



VIRGINIA MENDONÇA LOURENÇO BENHAMI

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE
RESÍDUOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) - (PLA)
PROVENIENTES DE IMPRESSÃO 3D**

**LAVRAS-MG
2023**

VIRGINIA MENDONÇA LOURENÇO BENHAMI

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE RESÍDUOS DE
POLI(ÁCIDO LÁCTICO) - (PLA) PROVENIENTES DE IMPRESSÃO 3D**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração materiais e meio ambiente, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto
Orientador

**LAVRAS - MG
2023**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Benhami, Virginia Mendonça Lourenço.

Avaliação da biodegradabilidade de resíduos de poli(ácido
lático) - (PLA) provenientes de impressão 3D / Virginia Mendonça
Lourenço Benhami. - 2023.

56 p. : il.

Orientador(a): Alfredo Rodrigues de Sena Neto.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Polímeros biodegradáveis. 2. Impressão 3D. 3. PLA. I. Neto,
Alfredo Rodrigues de Sena. II. Título.

VIRGINIA MENDONÇA LOURENÇO BENHAMI

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE RESÍDUOS DE
POLI(ÁCIDO LÁCTICO) - (PLA) PROVENIENTES DE IMPRESSÃO 3D**


**EVALUATION OF THE BIODEGRADABILITY OF POLY(LACTIC ACID)
WASTE - (PLA) FROM 3D PRINTING**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração materiais e meio ambiente, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 27 de julho de 2023.

Profa. Dr Camila Silva Brey Gil, Universidade Federal de Lavras

Prof. Dr Luís Antônio Pinheiro, Universidade Estadual de Ponta Grossa


Prof. Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto
Orientador

LAVRAS - MG

2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por ter iluminado e guiado meu caminho.

À minha mãe Maura e ao meu irmão Bruno que sempre estiveram comigo.

Ao Mateus, meu noivo e companheiro, por todo amor, paciência e companheirismo.

Aos meus amigos próximos que sempre me incentivaram e confiaram em mim.

Ao meu orientador, Professor Alfredo Rodrigues de Sena Neto, pela paciência, disponibilidade em me ajudar e por ser esse professor tão notável.

Aos professores do programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária da UFLA, por todo conhecimento compartilhado.

Aos funcionários e técnicos do Laboratório de Microbiologia do Solo, no Departamento de Ciência do Solo, Laboratório de Nanotecnologia, Laboratório de Tecnologia da Madeira, no Departamento de Engenharia de Biomateriais, da UFLA; por disponibilizarem suas instalações e equipamentos. E a Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade proporcionada por ter sido aluna nessa instituição.

Agradeço a todos, que de alguma forma torceram por mim. Muito obrigada!

RESUMO

O poli(ácido lático) (PLA) é um polímero biodegradável obtido principalmente de fontes renováveis, a partir da fermentação de carboidratos de origens vegetais, como por exemplo o milho e a cana-de-açúcar. O PLA é um material que pode ser biodegradado de forma natural, levando a sua desintegração, resultando em dióxido de carbono, água e húmus. Uma das mais difundidas aplicações do PLA é sua utilização como matéria-prima na forma de filamento para impressão 3D. Com o propósito de aprimorar alternativas de destinação final para o PLA, confirmar e minimizar seus efeitos no meio ambiente, este trabalho teve o objetivo de conhecer o comportamento de biodegradabilidade de itens de resíduos de PLA impressos em 3D, durante o processo de compostagem, em dois tipos de solos: solo de aterro sanitário com chorume, e solo de jardim, num período de 90 dias e 180 dias. Avaliou-se as características dos solos, por meio de análises microbiológicas e as propriedades do material, através de ensaio mecânico de flexão em três pontos, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia óptica e análise de cor. As análises do solo mostraram que durante o experimento houveram mudanças na composição do solo e uma perda considerável de microrganismos. Os resultados de análise do material mostraram que as propriedades mecânicas do PLA não sofreram alterações significativas; através da microscopia óptica foi observado a formação de colônias de fungos e incrustações nas superfícies, além de alteração da cor original. Sabendo-se que o PLA é um material biodegradável, esperava-se maiores índices de biodegradabilidade. Possivelmente seria necessárias condições controladas de temperatura e umidade para que houvessem maiores índices de biodegradabilidade. Ou seja, conforme as condições de compostagem natural empregadas neste trabalho, o PLA apresentou poucos indícios iniciais de degradação, e que demandaria maior tempo para a degradação total, podendo acumular-se no meio ambiente, ocasionando problemas futuros de poluição.

Palavras-Chave: Impressão 3D. PLA. Polímeros biodegradáveis. Resíduos. Sustentabilidade.

ABSTRACT

Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable polymer obtained mainly from renewable sources, from the fermentation of carbohydrates of plant origin, such as corn and sugar cane. PLA is a material that can be biodegraded naturally, leading to its disintegration, resulting in carbon dioxide, water and humus. One of the most widespread applications of PLA is its use as a raw material in the form of filament for 3D printing. With the aim of improving alternatives for the final destination of PLA, confirming and minimizing its effects on the environment, this work aimed to find out the biodegradability behavior of 3D printed PLA waste items during the composting process, in two types of soil: landfill soil with leachate, and garden soil, over a period of 90 days and 180 days. The characteristics of the soils were evaluated by means of microbiological analysis and the properties of the material by means of a three-point bending test, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, optical microscopy and color analysis. Soil analysis showed that during the experiment there were changes in soil composition and a considerable loss of microorganisms. The results of the material analysis showed that the mechanical properties of the PLA did not change significantly; optical microscopy showed the formation of fungal colonies and incrustations on the surfaces, as well as alterations to the original color. Knowing that PLA is a biodegradable material, higher levels of biodegradability were expected. It is possible that controlled temperature and humidity conditions would be necessary for higher biodegradability rates. In other words, according to the natural composting conditions used in this work, PLA showed few initial signs of degradation, which would require more time for total degradation and could accumulate in the environment, causing future pollution problems.

Keywords: 3D printing. PLA. Biodegradable polymers. Waste. Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

PARTE 1

Figura 1 – Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis	15
Figura 2 – Estrutura do PLA	18
Figura 3 – Representação da estrutura química dos monômeros L e D Ácido	18
Figura 4 – Produção do PLA	19
Figura 5 – Aplicações do PLA	21

PARTE 2

Figura 1 – Resíduos de PLA impressos em 3D	32
Figura 2 – Eixos do padrão de avaliação de cor CIELab 1976.	37
Figura 3 – Resultados da média e desvio padrão para os ensaios mecânicos: Resistência; Módulo de Elasticidade; Deformação Máxima	41
Figura 4 – Curvas TG (a) e Curvas DTG (b)	42
Figura 5 – Curvas de DSC das amostras de PLA	44
Figura 6 – Espectros FTIR obtidos para as diferentes amostras de PLA	46
Figura 7 – Imagens obtidas por microscopia óptica para as amostras de PLA	47
Figura 8 – Resultados da análise de cor das amostras de PLA	50

LISTA DE TABELAS

PARTE 1

Tabela 1 – Características do PLA e outros polímeros tradicionais	20
---	----

PARTE 2

Tabela 1 – Nomenclatura utilizada para as amostras de solo e de PLA	34
Tabela 2 – Resultados médios da temperatura e do pH medidos durante o experimento	38
Tabela 3 – Resultados do Carbono da Biomassa Microbiana, Respiração Basal e Quociente Metabólico	40
Tabela 4 – Resultados da termogravimetria	43
Tabela 5 – Resultados da Calorimetria Exploratória Diferencial	45
Tabela 6 – Média e desvio padrão dos resultados de delta da análise de cor	51

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	12	
1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	Polímeros biodegradáveis	15
3.2	Biodegradação de polímeros	16
3.3	Síntese do PLA	17
3.4	Propriedades do PLA	19
3.5	Aplicações do PLA	21
3.6	Biodegradação do PLA	22
3.7	Solo de microrganismos	23
4	CONCLUSÃO	24
	REFERÊNCIAS	25
SEGUNDA PARTE: ARTIGO: AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE RESÍDUOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) – (PLA) PROVENIENTES DA IMPRESSÃO 3D		29
RESUMO		29
1	INTRODUÇÃO	30
2	MATERIAIS E MÉTODOS	32
2.1	Materiais e procedimento experimental	32
2.2	Análises e ensaios	34
2.2.1	Análises das amostras de solo	34
2.2.2	Análises das amostras de PLA	35

3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
3.1	Monitoramento do solo durante o experimento	37
3.2	Indicadores biológicos da qualidade do solo	38
3.3	Análise das amostras de PLA	40
3.3.1	Ensaio mecânico de flexão	40
3.3.2	Análise termogravimétrica (TG)	42
3.3.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	44
3.3.4	Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR)	46
3.3.5	Microscopia óptica (OM)	46
3.3.6	Análise de cores	49
4	CONCLUSÃO	52
	REFERÊNCIAS	53

APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está organizada da seguinte forma:

(i) A primeira parte apresenta uma introdução, os objetivos e a revisão bibliográfica sobre o assunto e conclusão.

(ii) Segunda parte apresenta o artigo intitulado “Avaliação da biodegradabilidade dos resíduos de poli(ácido lático) - (PLA) provenientes da impressão 3D”, com os resultados e Conclusões.

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros à base de petroquímicos estão presentes em múltiplos setores da economia, pois, a maioria são relativamente baratos e mais fáceis de serem processados que os polímeros biodegradáveis. Porém, quando descartados, podem levar anos para se decompor no meio ambiente, acumulando-se nos aterros sanitários, ou ainda, são lançados na natureza de maneira incorreta, gerando diversos impactos ambientais (SILVA, 2012).

O crescimento populacional, o elevado número de resíduos gerados pela população, a escassez de recursos energéticos e diversos fatores sociais estimularam o desenvolvimento de novos materiais que substituem os polímeros convencionais. Nesse contexto, têm-se os polímeros biodegradáveis, produzidos, em sua maioria, a partir de recursos renováveis e com a capacidade de biodegradar no meio ambiente num curto período de tempo, reduzindo impactos causados pela poluição dos solos, rios e oceanos (TAIB et al., 2023).

Dentre os polímeros biodegradáveis mais comercializados e produzidos no mundo, tem-se o poli(ácido láctico) (PLA), produzido principalmente a partir de fontes naturais, pela fermentação de carboidratos (XIANG, 2020; AURAS, 2004). Sua aplicação vem crescendo gradativamente com potencial utilização em forma de filamentos para a fabricação de peças obtidas por manufatura aditiva (MA), ou seja, em impressoras 3D, sendo considerada uma alternativa rápida, econômica, pois quase não há desperdício de material, resultando em peças altamente complexas e leves, devido ao seu índice elevado de dureza superficial, brilho, baixa toxicidade e propriedades mecânicas desejáveis (OLADAPO, 2020; REIS, 2021; WANG, 2017). Vale destacar que o uso da tecnologia de manufatura aditiva (MA) utilizando o PLA, tornou-se ainda mais significativa durante a pandemia de COVID-19, pois devido à escassez no abastecimento de alguns produtos médicos, interrupções de indústrias e do transporte, essa tecnologia foi essencial para a produção de equipamentos básicos como máscaras faciais, viseiras, dispositivos de testes e EPIs (equipamentos de proteção individual) (CHOONG, 2020).

O PLA é considerado como um polímero biodegradável, sua decomposição pode ocorrer de forma natural, através da compostagem em ambientes aeróbicos com condições favoráveis para a ação dos microrganismos que metabolizam a estrutura molecular do material, levando a sua fragmentação, resultando em gás carbono, água e húmus, obtendo um balanço positivo de carbono após sua decomposição, transformando-se num ciclo de vida fechado (ABNT 15.448-2; BRITO, 2011). Os fatores que afetam a biodegradação estão associados aos

microrganismos presentes, para que uma colônia de microrganismos cresça e se desenvolva são necessárias condições adequadas de umidade, temperatura, pH e oxigênio (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006).

Como consequência da crescente utilização do PLA, grande quantidade desse material descartado vem sendo inserido no sistema de gestão de resíduos sólidos urbanos e industriais. Quando o PLA é descartado, sua taxa de biodegradabilidade pode variar de acordo com as condições em que for submetido ao ambiente e o processo de biodegradação resulta em alterações nas propriedades mecânicas, ópticas ou elétricas, causando o surgimento de fissuras, rachaduras, mudança nos aspectos superficiais, diminuição da viscosidade e massa molar e consequentemente, reduzindo seu tempo de vida útil (SHAH et al, 2008; SILVA, 2012).

Porém, o mecanismo de degradação do PLA em determinadas circunstâncias ainda não é claro, surgindo incertezas quanto às condições do meio, influência dos microrganismos, características do material, dentre outras (KARAMANLIOGLU, 2013; NOFAR, 2019; SHAH et al, 2008).

Sendo assim, com o propósito de aprimorar alternativas de destinação final para o PLA e minimizar seus efeitos no meio ambiente, esse trabalho tem o objetivo de conhecer o comportamento de biodegradabilidade desse material quando descartado, sendo através do processo de compostagem natural ocorrido nos aterros sanitários ou caso sejam descartados de maneira incorreta no solo, observando suas características físicas e químicas, a fim de auxiliar na tomada de decisão para o uso do PLA em processos industriais, além de contribuir com a gestão dos resíduos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo analisar as características de biodegradabilidade de resíduos de PLA provenientes de impressão 3D.

2.1 Objetivos específicos

- Quantificar e qualificar a biodegradabilidade em determinados intervalos de tempo do PLA através de análises laboratoriais.
- Comparar as características de biodegradabilidade do PLA no solo de aterro sanitário com chorume e no solo de jardim.

