

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TALES DA SILVA DAITX

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS
BIODEGRADÁVEIS DE POLI(HIDROXIBUTIRATO) (PHB)
UTILIZADOS NA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FERTILIZANTES
DO TIPO NPK**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TALES DA SILVA DAITX

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS
BIODEGRADÁVEIS DE POLI(HIDROXIBUTIRATO) (PHB)
UTILIZADOS NA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FERTILIZANTES
DO TIPO NPK**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler
Orientador

Profa. Dra. Larissa Nardini Carli
Corientador

Porto Alegre, fevereiro de 2016.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março/2014 e fevereiro/2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Raquel Santos Mauler e Coorientação da Professora Doutora Larissa Nardini Carli. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. César Liberato Petzhold

Prof. Dr. Deborah Pinheiro Dick

Prof. Dr. Valdir Soldi

Prof. Dr. Raquel Santos Mauler

Prof. Dr. Larissa Nardini Carli

Tales da Silva Daitx

Dedico este trabalho especialmente a minha esposa Caroline Gross Jacoby e minha mãe Denice Leal da Silva, por todo apoio e companheirismo, não apenas durante a realização deste trabalho, mas pelo apoio durante toda caminhada.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, por ter me concedido a oportunidade de participar de seu grupo de pesquisa, por me ensinar muito do que sei hoje e pelo exemplo, amizade e confiança creditada a mim e no meu trabalho.

À minha orientadora, Profa. Dra. Larissa Nardini Carli, pela amizade construída nesse longo tempo de trabalho, pela confiança e por ser um grande exemplo pessoal e profissional que seguirei em toda minha jornada.

Aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade e contribuições neste trabalho.

À UCS, em especial ao professor Marcelo Giovanela, pelas análises de fotometria de chama.

À Profa. Dra. Fernanda Chiarello Stedile pelas análises de RBS junto ao Laboratório de Implantação Iônica e pelo suporte na análise dos resultados.

À Faculdade de Veterinária da UFRGS, em especial ao núcleo de equinos, pelo fornecimento de insumos no desenvolvimento deste trabalho.

Ao colega Renan Demori pelo auxílio com as imagens de Microscopia Ótica junto ao Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM).

Ao Instituto de Química e a UFRGS pela infraestrutura oferecida.

A CAPES pela bolsa de mestrado e apoio financeiro.

Aos colegas e amigos do Laboratório K-212, pelos momentos de descontração, discussões e por todo auxílio prestado na realização deste trabalho.

Ao bolsista de Iniciação Científica Jorian A. Soares, pelo apoio e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Em especial aos grandes amigos, Fabrício Celso, Gustavo P. O. Gonçalves, Laís D. Ferreira e Hugo M. Tiggemann pela amizade, companheirismo, conversas e experimentos nada convencionais durante todo este período.

Ao meu amor, Caroline Gross Jacoby que muito me motivou, apoiou e serviu como exemplo em todos os momentos.

A todos que colaboraram, direta ou indiretamente, na elaboração deste trabalho.

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas”. (Carl Sagan)

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO

Resultados parciais deste trabalho foram utilizados no seguinte depósito de patente:

Daitx, T. S.; Carli, L. N.; Mauler, R. S.; *Processo para o Preparo de Sistemas Poliméricos Biodegradáveis Aplicados à Liberação Controlada de Agroquímicos e Produtos*, Depósito de Pedido de Patente sob o número: BR1020150164548.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.	XI
LISTA DE EQUAÇÕES.	XIII
LISTA DE ESQUEMAS.	XIV
LISTA DE FIGURAS.	XV
LISTA DE TABELAS.	XVII
RESUMO.	XVIII
ABSTRACT.	XIX
1 INTRODUÇÃO.	1
2 OBJETIVOS.	3
2.1 OBJETIVO GERAL.	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	4
3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.	4
3.2. POLI(HIDROXIBUTIRATO) (PHB).	6
3.2.1 Estrutura, propriedades e aplicações.	10
3.3 NANOCOMPÓSTOS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS.	12
3.3.1 Bentonita como nanopartícula.	15
3.3.2 Modificação química.	16
3.4 AGROQUÍMICOS.	18
3.4.1 Fertilizantes do tipo NPK.	20
3.5 SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA.	20
3.5.1 Cinética de liberação controlada em sistemas poliméricos.	24
4 PARTE EXPERIMENTAL.	26
4.1 MATERIAIS.	26
4.2 CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.	26
4.2.1 Capacidade de troca catiônica (CTC).	26
4.2.2 Modificação das nanopartículas.	27

4.2.3 Composição elementar.	27
4.3 PROCESSAMENTO DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS.	29
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS.	31
4.4.1 Degradação termomecânica.	31
4.4.2 Estabilidade térmica.	31
4.4.3 Características de cristalização.	32
4.4.4 Propriedades dinâmico-mecânicas.	32
4.5 ESTUDO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA E LIXIVIAÇÃO.	33
4.5.1 Liberação controlada em água.	33
4.5.1.1 <i>Morfologia</i>	33
4.5.1.2 <i>Cinética de liberação de fertilizantes</i>	33
4.5.2 Lixiviação.	34
4.6 BIODEGRADAÇÃO EM SOLO.	35
4.6.1 <i>Morfologia</i>	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.	37
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.	37
5.1.1 Capacidade de troca catiônica (CTC).	37
5.1.2 Modificação das nanopartículas.	38
5.1.3 Composição elementar.	40
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS.	43
5.2.1 Degradação termomecânica.	43
5.2.2 Estabilidade térmica.	46
5.2.3 Características de cristalização.	50
5.2.4 Propriedades dinâmico-mecânicas.	53
5.3 ESTUDO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA E LIXIVIAÇÃO.	57
5.3.1 Liberação controlada em água.	57
5.3.1.1 <i>Morfologia</i>	62
5.3.1.2 <i>Cinética de liberação de fertilizantes</i>	64
5.3.2 Lixiviação.	66
5.4 BIODEGRADAÇÃO EM SOLO.	67
5.4.1 <i>Morfologia</i>	70

5.5 MECANISMOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA.	74
6. CONCLUSÃO.	76
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- Bent – bentonita
- CHN – análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
- CTC – capacidade de troca catiônica
- DMA – análise dinâmico-mecânica
- DSC – calorimetria exploratória diferencial
- DTG – derivada da perda de massa em função da temperatura
- E' – módulo de armazenamento
- HB – hidroxibutirato
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- k – constante de proporcionalidade
- M – molaridade
- M_{∞} – liberação total de compostos
- m-Bent – bentonita modificada com NPK
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- Mt – montmorilonita
- MO – microscopia ótica
- M_t – liberação de compostos no tempo t
- n – expoente de difusividade
- NPK – fertilizante composto por sais de nitrogênio, fósforo e potássio
- PHA – poli(hidroxialcanoato)
- phaA – enzima β -cetotiolase
- PHB – poli(hidroxibutirato)
- PHBHx – poli(hidroxibutirato-*co*-hidroxihexanoato)
- PHBV – poli(hidroxibutirato-*co*-hidroxivalerato)
- PIB – produto interno bruto
- PLA – poli(acido lático)
- RBS – espectroscopia de retroespalhamento Rutherford
- SPI – proteína isolada de soja
- $T_{5\%}$ – temperatura inicial de degradação
- T_c – temperatura de cristalização
- T_g – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

T_m – temperatura de fusão

T_p – temperatura máxima de degradação

X_c – grau de cristalinidade

ΔH_m – entalpia de fusão

ΔH_m^0 – entalpia padrão de fusão

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.	Modelo cinético de Korsmeyer e Peppas.	24
Equação 2.	Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC).	27
Equação 3.	Determinação da energia de íons retroespalhados.	29
Equação 4.	Determinação do fator cinemático.	29
Equação 5.	Determinação da proporção entre elementos.	29
Equação 6.	Determinação da energia mecânica específica.	31
Equação 7.	Determinação do grau de cristalinidade.	32
Equação 8.	Determinação do teor de fertilizantes liberados.	33
Equação 9.	Modificação do modelo cinético de Korsmeyer e Peppas.	34

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.	Rota biossintética de obtenção do PHB por <i>Ralstonia eutropha</i>	8
Esquema 2.	Rota sintética de obtenção do PHB por mecanismo via abertura de anel com a utilização de catalisadores (a) ou enzima sintase (b).	9
Esquema 3.	Mecanismo geral de degradação térmica do PHB.	11
Esquema 4.	Mecanismo de modificação da Bent através de troca catiônica.	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Classificação dos polímeros biodegradáveis conforme o método de síntese.	4
Figura 2.	Quebra das cadeias poliméricas durante a biodegradação em condições aeróbias e anaeróbias.	5
Figura 3.	Esquema geral do ciclo de biodegradação realizada por microrganismos.	6
Figura 4.	Grânulos de PHB acumulados no interior de células bacterianas.	7
Figura 5.	Estrutura molecular do PHB com centro estereoespecífico de configuração (<i>R</i>).	9
Figura 6.	Estrutura cristalina do PHB (a) e suas fases α (helicoidal) e β (zigzag). ..	11
Figura 7.	Estrutura cristalina da argila montmorilonita, onde <i>d</i> é a distância basal, <i>C</i> são os cátions trocáveis, <i>T</i> são as folhas tetraédricas e <i>O</i> são as folhas octaédricas.	16
Figura 8.	Esquema de hidratação da montmorilonita sódica e cálcica.	17
Figura 9.	Sistemas à base de matrizes poliméricas em que o agroquímico está ligado à cadeia polimérica (a) ou difundido entre as cadeias (b).	22
Figura 10.	Visualização do ponto final da titulação passando pelos pontos intermediários de (a) a (c) até a formação de um halo azul no entorno da gota em (d).	27
Figura 11.	Esquema simplificado do experimento de RBS.	28
Figura 12.	Esquema dos experimentos em (a) misturador interno e (b) extrusora dupla rosca.	30
Figura 13.	Esquema dos experimentos de lixiviação.	34
Figura 14.	Curvas de perda de massa e DTG da nanopartícula m-Bent e seus componentes individuais.	39
Figura 15.	Espectros de RBS das amostras (a) Bent e (b) m-Bent.	41
Figura 16.	Curvas de torque vs. tempo dos diferentes sistemas a 165 °C e 100 rpm. .	44
Figura 17.	Curvas de perda de massa e DTG dos sistemas obtidos em misturador interno.	46
Figura 18.	Curvas de perda de massa e DTG dos sistemas obtidos em extrusora dupla rosca.	49

Figura 19.	Curvas de fusão do segundo aquecimento dos sistemas obtidos em misturador interno.	51
Figura 20.	Curvas de fusão do segundo aquecimento dos sistemas contendo NPK puro e m-Bent obtidos em extrusora dupla rosca.	53
Figura 21.	Curvas de módulo de armazenamento (E') obtidas por DMA dos diferentes sistemas.	55
Figura 22.	Curvas de $\tan \delta$ obtidas por DMA para os diferentes sistemas.	56
Figura 23.	Curvas de liberação vs. tempo para os sistemas contendo (a) 5% NPK em PHB e (b) 10% NPK em PHB e as respectivas quantidades de componentes puros..	59
Figura 24.	Curvas de liberação vs. tempo para os sistemas contendo (a) 15% m-Bent em PHB e (b) 30% m-Bent em PHB e as respectivas quantidades de componentes puros.	60
Figura 25.	Micrografias de MEV dos sistemas (a) PHB, (b) PHB/5% NPK e (c) PHB/30% m-Bent antes e após 30 dias de ensaio de liberação em água. ..	63
Figura 26.	Curvas de liberação traçadas a partir do modelo de Korsmeyer-Peppas para os sistemas (a) PHB/5% NPK e (b) PHB/30% m-Bent.	65
Figura 27.	Imagens das amostras de PHB (a) puro, (b) PHB/5%NPK, e (c) PHB/30% m-Bent nos diferentes tempos de ensaio em solo simulado.	69
Figura 28.	Micrografias das amostras de (a) PHB, (b) PHB/5% NPK, e (c) PHB/30% m-Bent no período de 60 dias de ensaio em solo simulado.	70
Figura 29.	Micrografias de MEV dos sistemas (a) PHB, (b) PHB/5% NPK, e (c) PHB/30% m-Bent antes e após 60 dias de ensaio de biodegradação.	72
Figura 30.	Curvas de fusão do primeiro aquecimento da amostra de PHB (a) no tempo inicial e das regiões (b) colonizadas e (c) não colonizadas após 60 dias de ensaio.	73
Figura 31.	Esquema dos mecanismos de liberação dos compostos ativos.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela I.	Composição química típica de argilas do tipo Bent.	15
Tabela II.	Formulações e processamentos usados para na obtenção dos sistemas PHB/NPK e PHB/m-Bent via mistura no estado fundido. ...	30
Tabela III.	Resultados obtidos a partir do ensaio titulométrico com azul de metileno.	37
Tabela IV.	Valores de energia dos possíveis elementos das amostras de argila com $E_0 = 2,0$ MeV.	40
Tabela V.	Resultado das análises elementares das amostras de argila e NPK puro.	42
Tabela VI.	Torque estabilizado e energia mecânica total dos sistemas.	44
Tabela VII.	Parâmetros de processamento em extrusora dupla rosca dos sistemas de liberação controlada.	45
Tabela VIII.	Resultados de TGA dos sistemas obtidos em misturador interno.	48
Tabela IX.	Resultados de TGA dos sistemas obtidos em extrusora dupla rosca. .	48
Tabela X.	Resultados de DSC dos sistemas obtidos em misturador interno.	50
Tabela XI.	Resultados de DSC dos sistemas obtidos em extrusora dupla rosca. .	52
Tabela XII.	Resultados de E' dos sistemas de PHB puro e com 5% NPK e 15% m-Bent.	54
Tabela XIII.	Temperaturas de transição vítrea e área sob da curva de $\tan \delta$ dos sistemas PHB/NPK e PHB/m-Bent.	55
Tabela XIV.	Percentual de liberação no teor de compostos ativos em solução em relação aos componentes puros.	58
Tabela XV.	Comparativo entre os sistemas PHB/5% NPK e PHB/30% m-Bent. .	61
Tabela XVI.	Parâmetros cinéticos dos modelos utilizados nos ensaios de liberação controlada.	64
Tabela XVII.	Percentual de liberação no teor de compostos ativos no ensaio de lixiviação.	66
Tabela XVIII.	Variação de massa dos sistemas submetidos ao ensaio de biodegradação em solo natural e solo simulado.....	68

RESUMO

O presente trabalho visa o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de fertilizantes utilizando poli(hidroxibutirato) (PHB) como matriz, através de processamento no estado fundido. Foram preparados sistemas contendo PHB e fertilizantes do tipo NPK puro (5 e 10% em massa) e incorporado em nanopartículas de bentonita modificadas (m-Bent) (15 e 30% em massa). Os sistemas foram avaliados quanto a suas propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas, e quanto à liberação dos compostos ativos e biodegradação. As propriedades dos materiais obtidos sofreram mudanças dependentes da espécie ativa estar livre ou incorporada na nanopartícula, o que se refletiu sobre a taxa de liberação destes compostos. Sistemas contendo m-Bent apresentaram uma manutenção das propriedades do polímero e alcançaram grande controle e diminuição nos níveis de compostos liberados, enquanto os sistemas contendo NPK puro geraram um decréscimo de propriedades com uma liberação mais rápida em relação ao sistema com m-Bent. Enquanto que o fertilizante puro libera todos os seus componentes em água em aproximadamente 24 horas, os sistemas contendo NPK e m-Bent liberam em 30 dias até 50% e 26% da quantidade de componentes. Além da liberação em solução, os sistemas apresentam degradação em solo com diminuição de até 77% de sua massa em 90 dias, liberando os componentes gradativamente na medida em que o polímero se fragmenta.

ABSTRACT

The aim of this work is to develop controlled release systems of fertilizers using poly(hydroxybutyrate) (PHB) as a matrix through melt processing. The systems were prepared with PHB and NPK fertilizers (5 to 10 wt %), or NPK incorporated in to modified nanoparticles of bentonite (m-Bent) (15 to 30 wt %). The systems were evaluated by its thermal and dynamic mechanical properties, and on the release of the active compounds and biodegradation. The properties of the materials were dependent on the active species to be free or incorporated into the nanoparticle, and this was reflected on the rate of release of these compounds. The systems containing m-Bent maintained the polymer properties and achieved a great control and a decrease in the levels of released compounds. The systems containing NPK presented a decrease of PHB properties with a faster release than the system containing m-Bent. While neat NPK releases all its components in water in approximately 24 hours, the systems containing NPK and m-Bent release 50% and 26% of components in 30 days. Besides this, the systems presents degradation in soil with a decrease of up to 77% of its mass in 90 days, thus gradually releasing components as the polymer is fragmented.

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por alimentos e a procura por produtos de melhor qualidade levaram o setor agrícola brasileiro a um aumento exponencial de sua produção nos últimos 50 anos. Isso fez do Brasil um dos principais produtores mundiais do setor. Para suprir a grande demanda de produção, se faz necessária a utilização de agentes agroquímicos que permitem um maior controle da qualidade dos produtos ¹. Estes agroquímicos podem atuar tanto no combate de pragas quanto auxiliando no desenvolvimento das plantas em solos onde existe deficiência de algum nutriente essencial para o seu desenvolvimento ².

Atualmente, o Brasil é o maior consumidor de agroquímicos do mundo, porém cerca de 90% de todo agroquímico utilizado sofre perdas através de escoamento e lixiviação afetando ambientes naturais como, por exemplo, solos, rios e lençol freático ³. Para suprir o composto que é perdido, são realizadas aplicações em grandes escalas. Essas aplicações descontroladas são prejudiciais tanto para a planta que recebe uma carga excessiva em um curto período de tempo quanto para todo o ecossistema, gerando um grande desequilíbrio ambiental ¹.

Distintos sistemas que realizam liberação controlada desses compostos são pesquisados atualmente. Entre os mais utilizados, estão os sólidos inorgânicos que são enriquecidos e misturados junto ao solo, e os sistemas poliméricos que recebem a incorporação dos agroquímicos como aditivo ³⁻⁵. Dentre os principais sistemas poliméricos estudados, os hidrogéis vêm ganhando bastante atenção dos pesquisadores devido a sua característica de alta absorção e retenção de água, o que eleva a sua aplicabilidade a ambientes que possuem uma restrição hídrica ^{3,6}. Porém, estes sistemas não possuem um grande controle na liberação dos agroquímicos e, devido à complexidade de se obter uma grande quantidade de material, a sua aplicação pode se tornar limitada.

