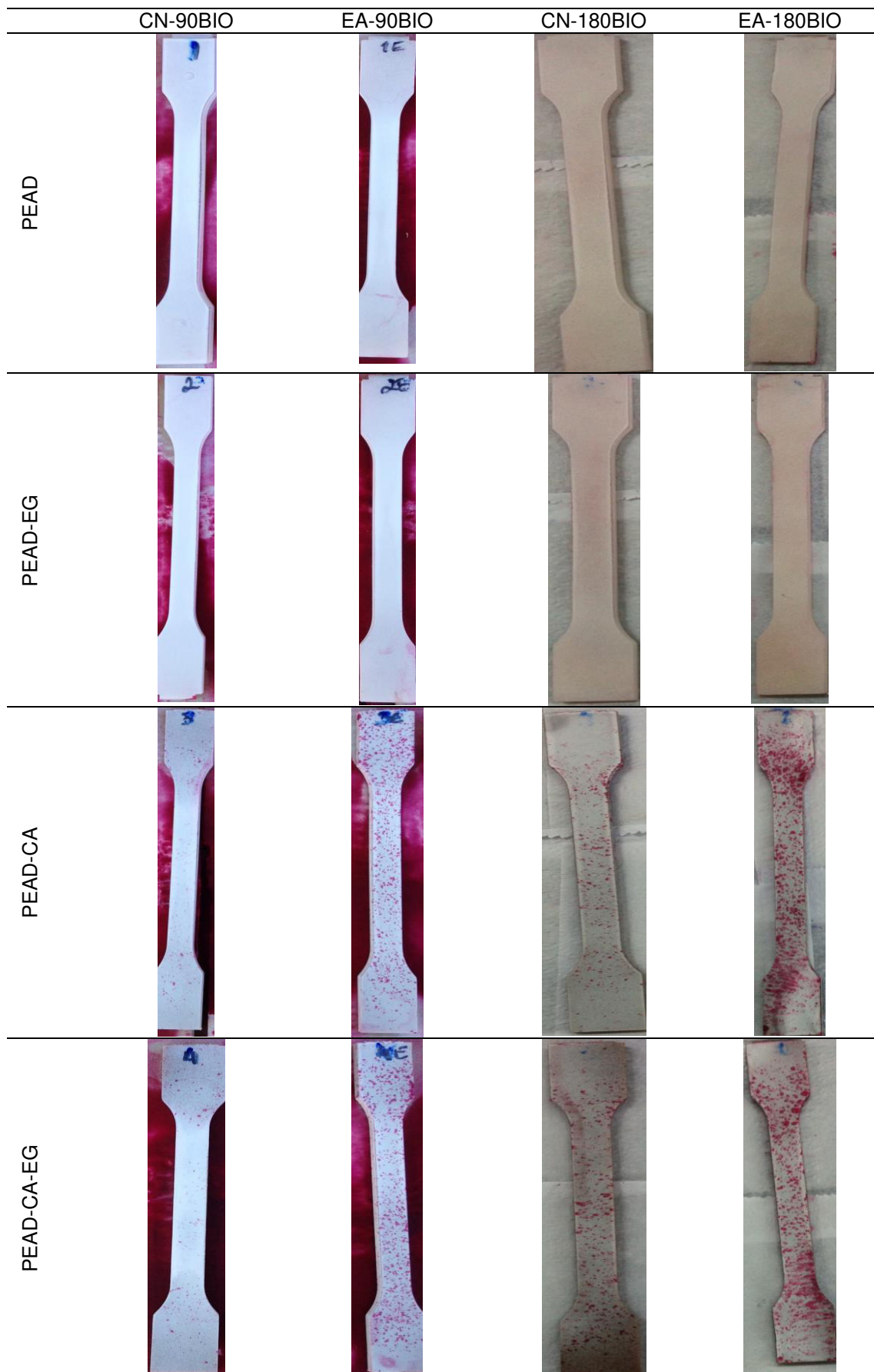


Figura 27 - Ensaio por líquido penetrante dos compósitos após envelhecimento acelerado e biodegradação aos 90 e 180 dias.

Por outro lado, nota-se que os compósitos que possuem as partículas de casca de arroz e aditivo oxibiodegradante (composições PEAD/CA e PEAD/CA/EG) apresentaram maior degradação superficial após o envelhecimento acelerado, intensificando após o ensaio de biodegradação em solo simulado aos 90 e 180 dias com a existência de buracos e crateras, uma vez que para esses compósitos há uma concentração maior de manchas vermelhas por conta da ação do líquido revelador.

Em estudo sobre a fotodegradação de compósitos de madeira e polietileno de alta densidade, Stark e Matuana (2006) concluíram que a degradação das partículas de madeira ocorre, principalmente, a partir da deterioração da lignina, pois é uma região rica em celulose, tornando-se mais sensível à presença de umidade e, conseqüentemente, as paredes celulares da madeira incham, facilitando a penetração da luz e favorecendo uma maior degradação.

6.5. Caracterização do solo simulado

A análise microbiológica do solo foi feita com a lavagem dos corpos de prova aos 90 e 180 dias de ensaio de biodegradação em solo simulado, sendo possível a identificação de fungos e bactérias que estavam degradando os compósitos.

Após uma semana de inoculação, para aos 90 e 180 dias de biodegradação, surgiram algumas colônias de fungos e bactérias, tornando possível a identificação a partir da macromorfologia (figura 28).

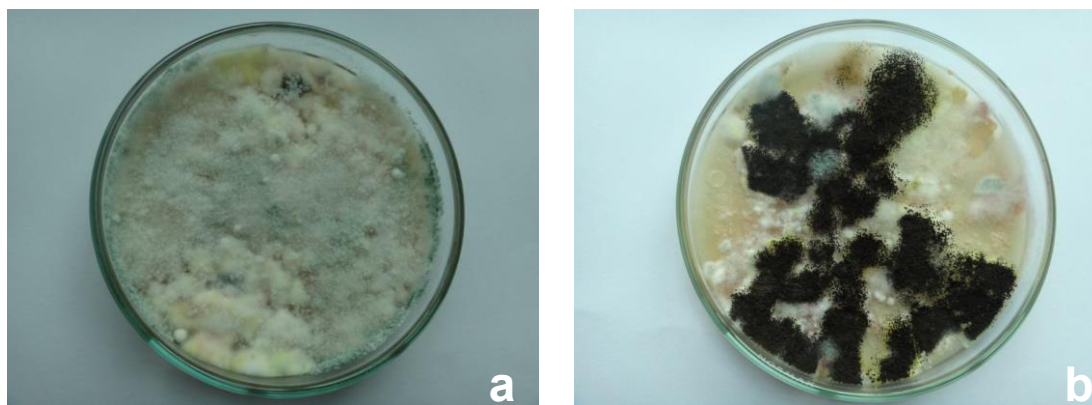


Figura 28 - Colônias de microrganismos do solo simulado 7 dias após inoculação: (a) amostra de solo com 90 dias de biodegradação. (b) amostra de solo com 180 dias de biodegradação.

Em todas as amostras de solo simulado para 90 e 180 dias de biodegradação, foram identificadas as mesmas estruturas: colônias de fungos filamentosos negros de *Aspergillus niger* (figura 29a), colônias de fungos filamentosos verde-musgo de *Penicillium spp.* (figura 29b), colônias de fungos filamentosos verdes de *Trichoderma spp.* (figura 29c), colônias de fungos filamentosos cinza de *Rhizopus spp.* (figura 29d) e colônias de bactérias e leveduras cremosas brancas não identificadas.