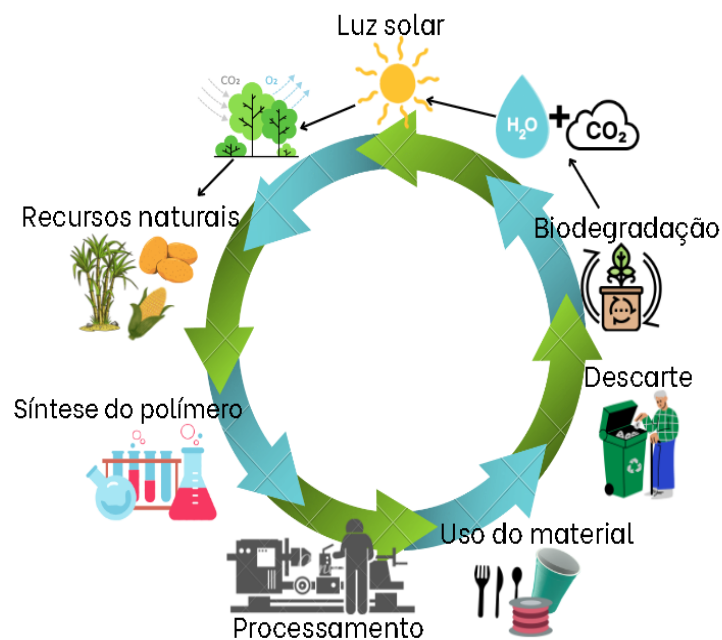
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Polímeros biodegradáveis

O termo “polímero biodegradável” é definido para materiais que possuem como principal característica uma decomposição de forma natural, em ambientes com condições favoráveis para a ação dos microrganismos que metabolizam a estrutura molecular do material, levando a sua fragmentação, resultando em gás carbono, água e húmus (ABNT 15.448-2).

Os polímeros biodegradáveis mais indicados dentro dos padrões de sustentabilidade, são aqueles obtidos a partir de fontes renováveis (milho, batata, cana-de-açúcar), devido ao menor impacto ambiental e ao balanço positivo de carbono após sua decomposição, resultando num ciclo de vida fechado. O ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis se inicia desde a extração da matéria prima do material, passando pela fase de produção, até o descarte, como indicado na Figura 1 (BRITO, 2011; TAIB et al.,2023):

Figura 1. Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.



Fonte: Adaptada de BRITO (2011).

Para padronização dos testes de biodegradabilidade dos materiais, pode-se utilizar a norma American Society for Testing Materials (ASTM D5988-18). Segundo essa norma, as análises de biodegradação são realizadas em solo comum ou em solo composto. O solo comum simula um solo natural e envolve diferentes microrganismos, já o solo composto é uma mistura de produto orgânico adquirido pela decomposição aeróbica controlada de substratos orgânicos. A temperatura dos solos deve estar entre 25°C e 30°C e a umidade controlada a 60%.

A avaliação da biodegradação tem como objetivo estimar o grau e a taxa de biodegradação de um determinado material em um determinado ambiente e pode ser realizada por meio de três diferentes testes: respirométrico, crescimento de colônias e perda de massa. A principal característica do método respirométrico é a medição da liberação de CO₂ em função do tempo, que representa a velocidade da biodegradação do material. No método de crescimento de colônias, a velocidade de biodegradação é determinada por meio da velocidade do crescimento das colônias. No método de perda de massa o polímero é enterrado em solo com condições controladas e são realizadas análise de microscopia, ensaios mecânicos, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), dentre outras (CERRI, 2019; BASTIOL, 2014).

3.2 Biodegradação de polímeros

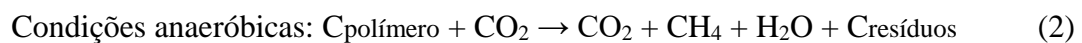
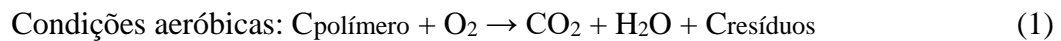
O processo de biodegradação é considerado como uma compostagem natural, pois para que ela aconteça não há a necessidade do uso de equipamentos específicos ou recursos energéticos (ANDRADE, 2016).

A biodegradação de polímeros pode ocorrer por fatores: bióticos e abióticos, ou seja, as condições do meio, como características dos microrganismos presentes no solo e também em função das propriedades do polímero, como massa molar, cristalinidade, tipo de grupos presentes em sua cadeia, dentre outras (SHAH et al, 2008).

Os fatores que afetam a biodegradação estão relacionados com os microrganismos presentes. Para que uma colônia de microrganismos cresça e desenvolva são necessárias condições adequadas de umidade, de temperatura, pH e oxigênio. A biodegradação aeróbica ocorre quando os microrganismos realizam a degradação na presença de oxigênio e a biodegradação anaeróbica, quando não há oxigênio no meio. A umidade é essencial, pois fornece ao ambiente condições favoráveis para o crescimento e reprodução dos microrganismos, além disso, contribui para o processo de hidrólise, demonstrando que os

polímeros degradam mais em ambientes úmidos do que em condições de baixa ou com ausência de umidade. As mudanças no pH, de meio ácido para básico, também podem afetar o crescimento dos microrganismos e a taxa de hidrólise. A temperatura influencia o ambiente microbiano e é um parâmetro que deve ser controlado, pois a taxa de biodegradação aumenta com a elevação da temperatura (KALE, 2007).

O processo químico da biodegradação de polímeros pode ser resumido pelas seguintes equações, sendo na Equação 1, o Carbono do material ($C_{\text{polímero}}$) é decomposto em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e biomassa ($C_{\text{resíduos}}$) e na Equação 2 o Carbono do material ($C_{\text{polímero}}$) é composto em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), molécula orgânica (CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ou outros) e biomassa ($C_{\text{resíduos}}$) (BRITO, 2011):



Em geral, o tempo de degradação dos polímeros biodegradáveis no ambiente pode variar de 6 meses a 2 anos, dependendo das condições em que o material for submetido e do ambiente em que o material for descartado, como: aterros sanitários, compostagem, ambientes marinhos, dentre outros. O processo de biodegradação resulta em alterações nas propriedades mecânicas, ópticas ou elétricas dos materiais, causando o surgimento de fissuras, rachaduras, mudança nos aspectos superficiais como desbotamento da cor, transformação química, diminuição da viscosidade e massa molar, conseqüentemente, reduzindo seu tempo de vida útil (SHAH et al, 2008; SILVA, 2012).

3.3 Síntese do PLA

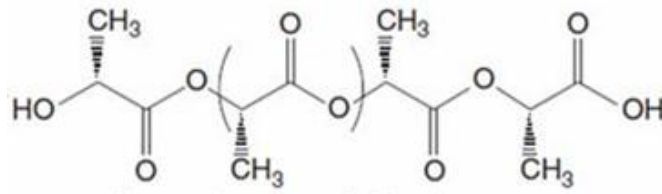
O PLA é um polímero biodegradável produzido principalmente a partir de fontes naturais, por fermentação de carboidratos, onde cada processo de fermentação varia de acordo com o tipo de bactéria utilizada (AURAS, 2004).

Na grande parte dos processos de fermentação com um alto rendimento de ácido láctico, geralmente são utilizadas espécies de bactérias do gênero de *Lactobacilli*, nas quais são homo

fermentativas, ou seja, essas bactérias produzem ácido láctico como o principal elemento da fermentação. As fontes de açúcares principais são a glicose, maltose e sacarose, obtidas do milho, batata, cana de açúcar, beterraba e lactose do soro de queijo (AVÉROUS, 2008).

O PLA é um poliéster alifático, ou seja, possui hidrocarbonetos com átomos de carbono estruturais em cadeias abertas. O mero do PLA apresenta estrutura similar ao ácido láctico. A Figura 2 representa a estrutura do PLA (AURAS, 2004; GARLOTTA, 2001).

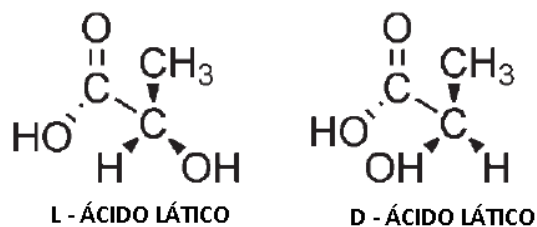
Figura 2. Estrutura do PLA.



Fonte: Adaptada de AVÉROUS (2008).

O PLA é um dos poucos polímeros em que sua estrutura pode ser modificada por polimerização de uma mistura de isômeros D ou L, podendo produzir polímeros de elevada massa molar e com diferentes propriedades (Figura 3) (GARLOTTA, 2001).

Figura 3. Representação da estrutura química dos monômeros L e D Ácido láctico.

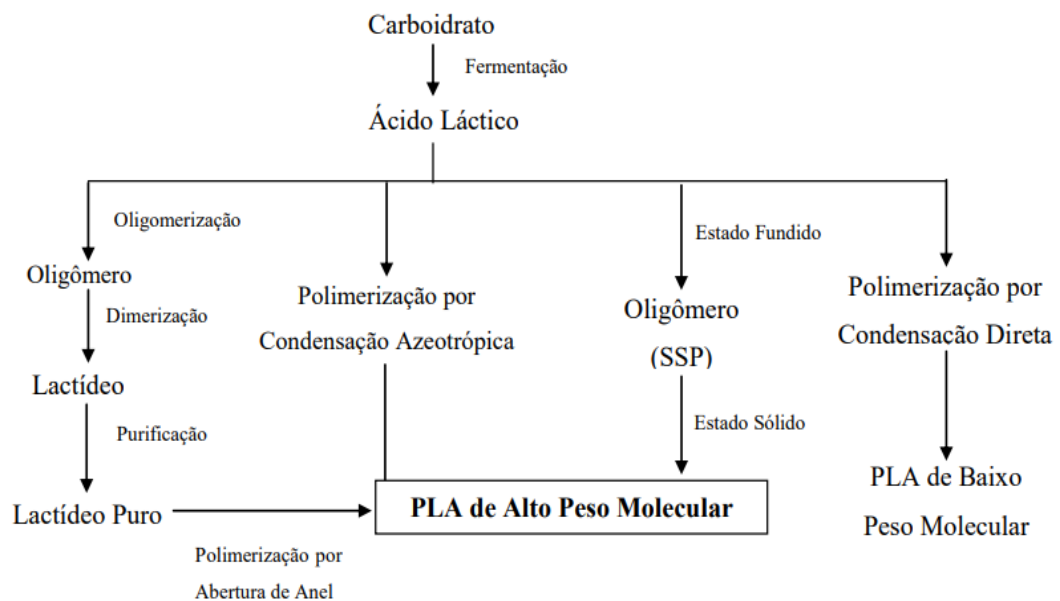


Fonte: AURAS (2004)

A estrutura do ácido láctico requer monômeros de elevada pureza, pois as impurezas interferem na reação e na qualidade do polímero formado. São produzidos, principalmente, a partir de fermentação bacteriana de carboidratos (AURAS, 2004).

Existem diversos métodos para a síntese de PLA: a polimerização por abertura de anel, a polimerização por condensação azeotrópica, através de oligômero e a polimerização por condensação direta estão esquematizadas na Figura 4:

Figura 4. Produção do PLA.



Fonte: Adaptado OLIVEIRA (2020).

Normalmente o PLA é produzido em alta escala, geralmente a formação de lactídeo por abertura de anel, é mais utilizada, gerando polímeros mais densos e com melhores propriedades, para isso, deve-se manter a massa molar e ter uma boa estabilidade térmica (OLIVEIRA, 2020).

3.4 Propriedades do PLA

As propriedades físicas e químicas do PLA podem variar de acordo com diferentes características, como massas molares e a distribuição, espessura cristalina, tamanho da esferulita, morfologia e grau de orientação da cadeia (GARLOTTA, 2001).

O PLA é um termoplástico de alta resistência e alto módulo elástico em comparação com outros termoplásticos comuns. Apresenta estrutura química polar e pode ser semicristalino ou amorfo. O PLA cristaliza em diferentes formas conforme a quantidade de cada tipo de isômeros. O PLA derivado de maior percentual de ácido L-láctico tende a ser mais cristalino, já aqueles com menores quantidades de ácido L-láctico são amorfos (AURAS, 2004). A temperatura de fusão (T_m) do PLA pode variar de 140 a 180°C, em função de diferentes parâmetros de processamento e da estrutura inicial, como por exemplo, a T_m aumenta com o aumento do tamanho dos cristais. A temperatura de transição vítrea (T_g) é um dos parâmetros mais importantes, pois as variações consideráveis na estrutura do polímero ocorrem a partir da T_g , sendo assim, a T_g varia de 57 a 58°C. Ambas as temperaturas são essenciais para analisar o comportamento do polímero PLA (AURAS, 2004; AVÉROUS, 2008; ZAABA et al., 2020).

O PLA tem propriedades básicas comparáveis com outros plásticos tradicionais que não são biodegradáveis, como brilho e capacidade de impressão, boa adesão de superfície e alta rigidez (semelhante ao PET) e ao PS (poliestireno), além disso, para seu processamento, não necessita de temperaturas muito elevadas (Tabela 1) (JEM et al., 2020).

Tabela 1. Características do PLA e outros polímeros tradicionais

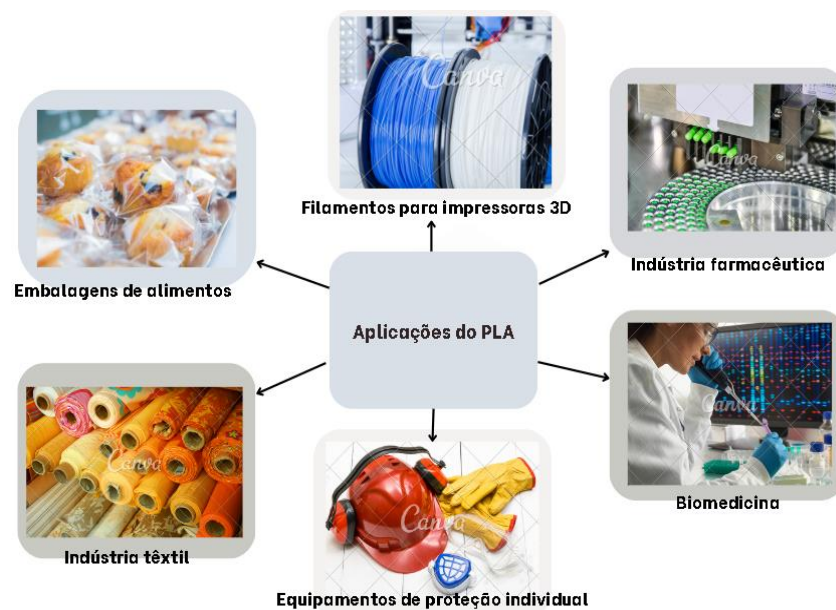
Material	PLA	PCL	PET	PP	PS	PA
T _g (C°)	57–58	-60	69	-20	55	60
T _m (C°)	140–180	60	255	175	105–110	220
Resistência à tração (MPa)	53	14,6	47	31	45	56-90
Módulo Yong (GPa)	2,4	0,4	3,5	1,5–2	3–3,5	2
Alongamento na ruptura (%)	5	600-900	2-83	80–350	4	70
Resistência à flexão (Mpa)	92	23,4	118	40	70	77,2
Módulo de flexão (GPa)	3,4	0,6	4	1,5	2,5	1,3

Fonte: Adaptado de JEM, K. J. et al. (2020)

3.5 Aplicações do PLA

O PLA é bastante comercializado e geralmente com produtividade em grande escala. Os recentes avanços nos processos de produção do PLA, suas características favoráveis, além do preço moderado, em relação a outros polímeros, têm feito do PLA um material economicamente viável, favorecendo seu uso em diversos setores da economia, como mostrado na Figura 5 (BRAMBILLA, 2014; OLIVEIRA, 2020):

Figura 5. Aplicações do PLA.