A utilização de matrizes poliméricas termoplásticas biodegradáveis surge como alternativa para este problema. Estes polímeros sofrem degradação através da ação de microrganismos, liberando o princípio ativo com maior controle no ambiente e minimizando o contato do mesmo com quem realiza a sua aplicação. Uma das matrizes com grande potencial para este tipo de sistema é o termoplástico biodegradável poli(hidroxibutirato) (PHB), que pode permitir a produção de suportes em escala industrial através de processos de mistura no estado fundido ⁷.

Estes polímeros biodegradáveis tem por característica possuírem grupos funcionais bastante reativos e, muitas vezes, os aditivos podem interagir de maneira destrutiva durante o processamento, dificultando a obtenção de materiais com propriedades térmicas e mecânicas adequadas à aplicação. Como alternativa para contornar este problema, a incorporação prévia destes agroquímicos em nanopartículas inorgânicas pode garantir uma maior estabilidade para a matriz, através da formação de uma interface entre a mesma e os compostos ativos ⁸. Além de atuar no controle da liberação, as nanopartículas podem também promover um reforço nas propriedades, ampliando as possibilidades de aplicação do material.

Com o presente trabalho, pretende-se desenvolver sistemas poliméricos biodegradáveis aplicados à área agroindustrial, visando um controle sobre o teor de fertilizantes do tipo NPK liberados e que assim também possam ser utilizados para outros tipos de agroquímicos minimizando os impactos ambientais decorrentes da sua utilização e viabilizando condições adequadas de cultivos de maneira sustentável.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do trabalho é o desenvolvimento de sistemas poliméricos biodegradáveis à base de poli(hidroxibutirato), através de processamento no estado fundido, que possam servir como controladores na liberação de fertilizantes do tipo NPK minimizando os impactos ambientais decorrentes da sua utilização.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- realizar a modificação química da nanopartícula bentonita (Bent) utilizando o fertilizante NPK em diferentes proporções;
- obter diferentes sistemas controladores de liberação: PHB/NPK e PHB/Bent modificada (m-Bent), através de processamento no estado fundido, e estudar a influência do processamento nas características dos sistemas obtidos;
- realizar estudos de liberação controlada e lixiviação dos sistemas para avaliação da eficiência no controle da liberação dos compostos ativos;
- avaliar a influência destes sistemas na biodegradação da matriz polimérica;
- propor mecanismos de atuação dos sistemas na liberação dos compostos ativos, em solução e durante a biodegradação, através dos resultados obtidos por estudos cinéticos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os principais aspectos teóricos referentes aos polímeros biodegradáveis, principalmente em relação ao PHB. Serão abordados os aspectos sobre a sua obtenção e características, as aplicações existentes e a formação dos sistemas de liberação controlada. Também serão discutidos os diferentes sistemas de liberação controlada existentes aplicados a distintas áreas, principalmente a área agrícola. Por fim será discutida como a junção de diferentes sistemas pode influenciar na liberação de compostos ativos, reduzindo as perdas e, conseqüentemente, a contaminação do meio ambiente.

3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Diferentes definições são utilizadas para classificação dos biopolímeros. Alguns autores os descrevem como materiais poliméricos obtidos a partir de microrganismos ou de fontes renováveis enquanto outras fontes indicam que biopolímeros são os materiais que apresentam biodegradação⁹⁻¹¹. De uma forma geral, esses materiais representam uma alternativa para o consumo de polímeros originários de recursos fósseis e são potenciais substitutos de poliolefinas. Em sua maioria, além de serem produzidos a partir de fontes alternativas, necessitam de um menor gasto energético para sua obtenção, apresentam baixa toxicidade para o meio ambiente e podem apresentar biodegradabilidade¹².

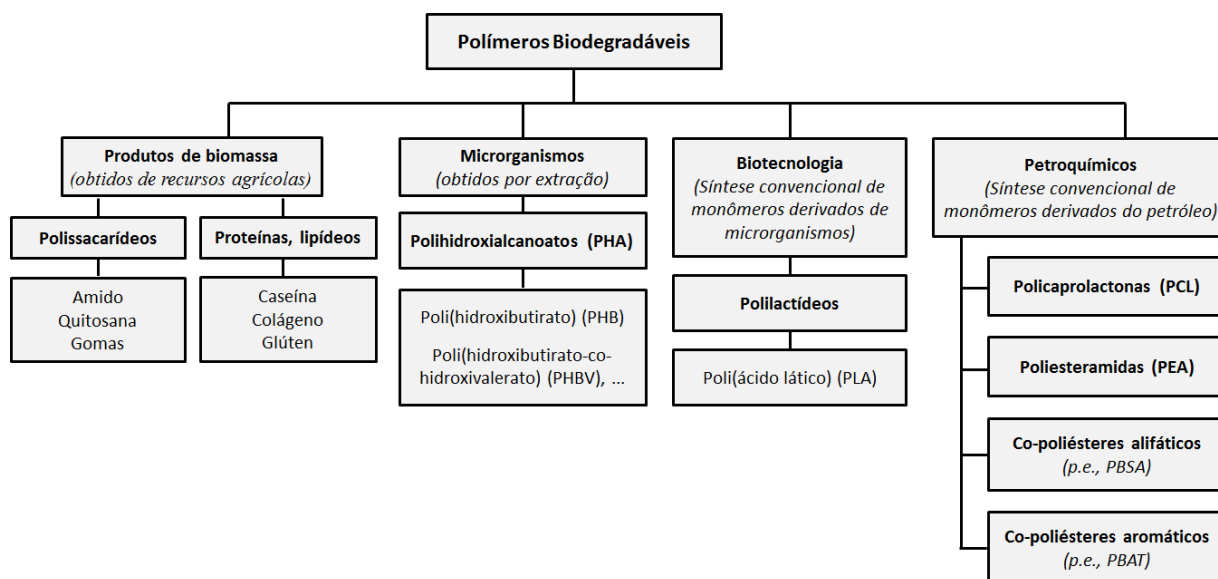
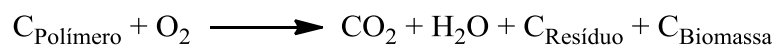


Figura 1. Classificação dos polímeros biodegradáveis conforme o método de síntese¹¹.

Dependendo do método de síntese em que são obtidos, os polímeros biodegradáveis podem ser classificados como polímeros obtidos a partir de biomassa, de microrganismos, de monômeros provenientes de biomassa e de monômeros obtidos de processos petroquímicos ¹¹, conforme apresentado na Figura 1.

De uma maneira geral, os polímeros biodegradáveis são materiais poliméricos em que sua degradação resulta principalmente da ação de microrganismos como, por exemplo, bactérias, fungos e algas. Durante a biodegradação, que pode ocorrer em condições aeróbias ou anaeróbias, estes microrganismos utilizam enzimas adequadas que rompem as ligações da cadeia principal do polímero levando à sua fragmentação ¹¹⁻¹⁵, conforme a Figura 2.

Condições Aeróbias



Condições Anaeróbias



Figura 2. Quebra das cadeias poliméricas durante a biodegradação em condições aeróbias e anaeróbias ¹².

A biodegradabilidade de matrizes poliméricas em ambientes naturais depende tanto de características do material (composição, cristalinidade, aditivos e área superficial) quanto de fatores relacionados ao ambiente em que este material é submetido (temperatura, umidade, pH, disponibilidade de oxigênio, diversidade e densidade microbiana, entre outros) ^{12,14,16,17}. A maior parte dos mecanismos de degradação se dá através de hidrólise enzimática, onde inicialmente as cadeias amorfas são atacadas e posteriormente a fração cristalina sofre degradação ^{12,15,16}. Existe um grande número de microrganismos capazes de realizar este processo, onde eles quebram as cadeias em oligômeros e monômeros que por sua vez são solúveis em água e assim podem ser utilizados como nutrientes ^{9,18-20}.

A Figura 3 mostra um esquema geral do ciclo de biodegradação. Em um primeiro momento, o microrganismo, em contato com o material polimérico, excreta uma enzima extracelular (I) que realiza as clivagens das cadeias em intermediários menores e solúveis em água (II). Estes intermediários solúveis são então assimilados pelo microrganismo (III) que

após o seu processo biológico elimina CO_2 , H_2O , CH_4 e outros produtos metabólicos dependendo das condições em que este está submetido ¹².

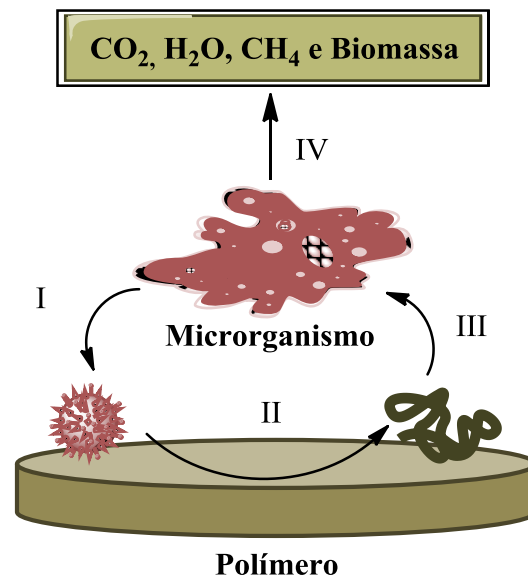


Figura 3. Esquema geral do ciclo de biodegradação realizada por microrganismos ¹².

3.2 POLI(HIDROXIBUTIRATO) (PHB)

Uma das classes de polímeros biodegradáveis mais importantes é a dos poli(hidroxicarboxilatos) (PHA). Estes biopoliésteres são sintetizados através de microrganismos que utilizam fontes de carbono como reserva de energia. Os substratos sintetizados acumulam-se em cerca de 30 a 80% de sua massa celular seca, onde dependendo da fonte de carbono utilizada e do metabolismo do microrganismo, diferentes polímeros podem ser obtidos ¹¹. Embora o PHB seja o principal polímero da família dos PHA, existem mais de 150 diferentes tipos de copoliésteres, onde o poli(hidroxicarboxilato-*co*-hidroxivalerato) (PHBV) e o poli(hidroxicarboxilato-*co*-hidroxihexanoato) (PHBHx) ganham destaque ^{21,22}.

Tanto o PHB quanto os copolímeros da família, que contenham unidades hidroxicarboxilato (HB) como constituintes principais das cadeias, podem ser produzidos a partir de vários substratos de carbono e por uma variedade de bactérias. A espécie de bactérias mais comumente utilizada para a produção de biopolímeros que contenham a unidade HB é a *Ralstonia eutropha* ²³⁻²⁵. Este microrganismo é muito versátil na produção dos biopolímeros, pois tem bom crescimento em meios a 30 °C, é produtivo quando colocado frente a diversas

fontes de carbono e, principalmente, consegue obter um elevado acúmulo de massa (cerca de 80% de sua massa seca) tornando rentável a produção industrial destes polímeros ^{26,27}.

A síntese dos PHA acontece em duas etapas. A primeira é de crescimento não limitado que visa o aumento de massa celular, e a segunda visa o acúmulo de polímero através da limitação de algum nutriente necessário para o desenvolvimento da bactéria ^{26,27}. Os grânulos formados no interior da bactéria (Figura 4) servem como alimento e reserva de energia. Eles possuem tipicamente de 0,2 a 0,5 μm de diâmetro e localizam-se no citoplasma das células ^{17,28}. Os polímeros acumulados são usados como fonte de carbono e energia celular devido a sua baixa solubilidade em meio aquoso, elevada massa molar, serem inertes ao ambiente celular, por exercerem uma pressão osmótica insignificante na célula e por serem facilmente reconvertidos em ácido acético por uma série de reações enzimáticas ^{9,17}.

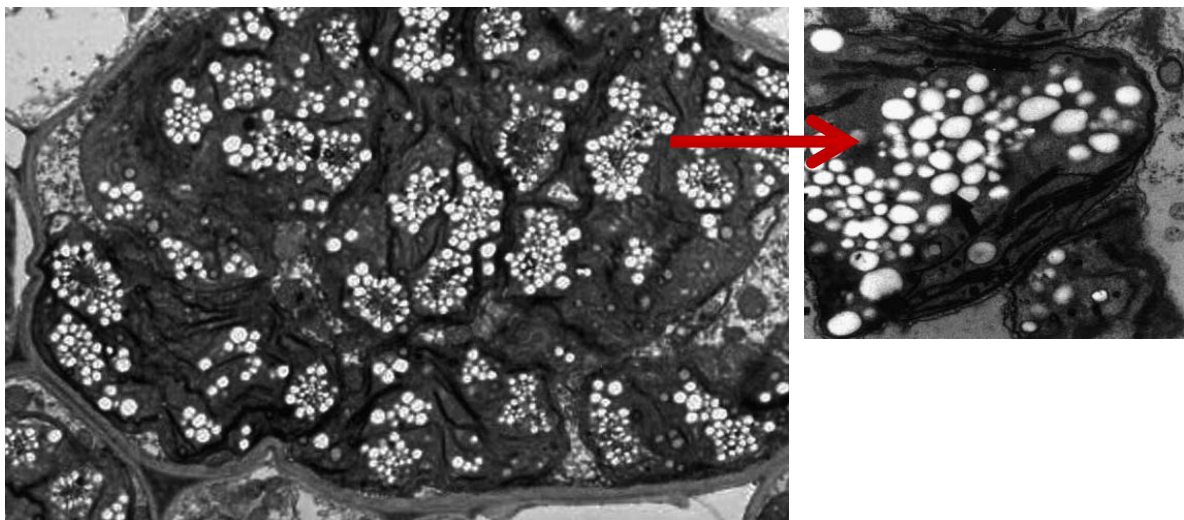
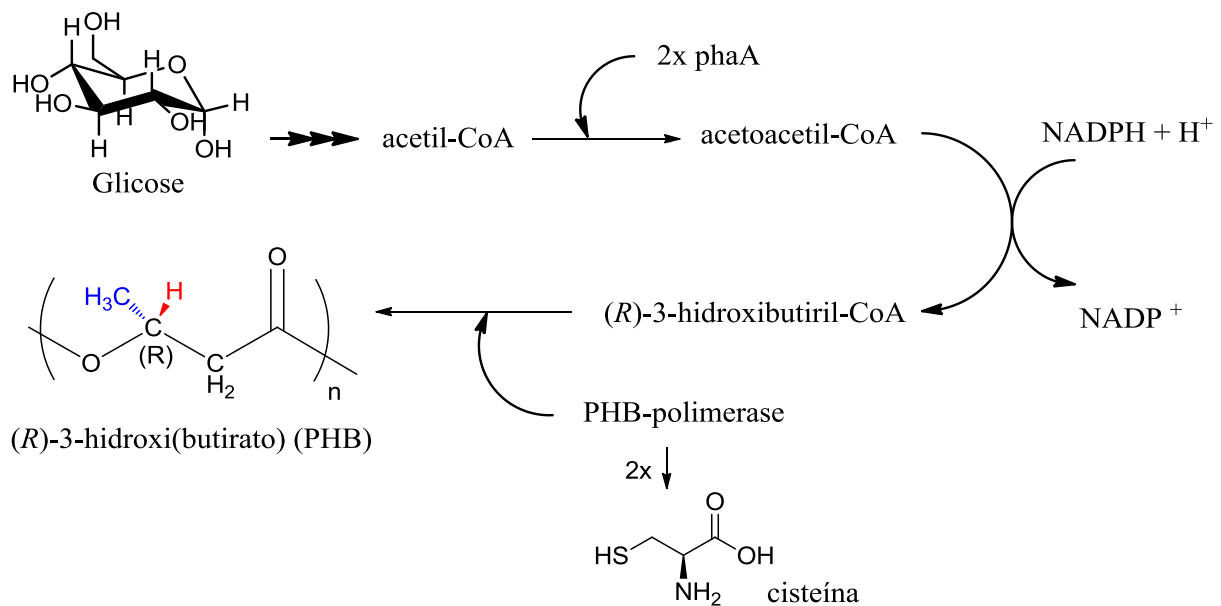


Figura 4. Grânulos de PHB acumulados no interior de células bacterianas ²⁷.

A síntese do PHB é considerada pelos autores como uma via biossintética relativamente simples e utiliza como substrato a glicose ²⁹. O processo de síntese no interior da bactéria *Ralstonia eutropha* envolve três etapas e se dá principalmente através de reações enzimáticas. As enzimas iniciam e catalisam a polimerização, que ocorre por uma série de reações de adição, semelhante à polimerização estereorregular de olefinas via catalisadores Ziegler-Natta ^{9,27,30}.

Em um primeiro momento, a rota metabólica do microrganismo, através do ciclo de Krebs, faz a conversão da glicose em acetil-CoA que é utilizada pelas células na produção de PHB. A primeira etapa consiste em uma condensação de duas destas moléculas em

acetoacetyl-CoA, catalisada pela enzima β -cetotiolase (phaA). Em um segundo momento, ocorre a formação dos monômeros (*R*)-3-hidroxi-butiril-CoA através da hidrogenação da acetoacetyl-CoA catalisada pela enzima PHA-redutase. Por fim, a etapa de polimerização consiste no acoplamento dos monômeros realizado pela enzima PHB-polimerase, conforme Esquema1 ^{23,27}.



Esquema1. Rota biossintética de obtenção do PHB por *Ralstonia eutropha* ²⁷.

O início da reação de polimerização envolve a ligação de duas moléculas de monômero a dois grupos tióis pertencentes às cisteínas constituintes do sítio ativo da PHB-polimerase. Após a condensação dos monômeros, o grupamento tiol livre liga-se ao novo monômero que sofre nova condensação resultando no crescimento da cadeia ²⁷.

Esta enzima apresenta especificidade para monômeros de configuração (*R*), não ocorrendo a polimerização com monômeros de configuração (*S*). Sendo assim, todos os PHA naturais apresentam configuração isotática com a posição β opticamente ativa (Figura 5). Todos os membros da família dos PHA apresentam uma mesma cadeia principal com três carbonos, diferindo apenas no grupamento alquila substituinte do carbono β . Esta configuração apresenta grande importância tanto nas propriedades do polímero e nas características de biocompatibilidade, quanto nos processos enzimáticos envolvidos em sua biodegradação ^{9,28}.

