



TR A B A L H O 3 6

SACOS BIODEGRADÁVEIS CONTENDO PLA E RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS FIXADORES DE MUDAS COMO CORRETIVOS DE PH

Roberto Carlos Ribeiro

Gabriel Terra

RESUMO: Na lavra e no beneficiamento de rochas ornamentais, mais de 80% do material extraído e beneficiado é considerado resíduo. Em especial, mármore e calcários podem ser aproveitados como corretivo de pH de solos devido a ação dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . O PLA vem mostrando grande potencial para a produção de sacos que podem ser usados no transporte de mudas, pois é um biopolímero amplamente utilizado na produção de plásticos mais sustentáveis, os quais em condições adequadas se degradam muito mais rápido do que os plásticos comuns, que são feitos com derivados do petróleo. Neste contexto, a pesquisa tem como objetivo o aproveitamento dos resíduos do beneficiamento do Calcário do Cariri como carga na matriz do PLA para geração de sacos fixadores de mudas biodegradáveis como corretivos de pH de solos agrícolas. Foram preparados compósitos variando de 0 a 10% em massa do resíduo mineral. Concluiu-se que a fase cristalina da matriz polimérica não foi afetada pelo resíduo de modo que o mesmo não atuou como agente nucleante, sendo a composição com 8% de resíduo mineral com maior módulo elástico quando submetido à tensão de flexão.

PALAVRAS CHAVE: biopolímero, corretivo de pH do solo, resíduo de rocha ornamental.

Keywords: biopolymer, soil pH corrective, ornamental rock waste.

INTRODUÇÃO

Por conta dos fatores geológicos, como a lixiviação que ocorre naturalmente por conta de altos índices de precipitação, o solo brasileiro apresenta um pH ácido. É importante que o solo seja corrigido para que haja melhor desenvolvimento agrícola. Tal correção se chama calagem, que consiste na incorporação de cálcio e magnésio no solo para que ocorra o aumento do pH, tornando-o ideal para o cultivo (Barros e Ribeiro, 2021).

O Brasil é rico em recursos naturais minerais por conta de sua grande variedade geológica ao longo de todo o território, destacando-se como um dos principais no mercado mundial de exportações minerais (Loureiro *et al.*, 2009). No nordeste do Brasil, extrai-se um calcário conhecido comercialmente como “Calcário do Cariri”, devido à localidade de extração. É uma rocha conhecida pela sua beleza natural e diversidade de fósseis, comumente utilizada pela arquitetura na região em pisos, paredes e decoração (Ribeiro *et al.* 2007). Entretanto, desde a lavra ao beneficiamento, mais de 80% do material é considerado resíduo, que pode ser utilizado como corretivo de pH para melhorar a qualidade do solo uma vez que apresenta altos teores de cálcio na forma de carbonato, ultrapassando 90%.

O políácido láctico (PLA), é um biopolímero amplamente utilizado para produção de plásticos mais sustentáveis (Mothé *et al.*, 2014), que se degradam muito mais rápido do que os plásticos comuns tal polímero poderia ser aplicado como saco de sustentação de mudas devido a sua fácil degradação, em substituição aos sacos fixadores que hoje representam um problema para os agricultores, pois uma quantidade substancial de sacos de polietileno de baixa densidade - PEBD que não são biodegradáveis são usados na fixação das mudas e após a fixação das mudas são descartados e muitas das vezes queimados nas fazendas (Figura 1).

Segundo o Serviço Nacional de Aprendizagem Rural (2017) há cerca de 5 mil mudas de determinada planta, por hectares e, como grandes fazendas apresentam mias de 100 hectares, há uma geração constante em média de 50 mil sacos de mudas não biodegradáveis a cada 6 meses.



Figura 1 A: Fixação de mudas em sacos convencionais.



Figura 1B: sacos vazios pós consumo.

OBJETIVO

Baseado nos fatos relatados, o objetivo do trabalho é gerar sacos biodegradáveis fixadores de mudas constituídos de PLA e resíduos do beneficiamento do Calcário Cariri como corretivos de pH de solos agrícolas.