Fonte: Adaptado de ZAABA et al. (2020).

O PLA vem sendo essencial para fabricação de peças obtidas por manufatura aditiva (MA), ou seja, em impressoras 3D, onde seu filamento é aquecido para um estado fluido no extrusor da impressora, sendo depositado conforme um projeto e solidificando rapidamente para que seja produzido um objeto, em camada por camada. Esse é um dos métodos de MA mais comum utilizado e é uma alternativa rápida, econômica, pois quase não há desperdício de material, resultando em peças altamente complexas e leves, aplicadas ao campo da biomedicina, eletrônicos e engenharia aeroespacial, dentre outras (WANG, 2017; OLADAPO, 2020; REIS, 2021).

Vale destacar que o uso da tecnologia de manufatura aditiva (MA) utilizando o PLA, tornou-se ainda mais significativa durante a pandemia de COVID-19, pois devido à escassez no abastecimento de alguns produtos médicos, interrupções de indústrias e do transporte, essa

tecnologia foi essencial para a produção de equipamentos básicos como máscaras faciais, viseiras, dispositivos de testes e EPIs (equipamentos de proteção individual) (CHOONG, 2020). Na indústria biomédica, o PLA se destaca pelas propriedades favoráveis, como a não toxicidade e a biodegradabilidade natural do material, ideal para ser utilizado em cirurgias e dispositivos implantados em pacientes (CASALINI et al., 2019).

As fibras de PLA vem sendo empregadas na indústria têxtil, produzindo tecidos ecológicos, comparáveis à tecidos convencionais como o poliéster e o nylon (AVINC et al. 2009).

Além disso, o PLA é muito utilizado na fabricação de embalagens sustentáveis de alimentos, sacolas plásticas, descartáveis como copos, pratos, talheres, garrafas e recipientes, por ser um material seguro para saúde humana, não tóxico, resistente a bactérias e fungos, além de possuir simples processamento e fácil potencial de obter transparência, que são características importantes para um bom resultado desses produtos (OLIVEIRA, 2020; ZAABA et al., 2020).

O PLA pode ser facilmente modificado por formulações, adicionando plastificantes ou componentes, assim como também sua associação com a nanotecnologia, visando melhorias nas propriedades do material ou até mesmo redução dos custos, dependendo da necessidade de aplicação (LUZI et al, 2015).

3.6 Biodegradação do PLA

O processo de biodegradação do PLA é considerado como uma compostagem natural, pois para que ela aconteça não há a necessidade do uso de equipamentos específicos ou recursos energéticos (ANDRADE, 2016).

O mecanismo de biodegradação do PLA começa com a hidrólise, ocorrendo a difusão da água para o interior do polímero, atingindo inicialmente as cadeias químicas da fase amorfa, promovendo a quebra hidrolítica das ligações éster dos polímeros, levando a uma redução da massa molar. A hidrólise ocorre nas regiões amorfas, pois possuem maior taxa de absorção de água. Na segunda etapa sucede a degradação hidrolítica nas regiões cristalinas, uma parte do material pode se difundir para o exterior, ocorrendo o ataque enzimático pela ação dos microrganismos, acontecendo a degradação biótica, onde os microrganismos metabolizam a matéria orgânica, convertendo-a em dióxido de carbono, água e húmus (AURAS, 2004; AVÉROUS, 2008; BRAMBILLA, 2014).

Alguns estudos mostraram características de biodegradabilidade do PLA em diferentes condições, como por exemplo, em Luzi et al (2015), reforçou filmes de PLA com nanocristais de celulose de uma planta aquática e mostrou que a desintegrabilidade em condições de compostagem, em 58°C em condições aeróbica e 50% de umidade, resultou na degradação, principalmente das regiões amorfas em relação às cristalinas.

KARAMANLIOGLU & ROBSON (2013), através de seu estudo, apontaram que os microrganismos têm um papel direto na degradação de PLA em temperaturas elevadas (próximas de 50°C) com ambiente úmido, já para temperaturas mais baixas (próximas de 25°C) o PLA pode causar problemas de acúmulo no meio ambiente, gerando futuras consequências de poluição.

Em JANCZAK et al., (2020), testes de biodegradação de PLA foram conduzidos em solo cultivado em condições naturais e a análise de fragmentos de PLA, após seis meses de degradação em solo cultivado, revelou principais mudanças na estrutura superficial do material.

No estudo de GONZAGA (2021), amostras de PLA pigmentadas e não pigmentadas, foram caracterizadas por meio de análises térmicas antes e após a biodegradação em três temperaturas diferentes: 21°C, 28°C e 35°C. Independente da presença de pigmento, a biodegradação é facilitada com o aumento da temperatura. Não foram observadas mudanças nos espectros de FTIR das amostras degradadas em comparação com as não degradadas. Em alguns resultados a pigmentação dificultou ou atrasou a biodegradação do PLA, o que pode justificar alguns resultados desse estudo, já que as amostras em questão são pigmentadas.

3.7 Solo e microrganismos

Os microrganismos presentes nos solos têm importantes funções que influenciam no ecossistema. Eles compõem a estrutura do solo, podem controlar a disponibilidade de nutrientes, a fixação biológica de nitrogênio, influenciam direta e indiretamente o crescimento de plantas, além de exercerem papel fundamental na decomposição de resíduos no ambiente (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006).

A biomassa microbiana é um dos principais indicadores da qualidade do solo, resultando em informações rápidas de mudanças em suas propriedades. A respiração basal (RB) pode ser avaliada através da produção de CO₂ ou o consumo de O₂, utilizada na quantificação da atividade metabólica nos solos, influenciada por fatores como temperatura, umidade, estrutura do solo, disponibilidade de nutrientes e presença de toxicidade. O Quociente ou Ambiente

metabólico (qCO_2) é a razão entre o carbono do dióxido de carbono (C- CO_2) da atividade microbiana e o carbono (C) da biomassa, assim como a biomassa microbiana e a respiração, ele é um indicador de alterações nos ecossistemas, pode indicar se está ocorrendo acúmulo ou perda de carbono no solo (Silva, 2010; MELLONI et al., 2008).

Porém, alguns microrganismos são sensíveis às mudanças no meio ambiente, podendo seus processos serem inibidos por diversos fatores estressantes no ambiente, como algum tipo de poluição, ausência ou elevado índice de umidade, pressão, pH e temperatura, influenciando as características no solo. Sendo assim, diversos métodos foram desenvolvidos para avaliar a densidade e a diversidade dos microrganismos presentes no ecossistema dos solos. Testes laboratoriais vêm auxiliando nessa caracterização, como testes químico e físicos, testes de biomassa microbiana, respiração basal e atividades enzimáticas (DOS SANTOS, 2010, SILVEIRA, 2012).

4 CONCLUSÃO

Esta revisão bibliográfica apresentou as informações essenciais sobre o PLA, suas principais características, aplicações e exemplos de outras pesquisas envolvendo a biodegradabilidade do PLA.

O presente trabalho pretende contribuir com informações do uso do PLA em diferentes aplicações e na gestão de resíduos do mesmo, quando descartado, e para tomada de decisão se podem ou não ser considerados como os novos plásticos de consumo do futuro. Além disso, acreditamos que é nosso dever, enquanto pesquisadores, apresentar e informar o público interessado, de uma forma responsável e honesta sobre as possibilidades e limitações dos polímeros biodegradáveis, nesse caso específico, do PLA.

REFERÊNCIAS

ABNT 15448-2 Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fonte renováveis. Parte 2: Biodegradação e compostagem – Requisitos e métodos de ensaio, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D5988-18 Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil, 2018. Disponível em: <https://compassastm.ez328.periodicos.capes.gov.br/EDIT/html_annot.cgi?D5988+18>. Acesso em: 05 fev. 2023.

ANDRADE, M. F. C. De. Life cycle assessment of poly (lactic acid) (PLA): comparison between chemical recycling, mechanical recycling and composting. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 24, n. 4, p. 372-384, 2016.

AURAS, R.; HARTE, B. SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835-864, 2004.

AVÉROUS, Luc. Polylactic acid: synthesis, properties and applications. **In: Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Elsevier, 2008. p. 433-450.

AVINC, O. et al. Overview of poly (lactic acid)(PLA) fibre: Part I: production, properties, performance, environmental impact, and end-use applications of poly (lactic acid) fibres. **Fibre Chemistry**, v. 41, n. 6, p. 391-401, 2009.

BASTIOLI, C. Handbook of Biodegradable Polymers. 2 ed. **Shawbury: Rapra Technology Limited**, 2014.

BRAMBILLA, V. C. Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e degradação de compósitos de poli(ácido láctico) /buriti. p.162, Tese (Mestrado) Universidade de Caxias do Sul, 2014.

BRITO G. F.; AGRAWAL P.; ARAÚJO E. M.; MÉLO T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6 N.2 p. 127-139, 2011

CASALINI, Tommaso et al. A perspective on polylactic acid-based polymers use for nanoparticles synthesis and applications. **Frontiers in bioengineering and biotechnology**, v. 7, p. 259, 2019.

CERRI, B. C. Potencial de uso de partículas biodegradáveis de pectina, quitosana e vinhaça como fertilizante agrícola. 2019.

CHOONG, Y. Y. C. et al. The global rise of 3D printing during the COVID-19 pandemic. **Nature Reviews Materials**, v. 5, n. 9, p. 637-639, 2020.

COSTA S, et al. Structural and Thermomechanical Evaluation of Bionanocomposites Obtained from Biodegradable Polymers with a Organoclay. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications Ltd, p. 178-182, 2014.

DOS SANTOS, J. V. Biomassa e atividade microbiana como indicadoras da reabilitação de áreas contaminadas por elementos-traço. 2010. Tese de Doutorado. Tesis de maestria). Universidade Federal de Lavras, Minas gerais, Brasil.

GARLOTTA, Donald. A literature review of poly (lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001.

GONZAGA, Graziela Lisboa. Comportamento da biodegradação de amostras de PLA natural e pigmentado obtidas por impressão 3D, 2021.

JANCZAK, Katarzyna et al. Biodegradation of the plastics PLA and PET in cultivated soil with the participation of microorganisms and plants. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 155, p. 105087, 2020.

JEM, K. J. et al. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 2, p. 60-70, 2020.

KALE, Gaurav et al. Compostability of bioplastic packaging materials: an overview. **Macromolecular bioscience**, v. 7, n. 3, p. 255-277, 2007.

KARAMANLIOGLU, M.; ROBSON, G. D. Influence of biotic and abiotic factors on the degradation rate of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. **Polymer degradation and stability**, v. 98, no.10, p.2063-2071, 2013.

LUZI, F. et al. Study of disintegrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals extracted from Posidonia Oceanica. **Polymer degradation and stability**, v. 121, p. 105-115, 2015.

MELLONI, R. et al. Avaliação da qualidade de solos sob diferentes coberturas florestais e de pastagem no sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2461-2470, 2008.

MOREIRA, F. M. de S.; SIQUEIRA, J. O. Microbiologia e bioquímica do solo. **Lavras: UFLA**, 2006. 729 p.

NOFAR, M. et al. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. **International journal of biological macromolecules**, v. 125, p. 307-360, 2019.

OLADAPO, Bankole I. et al. Microanalysis of hybrid characterization of PLA / cHA polymer scaffolds for bone regeneration. **Polymer Testing**, v. 83, p. 106341, 2020.

OLIVEIRA, A. C. S. De; BORGES, Soraia Vilela. Poli(ácido láctico) aplicado para embalagens de alimentos: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 15, n. 1, 2020.

REIS, Iago Augusto et al. Annealing and crystallization kinetics of poly(lactic acid) pieces obtained by additive manufacturing. **Polymer Engineering & Science**, v. 61, n. 7, p. 2097-2104, 2021.

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

SILVA, M. W. S. et al. Desenvolvimento de compostos biodegradáveis EVA/resíduo de EVA/amido. 2012.

SILVA, R. R. et al. Biomassa e atividade microbiana em solo sob diferentes sistemas de manejo na região fisiográfica Campos das Vertentes-MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 1584-1592, 2010.

SILVEIRA, A. de O. Avaliação de metodologias para o desenvolvimento da qualidade do solo. 2012.

TAIB, N. A. B. et al. A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. **Polymer Bulletin**, v. 80, n. 2, p. 1179-1213, 2023.

YAN, D. et al. Study on the properties of PLA/PBAT composite modified by nanohydroxyapatite. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 11895-11904, 2020.

XIANG, S. et al. Evaluation of PLA content in PLA/PBAT blends using TGA. **Polymer Testing**, v. 81, p. 106211, 2020.

ZAABA, N. F.; J., M. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation. **Polymer Engineering & Science**, v. 60, n. 9, p. 2061-2075, 2020.