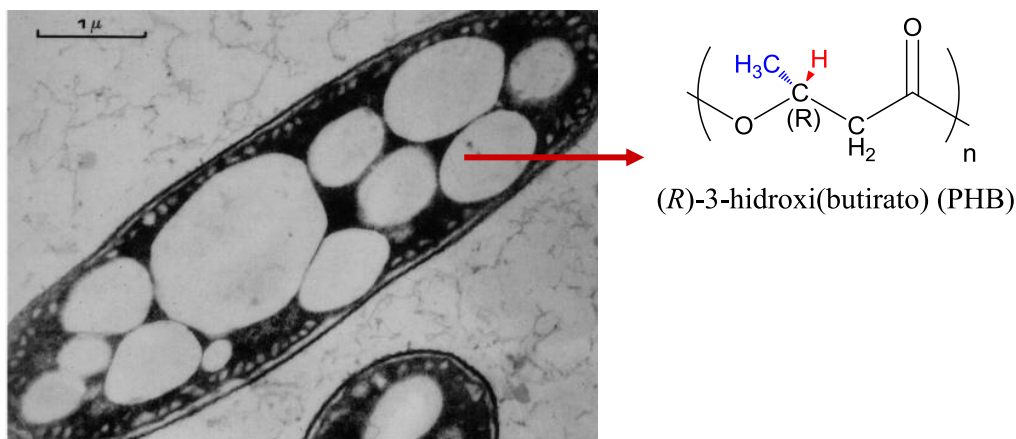
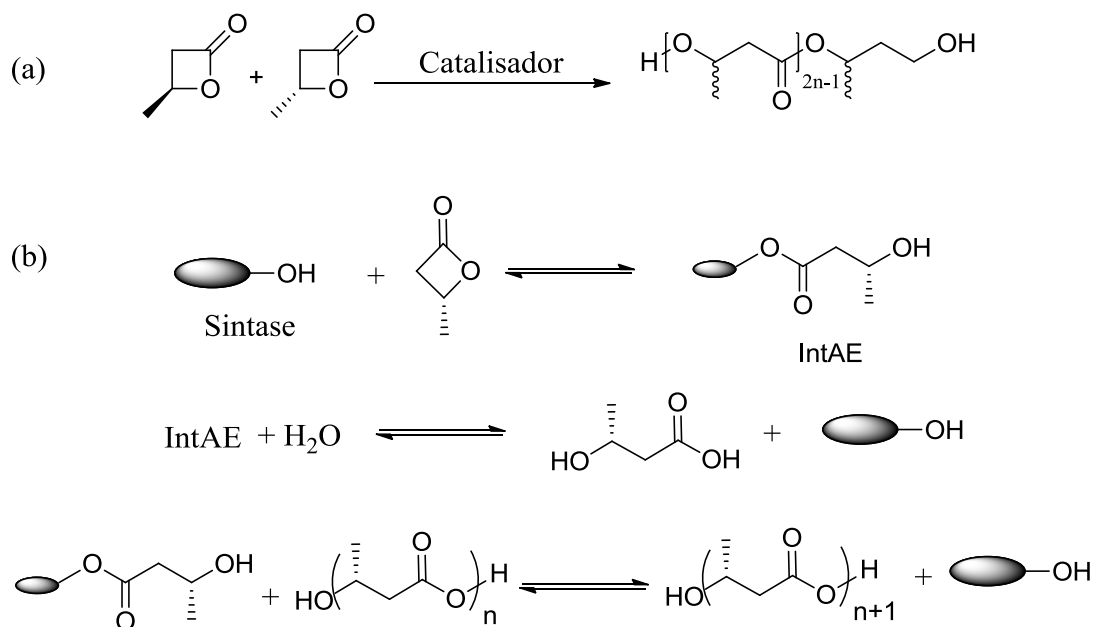


Figura 5. Estrutura molecular do PHB com centro estereoespecífico de configuração (*R*)⁹.

Além da rota sintética a partir de microrganismos, também é possível produzir PHB através de plantas geneticamente modificadas, que utilizam apenas CO₂ absorvido pela fotossíntese e H₂O para gerar o polímero²⁹. Outro tipo de rota sintética muito estudada são as reações por abertura de anel da (*R*) ou (*S*)-β-butirolactona (Esquema 2), onde se faz o uso de catalisadores ou enzimas específicas^{12,31-34}.



Esquema2. Rota sintética de obtenção do PHB por mecanismo via abertura de anel com a utilização de catalisadores³⁴ (a) ou enzima sintase¹² (b).

Diferentemente do polímero sintetizado por microrganismos ou mesmo na abertura de anel via enzima sintase, a polimerização via catalisadores possibilita a formação de cadeias contendo tanto a configuração (*R*) quanto a (*S*), sendo possível controlar a estereoquímica e a taticidade através da alimentação dos diferentes monômeros e pelo tipo de catalisador³⁵.

Devido ao elevado custo agregado à síntese via plantas geneticamente modificadas ou via enzima sintase e à reação por abertura de anel via catalisadores ser muito sensível a certas condições reacionais, o processo de obtenção por microrganismos é atualmente o mais eficiente, sendo possível obter uma grande variedade de polímeros e copolímeros aleatórios com elevada massa molar^{9,28,35}. Atualmente, o principal avanço na produção de PHA está relacionado com a modificação genética das bactérias responsáveis pela síntese destes materiais. A combinação de genes de diferentes bactérias pode produzir maiores acúmulos de massa no interior das bactérias e uma maior variedade de polímeros^{28,35}.

3.2.1 Estrutura, propriedades e aplicações

A massa molar dos PHA produzidos a partir de bactérias varia na faixa de 1×10^4 a 3×10^6 g mol⁻¹, com polidispersão de cerca de dois¹⁷. O PHB isolado a partir de bactérias possui um alto teor cristalino que pode variar de aproximadamente 50% até 80% em função de sua estereorregularidade⁹.

O PHB apresenta estrutura cristalina com célula unitária do tipo ortorrômbica $P2_12_12_1$, com parâmetros de rede $a = 5,76$ Å, $b = 13,20$ Å e $c = 5,96$ Å (Figura 6a). A fase cristalina α (estrutura helicoidal) (Figura 6b) é a mais estável com plano de crescimento $\{100\}$ ao longo do eixo a . Sob determinadas condições de orientação das cadeias, o PHB pode assumir uma fase cristalina β (estrutura zigzag) (Figura 6c), com empacotamento hexagonal. Esta fase normalmente é comum quando o material sofre elevados processos de estiramento, como na formação de fibras, originando-se nas regiões amorfas entre os cristais de fase α . Esta fase é responsável pela melhoria de propriedades mecânicas do material, desaparecendo quando este sofre novo tratamento térmico³⁶.

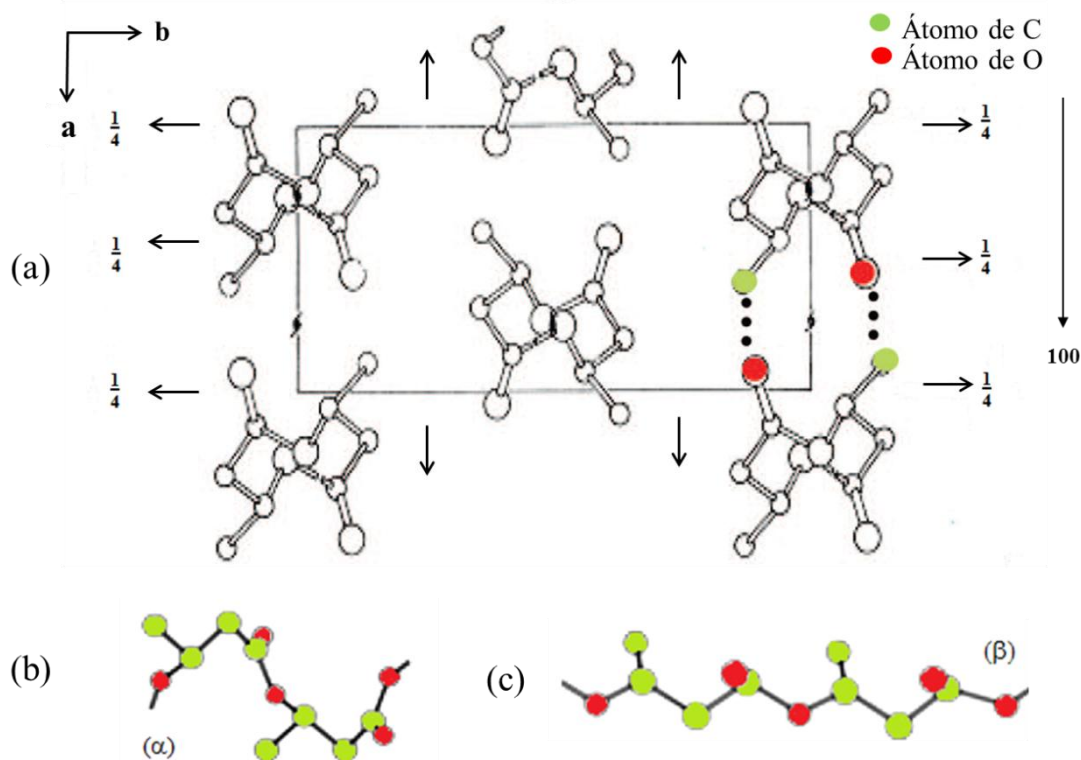
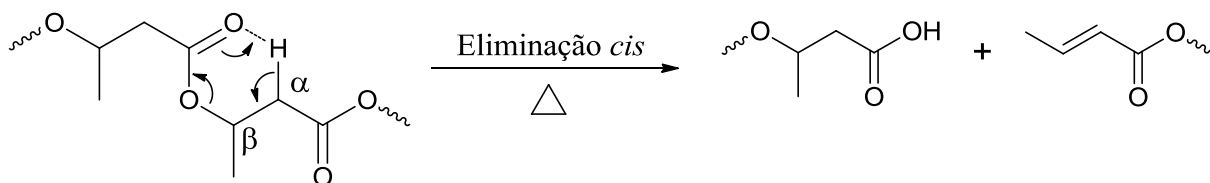


Figura 6. Estrutura cristalina do PHB (a) e suas fases α (helicoidal) e β (zigzag) ^{36,37}.

A temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB é próxima de 5°C enquanto a temperatura de fusão (T_m) fica em torno de 173 a 180°C . Essas características permitem que o polímero possa ser processado por técnicas convencionais, tais como extrusão, injeção e moldagem por compressão. No entanto, ele é frágil e instável a temperaturas próximas à temperatura de fusão, o que dificulta sua utilização em grande escala ^{38,39}.

O processo de degradação térmica acontece através de uma cisão de cadeia aleatória pelo mecanismo de eliminação *cis* (rearranjo de McLafferty) (Esquema 3).



Esquema 3. Mecanismo geral de degradação térmica do PHB ³⁹.

A eliminação ocorre entre o rearranjo do grupo éster com o CH do grupo metileno β da cadeia principal, levando a formação de um anel de seis membros termodinamicamente

estável como um estado de transição^{39,40}. Esta reação de degradação leva à formação de duas terminações com quatro átomos de carbono, em que uma destas terminações é um ácido carboxílico e a outra um éster alélico⁴¹.

Embora o mecanismo de degradação térmica mais comum seja a eliminação *cis*, com o decorrer do processo, a formação dos subprodutos pode catalisar e acelerar processo de degradação que envolve reações de transesterificação, desprotonação α e eliminação β ^{42,43}.

Em função disso, as condições de processamento são essenciais para as propriedades dos materiais à base de PHA. No processo, é observada uma redução na massa molar e na viscosidade do meio devido à quebra de cadeias com o aumento da taxa de cisalhamento, temperatura e/ou tempo de residência do material^{11,44}.

Além da degradação térmica, que gera alterações nas propriedades físicas, químicas e reológicas do material, acarretando em uma diminuição das propriedades⁴⁵, outros fatores que dificultam a comercialização de PHA em grande escala são as suas deficiências mecânicas. Embora possua módulo de Young (3,5 GPa) e tensão na ruptura (40 MPa) com valores próximos aos das poliolefinas, outras propriedades como o alongamento na ruptura o tornam um material rígido porém com alta fragilidade^{17,18}. As soluções mais pesquisadas atualmente para melhoria destas propriedades, de modo a deixá-los competitivos frente às matrizes convencionais, consistem na copolimerização, formação de blendas, e incorporação de cargas em escala micrométrica e nanométrica.

As principais aplicações dos PHA, atualmente, encontram-se na área da saúde, devido à sua biocompatibilidade e capacidade de dissolução no interior de organismos⁴⁶. São exemplos de produtos produzidos com essa finalidade fios de sutura cirúrgicos, implantes e sistemas de liberação controlada de fármacos²⁸.

Outras áreas com grande potencial de aplicação são a indústria de embalagens e utensílios descartáveis e o uso na agricultura para liberação controlada de agroquímicos, devido principalmente a sua biodegradabilidade⁴⁷⁻⁴⁹.

3.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS

Nanocompósitos poliméricos são definidos como polímeros reforçados com nanopartículas em que uma ou mais dimensões encontram-se na faixa de 1 a 100 nm⁵⁰⁻⁵¹. Para que um material seja considerado verdadeiramente um nanocompósito é necessário que, após o processo de mistura, as partículas se encontrem dispersas na matriz de maneira que ainda estejam em escala nanométrica^{52,53}. A incorporação destas nanopartículas pode gerar

um acréscimo nas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e de barreira contra gases do material, assim como agregar diferentes características ao material como ação bactericida, compatibilização entre diferentes fases em blendas poliméricas, entre outras ^{53,54}.

Os nanocompósitos de PHB mais apresentados na literatura utilizam nanopartículas lamelares em escala nanométrica. Uma das cargas mais utilizadas é a montmorilonita (Mt) e o tipo de processo utilizado para a incorporação dessas cargas pode ser tanto em solução quanto no estado fundido ^{8,16,38,55-60}.

Também são encontrados trabalhos que usam diferentes nanopartículas na preparação de nanocompósitos de PHB, como caulinita ⁵⁷, nanotubos de carbono ⁶¹, hidroxiapatita ⁶², óxido de zinco ⁶³, hidróxidos duplos lamelares ⁶⁴, e nanowhiskers de celulose ⁶⁵. Sendo assim, podem ser observadas diferentes características e propriedades nos materiais formados dependendo do tipo de nanopartícula utilizada ou do método de formação da mistura.

Diferentes fatores podem contribuir para uma mudança nas propriedades dos nanocompósitos formados, sendo que os principais são a dispersão e a interação entre a carga e a matriz polimérica ⁶⁶. Para que se tenha uma boa dispersão é necessário que a carga tenha uma boa afinidade com a matriz ⁶⁷. Além disso, a morfologia pode influenciar o processo de cristalização do polímero, onde uma boa dispersão gera um aumento dos locais disponíveis para uma nucleação e, pode assim, modificar as características e propriedades finais do material ^{53,67}. Por outro lado, quando existe uma forte interação entre as nanopartículas e as matrizes poliméricas, a mobilidade das cadeias pode ser afetada, o que dificulta a cristalização do material e pode levar à formação de defeitos cristalinos ^{16,38,56}, levando a uma diminuição da temperatura de fusão, característica que pode influenciar no processamento do material, aumentando a faixa de temperatura em que a mistura pode ser realizada ^{16,58,64,67}.

Outro fato influenciado pela adição de nanopartículas em nanocompósitos, tanto de PHB quanto de PHBV, é o aparecimento de picos duplos de fusão na análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) ^{16,56,58,64,65}. Este efeito, segundo a literatura, pode ser causado em decorrência de diversos fatores como: modificações na estrutura cristalina (polimorfismo), processos de recristalização, envelhecimento físico e relaxação da fração amorfa rígida, cadeias de diferentes massas molares, entre outras ⁶⁸.

Além das mudanças nas características de cristalização e fusão, a adição de nanopartículas tem influência sobre a degradação. A presença de nanopartículas na matriz polimérica, quando estas se encontram com uma boa dispersão, forma uma barreira que impede a passagem de gases e umidade. Necessários para a degradação da matriz ⁶⁹. Da

mesma maneira, devido a maior resistência e menor condutividade térmica da nanopartícula, o material passa a apresentar degradação térmica em temperaturas mais elevadas⁶⁰.

A biodegradação também pode ser bastante afetada pela presença das nanopartículas. Alguns autores realizaram estudos sobre a adição de Mt natural e modificada organicamente em PHB^{16,28}. Maiti e colaboradores²⁸ observaram que na adição de Mt existe uma maior presença de conteúdo amorfo devido ao aumento da nucleação, e assim a taxa de biodegradação do PHB tem um aumento em relação ao polímero puro. Porém, alguns estudos, como de Wang e colaboradores¹⁶, mostraram que devido à grande interação entre a carga e a matriz, a taxa de biodegradação pode sofrer uma diminuição. A forte interação pode reduzir a mobilidade das cadeias e criar uma interface entre as fases orgânica e inorgânica, e assim proteger o polímero da ação dos microrganismos.

As propriedades mecânicas também são muito influenciadas pela presença das nanopartículas. O efeito nas propriedades de uma matriz é bastante dependente de sua dispersão, bem como de sua afinidade, massa molar do polímero e condições de processamento⁷⁰. Devido às elevadas razões de aspecto das nanopartículas, os nanocompósitos à base de PHB e PHBV em grande parte apresentam elevados ganhos de propriedades^{28,55-58}. Quando existe uma boa interação entre a carga e a matriz, a tensão que o material sofre é transferida para a nanopartícula, que possui uma maior capacidade de absorção e dissipação de energia, caracterizando o efeito esperado. Em geral, quanto maior a área superficial da nanopartícula, maior o efeito de reforço^{54,70}.

As propriedades dinâmico-mecânicas de uma maneira geral também apresentam bons resultados com a adição de nanopartículas. Uma boa dispersão e uma interação efetiva entre o polímero e a carga faz com que o módulo de armazenamento do material seja mais elevado, o que está relacionado com uma maior rigidez⁷⁰. Outro fator que está relacionado também a esta boa dispersão é o aumento na temperatura de transição vítrea (T_g). Possivelmente, uma maior restrição no movimento das cadeias está relacionada com a criação de uma rede tridimensional de nanopartículas interconectadas que reforça o material mecanicamente^{65,70}.

Além de conferir melhores propriedades ao material, a utilização de nanopartículas pode servir como uma proteção da matriz quando se faz necessária a utilização de algum aditivo. Devido a uma pequena interação entre a matriz e o aditivo, ou mesmo ao fato de o aditivo ser agressivo à matriz, a incorporação do mesmo em uma carga pode conferir a esse material uma maior possibilidade de utilização⁸.

3.3.1 Bentonita como nanopartícula

Diversos tipos de nanopartículas são utilizados para obtenção dos nanocompósitos poliméricos ^{57,61-65,71}. Dentre estes, os argilominerais do tipo filossilicatos são os que mais ganham destaque. Devido a suas boas propriedades mecânicas (plasticidade, dureza, entre outras), fácil obtenção e abundância, baixo custo, grande diversidade, entre outros fatores, tornam-se muito atrativos para a produção destes materiais e também para utilização em diversos setores tecnológicos ^{72,73}.