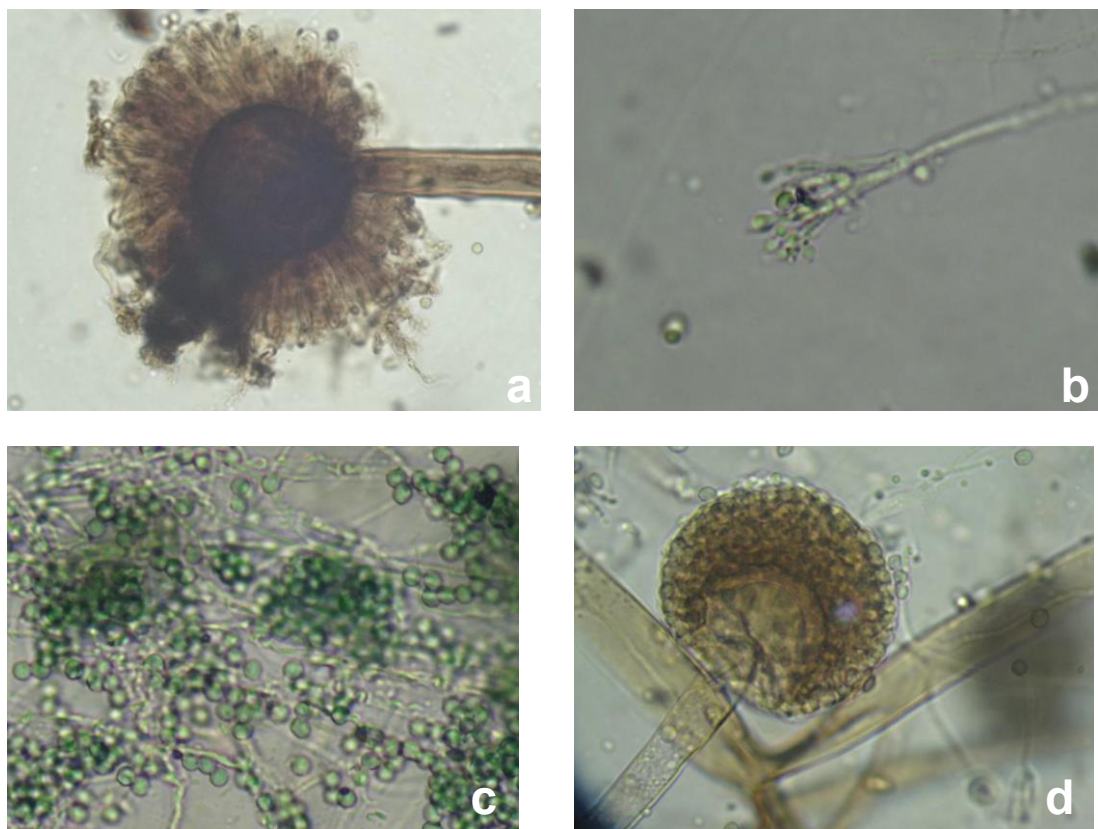


Figura 29 - Colônias de fungos identificadas nas amostras de solo simulado aos 90 e 180 dias de biodegradação (ampliado 40 vezes). (a) *Aspergillus niger*; (b) *Penicillium spp.*; (c) *Trichoderma spp.*; (d) *Rhizopus spp.*

Tais espécies fúngicas são relatadas, na literatura, como microrganismos com atividade de biodegradação do polietileno, apresentando resultados satisfatórios na colonização e degradação superficial da matriz polimérica. Assim, pode-se destacar trabalhos realizados com *Aspergillus niger* (KYAW et al., 2012; GOMES et al., 2014; DEVI et al., 2015, SHABANI et al., 2015), *Penicillium spp.* (KYAW et al., 2012; GOMES et al., 2014), *Trichoderma spp.* e *Rhizopus spp.* (GOMES et al., 2014), dentre outros.

Em estudo sobre a degradação de polietilenos oxibiodegradáveis, Ojeda et al. (2009) concluíram que os fungos *Aspergillus spp.* e *Penicillium spp.*

atuaram na biodegradação dos filmes de polietileno após a exposições às condições ambientais.

Tal fenômeno é possível pelo fato de tais microrganismos produzirem enzimas do tipo lipase, por exemplo, que atuam especificamente na matriz polimérica de polietileno, degradando-a em fragmentos de cadeias menores do tipo de oligômeros, dímeros e monômeros, servindo de nutrientes para os fungos e bactérias (BONHOMME et al., 2003; TOKIWA et al., 2009; BHARDWAJ et al, 2012).

A presença microrganismos é importante, na etapa de degradação biótica de compósitos de polietileno com partículas de casca de arroz com a presença de oxibiodegradantes, pois realizam a quebra da cadeia polimérica em partículas menores, favorecendo a ação de fungos (setas laranjas) e bactérias (setas vermelhas) cujas microestruturas complexas foram identificadas através da análise de MEV nos corpos de prova para a composição PEAD-CA-EG após envelhecimento acelerado e 180 dias de biodegradação em solo simulado (figura 30).

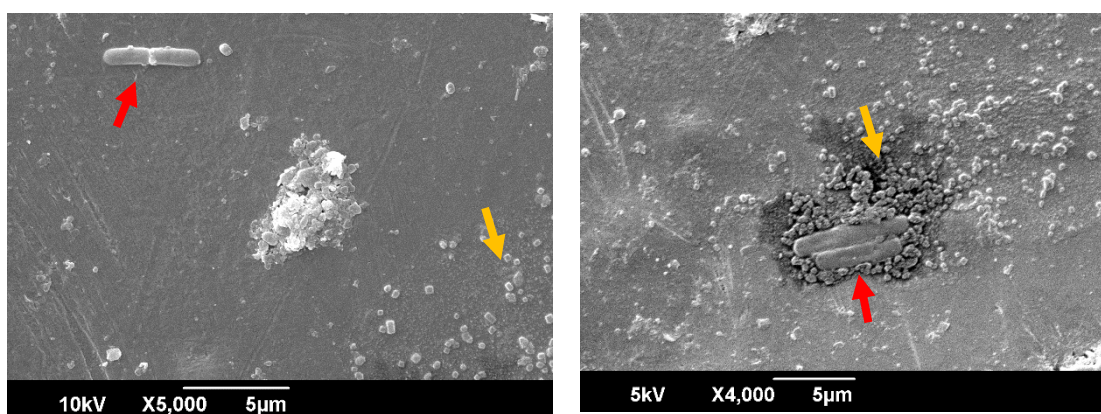


Figura 30 - Compósito PEAD/CA/EG aos 180 dias de biodegradação em solo simulado.

Observa-se que as microestruturas são hifas fúngicas e estruturas bacterianas que liberam enzimas extracelulares que irão degradar a superfície dos compósitos, devido à umidade existente no meio e a celulose das partículas da casca de arroz as quais favorecem o desenvolvimento dos microrganismos, uma vez que servem como fonte de alimento.

Para Shabani et al. (2015), o fungo *Aspergillus niger* apresenta uma vasta diversidade de enzimas hidrolíticas e oxidativas, permitindo a degradação de vários compostos orgânicos que constituem a parede celular vegetal. Deste modo, é possível a degradação de componentes como a lignina e a celulose existentes nas partículas da casca de arroz.

Na degradação biótica há um conjunto de fatores necessários para a formação de um microambiente propício a ação dos microrganismos como a presença de matéria orgânica, temperatura, oxigênio, pH e umidade do solo simulado.

Além disso, a presença de oxibiodegradantes permite a quebra da macromolécula a partir de um processo de envelhecimento acelerado, por exemplo, resultando em vários fragmentos poliméricos de baixo peso molecular, incluindo ácidos carboxílicos alifáticos, álcoois, aldeídos e cetonas que são facilmente consumidos pelos microrganismos (CHIELLINI et al., 2003; CHIELLINI et al., 2006).

Este conjunto de variáveis favorecem o crescimento e desenvolvimento de microrganismos, pois eles utilizam os nutrientes do material para a produção de enzimas que vão degradar partículas das cadeias dos polímeros (PAOLI, 2008).

A degradação do polietileno por fungos e bactérias por ser notada por mudanças que ocorrem na superfície dos compósitos como, por exemplo, a microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica, seguidas de alterações nas propriedades mecânicas (AMMALA et al., 2011).

É interessante destacar que através das imagens feitas através do MEV, foi possível identificar para os compósitos PEAD/CA e PEAD/CA/EG na condição natural dos compósitos apresentaram manchas de coloração mais escura na superfície dos compósitos aos 180 dias do ensaio de biodegradação conforme consta na figura 31.

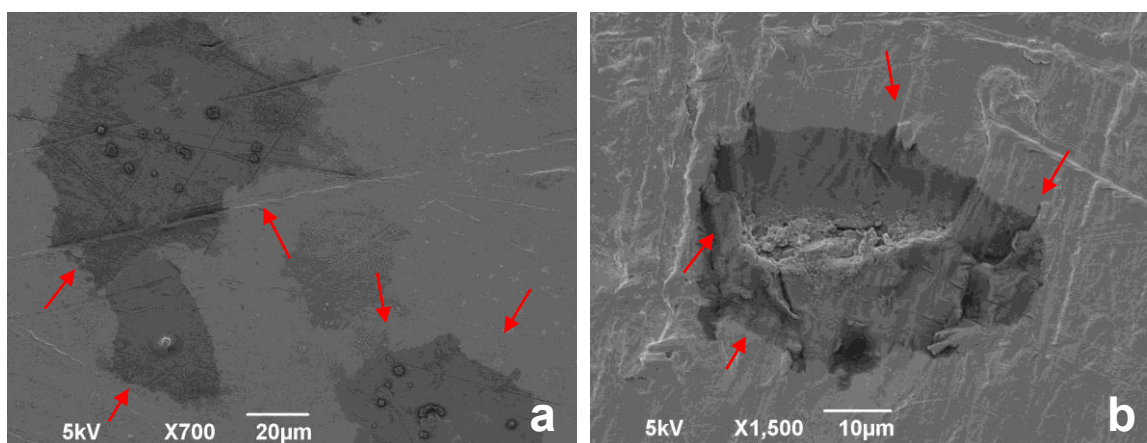


Figura 31 - Micrografias dos compósitos com a “formação de biofilmes” após 180 dias de biodegradação: (a) Compósito PEAD/CA; (b) Compósito PEAD/CA/EG.