SEGUNDA PARTE: Artigo submetido em revista científica

Avaliação da biodegradabilidade dos resíduos de poli(ácido lático) -
(PLA) provenientes da impressão 3D

RESUMO

Uma das aplicações mais difundidas do PLA é como matéria prima na forma de filamento para impressão 3D. A fim de melhorar as alternativas de destinação final e minimizar seus efeitos no ambiente, o objetivo deste estudo foi conhecer o comportamento da biodegradabilidade dos resíduos de PLA impressos em 3D, compostados num aterro sanitário com chorume e solo de jardim durante 90 dias e 180 dias. As características do solo e as propriedades do material foram avaliadas por análises laboratoriais. Foram registadas alterações na composição química do solo e perda de microrganismos. As propriedades térmicas e mecânicas do PLA não sofreram alterações significativas, foram encontradas colônias de fungos, incrustações e alterações na cor original, indicando o início da biodegradação nas superfícies das amostras. Seriam necessárias condições controladas para manter um ecossistema favorável, ou períodos mais longos para atingir maiores taxas de biodegradação, caso contrário o PLA poderá acumular-se no ambiente, causando futuros problemas de poluição.

Palavras-chave: impressão 3D, PLA, polímeros biodegradáveis, resíduos, sustentabilidade.

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros de base petroquímica estão presentes em diversos setores da economia, por serem relativamente baratos e mais fáceis de processar. Porém, quando descartados, podem levar anos para se decompor no meio ambiente, acumulando-se em aterros sanitários, ou são lançados na natureza de forma incorreta, gerando impactos ambientais (SILVA, 2012).

Nesse contexto, surgiram os polímeros biodegradáveis, produzidos em sua maioria a partir de recursos renováveis, tendo como matéria-prima a cana-de-açúcar, o milho, o trigo e a batata, evitando os impactos causados pela extração e refino do petróleo (XIANG, et al., 2020; TAIB, et al., 2023).

Entre os polímeros biodegradáveis mais comercializados e produzidos no mundo, está o poli(ácido lático) (PLA), produzido principalmente a partir de fontes naturais, por fermentação de hidratos de carbono, onde cada processo varia de acordo com o tipo de bactéria utilizada (XIANG, et al., 2020; AURAS, et al., 2004).

O PLA tem sido essencial na forma de filamentos para a fabricação de peças obtidas por manufatura aditiva (MA), ou seja, em impressoras 3D, sendo considerado uma alternativa rápida e econômica, pois quase não há desperdício de material, resultando em peças altamente complexas e leves devido ao seu alto índice de dureza superficial, brilho, baixa toxicidade e propriedades mecânicas desejáveis (OLADAPO, et al., 2020; REIS, et al., 2021; WANG, et al., 2017).

Vale ressaltar que o uso da tecnologia de manufatura aditiva (MA) utilizando o PLA, se tornou ainda mais significativa durante a pandemia da COVID-19, pois devido à escassez no fornecimento de alguns equipamentos médicos, interrupções de indústrias e transportes, essa tecnologia foi essencial para a produção de equipamentos básicos como máscaras faciais, viseiras, dispositivos de testes e equipamentos de proteção individual (EPIs) (CHOONG, et al., 2020).

A biodegradação do PLA ocorre através da hidrólise, acompanhada da libertação de ácido lático e, conseqüentemente, da diminuição do pH do meio (KARAMANLIOGLU & ROBSON, 2013). Esse processo de biodegradação é considerado como uma compostagem natural, pois para que ocorra, não há necessidade do uso de equipamentos específicos ou recursos energéticos (COSATE, et al., 2016).

Os fatores que afetam a biodegradação estão associados com os microrganismos presentes através da ação enzimática (BHER, et al., 2022). Para que uma colônia de microrganismos cresça e se desenvolva, são necessárias condições adequadas de umidade,

temperatura, pH, oxigênio necessário e enzimas específicas para condições aeróbias ou anaeróbias (DEVI et al., 2016). A umidade é essencial, uma vez que proporciona ao ambiente condições favoráveis ao crescimento e reprodução dos microrganismos e contribui para o processo de hidrólise, mostrando que os polímeros se degradam mais em ambientes húmidos do que em condições de baixa ou nenhuma umidade. As alterações do pH, de ácido para básico, também podem afetar o crescimento dos microrganismos e a taxa de hidrólise. A temperatura influencia o ambiente microbiano e é um parâmetro que deve ser controlado, porque a taxa de biodegradação aumenta com a elevação da temperatura, mas a uma temperatura demasiado elevada a atividade microbiana diminui (KALE, et al., 2007; HAIDER, et al., 2019).

O processo de biodegradação resulta em alterações das propriedades mecânicas, ópticas ou elétricas dos materiais, provocando o aparecimento de fissuras, fendas, alteração dos aspectos superficiais como o desbotamento da cor, transformação química, diminuição da viscosidade e da massa molar e, conseqüentemente, reduzindo o seu prazo de validade (SILVA, et al., 2012; TAIB, et al., 2023; SHAH, et al., 2008).

Como consequência da crescente utilização do PLA, uma grande quantidade desse material descartado tem sido inserida no sistema de gestão de resíduos sólidos urbanos e industriais. Quando o PLA é descartado em condições favoráveis de compostagem natural, ocorre sua biodegradação. Entretanto, seu mecanismo de degradação em determinadas circunstâncias ainda não está claro, levantando incertezas sobre as condições do ambiente, a influência dos microrganismos, as características do material, o tempo necessário, entre outros (KARAMANLIOGLU & ROBSON, 2013; HAIDER, et al., 2019; SHAH, et al., 2008; NOFAR, et al., 2019).

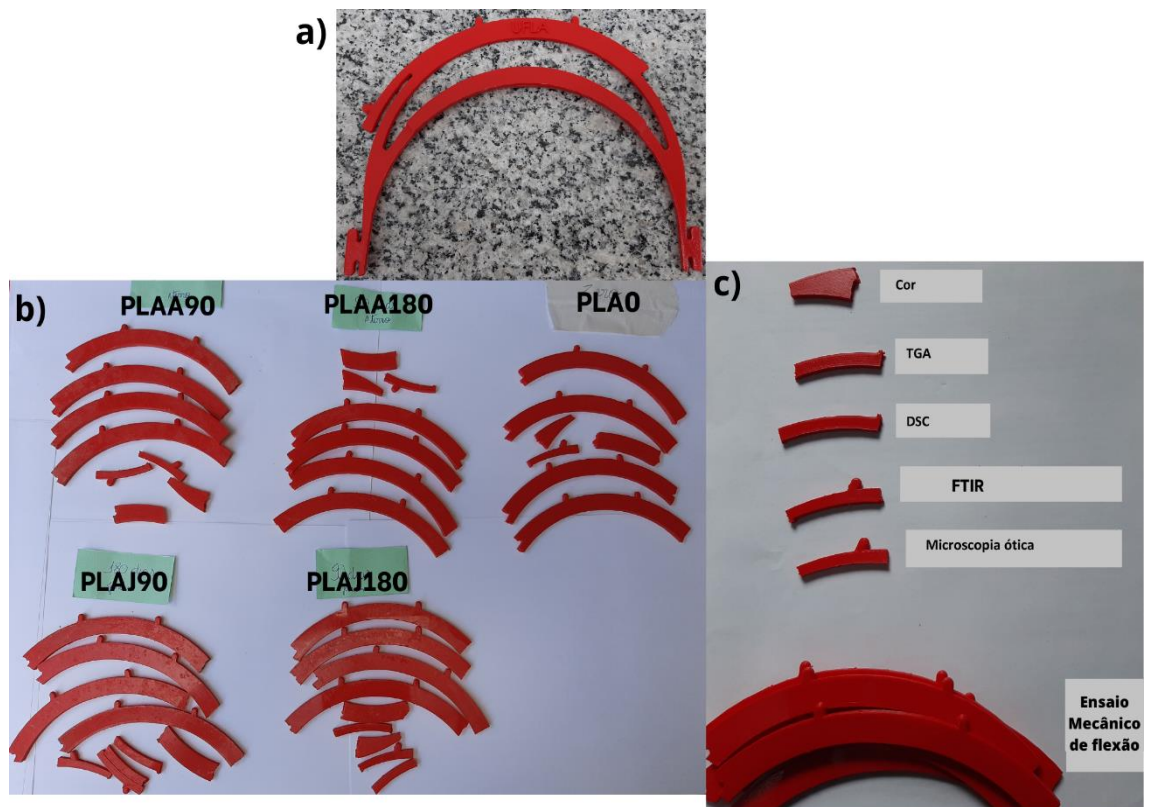
Assim, a fim de aprimorar as alternativas para a disposição final do PLA e minimizar seus efeitos no meio ambiente, é importante conhecer seu comportamento quando descartado, seja através do processo de compostagem natural que ocorre nos aterros sanitários ou se descartado incorretamente no solo, observando suas características físicas e químicas, a fim de auxiliar na tomada de decisão para a utilização do PLA em processos industriais, além de contribuir para a gestão de resíduos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais e procedimento experimental

Para este estudo foram analisadas viseiras impressas em 3D a partir de filamentos de PLA, utilizadas como equipamento de proteção individual durante a pandemia de COVID-19. As viseiras analisadas em específico neste trabalho apresentaram falhas durante a impressão ou montagem (Figura 1, a)). Para o experimento, amostras de PLA foi dividido em partes equivalentes de acordo com o tipo de análise a efetuar, o tempo de exposição no solo e o tipo de solo (Figura 1, b).c)).

Figura 1. Resíduos de PLA impressos em 3D.



Fonte: Do autor (2022)

O processo de biodegradação foi efetuado em dois tipos de solos:

- Solo de aterro sanitário com chorume: retirado do aterro sanitário no município de Visconde do Rio Branco, Minas Gerais, Brasil, coordenadas geográficas -20.99321 S e -42.82450 W. O chorume foi retirado do caminhão de coleta de lixo, e adicionado

aproximadamente 10 mL no solo do aterro sanitário, para que apresentasse uma microbiota diversificada, com o objetivo de aproveitar os microrganismos naturais de um local de disposição final de resíduos, utilizando como referência outros trabalhos similares (CAMPOS, et al., 2007).

- Solo de jardim: utilizado para plantação de flores e vegetais ornamentais, foi retirado de uma residência no município de Juiz de Fora, Minas Gerais - Brasil, coordenadas geográficas -21.74897 S e -43.36530 W.

Foram retirados cerca de 10 kg de cada tipo de solo. Parte das amostras de PLA foram enterradas no solo por 90 dias, período em que o processo anaeróbio ocorre normalmente e o processo aeróbio pode estar ocorrendo, conhecido como bioestabilização ou degradação ativa. E as outras amostras foram enterradas por 180 dias, sendo este o período em que o processo de maturação ocorre normalmente, com humificação e extração de matéria orgânica (DE CARVALHO, et al., 2006).

Os parâmetros de temperatura, pH e umidade do solo foram monitorados periodicamente utilizando um equipamento de medição digital modelo Soil Survey Instrument, marca CE. A água foi adicionada sempre que necessário para manter um ambiente ideal para os microorganismos, com aproximadamente 60% de umidade (LUZI, et al., 2015).

Ao final dos períodos determinados, 90 dias e 180 dias, as amostras de PLA foram retiradas, lavadas em água corrente, secas naturalmente ao tempo, lacradas em sacos plásticos e armazenadas em temperatura ambiente, em local seco, até que fossem para o laboratório. Os solos foram armazenados em ambiente refrigerado para análise. A Tabela 1 identifica a nomenclatura utilizada durante o experimento para cada tipo de solo e amostras de PLA utilizadas para análise:

Tabela 1. Nomenclatura utilizada para as amostras de solo e de PLA

Nomenclatura	Descrição
J0	Solo de jardim sem contato com as amostras de PLA
J180	Solo de jardim que foi deixado 180 dias com as amostras de PLA
A0	Solo de aterro com chorume sem contato com amostras de PLA
A180	Solo de aterro com chorume que foi deixado 180 dias com as amostras de PLA
PLA0	Amostras de PLA sem contato com os solos
PLAJ90	Amostras de PLA enterradas 90 dias em solo de jardim
PLAJ180	Amostras de PLA enterradas 180 dias em solo de jardim
PLAA90	Amostras de PLA enterradas 90 dias em solo de aterro com chorume
PLAA180	Amostras de PLA enterradas 180 dias em solo de aterro com chorume

Fonte: Do autor (2023)

2.2 Análises e ensaios

2.2.1 Análise das amostras de solo

As análises das amostras de solo foram realizadas no Laboratório de Microbiologia do solo, no Departamento de Ciência do solo da UFLA.

O Carbono da Biomassa Microbiana (C-BM) foi determinado pelo método de fumigação-extração de Vance & Jenkinson, (1987), que consiste na oxidação do carbono microbiano por $K_2Cr_2O_7$, em solos fumigados e não fumigados por clorofórmio, e o C microbiano de cada amostra foi extraído por solução de K_2SO_4 (0,5 mol/L). Na presença de H_2SO_4 , o carbono microbiano presente no tipo de solo foi oxidado e o $K_2Cr_2O_7$ residual foi quantificado por titulação com $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Os resultados foram expressos em mg de C por kg de solo seco. A respiração basal (RB) foi determinada de acordo com o método de captura e quantificação do CO_2 libertado pelo processo de respiração microbiana durante um período de incubação de 72h (ALEF, 1995). Amostras de 20g foram retiradas de cada tipo de solo (J0, J180, A0, A180), estas amostras foram transferidas para recipientes hermeticamente fechados, que continham frascos com 20 mL de NaOH 0,05 mol/L. Os resultados foram obtidos

a partir do NaOH (que não reagiu com o CO₂) mais a adição de 5 ml de BaCl₂.2 H₂O (0,5 M) e três gotas do indicador fenolftaleína (0,1%), titulado com HCl (0,5%). Os resultados foram expressos em mg C-CO₂ Kg solo seco⁻¹.dia⁻¹. A partir dos resultados do carbono da biomassa microbiana e da respiração basal, foi calculado o quociente metabólico (qCO₂) que representa a quantidade de C-CO₂ evoluído por unidade de C microbiano (ANDERSON, et al., 1993). Os resultados foram expressos em mg C-CO₂/ mg C-BM.dia⁻¹.