Os filossilicatos são constituídos a partir de folhas tetraédricas de sílica, ordenadas de forma hexagonal, ligadas a folhas octaédricas de alumina por ligações de Van der Waals. Eles se subdividem em diferentes grupos de acordo com o modo em que suas folhas tetraédricas e octaédricas se combinam, formando lamelas 1:1 – onde uma folha tetraédrica se liga a uma octaédrica (por exemplo, caulinita) – ou 2:1 – uma folha octaédrica se liga a duas tetraédricas (por exemplo, montmorilonita) ⁷³.

Dentre as argilas com maior abundância e que possuem propriedades interessantes (elevada razão de aspecto, elevada resistência a solventes, alto grau de delaminação) para a produção de nanocompósitos poliméricos estão as do tipo bentonita (Bent). Elas são misturas de diferentes tipos de argilas formadas a partir de rochas ígneas em ambientes alcalinos com circulação restrita de água. São compostas principalmente por argilominerais do tipo montmorilonita (Mt) que correspondem a até 90% de sua composição total ⁷⁴. Possuem composição química variada dependendo da relação dos componentes da mistura, porém devido à alta concentração do argilomineral Mt, suas propriedades físicas e químicas são muito próximas as da Mt pura ^{73,74}, conforme a Tabela I disponibilizada pelo fornecedor Bentonit União Nordeste Ltda.

Tabela I. Composição química típica de argilas do tipo Bent.

SiO ₂	63,0	CaO	2,0
Al ₂ O ₃	18,0	Na ₂ O	2,5
Fe ₂ O ₃	4,0	TiO ₂	< 1
MgO	3,0	Resíduo*	92,5

* Resíduo após a queima

A Mt é um argilomineral membro do grupo das esmectitas, pertencente à família dos filossilicatos 2:1, com composição $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, onde M é um cátion

monovalente e x o grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3). Possui estrutura cristalina lamelar composta por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, as quais se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas. Essas lamelas são organizadas e sobrepostas com um espaçamento regular mantido por forças de Van der Waals⁷⁵. As suas folhas possuem 1 nm de espessura e dimensões laterais de 30 nm a diversos μm , formando galerias onde estão presentes cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , que podem ser utilizados na modificação das mesmas^{53,76}, conforme Figura 7.

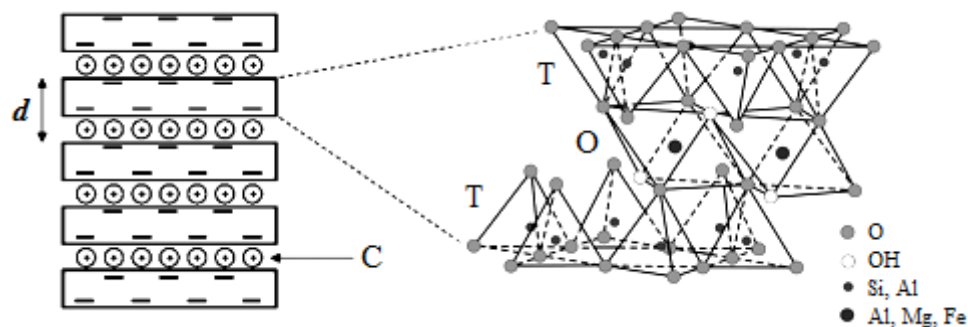


Figura 7. Estrutura cristalina da argila montmorilonita, onde d é a distância basal, C são os cátions trocáveis, T são as folhas tetraédricas e O são as folhas octaédricas¹¹.

A presença desses cátions trocáveis confere à montmorilonita uma alta gama de aplicações. Segundo Bergaya e colaboradores⁷⁵, os argilominerais do tipo Mt possuem por característica uma elevada capacidade de troca de cátions (independente do pH meio), uma baixa capacidade de troca de ânions (dependente do pH do meio), uma separação entre as galerias variável em função do teor de umidade e apresentam poder de intercalação de substâncias externas como macromoléculas orgânicas e cátions metálicos de interesse.

A possibilidade de incorporar na estrutura da argila diferentes grupos químicos faz com que estas sejam aplicadas em diferentes áreas. Atualmente, além da utilização em materiais poliméricos, são empregadas em áreas como a de liberação controlada de compostos ativos e suporte de catalisadores⁷⁷.

3.3.2 Modificação química

Naturalmente hidrofílica, a Mt por vezes possui uma fraca interação com as matrizes poliméricas. Desta maneira, para que se possa ampliar suas aplicações, modificadores são

comumente utilizados para aumentar sua afinidade e facilitar sua intercalação pelas cadeias do polímero ^{8,78}. A Mt pode ser modificada por uma ampla variedade de moléculas através de diferentes técnicas como troca iônica (interações eletrostáticas), adsorção de espécies neutras (interações secundárias) ou formação de ligações covalentes ⁷⁹. A incorporação de modificadores na Mt faz com que ocorra um aumento do espaçamento basal da argila, diminuindo sua energia superficial, e facilitando a dispersão da mesma durante a mistura com o polímero. Além disso, a presença de grupos funcionais pode servir como compatibilizante entre a argila e a matriz ⁸⁰.

Uma característica importante que torna a Mt uma argila com alta capacidade de modificação é a sua capacidade de intumescimento. Devido ao poder de hidratação dos cátions presentes nas galerias, a adsorção de água entre as lamelas da argila pode aumentar o seu volume em até vinte vezes ⁷⁵, onde a capacidade de expansão das lamelas é dependente do tipo de cátion presente ⁸¹ (Figura 8). Desta maneira, as interações eletrostáticas entre os cátions e as galerias em que eles se encontram ficam mais fracas, facilitando o processo de modificação como troca iônica, mais comum para este tipo de argila ^{51,82}.

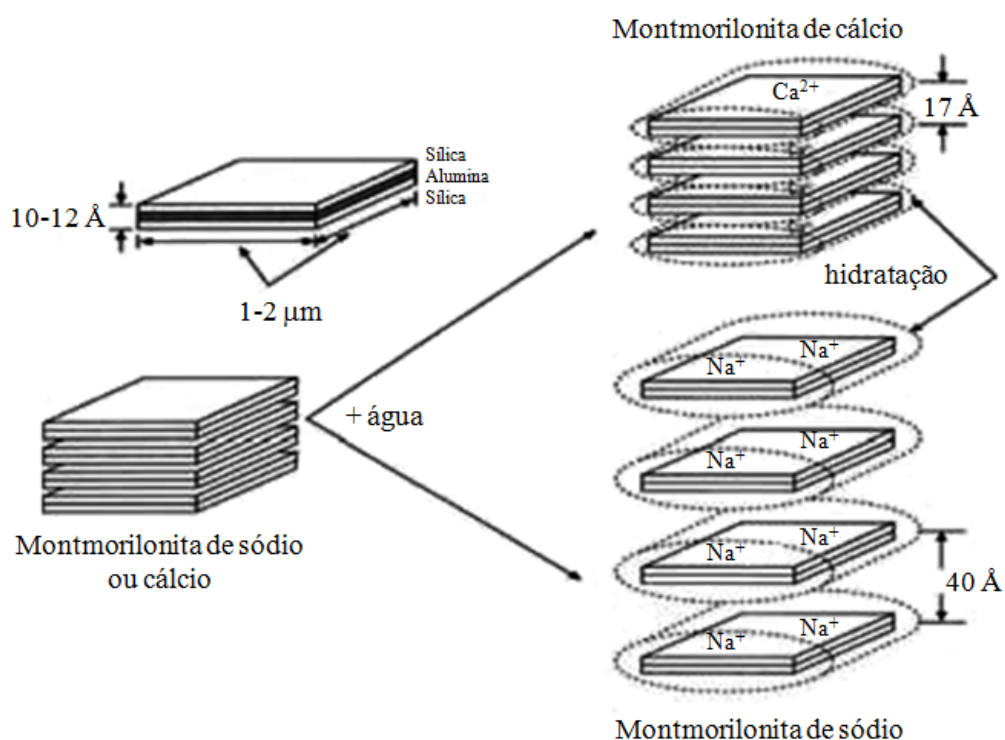


Figura 8. Esquema de hidratação da montmorilonita sódica e cálcica ⁸¹.

A capacidade de troca catiônica (CTC), expressa em mmol/100g, é capaz de determinar a concentração máxima de substituintes que podem ser trocados neste tipo de reação^{50,53,54}. Dependendo da CTC da argila e da quantidade e tamanho do surfactante, o modificador pode se apresentar com diferentes arranjos no interior das galerias e assim a argila pode possuir espaçamento basal variado, que irá influenciar na sua interação com as matrizes poliméricas^{50, 54}. Diversos trabalhos vêm estudando estes diferentes tipos de modificações que, em sua maioria, agregam um caráter anfifílico à nanopartícula aumentando a sua interação com a matriz⁸³⁻⁸⁵.

3.4 AGROQUÍMICOS

O termo agroquímico, embora muito amplo, diz respeito a todos os componentes que possam fazer o controle de espécies que afetam o setor agrícola, bem como de componentes que auxiliem o desenvolvimento deste setor¹. De acordo com o Decreto Federal 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei 7.802/1989, em seu artigo 1º, inciso IV, os agroquímicos são definidos como:

“Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias de produtos empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento.”

Eles podem ser divididos em duas categorias distintas: a dos agentes químicos nocivos, utilizados para controle de pragas as quais sofrem danos no seu sistema biológico, e dos fertilizantes, que atuam no suprimento de algum nutriente essencial para o desenvolvimento da planta².

Cada classe de agroquímicos tem sua função definida no ciclo de uma cultura, desde o preparo do solo (herbicidas e fertilizantes) passando pela frutificação e maturação (inseticidas) até os cuidados de pós-colheita (fungicidas). No cenário nacional, devido à

agricultura extensiva voltada à exportação, os agroquímicos mais consumidos são os herbicidas, correspondendo a 50% de todo consumo ¹.

Os agroquímicos representam uma grande parcela da economia nacional e mundial e a crescente demanda por alimentos e a busca por produtos com melhor qualidade elevam a importância desses componentes. Segundo dados do IBGE, o Produto Interno Bruto (PIB) oriundo do agronegócio brasileiro foi de R\$ 1.092.238.000.000,00 no ano de 2013, correspondendo a 22,54 % do PIB total.

Apesar da grande relevância, a relação com o meio ambiente é um grande desafio, pois cerca de 90% de todo agroquímico aplicado sofre perdas e não alcança seu destino final, afetando gravemente o meio ambiente em que ele entra em contato ³. Devido à pequena fração que realmente alcança o objetivo, produtores que visam um aumento na efetividade destes componentes realizam uma quantidade de aplicações muito superior à recomendada, o que gera grande impacto econômico e problemas ambientais ainda maiores ¹. Dentro desta perspectiva, os agroquímicos e seus produtos de decomposição vêm sendo um dos maiores poluentes de águas e solos em todo o mundo.

O destino dos agroquímicos no ambiente é governado por processos naturais como: retenção (adsorção e absorção), transformação (decomposição e degradação), transporte (volatilização, lixiviação e escoamento superficial) e por interação entre estes processos ^{86,87}. Dentre os processos de perda que ocorrem após a aplicação de agroquímicos nas áreas de plantio, a aplicação inadequada, o escoamento superficial e a lixiviação merecem destaque quanto à relação com o meio ambiente.

Devido à quantidade de compostos aplicados ser muito maior do que o limite aceitável, pode ocorrer tanto danos à saúde de animais e outros organismos dependentes do meio, quanto gerar danos ao solo onde foram aplicados ⁸⁸. O escoamento superficial favorece a contaminação de águas superficiais pela adsorção dos agroquímicos às partículas do solo erodido ou por meio de solubilização no solo, enquanto a lixiviação provoca o deslocamento vertical dos compostos através do solo, podendo gerar contaminação de águas subterrâneas ^{88,89}.

Uma alternativa para minimizar a perda de agroquímicos e reduzir a contaminação do meio ambiente vem sendo desenvolvida através de sistemas de liberação controlada. Estes sistemas realizam a liberação de um composto ativo com uma taxa mais lenta do que o componente puro, reduzindo os problemas agregados a sua utilização ^{3-5,90}.

3.4.1 Fertilizantes do tipo NPK

Dentre os fertilizantes mais empregados estão os do tipo NPK, constituídos por sais de nitrogênio, fósforo e potássio. Esses componentes são de grande importância no crescimento das plantas, atuando em todo o seu desenvolvimento ⁹¹⁻⁹².

O nitrogênio é o principal responsável pelo crescimento vegetativo atuando, por exemplo, no número de hastes e botões florais em plantas frutíferas ^{93,94}. As plantas absorvem o nitrogênio do solo, principalmente sob a forma de nitrato ⁹⁴. Ele é deslocado, sem alterações, das raízes até as folhas, onde sofre uma redução a amônio. Essa é a forma utilizada para ser incorporada em moléculas à base de carbono. É o elemento absorvível mais abundante nas plantas, atuando como componente essencial em biomoléculas como clorofila, aminoácidos e enzimas ^{95,96}.

O potássio possui papel importante nas funções relacionadas ao armazenamento de energia ⁹⁷. É absorvido pelas plantas na forma de íon K^+ e possui, entre outras funções, responsabilidade sob a estabilização do pH celular ótimo para as reações enzimáticas, ativação de enzimas envolvidas na fotossíntese e regulação de osmose celular. Contribui diretamente na regulação de água e na concentração de açúcares e outros sólidos solúveis em frutos, o que reflete na qualidade de produção ⁹⁸.

Já o fósforo é absorvido quase que exclusivamente na forma aniônica, onde normalmente são empregados ao solo fontes de fósforo na forma salina. Os sais adicionados sob as formas de $[3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4]$ ou $10Ca(H_2PO_4)_2$ sofrem dissociação na presença de água liberando os íons $H_2PO_4^-$ absorvíveis. Após absorvido, ele é rapidamente envolvido em processos metabólicos ⁹⁹. O fósforo possui grande importância no desenvolvimento de frutos e sementes, além de funções que envolvam produção de energia celular através dos fosfolipídios presentes no processo de fotossíntese ¹⁰⁰.

3.5 SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

Sistemas poliméricos vêm ganhando destaque nos estudos de liberação controlada de compostos ativos, como fármacos e agroquímicos. Estes sistemas liberam um composto ativo quando e onde se faz necessário em um nível de concentração suficiente para gerar o efeito esperado ^{90,101}. Eles apresentam vantagens sobre os produtos convencionais pois minimizam os efeitos de superdosagem e seus possíveis impactos.

Os sistemas de liberação controlada mais utilizados atualmente são os aplicados na administração de fármacos. A baixa solubilidade de um fármaco, bem como suas propriedades físico-químicas e elevada toxicidade, podem ser prejudiciais ao organismo e limitam sua aplicação. Os sistemas que administram a liberação das drogas prolongam o tempo de atividade do composto e atuam diretamente no sítio em que se faz necessária sua aplicação, tornando assim o efeito mais eficaz com menores danos ao organismo¹⁰²⁻¹⁰⁴.

Outro sistema de liberação controlada de grande importância e que vem ganhando a atenção de pesquisadores nos últimos anos é o aplicado à área agroindustrial. Esses sistemas são normalmente compostos por sólidos inorgânicos ou matrizes poliméricas e minimizam a quantidade do princípio ativo aplicado³⁻⁵.

Nos sistemas à base de sólidos inorgânicos normalmente são empregadas zeólitas^{105,106} e argilas do tipo lamelar, onde as moléculas do agroquímico são adsorvidas ou ligadas covalentemente entre as suas lamelas^{75,107}. Esse tipo de sistema melhora a estabilidade química do composto proporcionando um controle sobre a cinética de liberação, porém problemas com lixiviação podem fazer com que a liberação seja muito rápida ou ocorram perdas do material por escoamento⁷⁷.

Pereira e colaboradores¹⁰⁸ realizaram um estudo de liberação controlada obtendo um nanocompósito de ureia intercalada em Mt por processo de extrusão a temperatura ambiente. Os autores verificaram que mesmo em concentrações baixas de argila, a taxa de liberação de substâncias ativas em água foi mais baixa do que a da ureia pura. Eles propõem que, primeiramente, a ureia que está apenas adsorvida (interações fracas) na superfície da Mt é removida para o meio, e posteriormente, com a hidratação das lamelas, ocorre a remoção da ureia que se encontra interagindo com a superfície aniônica (interação coulombica) da argila.

Em outro estudo, Kim e colaboradores¹⁰⁹ incorporaram ureia em Mt através do método de troca catiônica em solução aquosa. Semelhante ao resultado encontrado por Pereira e colaboradores¹⁰⁸, houve uma redução na quantidade ureia liberada no ambiente, reduzindo as perdas por volatilização de amônia, que é um problema muito frequente em cultivos que necessitam grandes quantidades deste nutriente.

Os sistemas à base de matrizes poliméricas, em especial as biodegradáveis, são bastante pesquisados atualmente e em grande parte possuem potencial para aplicação industrial³⁻⁵. Eles podem ser divididos em duas categorias (Figura 9), onde o agroquímico pode estar ligado diretamente à cadeia polimérica por uma ligação covalente^{110,111}, ou apenas difundido entre as cadeias do polímero^{6,112,113}.

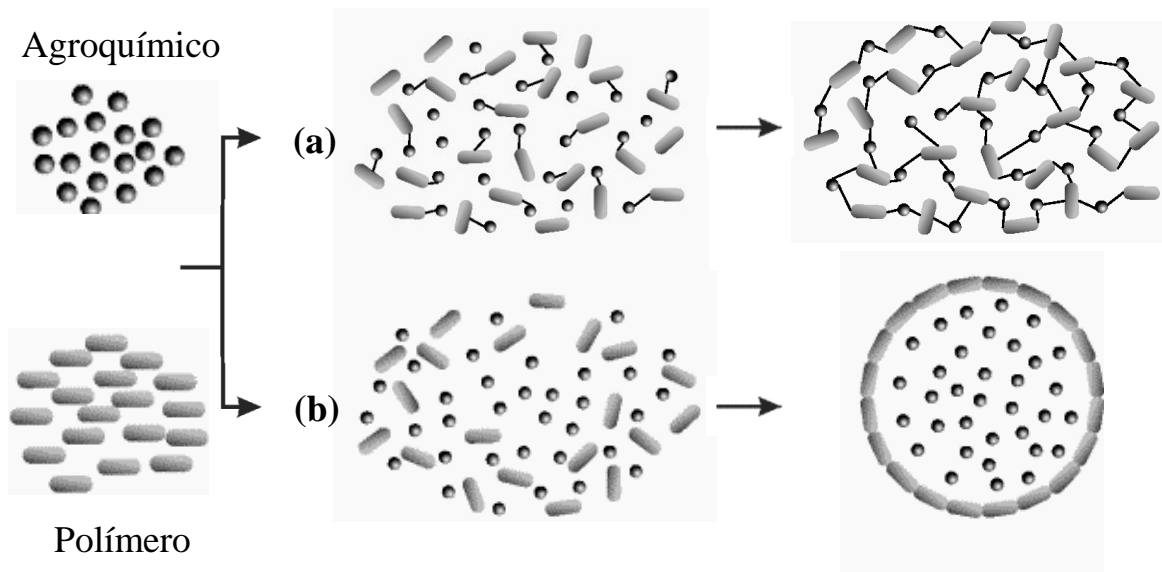


Figura 9. Sistemas à base de matrizes poliméricas em que o agroquímico está ligado à cadeia polimérica (a) ou difundido entre as cadeias (b) ⁵.