Bonhomme et al. (2003) e Ojeda et al. (2009), em estudo sobre a degradação abiótica e biótica de polietileno, observaram a presença de manchas nas superfícies dos filmes em processo de degradação e as denominaram de “biofilmes”.

Na literatura, Gu (2000) definiu biofilme como sendo um complexo ecossistema microbiológico aderido à superfície de uma matriz polimérica, constituindo uma mistura de partículas de proteínas, lipídios, fosfolipídios, carboidratos, sais minerais, vitaminas, microrganismos, entre outros.

Em estudo sobre a biodegradação de polietileno de alta densidade por *Aspergillus spp.*, Devi et al. (2015) afirmam que a formação desses biofilmes é uma prova de que está havendo o consumo de carbono fruto da cadeia do polímero.

Para Mathur et al. (2011) a formação desses biofilmes na superfície dos compósitos ocorre devido a ação do fungo *Aspergillus niger* atribuída a hidrofobicidade do polímero.

A análise da fertilidade do solo teve o objetivo de verificar alguma alteração nas propriedades químicas do solo devido ao ensaio de biodegradação em solo simulado por conta da ação do oxibiodegradante orgânico.

O resultado da análise da fertilidade do solo simulado antes e após o ensaio de biodegradação está apresentado na tabela 6.

Tabela 6 - Resultado da análise da fertilidade do solo simulado antes e depois do ensaio de biodegradação.

	pH	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H + Al	P ⁺	K ⁺	Na ⁺	M.O.
Amostras		-----cmol _c dm ⁻³ -----							-----mg dm ⁻³ -----			%
Antes	6,90	8,45	6,12	2,33	1,01	0,46	0,10	1,41	240,18	394,9	106,16	3,46
Após	7,04	9,45	5,65	3,80	0,63	0,21	0,05	1,41	141,07	247,6	47,23	3,08

O pH das amostras de solo simulado antes e após a biodegradação é 6,90 e 7,04, respectivamente. É tido como bom, pois ele é um fator ambiental que, juntamente com a temperatura e umidade, irá influenciar na presença e ação dos microrganismos no solo.

Para Chandra e Rustgi (1998) e Rosa e Carraro (1999), o pH mais favorável para o desenvolvimento dos fungos está entre 5 e 7, uma vez que é uma das condições em que os fungos produzem as enzimas necessárias para a degradação dos compósitos de polietileno com partículas de casca de arroz e oxibiodegradante orgânico.

Com relação ao teor de matéria orgânica (MO), nota-se que o solo simulado antes e após o ensaio de biodegradação apresenta 3,46% e 3,08% de matéria orgânica, respectivamente.

Para Sobral et al. (2015), a distribuição de frequências dos teores de matéria orgânica enquadra o solo simulado (antes e após a biodegradação) superior a 3%, sendo um solo com alto teor de matéria orgânica e favorecendo a ação de microrganismos e, conseqüentemente a ciclagem de nutrientes.

A disponibilidade de matéria orgânica está associada à ciclagem de nutrientes, devido à ação de microrganismos que estão presentes no solo. A microbiota é responsável pela produção de enzimas que irão decompor o material orgânico, favorecendo a disponibilidade de nutrientes como nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S) quais são de fundamental importância para o desenvolvimento da vegetação e, conseqüentemente, não apresentando a necessidade de fertilização para o desenvolvimento das culturas (WANG et al., 2015; SHAHBAZ et al., 2017; YANNI et al., 2018).

A presença de íons no solo simulado pode estar associada a ação dos microrganismos na decomposição dos compósitos e, também, da matéria orgânica a qual apresentou uma redução na sua porcentagem, de 3,46% para 3,08% (LIU et al., 2018).

A decomposição da matéria orgânica ocorre devido à ação de microrganismos, dentre eles o *Aspergillus niger*, *Penicillium spp.*, *Trichoderma spp.* e *Rhizopus spp.* os quais degradam a celulose, hemicelulose e a lignina, principais constituintes da matéria orgânica vegetal que compõe o solo simulado, resultando em íons de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , P e K^+ os quais podem ser consumidos pelos microrganismos, em algum momento do processo metabólico, e, ainda, podem ficar em solo, para absorção pelas plantas (SHAHBAZ et al., 2017; WALMSLEY; CERDÁ, 2017).

Há um conjunto de fatores abióticos que influenciam para a presença de microrganismos no solo: pH, temperatura, teor de matéria orgânica (PRIMAVESI, 2002). Deste modo, o solo simulado reúne condições favoráveis para a presença e ação de microrganismos - *Aspergillus niger*, *Penicillium spp.*, *Trichoderma spp.* e *Rhizopus spp.* - os quais foram identificados na caracterização microbiológica do solo.

7. CONCLUSÃO

As propriedades mecânicas de tração e flexão apresentaram mudanças significativas após a introdução de partículas de casca de arroz na matriz de PEAD, indicando uma boa adesão entre a matriz polimérica e a fibra lignocelulósica, pois favorece a uma divisão homogênea dos esforços, mantendo as propriedades com características interessantes para o uso no setor florestal.

Embora o PEAD utilizado neste trabalho apresente um aditivo de estabilização de radiação UV, os compósitos PEAD/CA/EG apresentaram um maior grau de biodegradação após envelhecimento acelerado por radiação UV, como sugerido pelas imagens MEV, MO e líquido penetrante as quais mostram fissuras, rachaduras e buracos nas superfícies dos compósitos, favorecido pela presença do oxibiodegradante orgânico e das partículas de casca de arroz. Esse comportamento pode estar relacionado a suas características dos espectros de UV-vis, que são caracterizadas por uma banda larga de 350 a 650 nm. Assim, a absorção de luz no UV-visível indica o início do processo de degradação mesmo antes da biodegradação começar.

Pela análise microbiológica do solo, foi possível a identificação de colônias de microrganismos com atividade de biodegradação do polietileno, como *Aspergillus niger*, *Penicillium spp.*, *Trichoderma spp.*, *Rhizopus spp.*, degradando a superfície dos compósitos a partir da formação de biofilmes.

Portanto, é possível afirmar que o compósito PEAD/CA/EG apresentou potencialidade com características compatíveis com as necessidades de uso de tubetes florestais para a produção de mudas, uma vez que apresenta

propriedades mecânicas interessantes de tração e flexão, atendendo às demandas do setor florestal, porém possui comportamento de biodegradação, caso haja necessidade de descarte ou esquecimento dos tubetes durante o plantio.

8. REFERÊNCIAS

ABIPLAST – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO – “Perfil 2015”, 2015.

ABRUSCI C.; PABLOS, J.L.; CORRALES, T.; et al. “Biodegradation of photo-degraded mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as pro-oxidant additives”, *Int Biodeterior Biodegradation*, v. 65 (3), pp. 451-459, 2011.

ABRUSCI, C.; PABLOS, J. P.; MARÍN, I.; et al. “Comparative effect of metal stearates as pro-oxidant additives on bacterial biodegradation of thermal- and photo-degraded low density polyethylene mulching films”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 83, pp. 25-32, 2013.

AHMAD, I.; LANE, C.E.; MOHD, D.H.; ABDULLAD, I. “Electron-beam-irradiated rice husk powder as reinforcing filler in natural rubber/high-density polyethylene (NR/HDPE) composites”, *Composites part B: engineering*, v. 43, (8), pp. 3069-3075, 2012.

ALBERTSSON, A.C.; ANDERSSON, S.O.; KARLSSON, S. “The mechanism of biodegradation of polyethylene”, *Polymer Degradation and Stability*, n. 18, pp. 73-87, 1987.

ALBINANTE, S.R.; PACHECO, E.B.A.V.; VISCONTI, L.L.Y. “Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas”, *Quím. Nova*, v. 36, (1), pp. 114-122, 2013.