2.2.2 Análise das amostras de PLA

Os ensaios mecânicos de flexão em três pontos foram realizados no Laboratório de Tecnologia da Madeira, no Departamento de Engenharia de Biomateriais da UFLA. As análises foram efetuadas com base na norma técnica ASTM Internacional D790, Método de teste padrão para propriedades de flexão de plásticos não reforçados e materiais de isolamento elétrico (2017). Foi utilizada uma máquina de ensaio universal marca MC, modelo WDW – 20E. A distância entre os pontos de apoios inferiores foi igual a 75 mm e velocidade de 2mm/minuto. Foram determinadas as propriedades como resistência máxima, módulo de elasticidade e deformação sob flexão, através de curvas de tensão versus deformação através do software WinWdw-F020. As amostras foram realizadas em quadruplicada, foram determinados as médias e o desvio padrão para cada amostra, foi realizada uma análise de variância Anova, fator único, sem repetição, para uma significância igual a 0,05 (5%) para analisar a variabilidade entre os resultados.

As análises de termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e FTIR foram realizadas na Central de Análises de Prospecção Química, no Departamento de química da UFLA.

A caracterização termogravimétrica (TG) foi efetuada para determinar a estabilidade térmica, variando a perda de massa das amostras em função do tempo, a partir de um programa de temperatura controlada. As amostras de PLA foram pesadas aproximadamente 10 mg, e a temperatura foi elevada a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ de 25 °C a 650 °C, com um fluxo de 50 ml/min sob atmosfera de Nitrogênio.

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) permitiu medir os processos de alterações de entalpia (ΔH) e as temperaturas dos eventos térmicos das amostras. A cristalinidade foi calculada pela Equação (1) (GARLOTTA, 2001):

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{\Delta H_0} \right) * 100 \quad (1)$$

ΔH_2 : entalpia referente ao pico de fusão (T_m);

ΔH_1 : entalpia do pico de cristalização a frio;

ΔH_0 : entalpia de fusão do PLA 100% cristalino: 93,7J/g.

Foi utilizado um calorímetro DSC-60, taxa de fluxo de 50 ml/min de nitrogênio, peso da amostra de aproximadamente 6,0 mg, a temperatura foi aumentada de 25°C para 210°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

O FTIR foi utilizado para avaliar as estruturas químicas das amostras de PLA. O espectro variou de 4000 a 400 cm^{-1} , a resolução foi de 2 cm^{-1} e o número de varreduras por amostra foi de 32 vezes/min.

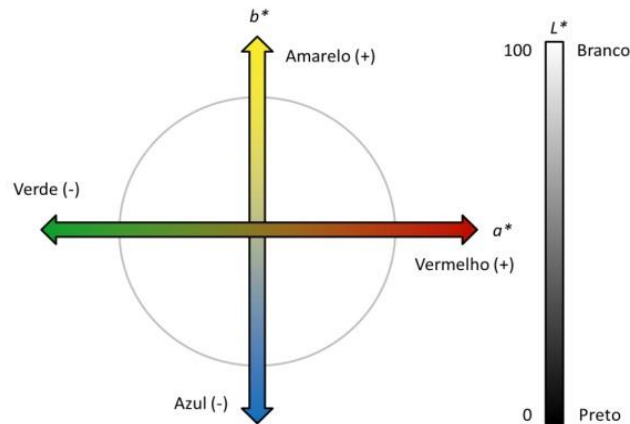
A microscopia óptica foi realizada no Laboratório de Nanotecnologia, no Departamento de Engenharia de Biomateriais da UFLA. Um microscópio Motic, modelo BA210E, foi utilizado para a análise por microscopia óptica de várias partes diferentes das amostras de PLA, fornecendo imagens ampliadas a 100x, o software utilizado para gerar as imagens foi o Moti Connect.

A análise de cor foi efetuada com um colorímetro espectrofotométrico Color Muse 9600. As amostras foram avaliadas quanto ao seu aspecto visual, acompanhando a evolução da biodegradação através da alteração de cor, seguindo o padrão de avaliação de cor CIELab 1976, baseado nos elementos: luminosidade, matiz e saturação. Onde o parâmetro L indica a escala de luminosidade, e os parâmetros a^* e b^* são os eixos opostos para as cores verde para vermelho versus amarelo para azul, ou seja, cores opostas (Figura 2). E delta é a diferença entre a cor padrão e a cor alterada (FERREIRA & SPRICIGO, 2017; FRANÇA, et al., 2019). Para determinar a diferença total de cor (ΔE) entre as três coordenados (L, a e b) foi utilizada a Equação (2) (PAGNAN, et al., 2018):

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (2)$$

Os parâmetros L, a, b, e a diferença entre a cor original e a amostra (delta) foram calculados automaticamente pelo equipamento. Para cada tipo de amostra, foram realizadas três leituras e calculadas a médias e o desvio padrão.

Figura 2. Eixos do padrão de avaliação de cor CIELab 1976.



Fonte: França et al. (2019)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Monitoramento do solo durante o experimento

Em Karamanlioglu & Robson (2013), avaliou-se a degradação do PLA em diferentes temperaturas, e mostrou-se que os microrganismos têm um papel direto na degradação do PLA apenas a temperaturas próximas dos 50°C com um ambiente húmido. A temperatura do solo durante esse estudo variou de acordo com a temperatura ambiente da região, com média de 24,80°C, bem abaixo do que seria necessário para influenciar diretamente a taxa de biodegradação.

Nos valores de pH encontrados, observamos diferenças de um solo para outro. Para o solo do aterro sanitário, encontramos valores iniciando em pH 7,0, e ao longo do experimento esses valores foram mais resistentes a se tornarem mais ácidos, ou seja, reduziram consideravelmente menos que o pH do solo do jardim. No solo do jardim, encontramos um pH a partir de 6,5, e estes valores diminuíram gradualmente ao longo dos dias, atingindo um mínimo de 5,1. Esta redução do pH pode estar relacionada com a biodegradação do PLA, que é acompanhada pela libertação de ácido lático, e foi também observada em estudos de avaliação da biodegradação do PLA (JANCZAK, et al., 2020).

A Tabela 2 mostra a média mensal (medida diariamente) das temperaturas e pH encontrados ao longo dos 90 dias e 180 dias. A umidade foi mantida a 60%.

Tabela 2. Resultados médios da temperatura e do pH medidos durante o experimento

Tempo (dias)	A90		J90		A180		J180	
	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH	T (°C)	pH
30	21,93	7,00	22,03	6,38	22,22	6,93	2,58	6,46
60	26,43	7,00	25,93	5,90	26,43	7,00	25,60	5,78
90	24,75	6,87	24,77	5,48	24,75	6,90	24,53	5,50
120					24,27	6,87	24,20	5,48
150					27,87	6,78	27,83	5,27
180					27,47	6,60	26,90	5,10
Média	24,37	6,96	24,24	5,92	25,50	6,85	25,11	5,60
Desv. Padrão	± 3,12	±0,14	± 2,95	±0,49	± 3,31	±0,35	± 3,15	±0,49

Fonte: Do autor (2023)

3.2 Indicadores biológicos da qualidade do solo

Segundo Moreira & Siqueira (2006), o carbono da biomassa microbiana é um indicador sensível às alterações do ecossistema e está associado à quantidade de carbono que este recebe num determinado período de tempo. Os valores mais baixos são normalmente encontrados em áreas degradadas, neste caso, os valores mais baixos foram encontrados em áreas que sofreram mais stress ao longo do tempo do experimento: o solo do jardim que esteve em contato com amostras de PLA durante 180 dias (J180) reduziu para metade o carbono da biomassa microbiana, em comparação com o jardim que não teve contato com PLA (J0) (Tabela 3). No solo do Aterro Sanitário (A180), não podemos avaliar desta forma, uma vez que foi adicionado chorume, este pode ter influenciado as suas características, alterado a sua composição microbiana, resultando num aumento do carbono da biomassa das amostras zero (A0) para a outra (A180) (AZIM, et al., 2018).

Os resultados da Respiração Basal (Tabela 3), foram semelhantes aos encontrados para os testes de carbono da biomassa, novamente a amostra Jardim zero (J0), que não sofreu com o tempo do experimento, obteve o maior valor, enquanto as demais amostras (J180 e A180)

obtiveram valores menores. Em outras palavras, os menores valores de RB ocorreram nas amostras com os menores teores de carbono orgânico.

Os resultados dos quocientes metabólicos (qCO_2) (Tabela 3), foram maiores nas amostras de solo zero (J0 e A0), o que pode estar relacionado com os maiores valores de carbono orgânico. Os microrganismos necessitam de carbono como fonte de energia e o facto de os teores de carbono serem mais elevados atrasa o processo de biodegradação. Devido a isso, os microrganismos efetuam vários ciclos de vida para oxidar o excesso de carbono. E quando os níveis de carbono diminuem, os microrganismos não têm a fonte de energia necessária para sobreviver (AZIM, et al., 2018).

Quando os microrganismos estão em solos expostos ao stress durante um longo período de tempo, mesmo em baixas concentrações, não são capazes de manter a estabilidade da biomassa (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006). Assim, ficou constatado que mesmo procurando deixar o solo em condições favoráveis não foi suficiente para manter suas condições naturais de microrganismos.

Tabela 3. Resultados do Carbono da Biomassa Microbiana, Respiração Basal e Quociente Metabólico

Amostras	Carbono da Biomassa Microbiana (MB-C) (mg de C kg solo⁻¹)	Respiração basal (mg of C-CO₂ Kg solo⁻¹ dia⁻¹)	Quociente Metabólico (qCO_2) (mg of C-CO₂/ mg de MB-C.dia⁻¹)
J0	608,82	78,52	0,129
J180	334,63	9,53	0,028
A0	101,44	13,11	0,129
A180	176,40	4,08	0,023

Fonte: Do autor (2023)

3.3 Análise das amostras de PLA

3.3.1 Ensaio mecânico de flexão

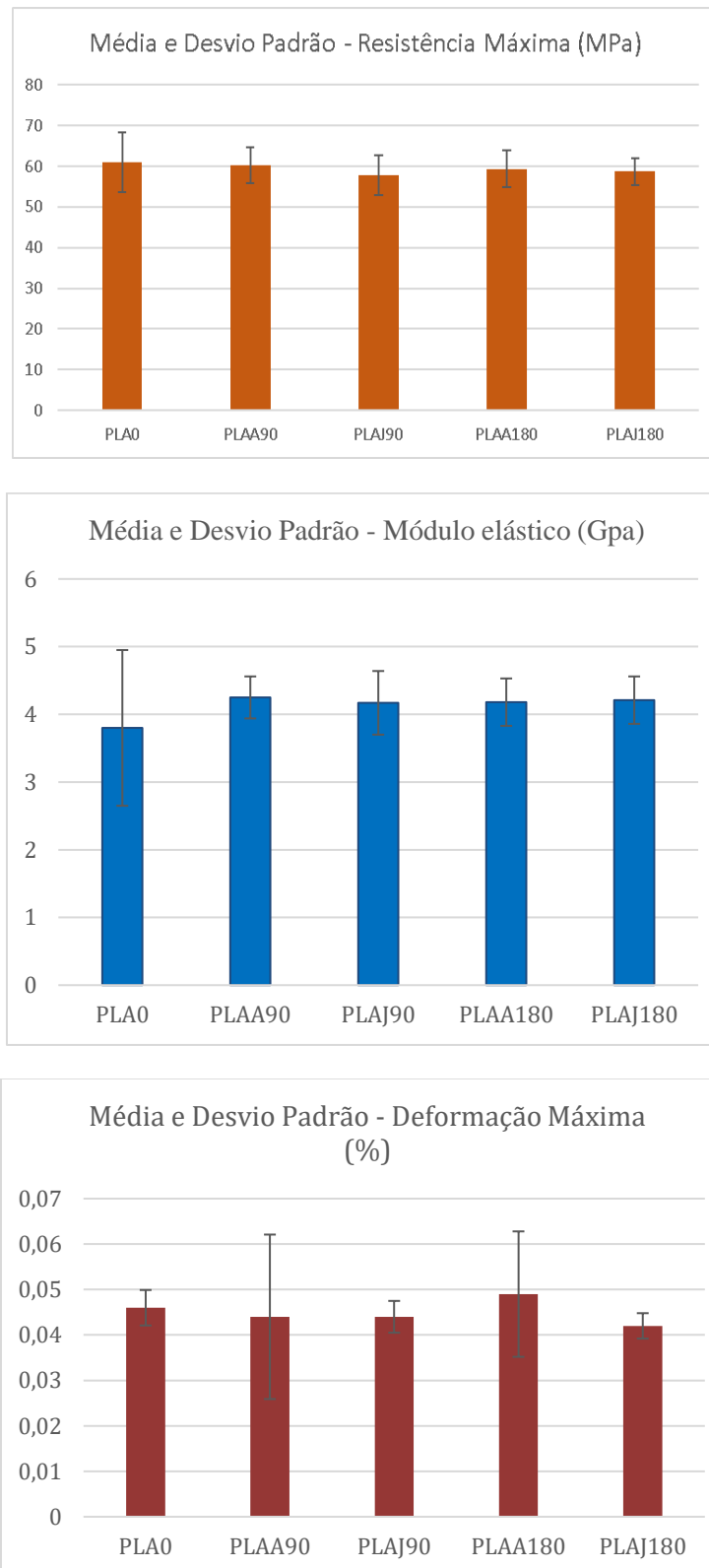
A resistência à flexão foi ligeiramente superior nas amostras de PLA0 em comparação com as demais amostras que foram expostas no solo (Figura 2). Em Janczak (2020), foi encontrada uma diminuição na resistência do PLA exposto no solo, no entanto, para este estudo, estas foram mudanças muito pequenas, sem diferenças significativas.

Quanto aos resultados do módulo de elasticidade (Figura 2), verificamos que as amostras PLA0 obtiveram resultados inferiores aos das restantes amostras. Relativamente às amostras que foram expostas ao solo, não se verificaram diferenças nos valores do módulo de elasticidade, tendo todas apresentado resultados muito próximos.