Nos sistemas onde existe a ligação química entre o agroquímico e o polímero, normalmente o agroquímico é utilizado como monômero em reações de policondensação. Para tal reação, é necessário que estes agroquímicos apresentem grupos funcionais reativos (carbonilas, hidroxilas, aminas, entre outros) compatíveis com este tipo de reação. Caso o agroquímico de interesse não possua grupamentos capazes de realizar a reação, podem ser utilizados outros agentes que possibilitem tal reação ³. Uma vez liberados no solo, processos de despolimerização típicos de polímeros obtidos por policondensação, como a hidrólise, realizam a quebra das cadeias e liberam o composto de interesse.

Embora eficiente, a produção de polímeros com esta característica possui algumas limitações que restringem sua utilização em grande escala. O número de monômeros que contenham os grupamentos funcionais ideais e o grau de pureza necessário para que se alcancem elevadas massas molares torna o processo caro e trabalhoso ¹¹⁴.

A segunda categoria de sistemas à base de matrizes poliméricas é atualmente mais difundida e apresenta um número maior de possibilidades de combinação entre as matrizes poliméricas e os agroquímicos. Neste tipo de sistema o agroquímico pode ser tanto revestido por uma membrana e aplicado ao solo quanto ser uniformemente disperso dentro de uma matriz, fazendo que se tenha uma maior possibilidade de aplicações como, por exemplo, a produção de estruturas fixas para suporte de plantas ¹¹⁵⁻¹¹⁸.

Visto que os diferentes sistemas utilizados na liberação controlada de agroquímicos possuem características individuais que os tornam eficazes, a combinação destes pode trazer resultados significativos. Diversos trabalhos em que são obtidas cápsulas e hidrogéis poliméricos contendo nanopartículas vêm sendo publicados^{6,119,120}. Santos e colaboradores¹¹³ prepararam microesferas de quitosana reforçadas com Mt para incorporação de fertilizantes. Segundo os autores, a utilização da argila se faz necessária pois além de reforçar as propriedades das microesferas, a sua presença aumenta a absorção de fertilizantes e auxilia no processo de liberação controlada diminuindo a taxa de liberação.

Outro tipo de sistema muito importante são os que utilizam polímeros superabsorventes¹²⁰⁻¹²⁴. Rashidzadeh e colaboradores⁶ desenvolveram um nanocompósito superabsorvente à base de alginato de sódio para incorporação de NPK. Semelhante ao encontrado por outros grupos de pesquisa, a presença da argila Mt fez com que houvesse uma absorção do fertilizante mais eficiente e a liberação realizada com um maior controle em relação ao polímero puro. Este tipo de material apresenta grande interesse comercial e social, pois a sua utilização pode beneficiar locais onde existe deficiência de água.

Apesar de eficientes, a maior parte dos sistemas poliméricos de liberação controlada são obtidos por processos em solução, o que dificulta sua aplicação em grande escala. Outro fator importante diz respeito às matrizes poliméricas. Ainda existem poucos exemplos que utilizem polímeros já obtidos e comercializados em escala industrial^{3,90,125}. Recentemente, Calabria e colaboradores¹²⁶ fizeram a incorporação de fertilizantes do tipo NPK em uma blenda à base de poli(ácido lático) (PLA) e proteína isolada de soja (SPI) por processamento no estado fundido. Este material apresentou elevada resistência, podendo passar por diversos processos industriais até sua aplicação. Quando colocado no solo, a taxa com que os intumescimentocomponentes foram liberados foi proporcional à taxa com que a matriz sofreu degradação.

Neste trabalho, também se pretende utilizar a combinação dos sistemas à base de sólidos inorgânicos e matrizes poliméricas e assim obter sistemas mais eficientes na liberação de compostos ativos. O que diferencia este trabalho dos demais já publicados na área está na forma de preparação destes sistemas, que envolve a incorporação prévia do composto ativo em nanopartículas para posterior adição do material à matriz polimérica no estado fundido⁷.

Este tipo de combinação surge com grande potencial, pois além da eficiência mostrada nos exemplos acima, o processo no estado fundido torna os sistemas aplicáveis industrialmente. Sendo assim, seria possível sua inserção no mercado em um menor espaço de tempo do que os sistemas obtidos por via sintética.

3.5.1 Cinética de liberação controlada em sistemas poliméricos

Para se estabelecer uma relação entre as estruturas dos sistemas poliméricos e as taxas com que os compostos ativos são liberados, um estudo detalhado sobre a cinética é de grande importância ^{4,6,121,127}. Existem inúmeros modelos matemáticos que podem ser aplicados, sendo que para a escolha do modelo correto é necessário ter um entendimento prévio do sistema em questão. Desta forma, dentre as variáveis em que este tipo de sistema aplicado à agricultura está submetido, podem ser utilizados modelos cinéticos que descrevam a perda de massa dos suportes utilizados, por exemplo, ou modelos que descrevam a ação da difusão dos componentes para o meio ¹²⁸⁻¹³¹.

Um bom modelo para descrever sistemas de liberação controlada é proposto por Korsmeyer e Peppas ¹³¹. Este modelo consegue descrever com boa aceitação a liberação de compostos a partir de suportes poliméricos através do processo de difusão de Fick ^{4,132}. Porém, para que este modelo possa ser aplicado, é necessário que o suporte polimérico não sofra grande decomposição durante sua aplicação ^{4,133}.

De acordo com o modelo descrito por Korsmeyer e Peppas ¹³¹, a cinética de liberação é governada pela Equação 1:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad \text{Equação 1}$$

Onde, M_t e M_∞ são a quantidade liberada de compostos no tempo t e a quantidade máxima liberada, respectivamente, k é a constante de proporcionalidade, e o expoente n descreve o tipo de mecanismo de difusão ¹³¹.

Quando $n \leq 0,5$ ou $n \geq 1$, o mecanismo de difusão é considerado um modelo de Fick, onde existe dependência apenas do intumescimento do material e a difusão do composto para o meio. Estes dois casos se diferenciam apenas pela dependência temporal onde, para $n \geq 1$ existe uma liberação de ordem zero independente do tempo. Para os casos onde $0,5 < n \leq 1$, o modelo de difusão é considerado anômalo e não Fickiano, onde a difusão dos compostos não depende apenas do intumescimento do material e sofre interferência de outros fatores como, por exemplo, possíveis degradações que tornam impossível a previsão e monitoramento da difusão por este modelo ^{6,121,131}.

Desta maneira, quando o modelo de difusão Fickiana se aplica, sabe-se que a taxa com que os compostos serão liberados segue uma linearidade. Quando o modelo não segue uma

difusão Fickiana, existem outros fatores influenciando a difusão dos componentes como, por exemplo, degradação da matriz. Conseqüentemente, a taxa com que estes são liberados perde esta linearidade ^{127,133,134}.

De uma maneira geral, para que o sistema responda bem ao modelo de Korsmeyer e Peppas é necessário que a matriz polimérica possua algumas características estruturais fundamentais ¹³³. Para que os compostos possam difundir para o meio é necessário que a matriz apresente um valor de T_g abaixo da temperatura de utilização. Desta maneira, é possível que o polímero intumescça com maior facilidade, promovendo o processo ^{133,135,136}. Sendo assim, as propriedades viscoelásticas do polímero são fundamentais para que o processo de difusão ocorra de maneira linear e assim possa ser obtido um grande controle dos compostos liberados ^{4,133}.

Outro fator determinante para a aplicação do modelo é a distribuição dos componentes na matriz. Lee ¹³⁷⁻¹³⁹, em diversos trabalhos, demonstrou que o perfil de concentração de drogas em suporte de medicamentos interfere diretamente nas cinéticas de liberação. Quando distribuídos adequadamente, a dissolução dos compostos ocorre gradativamente à medida que o suporte sofre intumescimento. Porém, em sistemas onde existam regiões mais concentradas, pode ocorrer um efeito de alta dosagem que, dependendo da dosagem, pode gerar riscos ao ambiente que está submetido a estas.

O modelo matemático de Korsmeyer e Peppas¹³¹ foi aplicado neste trabalho para traçar um perfil de atuação dos sistemas poliméricos obtidos. Desta maneira, podem ser desenvolvidos mecanismos de liberação dos fertilizantes sendo possível estipular como o sistema é afetado frente aos fatores em que os materiais são submetidos.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Na preparação dos sistemas, foram utilizados os seguintes materiais:

- poli(hidroxibutirato) (PHB), fornecido por Biomer Biopolyesters (Biomer[®] P226), na forma de pellets, densidade de $1,25 \text{ g cm}^{-3}$;
- argila bentonita (Bent) comercializada sob o código Argel T, fornecida por Bentonit União Nordeste Ltda., composta predominantemente por montmorilonita na forma sódica (Mt-Na^+), não modificada, com espessura média de 1 nm e dimensões laterais de 30 nm a alguns μm , densidade de $0,9 \text{ g cm}^{-3}$;
- fertilizante do tipo NPK sob código NPK 10-10-10, fornecido por BioFlora[®], na forma de grânulos compostos por 10% em massa de nitrogênio total sob a forma de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ e NH_4Cl , 10% em massa de sais contendo fósforo sob a forma de $[\text{3Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{7CaSO}_4]$ e $\text{10Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, e 10% em massa de sais contendo potássio sob a forma de KCl e K_2SO_4 . A proporção exata entre os diferentes sais não foi informada pelo fabricante;
- azul de metileno, comercializado por Merck;
- ácido clorídrico, comercializado por Synth, grau de pureza P.A.;

4.2 CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

4.2.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Para a realização da modificação na nanopartícula Bent, foi determinada a capacidade de troca catiônica (CTC) conforme a norma ASTM C837-09¹⁴⁰. Em 300 mL de água deionizada foram adicionados 0,5 g de Bent previamente seca e a suspensão foi mantida em repouso por 24 h à temperatura ambiente. Posteriormente, a suspensão foi agitada por 20 min e titulada com uma solução de azul de metileno $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. O ponto final da titulação foi determinado colocando-se uma gota da suspensão em papel filtro até o aparecimento de um halo azul em torno da mesma (Figura 10). A realização da medida foi feita em triplicata e o cálculo de CTC foi realizado através da Equação 2:

$$CTC = \left(\frac{V.M}{m} \right) \cdot 100$$

Equação 2

Onde V é o volume de titulante utilizado (L), M é a concentração molar do titulante (mol L^{-1}) e m é a massa de bentonita seca (g).

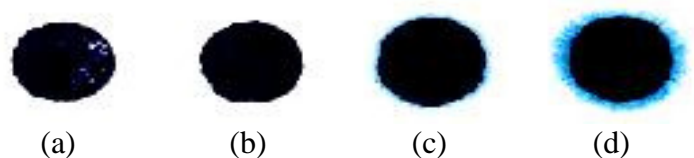


Figura 10. Visualização do ponto final da titulação passando pelos pontos intermediários de (a) a (c) até a formação de um halo azul no entorno da gota em (d) ¹⁴¹.

4.2.2 Modificação das nanopartículas

Para a realização da modificação, foram utilizadas metodologias de modificação de nanopartículas previamente desenvolvidas no grupo de pesquisa ⁸. As nanopartículas (10 g) foram previamente dispersas em 175 mL de água deionizada enquanto que 10 g de NPK foram solubilizados em uma solução aquosa acidificada com HCl 6M, resultando em uma solução com pH 1. Após um período de 2 h, as duas soluções foram misturadas e a solução resultante foi agitada a 800 rpm durante 24 h. Posteriormente, a argila foi filtrada, lavada com água deionizada e seca em estufa a vácuo a 70 °C até massa constante.

Após a reação, a nanopartícula modificada e os componentes individuais desta modificação (Bent e NPK puros) foram caracterizados por análise termogravimétrica de TGA para comprovação da modificação. As análises foram realizadas em um equipamento TA Instruments Q50. As amostras foram submetidas a um aquecimento até 700°C a uma taxa de 20°C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio (60 mL min⁻¹).

4.2.3 Composição elementar

A nanopartícula modificada com o fertilizante e os componentes individuais desta modificação foram caracterizados através de análise elementar de carbono, hidrogênio e

nitrogênio (CHN), fotometria de chama e por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) para quantificação de todos os elementos incorporados.

Para realização da análise elementar de CHN, as amostras foram previamente secas e então analisadas em um equipamento Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer para determinação do percentual total de nitrogênio presente na amostra.

Para realização da análise de fotometria de chama, as amostras foram previamente tratadas para dissolução completa dos componentes. Primeiramente, as amostras foram digeridas em uma solução de ácido sulfúrico com pH 1. Cada amostra foi colocada em ultrassom por aproximadamente 20 min e centrifugada a 6000 rpm durante 15 min. A análise foi realizada em um fotômetro de chama Micronal B462. Com o auxílio de uma curva analítica feita com soluções padrão de potássio ($I = 0,03878 + 0,03916 [K^+]$ com $R^2 = 0,9999$), foi determinado o percentual de potássio presente na amostra.

Para realização da análise de RBS, a amostra foi previamente seca e prensada em forma de pastilha. A análise foi realizada em um acelerador HVEE Tandetron do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Foi gerado um feixe de íons de He^+ com energia de 2,0 MeV, com diâmetro de feixe de 1-2 mm e densidade de corrente de 10 nA cm^{-2} . Os detectores, polarizados a 20 V, foram posicionados a 165° e -165° com relação ao feixe incidente, conforme esquema da Figura 11.

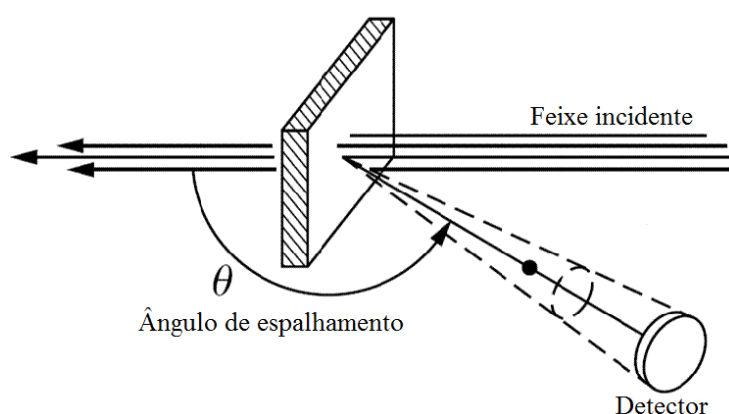


Figura 11. Esquema simplificado do experimento de RBS ¹⁴².

Os sinais detectados foram processados por um analisador multicanal e classificados conforme a amplitude, gerando um espectro que apresenta a relação entre o número de contagens de íons retroespalhados pela energia em que eles são detectados. Para determinação

da energia referente a cada elemento encontrado, foi realizada uma calibração através de amostras padrão. A determinação das energias foi realizada através da Equação 3:

$$E = E_0 \cdot K \quad \text{Equação 3}$$

Onde E é a energia final da partícula incidente, E_0 é a energia inicial da partícula incidente e K é o fator cinemático calculado pela Equação 4:

$$K = \{[M_1 \cos\theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{1/2}]/M_1 + M_2\}^2 \quad \text{Equação 4}$$

Onde M_1 é a massa da partícula incidente, M_2 é a massa da partícula atingida pela partícula incidente e θ é o ângulo de espalhamento.

O espectro das amostras permite obter uma proporção entre os elementos detectados, indicando a quantidade de fósforo presente através da Equação 5:

$$\frac{Y_A}{Y_B} \propto \left(\frac{Z_A}{Z_B}\right)^2 \quad \text{Equação 5}$$

Onde Y_A é o número de contagens do elemento A, Y_B é o número de contagens do elemento B, Z_A é a massa atômica do elemento A e Z_B é massa atômica do elemento B.

Com os resultados obtidos nas análises de cada elemento, foi determinada a concentração de cada composto presente na amostra modificada.

4.3 PROCESSAMENTO DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS

Todos os materiais utilizados neste estudo foram previamente secos em estufa a vácuo a 80 °C por 6 h antes do uso. O PHB foi previamente misturado com as partículas antes do processamento. Os sistemas foram preparados através de dois tipos de processamento no estado fundido para posterior comparação entre os métodos. O processamento em misturador interno foi realizado em um equipamento Haake H-25, modelo Rheomix 600p, à temperatura de 165 °C e velocidade de 100 rpm durante 5 min (Figura 12a). Para o processamento por extrusão, foi utilizada uma extrusora de dupla rosca corrotória Haake H-25, modelo Rheomix PTW 16/25 com matriz L/D 3. A rotação do dosador foi de 60rpm, enquanto a rotação da extrusora foi mantida em 50 rpm. O perfil de temperatura da zona de alimentação

para a matriz foi de 145, 148, 154, 153, 148 e 160 °C (Figura 12b). A escolha dos perfis de temperatura e rotação dos equipamentos foi realizada visando minimizar a degradação do polímero durante o processamento. Para isso, foram adotados valores mínimos necessários para o processamento.

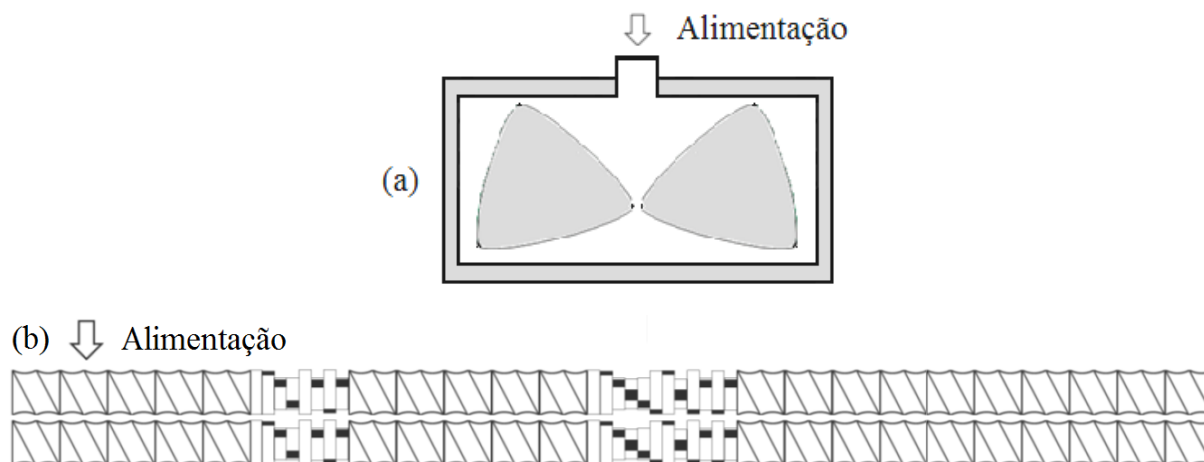


Figura 12. Esquema dos experimentos em (a) misturador interno e (b) extrusora dupla rosca.