METODOLOGIA

Materiais utilizados

O polímero utilizado foi o PLA4043 da *Nature Works*. O resíduo utilizado foi oriundo do beneficiamento do Calcário Cariri ($<30\mu\text{m}$), constituído por de 51,3% de CaO, 3,0% de MgO, 1,1% de Fe_2O_3 e 44,6% de PPC segundo ao FRX e majoritariamente por calcita segundo a DRX.

Processamento

Para a preparação do compósito, o PLA foi seco na estufa a 60°C por 12 horas. Foram preparadas cinco composições do PLA com o resíduo, sendo eles: 100/0; 98/2; 95/5; 92/8; 90/10 (% PLA/resíduo), denominados PLA00, PLA02, PLA05, PLA08 e PLA10, respectivamente. O processamento dos compósitos foi realizado no equipamento *Haake Rheomix OS* com 6 perfis de zonas de temperatura variando de 160 a 210°C . Os compósitos processados foram prensados em prensa quente a 210°C primeiramente por 1 minutos a 1 ton e depois por 10 minutos a 6 ton, e prensa fria a temperatura ambiente para formação das placas.

Caracterização do material

Caracterização dos compósitos

Os compósitos foram avaliados por difração de Raios-X no equipamento *Bruker-AXS D4 Endeavor*, 4 a 80° (2θ), por Termogravimetria (TGA) no equipamento *Netzsch STA 409 PC/PG*, com aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte, entre 0 até 600°C . As curvas de Calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas no equipamento *Instrument DSC Q100*, de 0 a 200°C a segunda curva de aquecimento e $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ e isoterma de 2 minutos. As imagens por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no equipamento da *FEI Quanta 400* com *EDS Bruker Nano Quantax 800*. Foram ensaios de flexão em 3 pontos na *EMIC* com célula de carga de 100 kgf e velocidade de carregamento de $2\text{ mm}.\text{min}^{-1}$ e o ensaio de tração $1\text{ mm}.\text{min}^{-1}$. Por fim, o ensaio de viscosidade em função da taxa de cisalhamento foi realizado no equipamento da *Anton Paar* a 210°C com frequência de 1Hz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 2A pode ser observado o DRX do calcário Cariri e na figura 2B dos compósitos, respectivamente. Foram determinados os picos da calcita em torno de 30° na Figura 2A, caracterizando o resíduo constituído por cerca de 100% de calcita. Nas amostras compósitas, verifica-se que medida que houve o incremento mássico do resíduo mineral, houve redução da intensidade do pico relativo ao PLA. A matriz polimérica apresenta um halo amorfo em aproximadamente 15° e sem surgimento de novos picos, indicando que a partícula não atuou como agente nucleante.

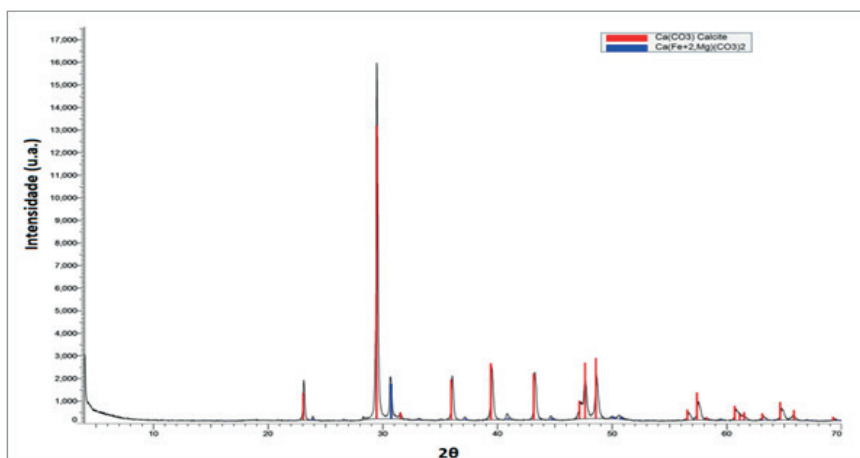


Figura 2A: DRX do Calcário do Cariri.