Nos resultados de deformação máxima (Figura 3), também não encontramos diferenças significativas entre as amostras. Segundo Eutioonat-Diffo (2019), as deformações do PLA são menores devido ao elevado módulo do material.

Através dos resultados mecânicos de flexão, foi efetuada a verificação de parâmetros que pudessem justificar a biodegradabilidade do material; no entanto, não foram encontrados valores padrões relevantes para justificá-la, em geral, as propriedades mecânicas do PLA não apresentaram alterações ao longo do experimento. Tais resultados foram comprovados através da análise estatística ANOVA, fator único, sem repetição, para uma significância igual a 0,05 (5%), utilizada para comparar as variâncias entre as médias das amostras, no qual foi encontrado o valor de $F = 0,308$, menor que o valor de F crítico = 2,866, além disso, o valor de P foi igual a 0,869, ou seja, maior que 0,05, sendo assim, podemos afirmar que não houve diferença significativa entre os resultados médios encontrados para as amostras nas análises de ensaio mecânicos de flexão (resistência máxima, módulo elástico e deformação máxima).

Figura 3. Resultados da média e desvio padrão para os ensaios mecânicos: Resistência Máxima; Módulo elástico; Deformação Máxima;



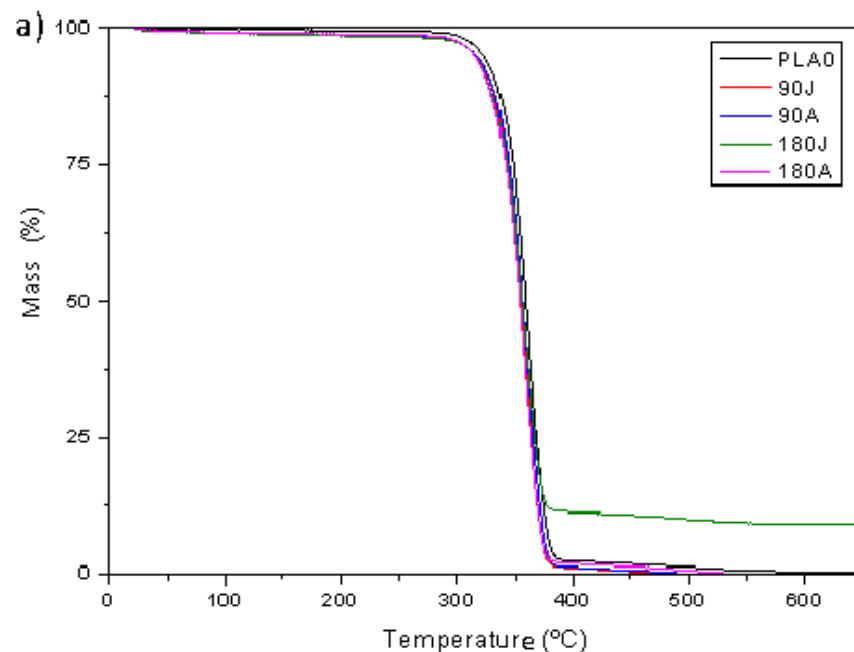
Fonte: Do autor (2022)

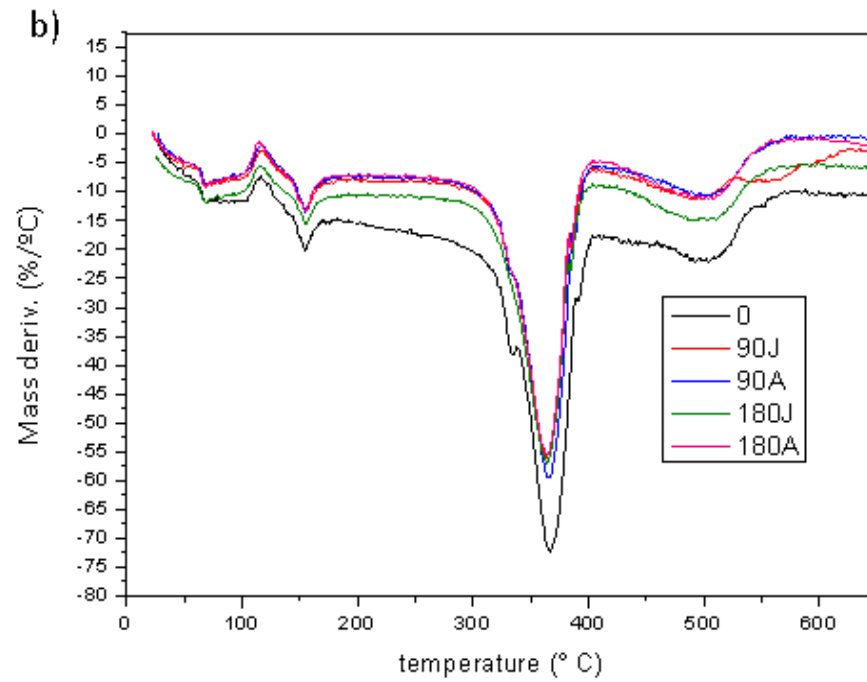
3.3.2. Análise termogravimétrica (TG)

Os resultados de voláteis a 100°C foram valores muito próximos, não podendo ser considerados diferentes para esta faixa de temperatura (Tabela 4). As amostras apresentaram um estágio de perda de massa próximas de 270 °C, com um pico em torno de 360°C (Figura 4a e 4b), essa diferença pode estar relacionada com a presença de aditivos adicionado em filamentos poliméricos para a aplicação do material em impressão 3D. Para a temperatura de início, os valores não apresentaram distinções, uma vez que a análise termogravimétrica tem uma margem de erro de 2°C. O teor de cinzas maior que zero é indicativo de contaminação por inorgânicos (areia, argila, etc.), observado principalmente na amostra PLAJ180, na qual pode ter existido resíduos de material inorgânico do solo aderido às superfícies das amostras.

Em geral, os termogramas TG obtidos, apresentaram um comportamento muito próximo para todas as amostras, característico do PLA em outros trabalhos (FU, et al., 2020). A Figura 4 apresenta os termogramas TG (a) e DTG (b) das amostras e a Tabela 4 os resultados de perda de massa a 100°C, T onset e cinzas.

Figura 4. Curvas TG (a) e curvas DTG (b)





Fonte: Do autor (2023)

Tabela 4. Resultados da termogravimetria

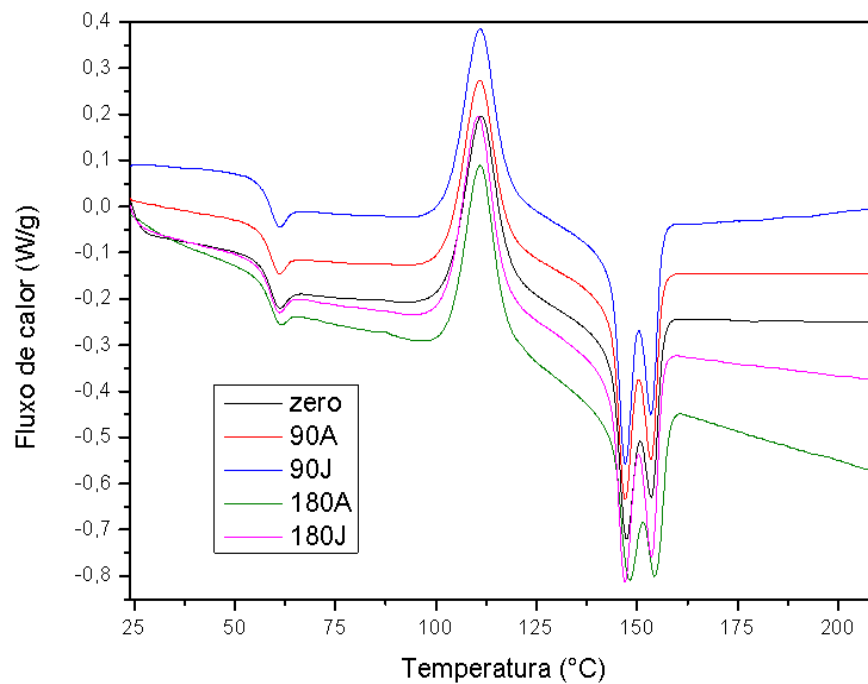
Amostras	100°C	Voláteis	Cinzas (600°C)	T início	T onset
	Massa residual (%)			°C	
PLA0	99,67	99,38	0,431	274	339
PLAA90	99,12	98,37	0	269	337
PLAJ90	99,10	98,38	0	272	335
PLAA180	99,18	98,75	0	271	334
PLAJ180	99,06	98,32	9,285	271	334

Fonte: Do autor (2023)

3.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os resultados de DSC estão identificados através de curvas de segundo aquecimento, foram apresentados na Figura 5 e Tabela 5. A primeira curva, próxima aos 58°C é referente a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras. O pico exotérmico, em torno de 110°C, é atribuído à cristalização a frio, típica do PLA (ARRIGO & MALUCELLI, 2020). E finalmente, uma fusão com dois picos, próximos à 150°C, este fenômeno, no qual representa dois picos de fusão, deve-se às estruturas cristalinas lamelares (cristalitos) com diferentes tamanhos, que é o comportamento característico do PLA (REIS, et al., 2021; KALITA, et al., 2019). Pode ser observado que todas as curvas de DSC obtidas para as amostras de PLA apresentaram similaridade nos seus perfis.

Figura 5. Curvas de DSC das amostras de PLA



Fonte: Do autor (2023)

Tabela 5. Resultados da Calorimetria Exploratória Diferencial

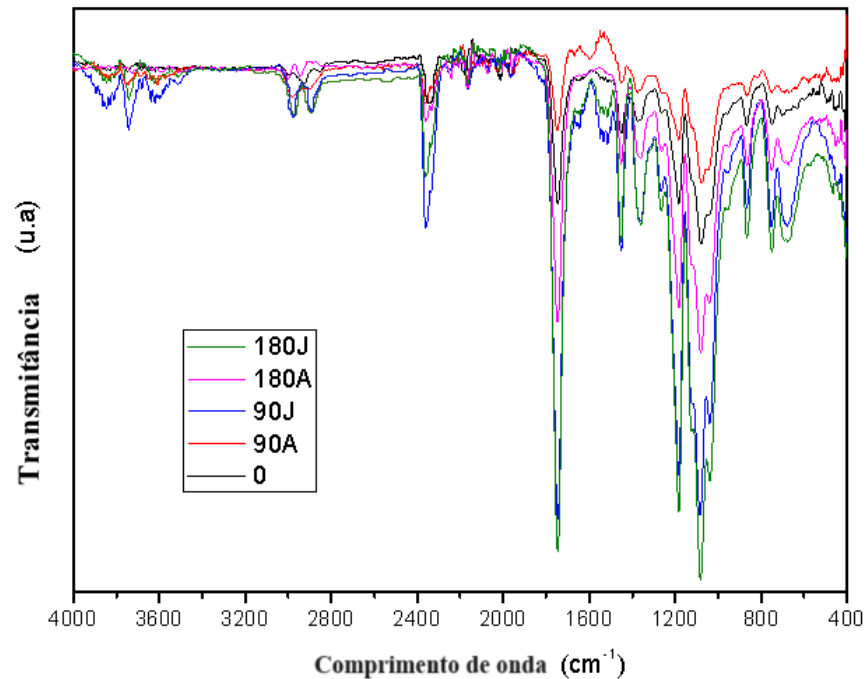
Amostras	T _g °C	Cristalização			T _m		X _{crist}
		°C	ΔH ₁ (J/g)	1 _a °C	2 _a °C	ΔH ₂ (J/g)	
PLA0	58,48	111,31	24,41	147,39	153,51	26,93	2,7%
PLAA90	58,47	110,88	23,55	147,07	153,48	25,30	1,9%
PLAJ90	58,25	110,88	23,26	147,05	153,32	26,41	3,4%
PLAA180	59,04	110,97	22,37	148,19	154,41	25,28	3,1%
PLAJ180	58,63	110,53	23,19	147,00	153,78	26,94	4,0%

Fonte: Do autor (2023)

3.3.4. Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro característico de um PLA puro é representado, nesse caso, pelo PLA0, linha de cor preta (Figura 6). Pode-se destacar, que o efeito observado em torno das bandas de 3700 cm⁻¹, é referente à ligação OH, nas amostras que ficaram no solo, pode ser atribuído a um indicador de degradação através da formação de ácido carboxílico, ou seja, a degradação da cadeia provoca um aumento no número de extremidades da cadeia carboxílica, que é um comportamento característico do PLA. O ácido lático solúvel próximo às superfícies tende a lixiviar antes que ocorra a degradação total, e aqueles localizados no interior permanecem retidos e contribuem para o efeito autocatalítico, o que pode justificar as curvas mais acentuadas, a partir de 2400 cm⁻¹, nas amostras que foram expostas ao solo (PLAA90, PLAJ90, PLAA180, PLAJ180), em comparação com as amostras Zero (PLA0). A banda próxima a 1750 cm⁻¹ está associada à ligação C=O, observamos um aumento na intensidade desta banda para ambas as amostras de jardim (PLAJ180 e PLAJ90). As mesmas amostras se destacaram das demais, com uma redução na intensidade das bandas 1200 cm⁻¹ a 1000 cm⁻¹, enquanto que depois de 900 cm⁻¹, observam-se bandas mais pronunciadas. Esse comportamento também é observado em outros estudos com PLA (GUPTA & KUMAR, 2007). Apesar das alterações observadas entre as amostras, as bandas características do PLA se mantiveram.