A Tabela II apresenta um resumo dos sistemas processados e as concentrações de cada componente na mistura.

Tabela II. Formulações e processamentos usados para a obtenção dos sistemas PHB/NPK e PHB/m-Bent via mistura no estado fundido.

	Sistema	Bent*	NPK*	m-Bent*
Misturador interno	PHB	-	-	-
	PHB/5% NPK	-	5	-
	PHB/10% NPK	-	10	-
	PHB/15% m-Bent	-	-	15
Extrusora dupla rosca	PHB	-	-	-
	PHB/15% Bent	15	-	-
	PHB/30% Bent	30	-	-
	PHB/5% NPK	-	5	-
	PHB/10% NPK	-	10	-
	PHB/15% m-Bent	-	-	15
	PHB/30% m-Bent	-	-	30

* Percentual de carga em relação à massa total de polímero processada.

Os sistemas foram preparados utilizando teores de 5% e 10% em massa de fertilizante puro, e 15% e 30% em massa de nanopartículas modificadas. Dentre estes sistemas, as amostras contendo 5% NPK puro e 30% m-Bent possuem respectivamente a mesma proporção de compostos ativos, conforme será discutido no item 5.1.

Depois de processados, todos os sistemas foram moldados na forma de filmes planos em uma prensa hidráulica Carver Monarch 3710 a 190 °C por 3 min utilizando uma pressão de 7 MPa durante 30 s para posterior caracterização.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS

4.4.1 Degradação termomecânica

Durante o processamento em misturador interno foi realizado o estudo de degradação da matriz polimérica. A energia mecânica dos sistemas foi calculada a partir da curva de torque em função do tempo, utilizando a Equação 6:

$$E_M = \left(\frac{N}{M} \right) \cdot S \quad \text{Equação 6}$$

Onde N é a velocidade de rotação (rad s^{-1}), M é a massa de amostra (kg) processada e S é o valor de torque estabilizado obtido pela integral da curva.

4.4.2 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos materiais foi determinada por análise termogravimétrica (TGA). As análises foram realizadas em um equipamento TA Instruments Q50. As amostras foram submetidas a um aquecimento até 700°C a uma taxa de 20°C min^{-1} , sob atmosfera de nitrogênio (60 mL min^{-1}). O resíduo a 600 °C, juntamente com as temperaturas características de degradação $T_{5\%}$ e T_p , que são respectivamente a temperatura inicial de decomposição (para 5% de perda de massa) e a temperatura de máxima taxa de degradação (obtida a partir do pico da derivada da curva (DTG)) foram determinados.

4.4.3 Características de cristalização

As características de cristalização e fusão foram analisadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando um equipamento TA Instruments DSC Q-20, calibrado com índio. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio. As amostras foram aquecidas de 30 a 200 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹, e resfriadas a esta mesma taxa. As medidas de cristalização foram avaliadas no primeiro resfriamento e as medidas de fusão no segundo ciclo de aquecimento. O grau de cristalinidade (X_c) foi determinado a partir da Equação 7:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^o} \cdot 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra (J g⁻¹), w é a fração em massa de PHB na amostra, ΔH_m^o é a entalpia de fusão do polímero puro com 100% de cristalinidade (para PHB, $\Delta H_m^o = 146 \text{ J g}^{-1}$).

4.4.4 Propriedades dinâmico-mecânicas

As propriedades viscoelásticas dos sistemas foram determinadas por análise dinâmico-mecânica (DMA), em um equipamento TA Instruments QA800 operando no modo “*tension film*” com dimensões aproximadas de 11,5 x 4,5 x 0,15 mm, utilizando uma amplitude de 0,1% e uma frequência de 1 Hz. As amostras, obtidas por compressão, foram analisadas em um intervalo de temperatura de -30 °C até 120 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹.

O módulo de armazenamento (E') foi determinado, assim como a curva de $\tan \delta$ foi utilizada para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), através do pico, e para determinar a capacidade dos materiais em absorver e dissipar energia através da área abaixo das curvas ¹⁴⁴.

4.5 ESTUDO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA E LIXIVIAÇÃO

4.5.1 Liberação controlada em água

A avaliação da liberação controlada do fertilizante foi analisada através de medidas de condutividade iônica baseada em métodos descritos na literatura ^{6,126}, em um condutivímetro da marca Íon modelo DDS-12DW. Em um recipiente foi colocado 1 g de amostra em 100 mL de água deionizada. Periodicamente, 10 mL da solução foram removidos para a realização da medida e 10 mL de água deionizada foram adicionados na solução para completar o volume inicial.

Todas as amostras foram analisadas a temperatura ambiente e em triplicata e para fins de comparação. Amostras com quantidades proporcionais de NPK, m-Bent e PHB puros também foram analisadas. O teor de fertilizantes liberados no ensaio foi calculado através da Equação 8:

$$T_L = \frac{V_A \sum_{i=1}^{n-1} C_i + V_0 C_n}{V_0 C_T} \cdot 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde, T_L é a quantidade de fertilizantes liberada, V_A é o volume de amostra, V_0 é o volume inicial de ensaio, C_i e C_n são as condutividades das amostras no tempo i até n , e C_T é a condutividade total teórica.

4.5.1.1 Morfologia

A morfologia dos nanocompósitos antes e após os ensaios de liberação controlada foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio JEOL JSM-6060, operando a uma tensão de 10 kV. Os pellets foram fraturados criogenicamente e as amostras foram recobertas com ouro, de modo a aumentar a condutividade elétrica.

4.5.1.2 Cinética de liberação do fertilizante

Após a realização dos ensaios de liberação controlada foi feita a aplicação de um modelo matemático para o entendimento do seu mecanismo. A liberação dos componentes foi realizada utilizando um modelo modificado da equação de Korsmeyer-Peppas ¹³¹(Equação 9),

onde é possível obter os valores de k e n é através de um gráfico aplicando-se o logaritmo natural à Equação 1:

$$\ln(M_t/M_\infty) = \ln(k) + n \ln(t) \quad \text{Equação 9}$$

Onde, M_t e M_∞ são a quantidade liberada de compostos no tempo t e a quantidade máxima liberada, respectivamente, k é a constante de proporcionalidade, e o expoente n descreve o tipo de mecanismo de difusão¹³³. Através do gráfico gerado, é possível obter o valor da constante k através do coeficiente linear e o expoente n é obtido através do coeficiente angular da reta do gráfico.

4.5.2 Lixiviação

Para as amostras com maiores teores de fertilizantes incorporados também foi realizado um ensaio de lixiviação em solo baseado em métodos descritos na literatura⁶. Em uma coluna de vidro foi adicionada uma mistura de 1 g de amostra com 100 g do solo natural seco, conforme a Figura 13.

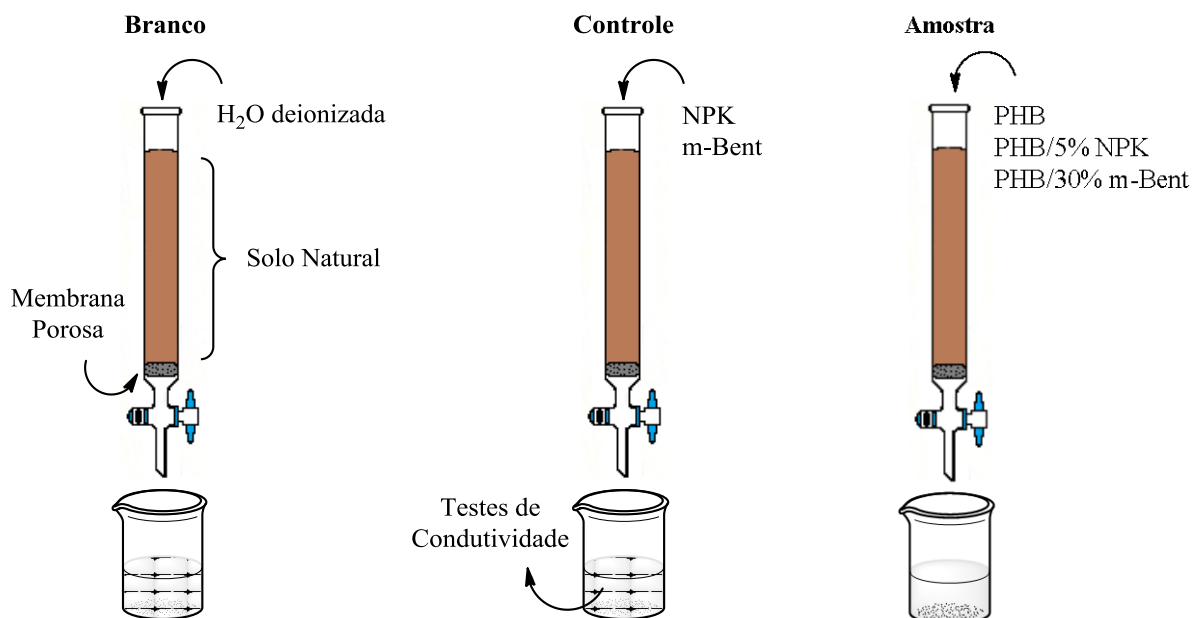


Figura 13. Esquema dos experimentos de lixiviação.

Posteriormente, foi adicionado água deionizada até atingir o ponto de saturação do solo. Periodicamente, 10 mL de água foram removidos para realização de medidas de condutividade iônica e o mesmo volume repostado para acondicionamento do experimento. Todas as amostras foram realizadas a temperatura ambiente e em triplicata, e o teor de fertilizantes liberados no ensaio foi calculado através da Equação 8.

4.6 BIODEGRADAÇÃO EM SOLO

As análises de biodegradação foram realizadas em dois tipos de solo. O primeiro constituiu-se em um solo simulado conforme a norma ASTM G160-12¹⁴⁵. O solo foi preparado através de uma mistura simples de terra com baixo teor argiloso e estrume de cavalo. A mistura foi maturada durante três meses para crescimento dos microrganismos encontrados naturalmente no solo e que são responsáveis pelo processo de biodegradação¹⁴⁶. Ao final do processo de maturação, o solo simulado apresentou um pH de 6,9 e 21% de umidade. O segundo solo constituiu-se em um solo natural fértil de área florestal e não cultivado, representativo da área de Porto Alegre, região sul do Brasil, e caracteriza-se por um clima subtropical úmido, com uma precipitação média anual de 1400 mm e temperatura média anual de 19,5 °C¹⁴⁷. Este solo apresentou um pH de 5,6 e 8% de umidade.

Os corpos de prova para os ensaios de biodegradação, com dimensões de 4 x 4 cm, foram obtidos a partir dos filmes moldados por compressão. Para cada tipo de solo, três corpos de prova de cada amostra foram enterrados em recipientes separados e mantidos a temperatura de 25 °C e umidade relativa de 90%. Após cada período de ensaio, os corpos de prova foram retirados, lavados e secos, e o grau de degradação dos corpos de prova foi determinado através de diferença de massa.

4.6.1 Morfologia

A morfologia dos nanocompósitos após 60 dias de ensaio de biodegradação foi analisada por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias de MO foram realizadas em um microscópio Olympus SZx16, operando a temperatura ambiente. Para as micrografias de MEV, foi utilizando um microscópio JEOL JSM-6060, operando a uma tensão de 10 kV. Os filmes foram fraturados criogenicamente e as amostras foram previamente recobertas com ouro, de modo a aumentar a condutividade elétrica.

Para melhor entendimento das estruturas observadas após os ensaios de biodegradação, as amostras de PHB puro também foram analisadas por DSC conforme descrito no item 4.4.3. Todas as medidas de fusão das amostras foram avaliadas no primeiro ciclo de aquecimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais deste trabalho serão discutidos em três partes: primeiramente será apresentada a modificação das nanopartículas Bent avaliando a quantidade de fertilizante incorporado às mesmas. Após, serão analisados os diferentes sistemas, obtidos em misturador interno e extrusora, quanto as suas propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas, avaliando a interação dos aditivos com a matriz e fazendo um comparativo entre os dois processos de mistura.

Posteriormente, os sistemas serão avaliados quanto à liberação controlada e lixiviação do fertilizante em solo, e à biodegradação do material em solo natural e em solo simulado. Através das respostas obtidas, serão realizadas cinéticas de liberação e biodegradação para um melhor entendimento do processo e discussão de um mecanismo de liberação.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

5.1.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Antes da realização da modificação das nanopartículas de Bent, foi determinada a CTC através do método titulométrico com azul de metileno ¹⁴⁰. A partir dos dados obtidos na Tabela III o seu valor foi determinado utilizando a Equação 2.

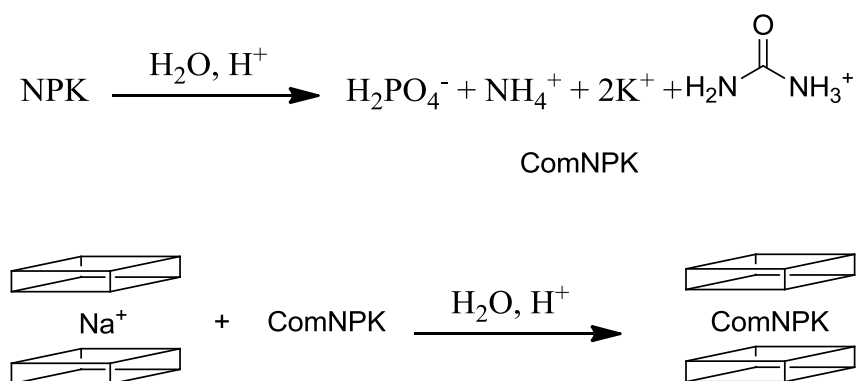
Tabela III. Resultados obtidos a partir do ensaio titulométrico com azul de metileno.

Amostra	Massa Bent (g)	Volume de titulante (mL)	CTC (mmol/100g)
(a)	0,5218	45	86
(b)	0,5306	46	86
(c)	0,5113	44	86

Através dos resultados obtidos pela análise é possível determinar o rendimento da reação de troca catiônica, onde a quantidade máxima de espécies ativas capazes de realizar a troca com os íons monovalentes da Bent é de 86 mmol a cada 100 g de argila, valor semelhante aos encontrados na literatura para argilas lamelares do tipo 2:1.

5.1.2 Modificação das nanopartículas

A reação de troca catiônica ocorreu conforme Esquema 4 utilizando-se um excesso de modificador para garantir completa incorporação. Primeiramente, em meio aquoso ocorre a hidratação das nanopartículas através da solvatação dos cátions monovalentes ⁸¹ que posteriormente são substituídos pelos cátions de nitrogênio e potássio que constituem o fertilizante NPK. A acidificação da solução tem papel fundamental na reação de troca catiônica, pois além de garantir que todos os componentes do NPK sejam solúveis, a presença dos íons H⁺ faz com que as eventuais espécies neutras fiquem na forma catiônica entre as lamelas da argila ^{8,148}.



Esquema 4. Mecanismo de modificação da Bent através do mecanismo de troca catiônica e através de interações secundárias.

Os componentes do fertilizante utilizado são formados e interagem com a nanopartícula de diferentes maneiras. Os compostos nitrogenados, compostos por ureia e cloreto de amônio, quando submetidos a uma solução aquosa acidificada, funcionam como contra íons na forma de ureia protonada e íon amônio. A decomposição dos sais fosforados do fertilizante NPK leva à formação de uma espécie aniônica que não é capaz de realizar troca com os íons monovalentes estruturais da argila. Deste modo, a espécie H₂PO₄⁻ pode interagir com a nanopartícula através de interações secundárias mais fracas como, por exemplo, ligações de hidrogênio entre os seus oxigênios estruturais e as hidroxilas das lamelas da argila. Já a espécie potássica se dissocia na forma de íons K⁺ que funcionam como contra íons entre as galerias.

Após a reação de modificação, foi realizada uma análise de TGA dos componentes puros e da nanopartícula obtida (Figura 14). É possível observar que a nanopartícula m-Bent possui um perfil de degradação semelhante aos componentes individuais com três regiões principais de perda de massa, o que evidencia a modificação. A primeira perda de massa, mais significativa para as amostras de argila, é correspondente à perda de umidade superficial e adsorvida fracamente entre as lamelas⁸. Esta perda de massa é menos significativa na argila modificada em relação à natural devido à presença de compostos mais volumosos no interior das lamelas que diminuem a quantidade de água.

A segunda perda de massa ocorre na faixa de 230 °C e é correspondente à degradação dos componentes do fertilizante entre as lamelas da argila. Nesta região, a perda de massa corresponde a aproximadamente 10% da massa total, indicando que houve uma boa incorporação dos componentes. Na região de maiores temperaturas, ocorrem as perdas de massa relacionadas às hidroxilas estruturais da argila e também a decomposição de sais mais estáveis dos compostos ativos.