ALEMDAR, A.; SAIN, M. “Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residue – wheat straw and soy hulls”, *Bioresour. Technol.* v. 99, pp.1664–1671, 2008.

ALI, I.O.; HASSAN, A.M.; SHAABAN, S.M.; et al. “Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb^{+2} onto unmodified and surfactant-modified zeolite”, *Separation and purification*, v. 83, (15), pp. 38-44, 2011.

AMMALAA, A.; BATEMANA, S.; DEANA, K.; et al. “An overview of degradable and biodegradable polyolefins”, *Progress in Polymer Science*, v. 36, pp. 1015–1049, 2011.

ANDERSON, S.; ZHANG, J.; WOLCOTT, M.P. “Effect of interfacial modifiers on mechanical and physical properties of the PHB composite with high wood flour content”, *J. Polym Environ*, v. 21, pp. 631–639, 2013.

ANG T.N.; YOON, L.W.; LEE, K.M.; et al. “Efficiency of ionic liquids in the dissolution of rice husk”, *BioResources*, v. 6, (4), pp. 4790-480, 2011.

ANG, T.N.; NGOH, G.C.; CHUA, A.S.M.; et al. "Elucidation of the effect of ionic liquid pretreatment on rice husk via structural analyses". *Biotechnology for Biofuels*. v. 5, (67), pp. 34-42, 2012.

ARAÚJO, J.R.; MANO, B.; TEIXEIRA, G.M.; et al. "Biomicrofibrillar composites of high density polyethylene reinforced with curauá fibers: Mechanical, interfacial and morphological properties". *Composites Science and Technology*, v. 70, (11), pp. 1637–1644, 2010.

ARKATKAR, A.; ARUTCHELVI, M.; SUDHAKAR, M.; et al., "Approaches to enhance the biodegradation of polyolefins", *Open Environ Eng J*, v. 2, pp. 68-80, 2009.

ARRÁEZ, F.J.; ÁVILA, M.; ARNAL, M.L.; et al. "Estudio del efecto de aditivos pro-oxidantes "oxo" en el proceso abiótico de oxodegradación de películas de polipropileno y poliestireno de alto impacto", *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, v. 38, (1), pp-pp (no prelo), 2018.

AREMU, M.O.; OKO, O.J.; ANDREX, C. "Ground Water and River Quality Assessment for Some Heavy Metals and Physicochemical Parameters in Wukari Town, Taraba State, Nigeria", *International Journal of Sciences*, v.5. pp. 73-80, 2017.

ARRAKHIZ, F.Z.; ACHABY, E.M.; MALHA, M., et al. "Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: doum/low density polyethylene". *Materials and Design*, v. 43, pp. 200–205, 2013.

ARTHUR JÚNIOR, J.C. *Uso de tubete e minitubete de compósito de polihidroxibutirato mais pó de madeira na produção e plantio de mudas seminais e clonais de eucalipto*. Tese de Doutorado, ESALQ/USP, Piracicaba, São Paulo, 2011.

ARUTCHELVI, J.; SUDHAKAR, M.; ARKATKAR, A.; et al. "Biodegradation of Polyethylene and Polypropylene", *Indian Journal of Biotechnology*, v. 7, p. 9-22, 2008.

ATLAS, R.M.; BARTHA, R. *Microbial ecology: fundamentals and applications*. Benjamin/Cummings publishing company: Canadá, 1998.

AYSWARYA, E.B.; FRANCIS, K.F.V.; RENJU, V.S.; et al. "Rice husk ash – A valuable reinforcement for high density polyethylene", *Materials & Design*, v. 41, pp. 1–7, 2012.

BARMAN, A.; SHRISVASTAVA, N.K.; KHATUA, B.B.; et al. "Green composites based on high-density polyethylene and *Saccharum spontaneum* effect of filler content on morphology, thermal and mechanical properties", *Polymer composites*, v.1, (1), pp. 1-10, 2015.

BARNETT, H.I.; HUBTER, B.B. *Illustrated genera of imperfect fungi*. New York: Mac Millan Publish Company, 1972.

BARUD, H.S.; SOUZA, J.L.; SANTOS, D.B.; et al. "Bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutirate) composite membranes", *Carbohydrate Polymers*, v. 83, p. 1279-1284, 2011.

BASTIOLI, C. *Biodegradable Polymers*. UK: Rapra Technology, 2005.

BATTEGAZZORE, D.; BOCCHINI, S.; ALONGI, J.; et al. "Rice husk as bio-source of silica: preparation and characterization of PLA–silica bio-composites", *RSC Adv.*, 4, pp. 54703–54712, 2014.

BATTISTA, O.A.; SMITH, P.A. "Microcrystalline cellulose", *Industrial & Enginnering Chemistry*, v.54, (9), pp. 20-29, 1962.

BEG, M.D.H.; PICKERING, K.L. "Accelerated weathering of unbleached and bleached kraft wood fibre reinforced polypropylene composites", *Polym. Degrad. Stab.*, v. 93, p. 1939-1946, 2008.

BENÍTEZ, A., SÁNCHEZ, J.J., ARNAL, M.L.; et al. "Monitoring abiotic degradation of branched polyethylenes formulated with pro-oxidants through different mechanical tests", *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, pp. 1705-1716, 2013.

BERWANGER FILHO, J.A.; MORAES, C.A.M.; MIRANDA, L.A.S. et al. "Caracterização e utilização de cinza de casca de arroz como adsorvente alternativo para remoção de BTEX em efluente industrial, através do uso de um sistema de filtração com pressão positiva". In: *Anais do 5º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos*, 2014.

BHARDWAJ, H.; GUPTA, R.; TIWARI, A. "Communities of microbial enzymes associated with biodegradation of plastics", *Journal Polymer Environmental*, v. 1, p. 16-21, 2012.

BILAL, A.; LIN, R.J.T.; JAYARAMAN, K. "Analysis of the mechanical properties of rice husk reinforced polyethylene composites using experiments with mixtures", *Advanced Materials Research*, v. 747, pp. 395-398, 2013.

BILAL, A.; LIN, R.J.T.; JAYARAMAN, K.; et al. "Evaluation of Mechanical Properties on Rice Husk and Expanded Rice Husk Filled Polyethylene Composites", *International Journal of the Institute of Materials Malaysia*, v. 1, (2), pp. 165-170, 2014.

BONHOMME, S.; CUER, A.; DELORT, A-M.; et al. "Environmental biodegradation of polyethylene", *Polym Degrad Stab*, v. 81, pp. 441-452, 2003.

BORSOI, C.; BERWIG, K.H.; SCIENZA, L.C.; et al. "The photodegradation and biodegradation of rEPS-Curaua fiber composites", *Polymer Composites*, v. 34, (6), pp. 967-977, 2013.

BOTELHO, G.Q.; MACHADO, A.; FRANGIOSA, A.; et al. "Enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification", *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, p. 493-497, 2004.

BRAGANÇA, F.C.; ROSA, D.S. "Thermal, Mechanical and Morphological Analysis of Poly (caprolactone), Cellulose Acetate and Their Blends", *Polymers For Advanced Technologies*, v. 14, p. 669–675, 2003.

BRANT, A.J.C.; NAIME, N.; LUGÃO, A.B.; et al. "Tubetes biodegradáveis fabricados a partir de compósitos de Biopolímero e bagaço de cana-de-açúcar". In: *12º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2011.

BRASIL – IBGE. "Indústria de papel e celulose impulsiona produção madeireira", 2017a. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/16983-industria-de-papel-e-celulose-impulsiona-producao-madeireira.html>. Acesso em: 16/12/2017.

BRASIL – IBGE. "Levantamento sistemático da produção agrícola: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil", v.30, (6), pp. 1-83, 2017b.

BRASKEM. "Extrusão de filme: polietileno e polipropileno", *Catálogo técnico*, 2008.

BRIASSOULIS, D.; MISTRIOTIS, A.; ELEFThERAKIS, D. "Mechanical behaviour and properties of agricultural nets", *Polymer Testing*, v. 26, pp. 822–832, 2007.

BRIASSOULIS, D.; BABOU, E.; HISKAKIS, M.; et al. "Degradation in soil behavior of artificially aged polyethylene films with pro-oxidants", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 1 pp. 1-19, 2015.

BRODHAGEN, M.; GOLDBERGER, J.R.; HAYES, D.G.; et al. "Policy considerations for limiting unintended residual plastic in agricultural soils", *Environ. Sci. Policy.*, v. 69, pp. 81–84, 2017.

CALEGARI, L.; MARTINS, S.V.; BUSATO, L.C.; et al. "Produção de mudas de espécies arbóreas nativas em viveiro via resgate de plantas jovens", *Revista Árvore*, v.35, (1), pp. 41-50, 2011.