Figura 6. Espectros FTIR obtidos para as diferentes amostras de PLA



Fonte: Do autor (2023)

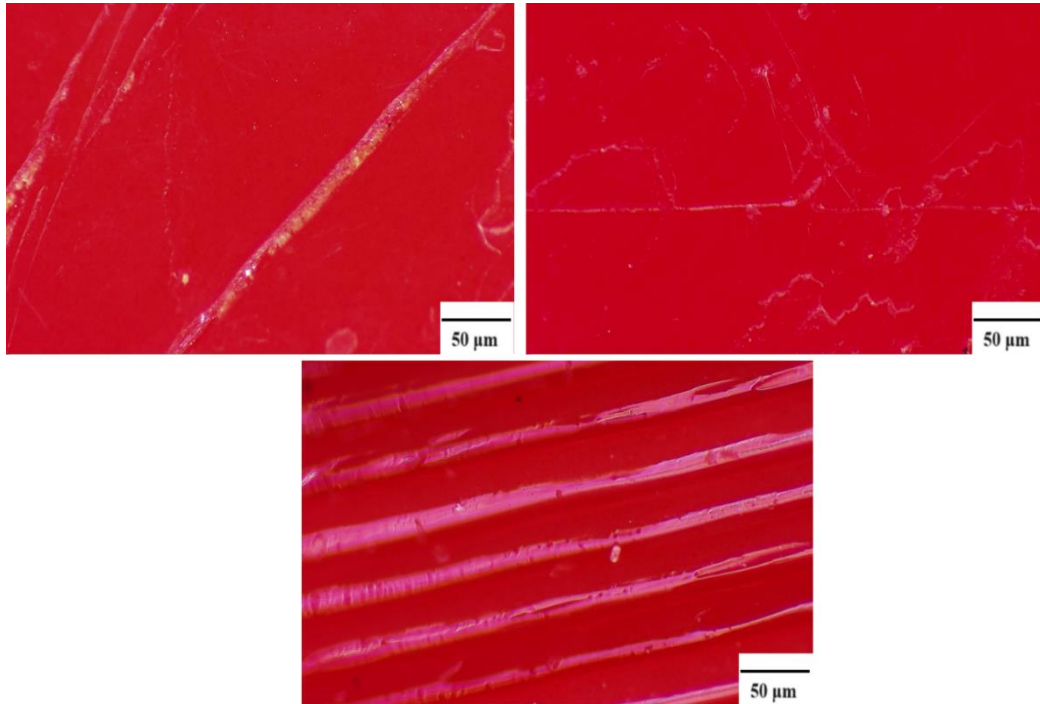
3.3.5. Microscopia óptica (MO)

O uso da microscopia óptica auxiliou na visualização de características como a formação de colônias de fungos e incrustações nas superfícies do PLA. As imagens permitiram verificar as regiões mais atacadas pela ação dos microorganismos. Em todas as amostras expostas ao solo por 90 e 180 dias (PLAJ90, PLAA90, PLAJ180 e PLAA180), foi observada a presença de pigmentos alaranjados e pretos, típicos de bactérias e fungos, além de perfurações superficiais, bordas irregulares e fragmentadas, fissuras e descascamento superficial deixando o material com coloração esbranquiçada (Figura 7.b,c,d,e)) enquanto as amostras de PLA0 mantiveram suas superfícies uniformes e sem alterações (Figura 7 a)).

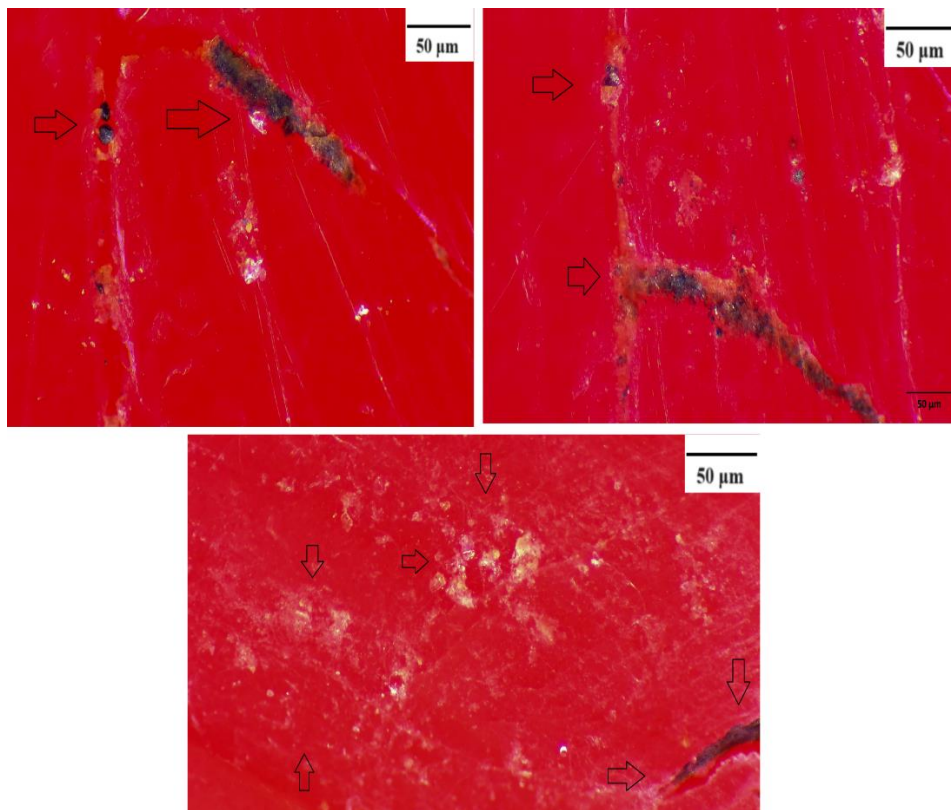
Independentemente do tipo de solo e do tempo de biodegradação, as amostras não tiveram diferença significativa, todas apresentaram aspectos semelhantes, mas as amostras que foram deixadas no solo por 180 dias (PLAJ180 e PLAA180) apresentaram as superfícies com aspectos mais esbranquiçados do que as amostras de 90 dias (PLAJ90 e PLAA90).

Figura 7. Imagens obtidas por microscopia óptica para as amostras de PLA. * As setas indicam os pontos visualizados que se destacaram, indicando incrustação, formação de colônias de microrganismos e descamação da superfície.

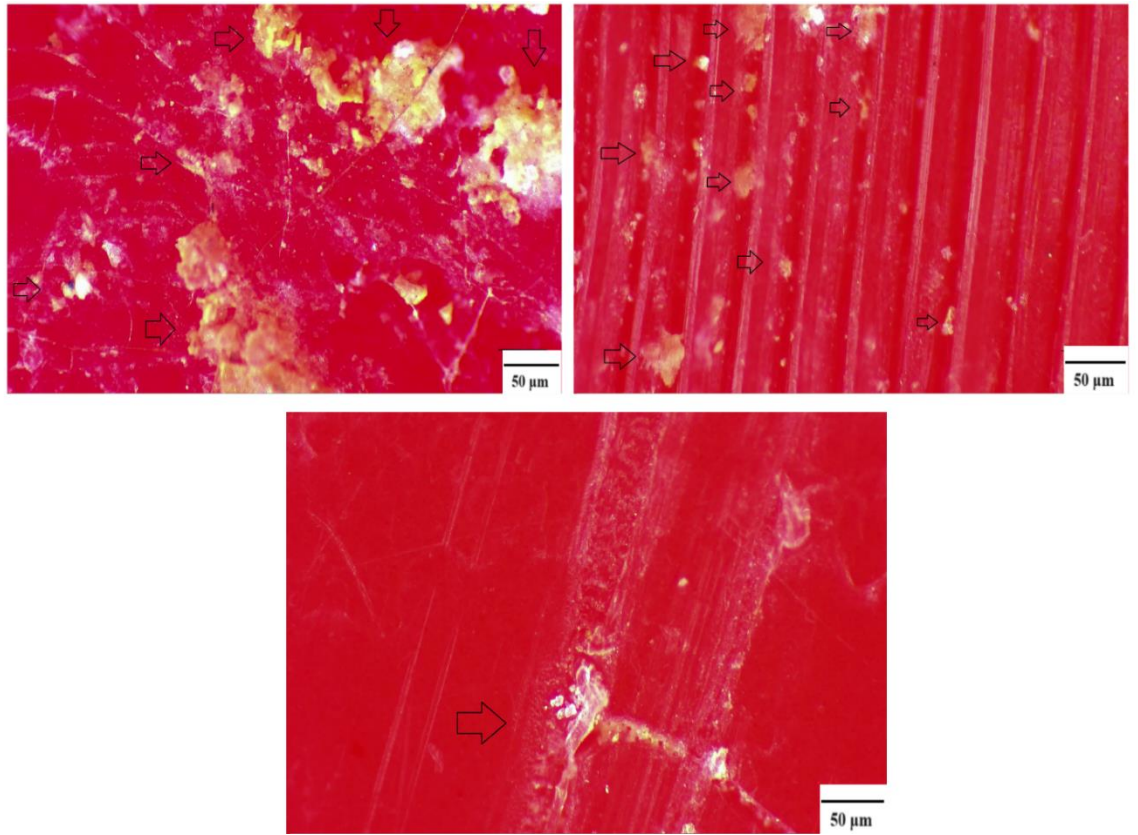
a) PLA0



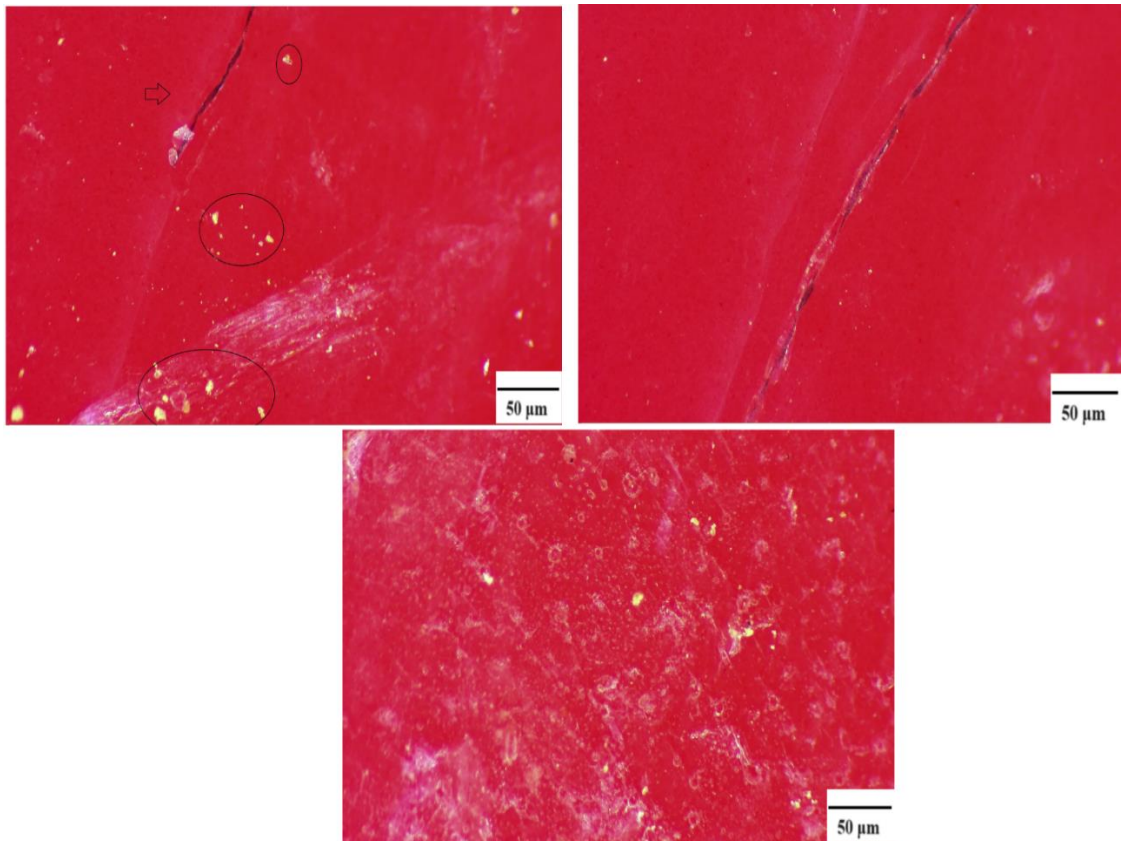
b) PLAJ90



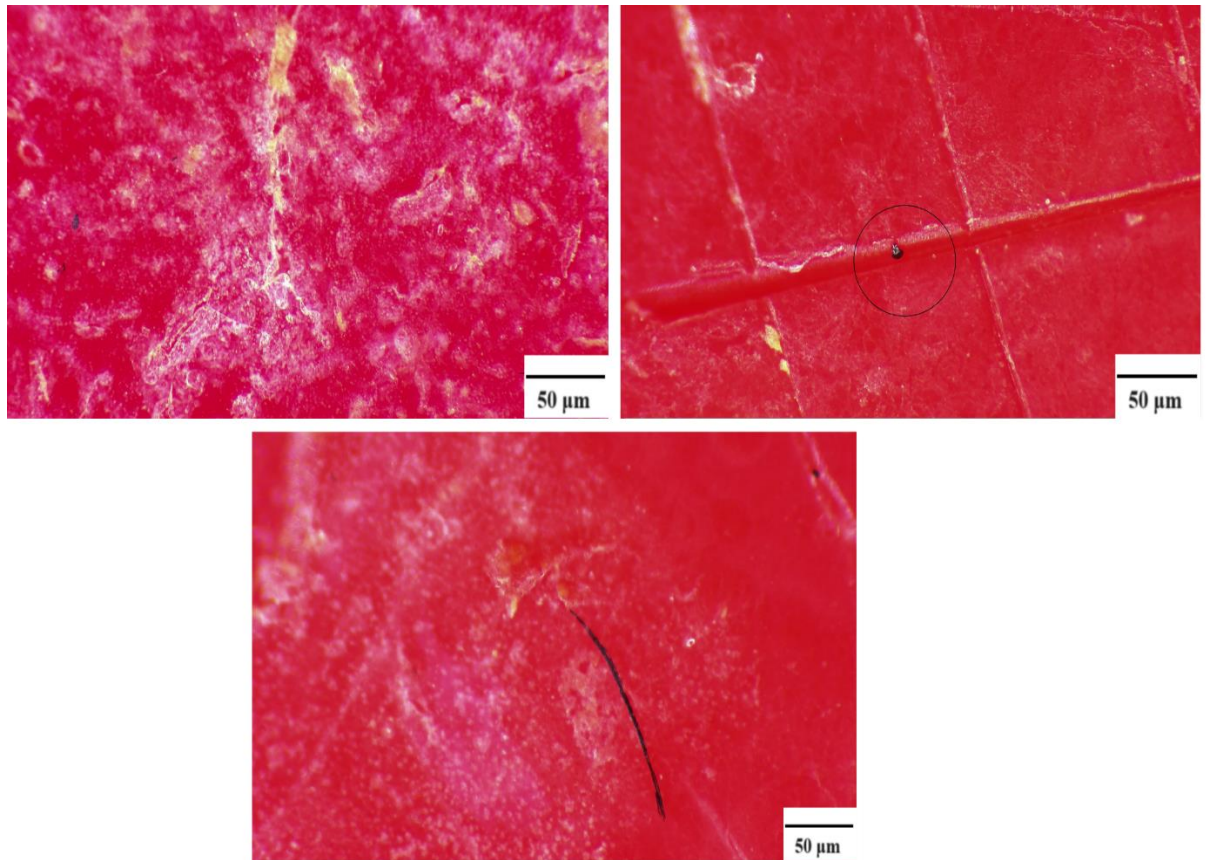
c) PLAA90



d) PLAJ180



e) PLAA180



Fonte: Do autor (2023)

3.3.6. Análise de cores

A cor pode ser alterada de acordo com as características do meio, como teor de umidade, temperatura, degradações causadas pelo ataque de microorganismos ou mesmo por reações fotoquímicas dos componentes presentes na estrutura do material (FRANÇA, et al., 2019).