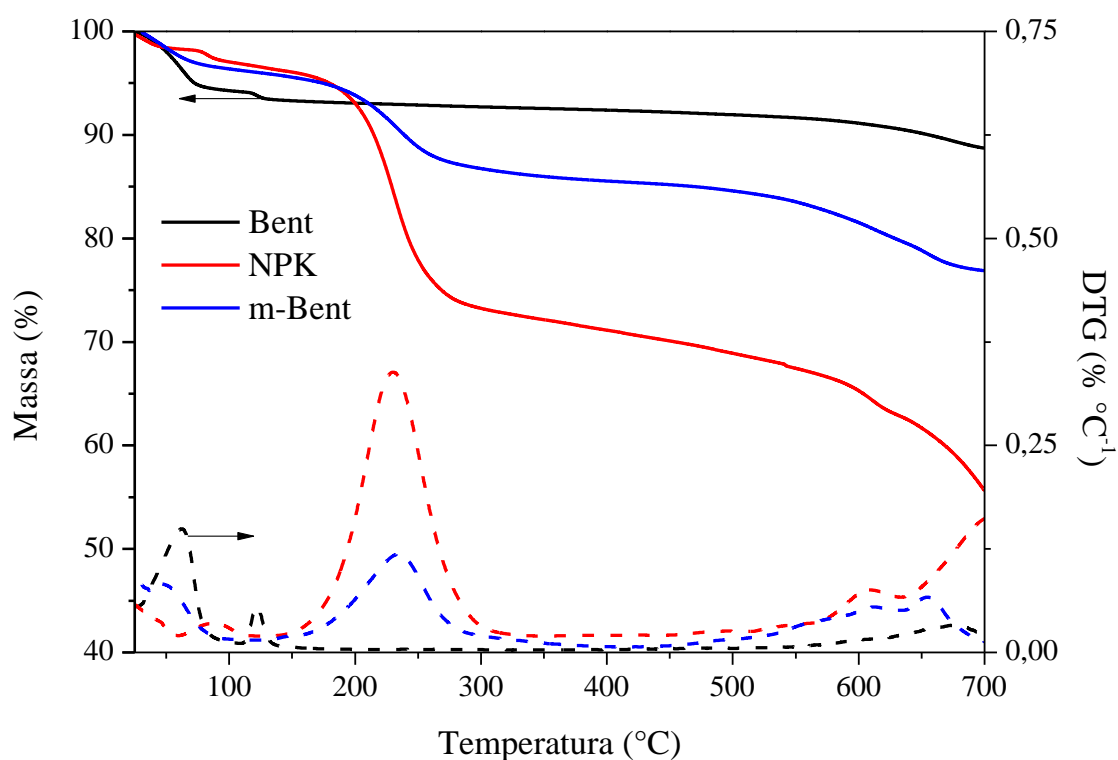


Figura 14. Curvas de perda de massa e DTG da nanopartícula m-Bent e seus componentes individuais.

5.1.3 Composição elementar

A quantificação dos compostos incorporados após a modificação foi realizada através de análises elementares. A análise elementar de CHN foi realizada para as amostras de Bent, NPK e m-Bent. Através dos resultados obtidos, foi possível verificar a incorporação dos componentes nitrogenados na amostra modificada com uma proporção de 0,0166 g (1,18 mmol). Realizando uma aproximação para a espécie de ureia, tem-se que a cada dois átomos de nitrogênio apenas um encontra-se na forma protonada. Assim, tem-se uma incorporação de 0,593 mmol de nitrogênio a cada 1 g de argila.

A análise de fotometria de chama foi realizada para as amostras de Bent e m-Bent. Os resultados da análise evidenciaram a incorporação do componente potássico na amostra modificada com uma proporção de 0,0141 g (0,362 mmol). Devido à estrutura do potássio se apresentar na forma de um íon monovalente, tem-se uma incorporação de 0,362 mmol de potássio a cada 1 g de argila.

A análise de espectroscopia de RBS foi utilizada para quantificar a incorporação do composto fosforado na argila. Primeiramente, foram obtidas as energias para os prováveis elementos presentes nas amostras para posterior determinação da sua proporção, conforme apresentado na Tabela IV.

Tabela IV. Valores de energia dos possíveis elementos das amostras de argila com $E_0 = 2,0$ MeV.

Elemento	Fator cinemático (K)	Energia (keV)
Nitrogênio	0,3149	629,8
Oxigênio	0,3662	732,4
Alumínio	0,5558	1111,6
Silício	0,5690	1138,1
Fósforo	0,6089	1217,8
Potássio	0,6679	1335,7
Ferro	0,7542	1508,4

A Figura 15 apresenta os resultados de espectroscopia de RBS para as amostras de Bent e m-Bent.

O espectro da amostra Bent mostra três elementos básicos em sua composição: oxigênio, silício e ferro, onde o não aparecimento do elemento alumínio pode ser atribuído a

sua proximidade em energia ao silício. Através da Equação 5, foi possível encontrar uma proporção entre os elementos mostrados no espectro de O:Si:Fe (54:18:1).

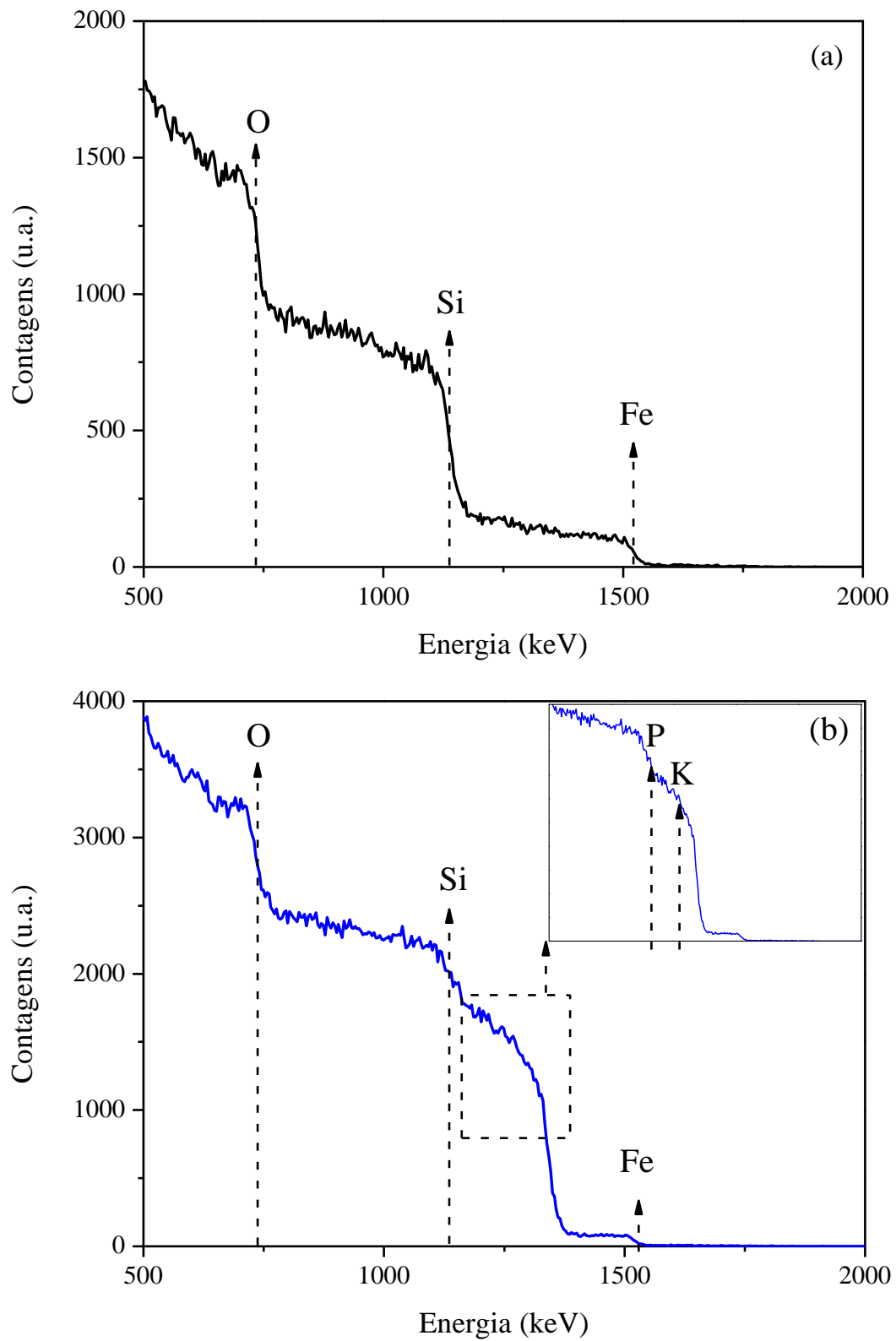


Figura 15. Espectros de RBS das amostras (a) Bent e (b) m-Bent.

O espectro da amostra m-Bent apresentou os mesmos elementos estruturais da argila encontrados anteriormente. Além disso, foi possível observar o aparecimento de picos relativos aos elementos fósforo e potássio, indicando a inserção dos mesmos na argila. Através da Equação 5, foram determinadas as proporções entre os elementos encontrados no espectro O:Si:P:K:Fe (100:25:15:25:1).

Baseando-se no teor de potássio encontrado na análise de fotometria de chama, foi calculado o teor do componente fosfórico incorporado. A análise evidencia uma incorporação de 0,0085 g (0,274 mmol) de fósforo para cada 1 g de argila.

A Tabela V apresenta um resumo dos resultados das análises elementares, onde apenas as espécies nitrogenadas e potássicas contribuem para os valores de CTC.

Tabela V. Resultado das análises elementares das amostras de argila e NPK puro.

Amostra	% em massa		
	N	P	K
Bent	0,00	0,00	0,00
NPK	10,40	5,03	8,36
m-Bent	1,66	0,85	1,41

A partir da Tabela V, é possível obter o rendimento da incorporação de cada componente ativo do composto. De acordo com a quantidade inicial de reagente utilizada, foram obtidos rendimentos de 16%, 19% e 17% (nitrogênio, fósforo e potássio, respectivamente) de incorporação de compostos ativos.

Através dos resultados obtidos após a modificação, pode-se verificar que a m-Bent possui aproximadamente a mesma proporção entre os seus componentes ativos do que o NPK puro, o que indica que a reação de modificação manteve a relação entre os componentes. Devido à manutenção dessa relação, é possível verificar que, em uma mesma quantidade de massa, o NPK puro contém aproximadamente seis vezes mais compostos ativos do que a argila modificada m-Bent.

Através da análise de CTC foi determinado que a capacidade máxima de incorporação na argila é de 0,86 mmol a cada grama de argila. As análises elementares indicaram uma incorporação de aproximadamente 0,95 mmol de modificadores catiônicos. Estes resultados se mostram coerentes com o esperado sendo que este acréscimo pode ter ocorrido devido aos erros experimentais das análises. Outras justificativas para estes valores acima da CTC podem

ser tanto pela capacidade da argila em adsorver e reter moléculas do modificador sem que ocorra a troca efetiva com um cátion monovalente ou mesmo pela interação destas espécies com os ânions de fosfato presentes no meio. Estas moléculas apenas adsorvidas possuem uma menor afinidade com a nanopartícula e na presença de umidade são mais facilmente removidas do seu interior⁷⁷.

Embora a utilização de excesso de modificador tenha mantido a mesma relação entre os componentes ativos na argila modificada e no fertilizante, a utilização de maiores concentrações de NPK não garante que esta proporção se mantenha. Com a presença de um maior número de espécies ativas, a capacidade de adsorção da nanopartícula chega a um ponto de saturação e assim a competitividade entre as espécies pode levar a diferentes teores de incorporação entre os componentes.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS

Para a obtenção dos sistemas de liberação com aplicabilidade industrial, é necessário que estes tenham propriedades que permitam a sua produção e manipulação em larga escala. Pretende-se, através desta seção, avaliar as propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos sistemas preparados com diferentes equipamentos de mistura e traçar uma relação entre as propriedades obtidas e sua influência na liberação dos compostos ativos.

5.2.1 Degradação termomecânica

A estabilidade térmica de um material possui grande influência em suas propriedades e conseqüentemente em sua aplicabilidade. Quanto maior for a degradação deste material durante a sua obtenção, mais afetadas serão as suas propriedades, podendo ter seu desempenho final comprometido.

De modo a avaliar a degradação dos sistemas durante o processamento, a degradação termomecânica do polímero foi analisada. Os valores correspondentes ao torque estabilizado e à energia mecânica total dos sistemas são apresentados na Tabela VI e as curvas de torque *vs.* tempo obtidas no misturador interno para o PHB puro e processado com m-Bent e NPK estão apresentadas na Figura 16.

Tabela VI. Torque estabilizado e energia mecânica total dos sistemas.

Sistema	Torque estabilizado (N m)	Energia mecânica (kJ kg ⁻¹)
PHB	2,6	544
PHB/5% NPK	2,2	460
PHB/10% NPK	2,0	418
PHB/15% m-Bent	2,5	523

É possível observar que os sistemas PHB/NPK possuem comportamento distinto do polímero puro durante o processamento. A interação direta entre o PHB e os princípios ativos do NPK gera a degradação da matriz fazendo com que se tenha uma redução de até 25% do torque e consequente diminuição da energia mecânica. Comportamento semelhante também foi observado em trabalhos de Hablot et al.¹⁴⁹ e Bordes et al.¹¹, onde a interação de sais de amônio quaternários com o PHB e PHBV diminuíram a viscosidade do meio devido à degradação da matriz.

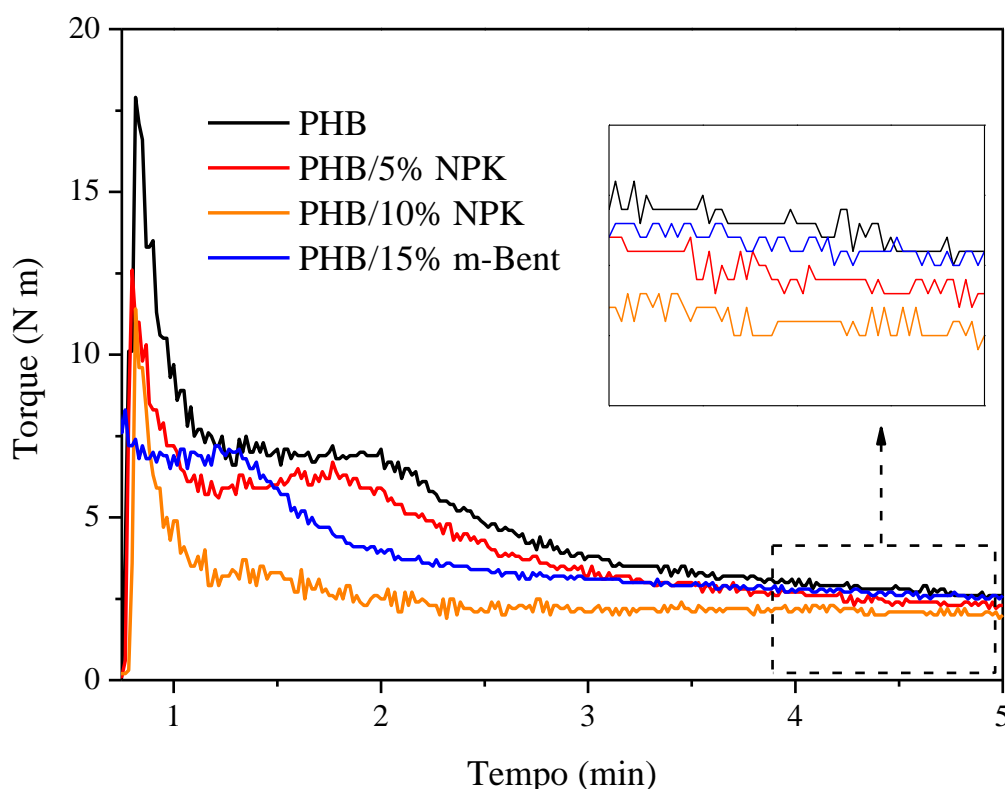


Figura 16. Curvas de torque vs. tempo dos diferentes sistemas a 165 °C e 100 rpm.

No sistema contendo m-Bent, os componentes ativos do NPK se encontram entre as lamelas da argila e assim, o contato direto com o PHB durante o processamento é minimizado. Essa interface entre o polímero e a carga faz com que não ocorra degradação da matriz, catalisada pelos componentes ativos, de maneira significativa. Os resultados de torque e energia mecânica corroboram para este fato através da manutenção de seus valores em relação ao PHB puro.

Apesar de os sistemas obtidos em extrusora dupla rosca possuírem características de processamento diferenciadas como, por exemplo, tempo de residência do material e taxas de cisalhamento, os sistemas que possuem nanopartículas apresentam propriedades semelhantes as do polímero puro e superiores aos sistemas que contêm NPK livre. A Tabela VII apresenta os parâmetros obtidos durante o processamento dos sistemas em extrusora. Na presença da nanopartícula, natural ou modificada, os valores de torque são mais baixos em relação ao polímero puro, porém o fluxo de processamento possui valores muito próximos aos do PHB.

Quando existe a adição de NPK puro, o torque assume valores levemente superiores em relação ao PHB puro, porém o fluxo de processamento sofre uma queda de até 25%. Esta queda de rendimento associada ao aumento de torque durante o processamento pode estar associada à degradação da matriz. Durante o processamento a formação de espécies reativas pode catalisar reações paralelas de degradação entre as cadeias ⁶⁶, e possivelmente a diminuição do fluxo de processamento pode estar relacionada a este fator. Quando sofre degradação, a viscosidade do material diminui sendo necessária uma maior massa para encher a rosca e empurra-lô, diminuindo assim o seu fluxo.

Tabela VII. Parâmetros de processamento em extrusora dupla rosca dos sistemas de liberação controlada.

Sistema	Torque (N m)	Torque (%)	Fluxo (g h ⁻¹)
PHB	40-50	35	912
PHB/15% Bent	35-40	30	832
PHB/30% Bent	25-35	25	760
PHB/5% NPK	35-45	30	696
PHB/10% NPK	45-55	45	684
PHB/15% m-Bent	30-40	30	852
PHB/30% m-Bent	25-35	25	744

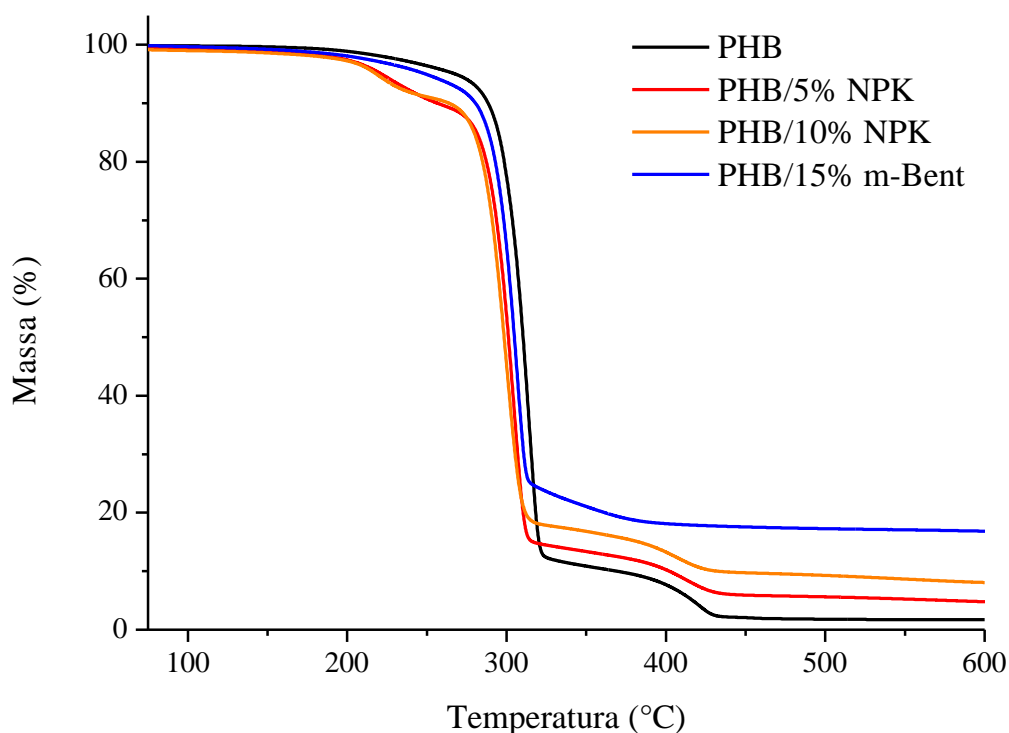
5.2.2 Estabilidade térmica

A degradação do PHB ocorre devido a reações de eliminação (rearranjo de McLafferty) de suas cadeias em temperaturas próximas a sua temperatura de fusão³⁹. Porém, alguns autores demonstraram que devido à ação de agentes externos, que possuem a capacidade reagir facilmente com os grupamentos do polímero, o PHB apresenta diminuição da estabilidade durante o processamento, levando à obtenção de materiais com baixo desempenho^{8,66}.