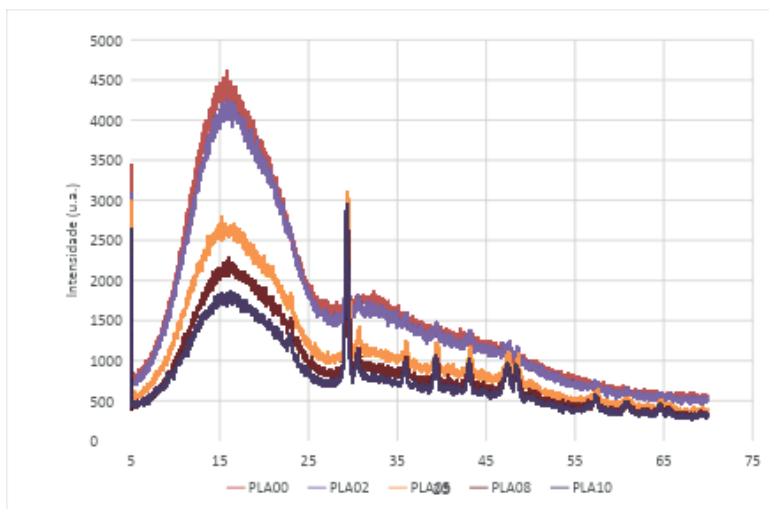


Figura 2B: DRX das amostras compósitas (B)

Os resultados de ensaio mecânico por meio de tensão de tração podem ser observados na Tabela 1 onde a deformação máxima (Def_{max}), a força máxima (F_{max}) e o módulo elástico (E) foram medidos. As deformações máximas das amostras permaneceram dentro da média estatística até a amostra com 8% de resíduo, já a amostra com 10% de resíduo apresentou ligeiro aumento da plasticidade. Em relação a força máxima a amostra com 5% de resíduo apresentou o maior valor, indicando maior resistência a tensão aplicada. Em relação ao módulo elástico, as amostras com 2% e 5% de resíduo foram as que apresentaram os maiores valores. Na tabela 2, estão apresentadas as análises de flexão de três pontos. A F_{max} , Def_{max} , deformação de flexão (ϵ_f) e o módulo elástico de flexão (E_b) foram medidos. De modo geral, as amostras permaneceram dentro da média estatística, indicando que a partícula não influenciou significativamente a matriz polimérica quando submetido sobre tensão de flexão.

Tabela 1: Resultados mecânicos pelo ensaio de tração

	Deformação Máxima (mm)	Força Máxima (N)	E (N/mm)
PLA00	$2,70 \pm 0,33$	$182,74 \pm 28,35$	$107,08 \pm 11,95$
PLA02	$2,75 \pm 0,15$	$189,42 \pm 12,21$	$122,28 \pm 6,03$
PLA05	$2,77 \pm 0,20$	$213,51 \pm 19,08$	$121,71 \pm 12,25$
PLA08	$2,68 \pm 0,32$	$157,03 \pm 11,11$	$95,36 \pm 20,75$
PLA10	$3,21 \pm 0,45$	$161,46 \pm 43,95$	$72,11 \pm 23,30$

Tabela 2: Resultados mecânicos pelo ensaio de flexão

Amostra	F.Máx (N)	Def. Máx (mm)	ϵ_f (mm/mm)	E_b (MPa)
PLA00	82,23 ± 11,57	5,89 ± 1,50	0,067 ± 0,014	3203 ± 301
PLA02	72,75 ± 5,25	6,69 ± 1,18	0,070 ± 0,016	3870 ± 516
PLA05	74,93 ± 9,51	5,56 ± 1,57	0,057 ± 0,016	4183 ± 568
PLA08	85,47 ± 22,97	6,47 ± 0,27	0,066 ± 0,007	4847 ± 456
PLA10	78,67 ± 5,93	3,83 ± 0,42	0,043 ± 0,005	3793 ± 327

Na Figura 3 verifica-se a análise reológica indicando que a inclusão do resíduo mineral reduziu a viscosidade em todas as composições, indicando que a partícula atuou como um plastificante no fluxo do material fundido.

A curva de DSC do segundo aquecimento das amostras pode ser observada na Figura 4 de modo que os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e de fusão (T_f), foram medidos e apresentados na Tabela 3. As temperaturas T_g , T_c e T_f permaneceram sem variação significativa indicando um comportamento térmico predominante da matriz polimérica. Não houve alteração significativa no pico de cristalização e fusão das amostras, indicando que as partículas não influenciaram na cristalinidade das amostras e então não atuaram como agentes nucleantes.