Foi observada uma tendência de branqueamento nas amostras PLAA90, PLAJ90, PLAA180 e PLAJ180, confirmada pelo aumento dos valores de claridade (L^*), que variaram de 46,41 (PLA0) a 52,12 (PLAJ180) (Figura 8). Os valores de L^* , quanto mais se aproximam de 100, mais tendem para o branco absoluto. Além disso, houve uma diminuição nos valores das coordenadas a^* e b^* , justificada pela redução dos pigmentos de cor do PLA. Quanto maior foi o desbotamento da cor da amostra que permaneceu no solo, maior será foi ΔE (FERREIRA & SPRICIGO, 2017), observado o maior valor na amostra PLAJ180. Nesse contexto, foi possível observar uma variação da cor original (PLA0) em comparação com as amostras de

PLA que permaneceram nos diferentes tipos de solo (PLAA90, PLAJ90, PLAA180 e PLAJ180), como mostra a tabela 6.

Figura 8. Resultados da análise de cor das amostras de PLA:

a) PLAA90

D50 2° Lab				D50 2° Lab				D50 2° Lab			
	L	a	b		L	a	b		L	a	b
Scanned Standard Product Padrão	46.41	59.59	30.82	Scanned Standard Product Padrão	46.16	59.49	31.56	Scanned Standard Product Padrão	46.16	59.49	31.56
Scanned Sample Product Amostra	47.52	56.02	27.47	Scanned Sample Product Amostra	49.33	56.90	29.20	Scanned Sample Product Amostra	49.47	53.65	27.97
Δ	1.10	-3.56	-3.35	Δ	3.17	-2.59	-2.36	Δ	3.31	-5.84	-3.58

b) PLAJ90

D50 2° Lab				D50 2° Lab				D50 2° Lab			
	L	a	b		L	a	b		L	a	b
Scanned Standard Product Padrão	46.16	59.49	31.56	Scanned Standard Product Padrão	46.41	59.59	30.82	Scanned Standard Product Padrão	46.16	59.49	31.56
Scanned Sample Product Amostra	47.01	58.17	29.97	Scanned Sample Product Amostra	47.22	59.79	30.55	Scanned Sample Product Amostra	50.42	52.48	26.01
Δ	0.85	-1.32	-1.59	Δ	0.81	0.20	-0.27	Δ	4.26	-7.01	-5.55

c) PLAA180

D50 2° Lab				D50 2° Lab				D50 2° Lab			
	L	a	b		L	a	b		L	a	b
Padrão	46.41	59.59	30.82	Padrão	46.16	59.49	31.56	Padrão	46.16	59.49	31.56
Amostra	49.94	57.83	27.63	Amostra	48.32	58.41	28.73	Amostra	50.70	55.86	25.92
Δ	3.53	-1.75	-3.20	Δ	2.16	-1.08	-2.83	Δ	4.54	-3.63	-5.64

d) PLAJ180

D50 2° Lab				D50 2° Lab				D50 2° Lab			
	L	a	b		L	a	b		L	a	b
Padrão	46.41	59.59	30.82	Padrão	46.16	59.49	31.56	Padrão	46.16	59.49	31.56
Amostra	46.73	57.99	29.34	Amostra	49.92	55.41	27.45	Amostra	52.12	52.85	22.27
Δ	0.31	-1.60	-1.49	Δ	3.77	-4.08	-4.11	Δ	5.96	-6.64	-9.29

Fonte: Do autor (2023)

Tabela 6. Média e desvio padrão dos resultados delta L, delta a e delta b

Amostras	ΔL	Δa	Δb	ΔE
PLAA90	2,53 ± 1,24	-4,00 ± 1,67	-3,10 ± 0,65	5,78 ± 1,59
PLAJ90	1,98 ± 1,98	-2,71 ± 3,80	-2,47 ± 2,74	4,34 ± 4,87
PLAA180	3,41 ± 1,19	-2,15 ± 1,32	-3,89 ± 1,53	5,63 ± 2,24
PLAJ180	3,35 ± 2,85	-4,11 ± 2,52	-4,96 ± 3,97	7,33 ± 5,35

Fonte: Do autor (2023)

4. CONCLUSÃO

Atendendo a essa metodologia de estudo, as maiores taxas de biodegradação foram observadas nas superfícies do material, por meio do aparecimento de fissuras, trincas, descamação e mudança de cor, bem como no aumento de grupos funcionais que indicavam degradação superficial. Dentro dos termos e condições deste trabalho, as amostras enterradas em diferentes solos não apresentaram alterações significativas nas propriedades térmicas e mecânicas. Um indicativo de que não houve biodegradação significativa nas estruturas internas das amostras de PLA.

Nas condições de temperatura ambiente média de 24°C, umidade em torno de 60%, pH entre 5,1 e 7,0 e nas características de solo em que foi realizado o experimento, não ocorreram altas taxas de biodegradação. Possivelmente seriam necessárias condições especiais de temperatura, umidade, indicadores biológicos de qualidade do solo, ou principalmente, um período muito maior para que ocorresse maior biodegradação.

Portanto, vale deixar observado que o PLA necessita de condições favoráveis de compostagem e de um período maior quando descartado em aterros sanitários ou em locais inadequados. Como provável recomendação, a reciclagem ou descarte deve ser realizada em ambientes adequados. Caso contrário, os resíduos de PLA podem se acumular no meio ambiente, causando futuros problemas de poluição.

REFERÊNCIAS

ALEF, K. Soil respiration. Methods in applied soil microbiology and biochemistry. Methods in applied soil microbiology and biochemistry. pp.123-191. **Academic press**, 1995.

ANDERSON, T.H., DOMSCH, K.H., The metabolic quotient for CO₂ (qCO₂) as a specific activity parameter to assess the effects of environmental conditions, such as pH, on the microbial biomass of forest soils. **Soil Biol. Biochem.** 25, 393–395, 1993.

ARRIGO, R.; BARTOLI, M.; MALUCELLI, G. Poly(lactic Acid)–Biochar Biocomposites: effect of processing and filler content on rheological, thermal, and mechanical properties. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 892, 12 abr. 2020.

ASTM International D790 Standard test method for flexural property of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials, West Conshohocken, PA, 2017. Link: www.astm.org.

AURAS, R., HARTE, B., & SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular bioscience**, 4(9), 835-864,2004.

AZIM, K., SOUDI, B., BOUKHARI, S., PERISSOL, C., ROUSSOS, S., & THAMI ALAMI, I. Composting parameters and compost quality: a literature review. **Organic agriculture**, 8, 141-158, 2018.

BHER, A., MAYEKAR, P. C., AURAS, R. A., & SCHVEZOV, C. E. Biodegradation of Biodegradable Polymers in Mesophilic Aerobic Environments. **International Journal of Molecular Sciences**, 23(20), 12165, 2022.

CAMPOS, A., MARTIN-FRANCHETTI, S. M. MARCONATO, J. C., AGNELLI, J. A. M., & MONTEIRO, M. R. Biodegradation of blend films in soil and soil with chorume. I. PVC/PCL. **Research Journal of biotechnology**, 20-25, 2007.

CARVALHO de, J. C. et al. Compostagem de resíduos agroindustriais. Biotecnologia de Alimentos. Editora UFLA. **Biotecnologia de Alimentos**. Lavras, 2006.

CHOONG, Y. Y. C., Tan, H. W., PATEL, D. C., CHOONG, W. T. N., CHEN, C. H., LOW, H. Y.,... & CHUA, C. K. The global rise of 3D printing during the COVID-19 pandemic. **Nature Reviews Materials**, 5(9), 637-639, 2020.

COSATE de A., M. F., SOUZA, P. M., Cavalett, O., & Morales, A. R. Life cycle assessment of poly (lactic acid)(PLA): Comparison between chemical recycling, mechanical recycling and composting. **Journal of Polymers and the Environment**, 24, 372-384, 2016.

DEVI, R. S., KANNAN, V. R., NATARAJAN, K., NIVAS, D., KANNAN, K., CHANDRU, S., & ANTONY, A. R. The role of microbes in plastic degradation. **Environ Waste Manage**, 341, 341-370, 2016.

EUTIONNAT-DIFFO, P. A., CHEN, Y., GUAN, J., CAYLA, A., CAMPAGNE, C., ZENG, X., & NIERSTRASZ, V. Stress, strain and deformation of poly-lactic acid filament deposited onto polyethylene terephthalate woven fabric through 3D printing process. **Scientific reports**, 9(1), 1-18, 2019.

FERREIRA, M. D.; SPRICIGO, P. C. Colorimetria-princípios e aplicações na agricultura. EMBRAPA. **Instrumentação Pós-colheita em frutas hortaliças**. p. 208–220, 2017.

FRANÇA, G., MENDOZA, Z., BORGES, P., MATA, V., & SOUZA, E. Parâmetros colorimétricos no sistema CIELab para madeiras de florestas naturais. **Enciclopédia Biosfera**, 16(30), 2019.

FU, Y., WU, G., BIAN, X., ZENG, J., & WENG, Y. Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), poly (lactic acid)(PLA), and their blend in freshwater with sediment. **Molecules**, 25(17), 3946, 2020.

GARLOTTA, D. A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 63-84, 2001.

GUPTA, A. P., & KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers–Polylactide: A critique. **European polymer journal**, 43(10), 4053-4074, 2007.

HAIDER, T. P., VÖLKER, C., KRAMM, J., LANDFESTER, K., & WURM, F. R. (2019). Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. **Angewandte Chemie International Edition**, 58(1), 50-62, 2019.

JANCZAK, K., DABROWSKA, G. B., RASZKOWSKA-KACZOR, A., KACZOR, D., HRYNKIEWICZ, K., & RICHERT, A. Biodegradation of the plastics PLA and PET in cultivated soil with the participation of microorganisms and plants. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 155, 105087, 2020.

KALE, G., KIJCHAVENGKUL, T., AURAS, R., RUBINO, M., SELKE, S. E., & SINGH, S. P. Compostability of bioplastic packaging materials: an overview. **Macromolecular bioscience**, 7(3), 255-277, 2007.

KALITA, N. K., NAGAR, M. K., MUDENUR, C. KALAMDHAD, A., & KATIYAR, V. Biodegradation of modified Poly (lactic acid) based biocomposite films under thermophilic composting conditions. **Polymer Testing**, 76, 522-536, 2019.

KARAMANLIOGLU, M., & ROBSON, G. D. The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly (lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. **Polymer Degradation and Stability**, 98(10), 2063-2071, 2013.

LUZI, F., FORTUNATI, E., Puglia, D., PETRUCCI, R., KENNY, J. M., & TORRE, L. Study of disintegrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia Oceanica*. **Polymer degradation and stability**, 121, 105-115, 2015.

MOREIRA, F., & SIQUEIRA, J. O. Microbiologia e Bioquímica. **Editora UFPA**, 2006.

NOFAR, M., SACLIGIL, D., CARREAU, P. J., KAMAL, M. R., & HEUZEY, M. C. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. **International journal of biological macromolecules**, 125, 307-360, 2019.

OLADAPO, B. I., DANIYAN, I. A., IKUMAPAYI, O. M., MALACHI, O. B., & MALACHI, I. O. Microanalysis of hybrid characterization of PLA/cHA polymer scaffolds for bone regeneration. **Polymer testing**, 83, 106341, 2020.

PAGNAN, C. S. et al. Annatto-colored poly (3-hydroxybutyrate): a comprehensive study on photodegradation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, p. 1169-1178, 2018.

REIS, I. A., CUNHA C., P. I., MARCOMINI, A. L., CAPPARELLI MATTOSO, L. H., da SILVA, S. P., & de SENA NETO, A. R. Annealing and crystallization kinetics of poly (lactic acid) pieces obtained by additive manufacturing. **Polymer Engineering & Science**, 61(7), 2097-2104, 2021.

SILVA, M.W.S. Desenvolvimento de compostos biodegradáveis EVA/resíduoEVA/amido. **SISTEMOTECA**. <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/handle/riufcg/3674>, 2012.

SHAH, A. A., HASAN, F., HAMEED, A., & AHMED, S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. **Biotechnology advances**, 26(3), 246-265, 2008.

TAIB, N. A. A. B., RAHMAN, M. R., HUDA, D., KUOK, K. K., HAMDAN, S., BAKRI, M. K. B., ... & KHAN, A. A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. **Polymer Bulletin**, 80(2), 1179-1213, 2023.

VANCE, E. D., BROOKES, P. C., & JENKINSON, D. S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. **Soil biology and Biochemistry**, 19(6), 703-707, 1987.

WANG, X., JIANG, M., ZHOU, Z., GOU, J., & HUI, D. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. **Composites Part B: Engineering**, 110, 442-458, 2017.

Xiang, S., Feng, L., Bian, X., Li, G., & Chen, X. Evaluation of PLA content in PLA/PBAT blends using TGA. **Polymer Testing**, 81, 106211, 2020.