CAMPINHOS JÚNIOR, E.; IKEMORI, Y.K. "Nova técnica para a produção de mudas de essências florestais", *Série técnica IPEF*, v. 23, pp. 47-52, 1983.

CARASCHI, J.C.; LEÃO, A.L. "Propriedades mecânicas dos compósitos de polihidroxibutirato/amido". In: *Congresso Brasileiro de Polímeros*, v. 5, pp. 01-01, 1999.

CARASCHI, J.C.; LEÃO, A.L. "Wood flour/polyhydroxybutirate composites". In: *International Symposium on Natural Polymers and Composites*, v. 3, pp. 426-430, 2000.

CARDOSO, M.T.; CARNEIRO, A. C. O.; OLIVEIRA, R. C.; et al. "Propriedades físicas e mecânicas de papéis reciclados utilizados para fabricação de tubetes", *Ciência Florestal*, v. 22, (2), pp. 403-411, 2012.

CARLSSON, D.J.; WILES, D.M. "The photooxidative degradation of polypropylene. Part I. Photooxidation and photoinitiation processes", *J. Macromol. Sci.*, v. 14, (1), pp. 65-106, 1976.

CARVALHO, F.P.; FELISBERTI, M.I.; OVIEDO, M.A.S.; et al. "Rice husk/poly(propylene-co-ethylene) composites: Effect of different coupling agents on mechanical, thermal, and morphological properties", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 123, (6), pp. 3337–3344, 2011.

CASARIN, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M. "Blendas PHB/Copolíésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo", *Revista Polímeros*, v. 23, (1), pp. 115-122, 2013.

CASARIN, S.S.; RODRIGUES, C.P.; SOUZA JÚNIOR, O.F.; et al. "Biodegradation in Soil of the PHB/Wood Flour (80/20) and PHB/Sisal Fiber (80/20) Tubes", *Materials research*, v. 1, pp. 1-4, 2017.

CASTRO, D.O.; RUVOLO FILHO, A.; FROLLINI, E. "Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass", *Polymer Testing*, v. 31, (7), pp. 880–888, 2012.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. "Biodegradable polymers", *Progress Polymer Science*, v. 23, pp. 1302-1304, 1998.

CHEN, G.; DU, G.; MA, W.; et al. "Production of amorphous rice husk ash in a 500 kW fluidized bed combustor", *Fuel*, v. 144, (15), pp. 214–221, 2015.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; SWIFT, G. "Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes". *Polymer Degradation and Stability*, v. 81, pp. 341-351, 2003.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S.; et al. "Oxo-biodegradable carbon backbone polymers e oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions". *Polym Degrad Stab*, v. 91, (11), pp. 2739- 2747, 2006.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. "*Acompanhamento da safra brasileira: grãos: safra 2008/2009: 8º levantamento*", 2009. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/8graos_08.09.pdf>.

Acesso em: 03/11/2014.

CONTI, A.C.; REIS, R.C.S.; CONTI, C.; et al. “Análise do desenvolvimento e da viabilidade econômica do plantio de mudas de árvores em tubetes biodegradáveis”, *RETEC*, v. 05, (1), p. 113-121, 2012.

CORRALES, F.; VILASECA, F.; LLOP, M.; et al. “Chemical modification of jute fibers for the production of greencomposites”, *Journal of Hazardous Materials*, v.144, (3), pp.730–735, 2007.

CORTI, A.; MUNIYASAMY, S.; VITALI, M.; et al. “Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation”, *Polym Degrad Stab*, v. 95, (6), pp. 1106-1114, 2010.

COSTA, L.B. “Avaliação do envelhecimento de reparos estruturais constituídos de materiais compostos”. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2010.

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, L.C. “Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações”, *Revista polímeros: ciência e tecnologia*, v. 13, (1), p. 1-13, 2003.

DEKA, B.K.; MAJI, T. K. “Effect of nanoclay and ZnO on the physical and chemical properties of wood polymer nanocomposite”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 124, pp. 2919–2929, 2012.

DELLA, V.P.; KÜHN, I.; DACHAMIR, H. “Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria prima na fabricação de refratários de sílica”. *Química Nova*, v. 24, (6), pp. 778-782, 2001.

DELLA, V.P.; HOTZA, D.; JUNKES, J.A.; et al. “Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz”, *Química Nova*, v. 29, pp. 1175-1179, 2006.

DEVI, R. S.; KANNAN, V.R.; NIVAS, D.; et al. “Biodegradation of HDPE by *Aspergillus* spp. from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India”. *Marine Pollution Bulletin*, v. 96, pp. 32–40, 2015.

DIAS, B.P. “*Bagaço de cana de açúcar: matéria prima para fabricação de materiais biodegradáveis*”. Trabalho de graduação. Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, 2011.

DIKOBÉ, D.G.; LUYT, A.S. “Thermal and mechanical properties of PP/HDPE/wood powder and MAPP/HDPE/wood powder polymer blend composites”, *Thermochimica Acta*, v. 654, pp. 40–50, 2017.

ELIAS, H.G. *An introduction plastics*. Alemanha: Wiley, 1993.

EMADI, S.; SEKI, Y.; SEVER, K.; et al. “Preparation and properties of rice husk-filled plasticized wheat gluten biocomposites”, *Polymer Engineering & Science*, v. 54, (7), pp. 1477–1483, 2013.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA.
Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2ª Ed. Brasília:
EMBRAPA, 2009.

FAHMA, F.; IWAMOTO, S.; HORI, N.; et al. “Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk”, *Cellulose*, v. 18, (2), pp. 443-450, 2011.

FÁVARO, S.L.; CARVALHO NETO, A.G.V.; GANZERLLI, T.A.; et al. “Análise Química, morfológica e mecânica de compósitos de polietileno pós-consumo reforçados com casca de arroz”. In: *10º Congresso brasileiro de polímeros*, 2009.

FÁVARO, S.L.; LOPES, M.S.; CARVALHO NETO, A.G.V.; et al. “Chemical, morphological, and mechanical analysis of rice husk/post-consumer polyethylene composites”. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 41, (1), pp. 154–160, 2010.

FERRAZ, M.V.; CEREDA, M.P. “Determinação das características morfológica de petúnias comuns (*petunia x hybrida*) cultivadas em tubetes biodegradáveis”, *Scientia Agraria Paranaensis*, v. 9, (1), pp. 94-107, 2010.

FERRAZ, A.V.; ENGEL, V.L. “Efeito do tamanho de tubetes na qualidade de mudas de Jatobá (*Hymenaea courbaril* l. var. *stilbocarpa* (Hayne) Lee et lang.)

ipê-amarelo (*Tabebuia chrysotricha* (Mart. Ex dc.) Sandl.) e guarucaia (*Parapiptadenia rigida* (Benth.) Brenan)", *Revista Árvore*, v.35, (3), pp.413-423, 2011.

FERRAZ, A.V.; CEREDA, M.P.; IATAURO, R.A. "Produção de mudas de petúnia comum em tubetes biodegradáveis em substituição aos sacos plásticos", *Brazilian Journal of Biosystems Engineering*, v. 9, (1), pp. 74-83, 2015.

FOCKE, W.W.; MASHELE, R.P.; NHLAPO, N.S. "Stabilization of Low-Density Polyethylene Films Containing Metal Stearates as Photodegradants", *Journal of Vinyl & Additive Technology*, v. 17, pp. 21-27, 2011.

FUQUA, M.A.; ULVEN, C.A. "Characterization of polypropylene/corn fiber composites with maleic anhydride grafted polypropylene", *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, v. 2, (3), pp. 258–263, 2008.

FURLAN, L.G.; DUARTE, U.L.; MAULER, R.S. "Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia", *Quím. Nova*, v. 35, (8), pp.1499-1501, 2012.

GARLOTTA, D. "A literature review of poly (lactic acid)", *Journal of Polymers and the Environment*, v. 9, (2), pp. 12-29, 2001.

GAUTHIER, E.; LAYCOCK, B.; CUOQ, F.J.J.M.; et al. "Correlation between chain microstructural changes and embrittlement of LLDPE-based films during photo- and thermo-oxidative degradation", *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, pp. 425-435, 2013.

GOMES, L.B.; KLEIN, J. M.; BRANDALISE, R.N.; et al. "Study of Oxo-biodegradable Polyethylene Degradation in Simulated Soil", *Materials Research*, v. 17, (1), pp. 121-126, 2014.