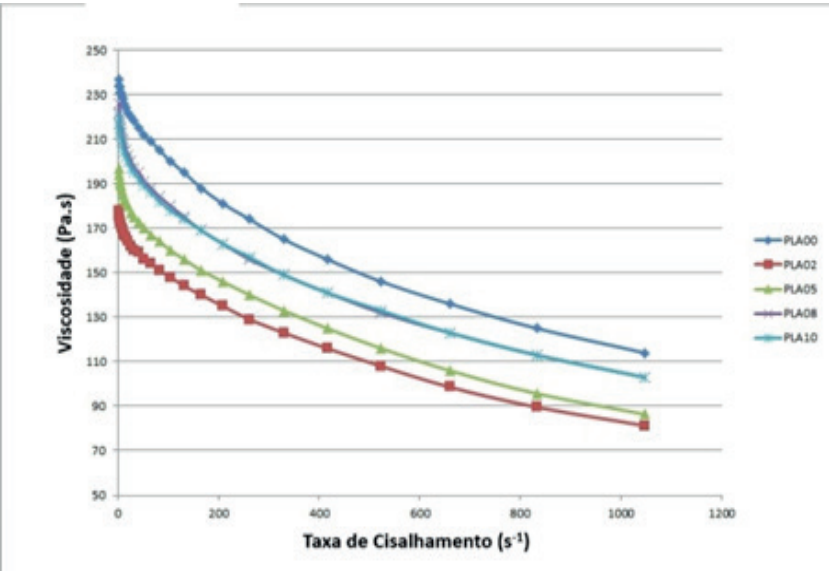


Figura 3: Viscosidade x taxa de cisalhamento.

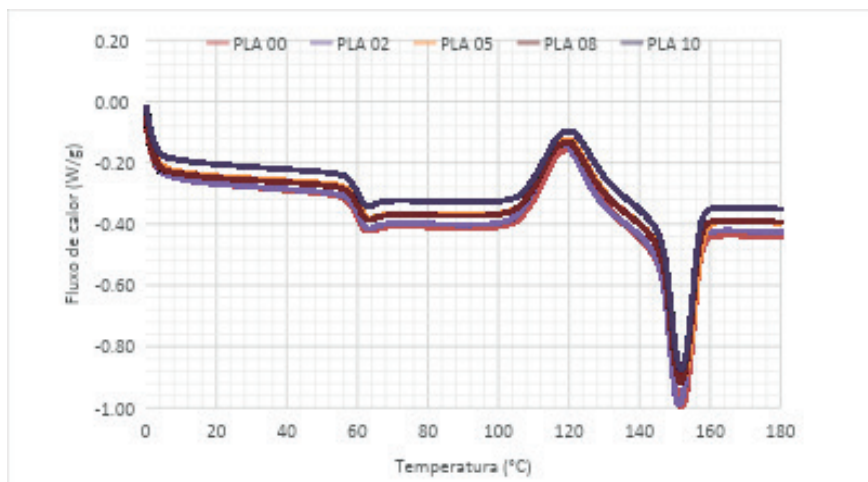
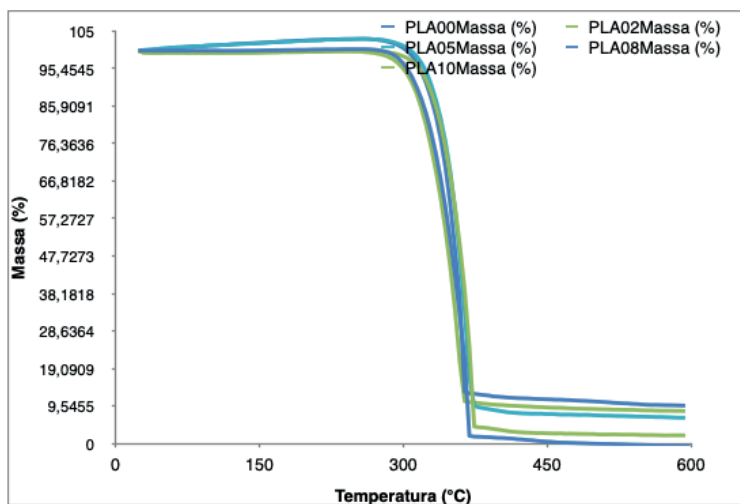


Figura 4: Curva de DSC do segundo aquecimento das amostras PLA00-PLA10.