GUERRA, M.S.; BARBOSA, M.S.; COSTA, E.; et al. "Recipiente biodegradável e substratos para mudas de maracujazeiro", *Revista de Agricultura Neotropical*, v. 4, (3), pp. 50-54, 2017.

GROSS, R.A.; KALRA, B. "Biodegradable polymers for the environment", *Science*, v. 97, pp. 803-807, 2002.

GU, J.D. "Microbial deterioration and degradation of polymeric materials". In: *REVIE, W. (Ed.), The uhlig's corrosion handbook*. 2nd Ed. Wiley: New York, p. 439-460, 2000.

GU, J.D. "Microbial deterioration and degradation of synthetic polymeric material: recent research advances", *International biodeterioration and biodegradation*, v. 52, (2), pp. 69-91, 2003.

GU, J.D. "Biofouling and prevention: corrosion, biodeterioration and biodegradation of materials". In: KUTZ, M. *Handbook of Environmental Degradation Materials*. New York: William Andrew Publishing, 2005.

GUTIÉRREZ, M.C.; ROSA, P.T.V.; PAOLI, M.A.; et al. "Biocompósitos de acetato de celulose e fibras curtas de curauá tratadas com CO₂ supercrítico", *Revista Polímeros*, v. 22, (3), pp. 295-302, 2012.

GEYER, R.; JAMBECK, J.R.; LAW, K.L. "Production, use, and fate of all plastics ever made", *Science Advanced*, n. 3, pp.1777-1782, 2017.

HARPER, C.A. *Modern plastics handbook*. New York: McGraw-Hill, 1994.

HOEKSTRA, H.D.; SPOORMAKER, J.L.; BREEN, J.; et al. "UV exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physic-chemical characterization", *Polymer Degradation and Stability*, v. 49, (2), pp. 251-262, 1995.

HUANG, J.C.; SHETTY, A.S.; WANG, M.S. "Biodegradable plastics – a review", *Advances in polymer technology*, v. 10, pp. 23-30, 1990.

IATAURO, A.R. "Avaliação energética da substituição de tubetes de plástico por tubetes biodegradáveis na produção de mudas de aroeira- *Schinus terebinthifolius* Raddi". *Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura)* Botucatu: Universidade Estadual de São Paulo, 2004.

IATAURO, A.R. “Avaliação de tubetes biodegradáveis para a produção e acondicionamento de mudas de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden”. *Monografia*. Instituto de Biociências de Botucatu, Universidade Estadual de São Paulo, 2001.

JABARIM, J.A.; LOFGREM, E.A. “Photooxidative effects on properties and structure of high density polyethylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 53, pp. 411-423, 1994.

JANSEN, J.F.G.A; GIJSMAN, P. “Process for improving the biodegradability of a polymer”, *WO 2008/006492 A1*, 2008.

JAKUBOWICZ, I. “Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE)”, *Polymer Degradation and Stability*, n. 80, pp. 39-43, 2003.

JAKUBOWICZ, I.; YARAHMADI, N.; ARTHURSON, V. “Kinetics of abiotic and biotic degradability of low-density polyethylene containing prodegradant additives and its effect on the growth of microbial communities”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, pp. 919-928, 2011.

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. “Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk”, *Industrial Crops and Products*, v. 37, pp. 93– 99, 2012.

KARGARZADEH, H.; AHMAD, I.; ABDULLAH, I.; et al. "Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers", v. 19, (3), pp. 855-866, 2012.

KARMAKAR, M.K.; MANDAL, J.; HALDAR, S.; et al. "Investigation of fuel gas generation in a pilot scale fluidized bed autothermal gasifier using rice husk", *Fuel*, v. 111, pp. 584–591, 2013.

KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A-C.; KARLSSON, S. "Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation", *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, pp. 127-138, 1999.

KHALIL, H.P.S.A.; TYE, Y.Y.; SAURABH, C.K.; et al. "Biodegradable polymer films from seaweed polysaccharides: A review on cellulose as a reinforcement material", *Express Polymer Letters*, v. 11, pp. 244-265, 2017.

KIELING, A.G.; MORAES, C.A.M.; BREHM, F. "Utilização da cinza da casca de arroz na remoção de cromo hexavalente", *Estudos tecnológicos em engenharia*, v. 5, (3), pp. 351-362, 2009.

KLYOSOV, A.A. *Wood-Plastic Composites*; New Jersey: Wiley, 2007.

KYAW, B.M.; CHAMPAKALAKSHMI, R.; SAKHARKAR, M.K.; et al. "Biodegradation of low density polythene (LDPE) by *Pseudomonas Species*", *Indian J Microbiol*, v. 52, (3), pp. 411–419, 2012.

KORD, B. "Effect of chemical blowing agent on the hygroscopic behavior of HDPE/rice husk flour composites", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 26, (8), pp. 1114-1126, 2013.

KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K.; et al. "Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites", *Bioresource Technology*, v. 101, (21), pp. 8406-8415, 2010.

KIRYAKOVA, D., MIHALEVA, S., ATANASSOV, A. "Effect of Metal Acetylacetonates on the Photooxidative Destruction of High Density Polyethylene", *Materials Research*, v. 19, (4), pp. 901-907, 2016.

KONDURI, M.K.R., KOTESWARAREDDY, G., KUMAR, D.B.R., et al. "Effect of Pro-Oxidants on Biodegradation of Polyethylene (LDPE) by Indigenous Fungal Isolate, *Aspergillus oryzae*", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 120, pp. 3536–3545, 2011.

KOUTNY, M.; SANCELME, M.; DABIN, C.; et al. "Acquired biodegradability of polyethylenes containing prooxidant additives", *Polym. Degrad. Stabil.*, v. 91, pp. 1495-1503, 2006.

KYRIKOU, I.; BRIASSOULIS, D.; HISKASKIS, M.; et al. "Analysis of photo-chemical degradation behaviour of polyethylene mulching films with pro-oxidants", *Polym Degrad Stab*, v. 96, (12), pp. 2237-52, 2011.

LACAZ, C.S.; PORTO, E.; VACCARI, E.M.H.; et al. *Guia para identificação: fungos, actinomicetos e algas de interesse médico*. São Paulo: Sarvier; 1998.

LANORTE, A.; SANTIS, F.; NOLE, G.; et al. "Agricultural plastic waste spatial estimation by Landsat 8 satellite images", *Comput. Electron. Agric.*, v. 141, pp. 35–45, 2017.

LEITE, M.C.A.; FURTADO, C.R.G.; COUTO, L.O.; et al. "Avaliação da Biodegradação de Compósitos de Poli(ϵ -Caprolactona)/Fibra de Coco Verde", *Revista Polímeros*, v. 20, pp. 339-344, 2010.

LI, C, RAGAUKAS A. J. "Brightness reversion of mechanical pulps. Part XVII: diffuse reflectance study on brightness stabilization by additives under various atmospheres", *Cellulose*, v. 7, pp. 369–385, 2000.

LI, Y.; HU, C.; YU, Y. "Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites", *Composites: Part A*, v. 39, pp.570-579, 2008.

LIU, T.H. "Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk", *Materials Science and Engineering*, v. 364, (2), pp. 313–323, 2004.

LISBOA, A.C.; SANTOS, P.S.; OLIVEIRA NETO, S.N.; et al. "Efeito do volume de tubetes na produção de mudas de *Calophyllum brasiliense* E *Toona ciliata*", *Revista Árvore*, v. 36, (4), pp.603-609, 2012.

LIU, L.; YU, J.; CHENG, L.; et al. "Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre", *Composites: Part A*, v. 40, (5), pp. 669-674, 2009.

LIU, X.; YU, L.; XIE, F.; et al. "New evidences of accelerating degradation of polyethylene by starch", *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 130, pp. 2282–2287, 2013.

LIU, Y.; ZANG, H.; GE, T.; et al. "Intensive fertilization (N, P, K, Ca, and S) decreases organic matter decomposition in paddy soil", *Applied Soil Ecology*, (no prelo), 2018.

MACHADO, A.R.T.; MARTINS, P.F.Q.; FONSECA, E.M.B.; et al. "Compósitos biodegradáveis a base de polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHB-HV) reforçados com resíduos do beneficiamento do café", *Revista Matéria*, v. 15, (3), pp. 400 – 404, 2010a.

MACHADO, M.L.C.; PEREIRA, N.C.; MIRANDA, L.F.; et al. “Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero poli-3-hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, (1), pp. 65-71, 2010b.

MAGNA, G.A.M.; MACHADO, S.L.; PORTELLA, R.B.; et al. “Avaliação da exposição ao Pb e Cd em crianças de 0 a 17 anos por consumo de alimentos vegetais cultivados em solos contaminados no município de Santo Amaro (BA)”, *Eng Sanit Ambient.*, Edição Especial, pp. 3-12, 2014.

MAJEED, K.; HASSAN, A.; BAKAR, A.A. “Influence of maleic anhydride-grafted polyethylene compatibiliser on the tensile, oxygen barrier and thermal properties of rice husk and nanoclay-filled low-density polyethylene composite film”. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, v. 30, (2), pp. 120-140, 2014.

MANANGAN, T.; SHAWAPHUN, S.; SANGSANSIRI, D.; et al. “Nano-Sized Titanium Dioxides as Photo-Catalysts in Degradation of Polyethylene and Polypropylene Packagings”, *Science Journal Ubon Ratchathani University*, v. 1, (2), pp. 14-20, 2010.

MARK, H.F.; BIKALES, N.M.; OVERBERGER, C.G.; MENGES, G.; KROSCWITZ, J.I. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 3rd Edition. Wiley-Interscience: New York, 1987.

MARTÍNEZ, J.D.; PINEDA, T.; LÓPEZ, J.P.; et al. "Assessment of the rice husk lean-combustion in a bubbling fluidized bed for the production of amorphous silica-rich ash", *Energy*, v. 36, (6), pp. 3846-3854, 2011.

MARYUDI, R.M.Y.; NOUR, A.H.; BEG, H.M.D.H.; et al. "The degradation of high density polyethylene containing manganese stearate under accelerated weathering", *IC-GWBT2012, Ahmad Dahlan University*, pp. 11-20, 2012.

MARYUDI, R.M.Y.; HISYAM, A., YUNUS, R. M.N et al. "Thermo-oxidative Degradation of High Density Polyethylene Containing Manganese Carboxylate", *International Journal of Engineering Research and Applications*, 3 (2), 1156-1165, 2013.

MIRANDA, V.R.; CARVALHO, A.J.F. "Blendas Compatíveis de Amido Termoplástico e Polietileno de Baixa Densidade Compatibilizadas com Ácido Cítrico", *Revista Polímeros*, v. 21, (5), pp. 353-360, 2011.

MORANDIM-GIANNETTI, A.A.; AGNELLI, J.A.M.; LANÇAS, B.Z.; et al. "Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties", *Carbohydrate Polymers*, v. 87, pp. 2563-2568, 2012.

MOREIRA, E.J.C.; MELO, L.A.; TEIXEIRA, L.A.F.; et al. "Utilização de tubetes biodegradáveis na produção de mudas de espécies Florestais nativas". In: *Anais da Reunião Regional da SBPC em Lavras / MG*, 2010.

MONTAGNA, L.S.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. "Study on the Accelerated Biodegradation of PP Modified with an Organic Pro-Degradant Additive", *J. Appl. Polym. Sci.*, pp. 15-18, 2014.

MONTAGNA, L. S.; CATTO, A.L.; FORTE, M.M.C.; et al. "Comparative assessment of degradation in aqueous medium of polypropylene films doped with transition metal free (experimental) and transition metal containing (commercial) pro-oxidant/prodegradant additives after exposure to controlled UV radiation", *Polymer Degradation and Stability*, v. 1, pp. 1-22, 2015.

MONTAGNA, L.S.; CATTO, A.L.; FORTE, M.M.C. ; et al. "Biodegradation of PP films modified with organic prodegradant: natural ageing and biodegradation in soil in respirometric test", *Polyolefins Journal*, v. 3, pp. 59-68, 2016.

MORÁN, J.I.; ALVAREZ, V.A.; CYRAS, V.P.; et al., 2008, "Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers", *Cellulose*, v. 15, (1), pp. 149-159, 2008.

MOURA, A.S.; LUZ, M.S.; LEÃO, M.R. "Avaliação das propriedades térmicas de materiais compósitos de PHB e casca de arroz". In: *12º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2013.

MATHUR, G.; MATHUR, A.; PRASAD, R. "Colonization and degradation of thermally oxidized high-density polyethylene by *Aspergillus niger* (ITCC No

6052) isolated from plastic waste dumpsite”. *Biorem. J.*, v. 15, (2), pp. 69–76, 2011.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. *Análise térmica de materiais*. São Paulo: Artiber, 2009.

NDAZI, B.S.; KARLSSON, S.; TESHAI, J.V.; et al. “Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels”, *Composites: Part A*, v. 38, (3), pp. 925-935, 2006.

NORTERMANS, S.; DORMANS, J.; MEAD, G.C. “Contribution of surface attachment to the establishment of microorganisms in food processing plants - a review”, *Biofouling*, v. 5, pp. 1-16, 1991.

NOURBAKHSH, A.; ASHORI, A.; TABRIZI, A.K. “Characterization and biodegradability of polypropylene composites using agricultural residues and waste fish”, *Composites: Part B*, v. 56, pp. 279–283, 2014.

OJEDA, T.F.M.; DALMOLIN, E.; FORTE, M.M.C.; et al. “Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes”, *Polym Degrad Stab*, v. 94, pp. 965-970, 2009.

OLIVEIRA, M.A.; FIORINE, R.A. “Análise de crescimento em mudas de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) provenientes de estacas em diferentes

recipientes para cultivo”. *Revista raízes e amidos tropicais*, v. 2, pp. 12-26, 2006.

OLIVEIRA, T.A.; TEIXEIRA, A.; MULINARI, D.R.; et al. “Avaliação do uso de agente compatibilizante no comportamento mecânico dos compósitos PEBD reforçados com Fibras de Coco Verde”, *Cadernos UniFOA*, v. 14, pp. 11-17, 2010.

OLIVEIRA, H.N.; MULINARI, D.R. “Avaliação do uso de agente compatibilizante em compósitos poliméricos”, *Cadernos UniFOA*, v. 1, pp. 29-35, 2014.

ORDEN, M.U.; MONTES, J.M.; URREAGA, J.M.; et al. “Thermo and photo-oxidation of functionalized metallocene high density polyethylene: Effect of hydrophilic groups”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 111, pp. 78-88, 2015.

ORTIZ, A.V.; TEIXEIRA, J.G.; GOMES, M.G.; et al. “Preparation and characterization of electron-beam treated HDPE composites reinforced with rice husk ash and Brazilian clay”, *Applied surface science*, v. 310, (15), pp. 3331-335, 2014.

PAVIA, D.L. et al. *Introduction to Spectroscopy*, 4th Edition, Belmont, CA: Cengage Learning, 2009.

PRIMAVESI, A. “*Manejo ecológico do solo: a agricultura em regiões tropicais*”. São Paulo: Nobel, 2002, 549p.

PABLOS, J.L.; ABRUSCI, C.; MARÍN, I.; et al. “Photodegradation of polyethylenes: comparative effect of Fe and Ca-stereates as pro-oxidant additives”, *Polym Degrad Stab*, v. 95, (10), pp. 2057-2064, 2010.

PAOLI, M.A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2ª Ed. São Paulo: Artliber. 2008.

PEACOCK, A.J. *Handbook of polyethylene structures, properties, and application*. New York: Marcel Dekker, 2000.

PATWARY, F.; MITTAL, V. “Degradable polyethylene nanocomposites with silica, silicate and thermally reduced graphene using oxo-degradable pro-oxidant”, *Helyion*, v. 1, (4), pp. 1-21, 2015.

PETCHWATTANA, N.; COVAVISARUCH, S.; CHANAKUL, S. “Mechanical properties, thermal degradation and natural weathering of high density polyethylene/rice hull composites compatibilized with maleic anhydride grafted polyethylene”, *Journal of Polymer Research*, v.19, pp. 9921-9936, 2012.

PORTILLO, F.; YASHCHUK, O.; HERMIDA, E. "Evaluation of the rate of abiotic and biotic degradation of oxodegradable Polyethylene", *Polymer Testing*, v. 53, pp. 58-69, 2016.

REN, J.L.; SUN, R.C.; PENG, F. "Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse", *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, pp. 786-793, 2008.

ROSA, D.S.; CARRARO, G. "Avaliação de plásticos biodegradáveis sob envelhecimento acelerado em solo com diferentes pH". In: *5º Congresso Brasileiro de Polímeros*, pp. 1250-1254, 1999.

ROSA, M.F., MEDEIROS, E.S., MALMONGE, J.A. et al. "Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior". *Carbohydrate polymers*, v. 81, (1), pp. 83-92, 2010.

ROY, P.K.; TITUS, S.; TULSI, E.; et al. "Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium", *Polym Degrad Stab*, v. 93, pp. 1917-1922, 2008.

ROY, P.K.; SUREKHA, P.; RAMAN, R.; et al. "Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE", *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, (7), pp. 1033-1039, 2009.