Tabela 3: Transições térmicas do DSC e TGA

Amostra	DSC		
	T_g (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)
PLA00	56,33	120,00	151,95
PLA02	56,92	118,82	151,34
PLA05	56,39	119,84	152,39
PLA08	56,94	121,09	151,70
PLA10	56,51	120,06	151,80

Nas Figura 5 A e B estão apresentados, respectivamente, os resultados de TG e a derivada da TG onde se verifica que o início máximo da degradação das amostras ficou na ordem de 300-360°C sem variações significativas da partícula na matriz polimérica. Ocorre a degradação térmica do polímero no primeiro patamar em torno de 350°C e posteriormente, há um valor em torno de 10% referente à carga mineral adicionada na região entre 400 e 600°C. Já na Figura 5B, na curva da derivada, observa-se que a adição de 10% de carga pouco afeta o comportamento térmico da amostra, porém o aumento de carga desloca o valor da temperatura de fusão para cerca de 400°C, confirmando a influência da carga como retardante do processo de fusão.



Figuras 5 A: Curva de TGA.

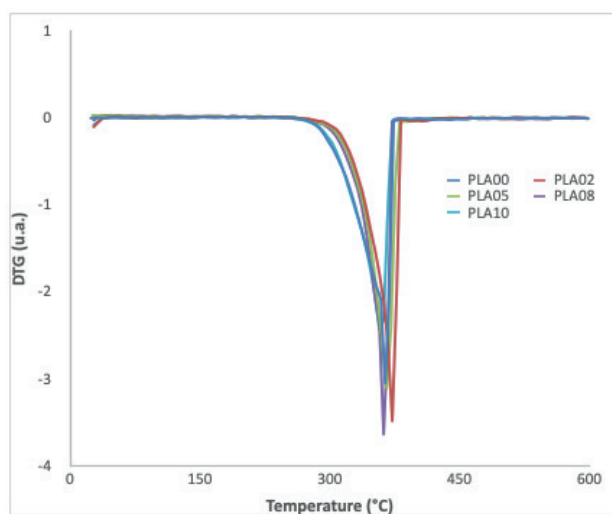


Figura 5B Curva de DTG.

CONCLUSÕES

Foi possível produzir compósito de PLA com resíduo calcário em diferentes composições de modo o mesmo atuou como plastificante melhorando a processabilidade do fundido. A fase cristalina da matriz polimérica não foi afetada pelo resíduo de modo que o mesmo não atuou como agente nucleante. A composição com 8% de resíduo mineral apresentou maior módulo elástico quando submetido à tensão de flexão e também os valores de resistência mecânica não foram tão elevados. Tal fato, é positivo, em vista que o objetivo é a geração de sacos de mudas agrícolas que possam ter boa processabilidade, como ocorre com 8% de carga e também que ocorra degradabilidade facilitada no solo com fornecimento de cálcio ao mesmo para correção do pH.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa, ao CETEM, INT e UERJ pela infraestrutura.

REFERÊNCIAS

- BARROS, M. B. E RIBEIRO R. C. C. (2021) **Fertilização e correção de solos utilizando resíduos de rochas ornamentais: estado da arte**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, Série Tecnologia Ambiental, 116. 98p.
- Mothé, C. G.; Azevedo, D. T. e Franklin, V. M. (2014) **Avaliação térmica e mecânica da degradação de materiais poliméricos na proteção ao meio ambiente**, Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009
- RIBEIRO, R. C. C. et al. (2007) **Utilização do calcário do Cariri cearense como agregado mineral em pavimentação asfáltica**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 34p.
- LOUREIRO, F. E. L., MELAMED., R. G. e FIGUEIREDO NETO, J. (2009) **Fertilizantes agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 645p.
- Serviço Nacional de Aprendizagem Rural, Café: formação da lavoura SENAR – Brasília, 2017.