SAHU, A.K.; SUDHAKAR, K. "Effect of UV exposure on bimodal HDPE floats for floating solar application", *Journal of materials research and tecnologia*, V.xx, n. xx, pp. xx-xx (in press), 2017.

SAMAL, S.K.; FERNANDES, E.G.; CORTI, A.; et al. "Bio-based Polyethylene–Lignin Composites Containing a Pro-oxidant/Pro-degradant Additive: Preparation and Characterization", *J Polym Environ*, v. 22, pp. 58–68, 2014.

SANCHES, A.O.; RICCO, L.H.S.; MALMONGE, L.F.; et al. "Influence of cellulose nanofibrils on soft and hard segments of polyurethane/cellulose nanocomposites and effect of humidity on their mechanical properties", *Polymer Testing*, v. 40, pp. 99-105, 2014.

SANTOS, E.F.; MORESCO, M.; ROSA, S.M.L.; et al. "Extrusão de Compósitos de PP com Fibras Curtas de Coco: Efeito da Temperatura e Agentes de Acoplamento", *Revista Polímeros*, v. 20, (3), pp. 215-220, 2010.

SANTOS, P.A.; OLIVEIRA, M.N.; DE PAOLI, M.A.; et al. "Avaliação do Efeito Pró-oxidante no PP, em Blendas com PHB", *Polímeros*, v. 23, (3), pp. 432-439, 2013.

SATHLER, F.; SAGRILLO, V.P.D.; SILVA, S. N. "Extração da sílica existente na casca de arroz através de lixiviação ácida e tratamento térmico", In: *VI Jornada de Iniciação Científica, desenvolvimento tecnológico e inovação*, 2011.

SHABANI, F.; KUMAR, L.; ESMAEILI, A. "A modelling implementation of climate change on biodegradation of Low-Density Polyethylene (LDPE) by *Aspergillus niger* in soil", *Global Ecology and Conservation*, v. 4, pp. 388-398, 2015.

SHAHBAZ, M.; KUZYAKOV, Y.; MUHAMMAD, S.; HEITKAMP, F.; et al. "Microbial decomposition of soil organic matter is mediated by quality and quantity of crop residues: mechanisms and thresholds". *Biol. Fertil. Soils*, v.1, pp. 1-16, 2017.

SILVA, M.M. ; SILVA, V.J. ; RODRIGUES, M.G.F. "Caracterização da cinza da casca de arroz visando sua aplicação na adsorção de poluentes orgânicos". In: *Anais do 2º Congresso Químico do Brasil*, 2012.

SOBRAL, L.F.; BARRETTO, M.C.V.; SILVA, A.J.; et al. "Guia prática para a interpretação de resultados de análise de solo". Aracaju: EMBRAPA, 2015.

STARK, N.M.; MATUANA, L.M. "Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy", *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, pp. 1–9, 2004.

STARK, N. M., MATUANA, L. M. Influence of photostabilizers on wood flour-HDPE composites exposed to xenon-arc radiation with and without water spray", *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 3048-3056, 2006.

SURYA, M. I.; RAHMAN, W. Effect of planting media and compound fertilizers on the growth of *Rubus pyrifolius* J. E. Smith seedling. *Agrivita*, v. 33, (2), pp. 154-160, 2011.

TÁTRAALJAI, D.; MAJOR, L.; FOLDES, E.; et al., "Study of the effect of natural antioxidants in polyethylene: performance of β -carotene". *Polymer degradation and stability*, v. 102, pp. 33–40, 2014.

TOKIWA, Y.; CALABIA, B.P.; UGWU, C.U.; et al. "Biodegradability of plastics". *International Journal of Molecular Science*, v. 10, pp. 3722-3742, 2009.

TONG, J.Y.; ROYAN, N.R.R.; NG, Y.C. et al. "Study of the Mechanical and Morphology Properties of Recycled HDPE Composite Using Rice Husk Filler", *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 1, pp. 1-7, 2014.

TORRES, F.G.; CUBILLAS, M.L. "Study of the Interfacial Properties of Natural Fiber Reinforced Polyethylene", *Polymer Testing*, v. 24, pp. 694-698, 2005.

VIEIRA, M.G.A.; ALMEIDA NETO, A.F.; SILVA, M.G.C.; et al. "Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 29, (3), pp. 619-633, 2012.

VISWANATH V. "Degradation studies of polypropylene fibers and nonwovens with prodegradant additives". A thesis submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University, Textile Engineering, 2010.

VOX, G.; LOISI, R.V.; BLANCO, I.; et al. "Mapping of Agriculture Plastic Waste. Agric.", *Agric. Sci. Procedia*, v.8, pp. 583–591, 2010.

XU, W; LO, T.Y.; MEMON, S.A. "Microstructure and reactivity of rich husk ash", *Construction and building materials*. n. 29, pP. 541-547, 2012.

YAMADA-ONODERA, K.; MUKUMOTO, H.; KATSUYAYA, Y.; et al. "Degradation of polyethylene by a fungus *Penicillium simplicissimum* YK", *Polymer Degradation and Stability*, v. 72, p. 323–327, 2001.

YANG, R.; LIU, Y.; YU, J.; et al. "Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites", *Polym Degrad Stab.*, v. 91, (8), pp.1651-1657, 2006.

YANNI, S.F.; DIOCHON, A.; HELGASON, B.L.; et al. "Temperature response of plant residue and soil organic matter decomposition in soil from different depths", *European journal of soil Science*, v. 69, (2), pp. 35-245, 2018.

YASIN, M.; AMASS, A.J.; TIGHEB. J. "Environmentally friendly Biodegradable Polymer Blends". In: *Conference Proceedings London*, pp. 94-100, 1994.

YOUSIF, E.; HADDAD, R. "Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review", *SpringerPlus*, v. 2, pp. 398-402, 2013.

ZHANG, H.; DING, X.; CHEN, X.; et al. "A New Method of Utilizing Rice Husk: Consecutively Preparing D-xylose, Organosolv lignin, Ethanol and Amorphous Superfine Silica", *Journal of Hazardous Materials*, v. 15, pp. 1-27, 2015.

ZHAO, Q.; ZHANG, B.; QUAN, H.; et al. "Flame retardancy of rice husk-filled high-density polyethylene ecocomposites", *Compos. Sci. Technol.*, v. 69, pp. 2675–2681, 2009.

ZUHAIRA, A. A. N.; RAHMAH, M. "Effect of calcium carbonate on thermal properties of Caco3/kenaf/HDPE and Caco3/rice husk/HDPE Composites", *Advanced Materials Research*, v. 812, pp. 175-180, 2013a.

ZUHAIRA, A. A. N.; RAHMAH, M. "Effects of Calcium Carbonate on Melt Flow and Mechanical Properties of Rice Husk/HDPE and Kenaf/HDPE Hybrid Composites", *Advanced Materials Research*, v. 795, pp. 286-289, 2013b.

WALMSLEY, A; CERDÁ, A. "Soil macrofauna and organic matter in irrigated orchards under Mediterranean climate", *Biological Agriculture & Horticulture*, v. 33, pp. 247-257, 2017.

WANG, W.; YANG, X.; BU, F.; et al. "Properties of rice husk-HDPE composites after exposure to thermo-treatment", *Polymer Composites*, v. 35, (11), pp. 2180–2186, 2014.

WANG, H.; BOUTTON, T.; XU, W.; et al. "Quality of fresh organic matter affects priming of soil organic matter and substrate utilization patterns of microbes", *Scientific Report*, v. 5, pp. 1-13, 2015.

WANG, S.; ZHANG, J.; LIU, L.; et al. "Evaluation of cooling property of high density polyethylene(HDPE)/ titanium dioxide(TiO₂) composites after accelerated ultraviolet (UV) irradiation", *Solar Energy Materials & solar Cells*, v. 143, pp. 120-127, 2015b.

WENDLING, I. *Cultivo do eucalipto. Embrapa Florestas*. Sistemas de produção 4 -2 edição, 2010.

WENDLING, I.; DUTRA, L.F. "Produção de mudas de eucalipto por sementes". In: WENDLING, I.; DUTRA, L.F. (Eds.). *Produção de mudas de eucalipto*. Colombo: EMBRAPA Florestas, cap. 1, pp. 13-47, 2010.

WILES, D.M.; SCOTT, G. "Polyolefins with controlled environmental degradability". *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 1581-1592, 2006.

WU, G.; QU, P.; SUN, E.; et al. "Physical, chemical, and rheological properties of rice husks treated by composting process", *Bioresources*. v. 10, (1), pp. 227-239, 2015.