Assim, quando este tipo de agente não se encontra em contato direto com o polímero, as características de processamento podem ser mantidas ou melhoradas em relação ao polímero puro. Neste sentido, as análises de TGA foram realizadas para determinar a influência dos diferentes componentes da mistura na estabilidade térmica do material.

A Figura 17 apresenta os gráficos de perda de massa e DTG vs. temperatura para os sistemas obtidos em misturador interno. Pode ser observado que o processo de degradação característico do PHB não foi afetado, uma vez que as curvas de degradação apresentam o mesmo perfil de perda de massa na região próxima a 300 °C.

Embora o perfil seja semelhante, existe um deslocamento da curva para menores temperaturas nos sistemas contendo NPK puro, enquanto que o sistema com a nanopartícula m-Bent não sofreu variação.



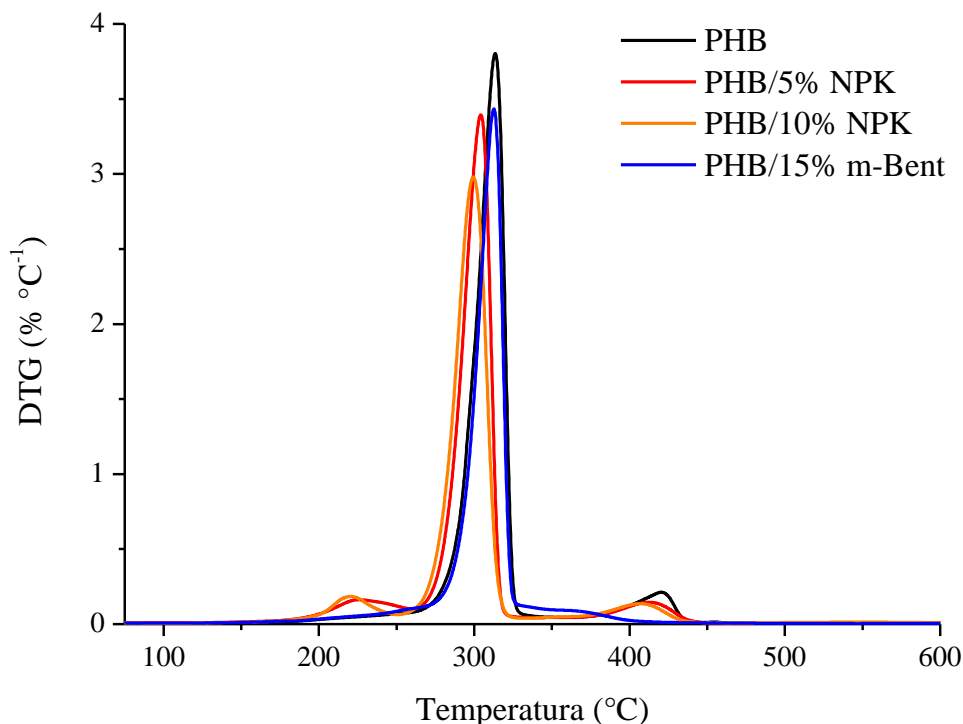


Figura 17. Curvas de perda de massa e DTG dos sistemas obtidos em misturador interno.

Os dados da Tabela VIII mostram que a presença de NPK em contato direto com a matriz reduziu a temperatura inicial de degradação ($T_{5\%}$) em até 50 °C, e a temperatura máxima de degradação (T_p) em 14 °C. É possível que os componentes presentes no NPK, principalmente os nitrogenados por serem bons nucleófilos, tenham interagido de maneira destrutiva com o PHB durante o processamento, resultando assim em uma menor estabilidade térmica⁶⁶. O sistema com m-Bent apresentou uma pequena diminuição na temperatura inicial de degradação, não ocorrendo variação no valor de temperatura máxima de degradação, comparado com o polímero puro. Este comportamento pode ser atribuído aos componentes do NPK estarem entre as lamelas da argila e, assim, durante o processamento não interagiram diretamente com a matriz, evitando a sua degradação.

O teor de resíduo em 600 °C também foi determinado e é apresentado na Tabela VIII. Descontando o resíduo deixado pelo PHB puro e levando em consideração a perda de massa do fertilizante até esta faixa de temperatura, os valores ficaram próximos aos valores teóricos incorporados. Pequenos desvios nestes valores podem ser atribuídos ao processo de

mistura não ser totalmente homogêneo devido à baixa taxa de cisalhamento do processamento em misturador interno.

Tabela VIII. Resultados de TGA dos sistemas obtidos em misturador interno.

Sistema	T_{5%} (°C)	T_p (°C)	Resíduo* (%)
PHB	268	313	1,7
PHB/5% NPK	221	304	4,8
PHB/10% NPK	218	299	8,1
PHB/15% m-Bent	261	313	16,8

* determinado a partir das curvas de TGA como teor de resíduo restante em 600 °C.

Nos sistemas obtidos em extrusora dupla rosca, que passaram por um processo de mistura com maior cisalhamento das cadeias, foi observada uma diminuição das temperaturas características analisadas. A Tabela IX apresenta os valores obtidos para as amostras.

Tabela IX. Resultados de TGA dos sistemas obtidos em extrusora dupla rosca.

Sistema	T_{5%} (°C)	T_p (°C)	Resíduo* (%)
PHB	241	315	1,9
PHB/15% Bent	244	311	12,4
PHB/30% Bent	238	307	28,7
PHB/5% NPK	211	312	3,1
PHB/10% NPK	214	311	7,1
PHB/15% m-Bent	235	312	13,3
PHB/30% m-Bent	225	310	26,2

* determinado a partir das curvas de TGA como teor de resíduo restante em 600 °C.

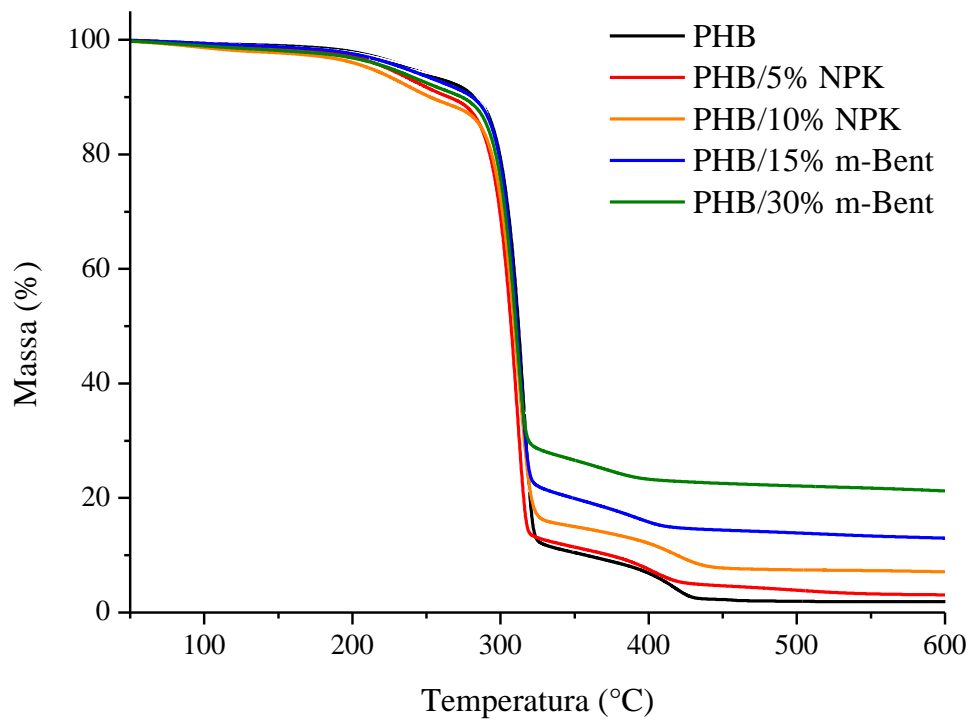
As temperaturas de máxima taxa de degradação das amostras não apresentaram grande variação entre si e em relação às amostras obtidas em misturador interno. Porém, a amostra de PHB, por exemplo, apresenta uma redução de até 27 °C na temperatura inicial de degradação (T_{5%}) em comparação aos sistemas obtidos anteriormente. Este resultado pode ser um indício de que o processo de maior cisalhamento interferiu nas propriedades do material e contribuiu para uma maior cisão de cadeias durante o processamento.

Embora em relação aos sistemas obtidos em misturador interno ocorra um decréscimo na estabilidade térmica do polímero, a presença de argila contribuiu para que as propriedades

dos sistemas se mantivessem próximas as do polímero puro. Novamente, a presença da argila fez com que os componentes ativos não interagissem diretamente com a matriz e assim impediu uma maior degradação.

Assim como nas amostras obtidas por misturador interno, o teor de resíduo a 600 °C apresentaram valores muito próximos aos teóricos incorporados. Devido à maior taxa de cisalhamento deste tipo de processo, os resíduos indicam que a amostra possui uma maior homogeneidade na distribuição das cargas utilizadas.

A Figura 18 apresenta os gráficos de perda de massa e DTG vs. temperatura para os sistemas contendo NPK puro e m-Bent obtidos em extrusora dupla rosca.



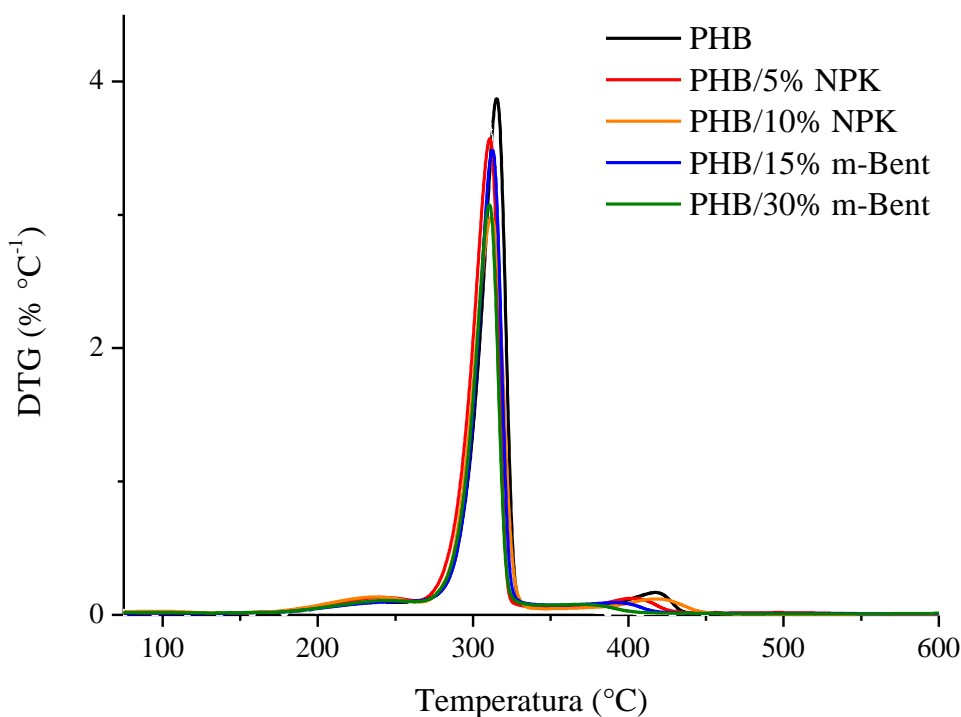


Figura 18. Curvas de perda de massa e DTG dos sistemas obtidos em extrusora dupla rosca.

5.2.3 Características de cristalização

A técnica de DSC foi utilizada para verificar a influência dos componentes nas características de cristalização e fusão dos diferentes sistemas. A Tabela X e a Figura 19 apresentam os resultados para os sistemas obtidos em misturador interno.

Tabela X. Resultados de DSC dos sistemas obtidos em misturador interno.

Sistema	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PHB	116	158/168	44
PHB/5% NPK	108	150/161	50
PHB/10% NPK	111	152/163	50
PHB/15% m-Bent	114	156/166	47

Nos sistemas com NPK puro, o início do processo de cristalização do polímero foi dificultado, visto que houve redução nos valores de T_c . Com a adição de m-Bent não foi observada variação nos valores de T_c , indicando que o processo de cristalização não foi afetado.

Em relação à fusão, os sistemas que possuem cargas apresentaram comportamentos semelhantes, porém distintos em relação ao polímero puro. Conforme a Tabela X e observando a Figura 19, observa-se que, junto ao pico da T_m do PHB puro, existe um segundo pico a 168 °C, de menor intensidade, que pode estar relacionado a cadeias que possuam cristalitos de diferentes tamanhos em relação aos do primeiro pico e/ou melhor organizados, deslocando assim o valor de T_m para maiores temperaturas.

Para os sistemas PHB/NPK, são observados menores valores de T_m com o aparecimento de picos duplos bem distintos e com intensidades muito próximas, indicativos da presença de cristalitos com diferentes tamanhos. Estes cristalitos possuem estruturas menos regulares e por esta razão fundem em temperaturas mais baixas ^{59,150}. Provavelmente, a degradação da matriz durante o processamento, tanto por via térmica quanto principalmente pela ação do fertilizante, levou à formação destas estruturas com uma maior distribuição de tamanhos.

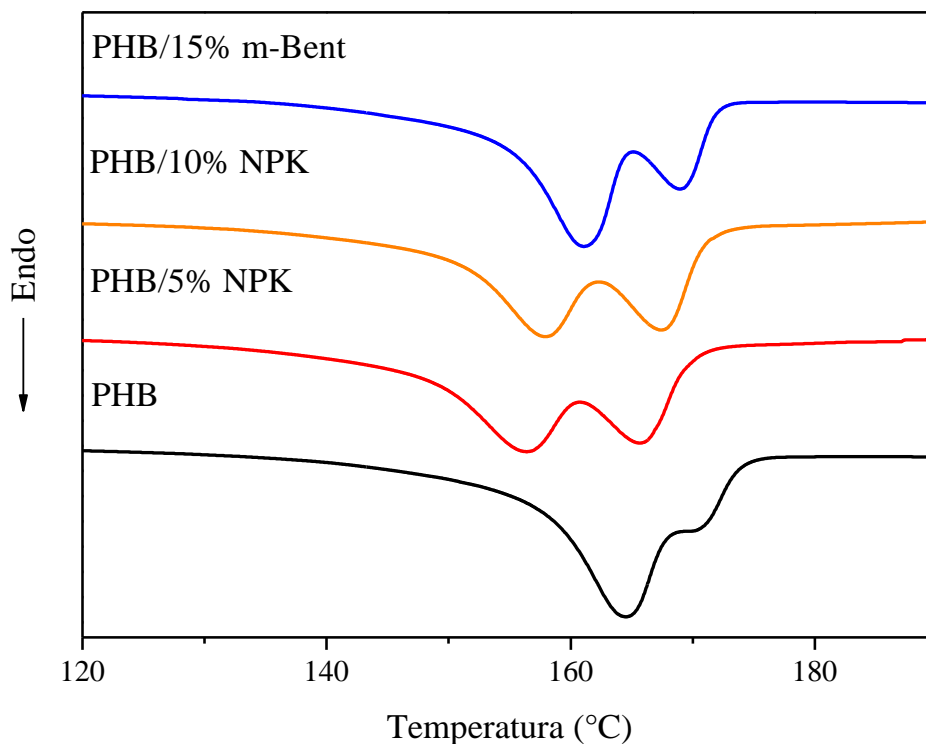


Figura 19. Curvas de fusão do segundo aquecimento dos sistemas obtidos em misturador interno.

O sistema PHB/m-Bent apresentou uma manutenção nos valores de T_m em comparação ao polímero puro, porém é observado que o segundo pico apresenta uma maior

intensidade em relação à amostra de PHB. Pode-se afirmar por esta característica da curva que a presença da nanopartícula minimiza a ação de degradação causada pelas moléculas do fertilizante, corroborando os resultados torque estabilizados obtidos. Em todos os sistemas, mesmo com a presença de cristalitos de diferentes tamanhos, os graus de cristalinidade (X_c) ficaram próximos ou levemente superiores ao do polímero puro.

Nos sistemas obtidos em extrusora dupla rosca, a maior degradação em relação ao processo em misturador interno também foi evidenciada pelas análises de DSC. A Tabela XI apresenta as características de cristalização e fusão dos sistemas.

Tabela XI. Resultados de DSC dos sistemas obtidos em extrusora dupla rosca.

Sistema	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PHB	106	154/164	50
PHB/15% Bent	104	151/161	55
PHB/30% Bent	102	149/159	51
PHB/5% NPK	96	144/156	53
PHB/10% NPK	92	143/156	54
PHB/15% m-Bent	100	148/159	52
PHB/30% m-Bent	100	143/157	60

Em todos os sistemas, o início do processo de cristalização do polímero foi dificultado, visto que houve redução nos valores de T_c em relação aos sistemas obtidos no misturador interno. Do mesmo modo encontrado anteriormente, com a adição de m-Bent não foi observada variação significativa nos valores de T_c , corroborando o fato de que o sistema não interfere no processo de nucleação e cristalização.

Em relação à fusão, os sistemas apresentaram comportamentos semelhantes aos apresentados anteriormente, onde, na região de T_m , existe o aparecimento de picos duplos distintos e de proporções semelhantes, inclusive para a amostra de PHB puro. Estes picos, em relação aos obtidos em misturador interno, possuem temperaturas em geral 10 °C mais baixas (Figura 20). Provavelmente, este fato se deve a maior degradação que estes materiais sofreram durante o processamento, visto que as características da extrusão utilizada facilitam os processos de degradação térmica.

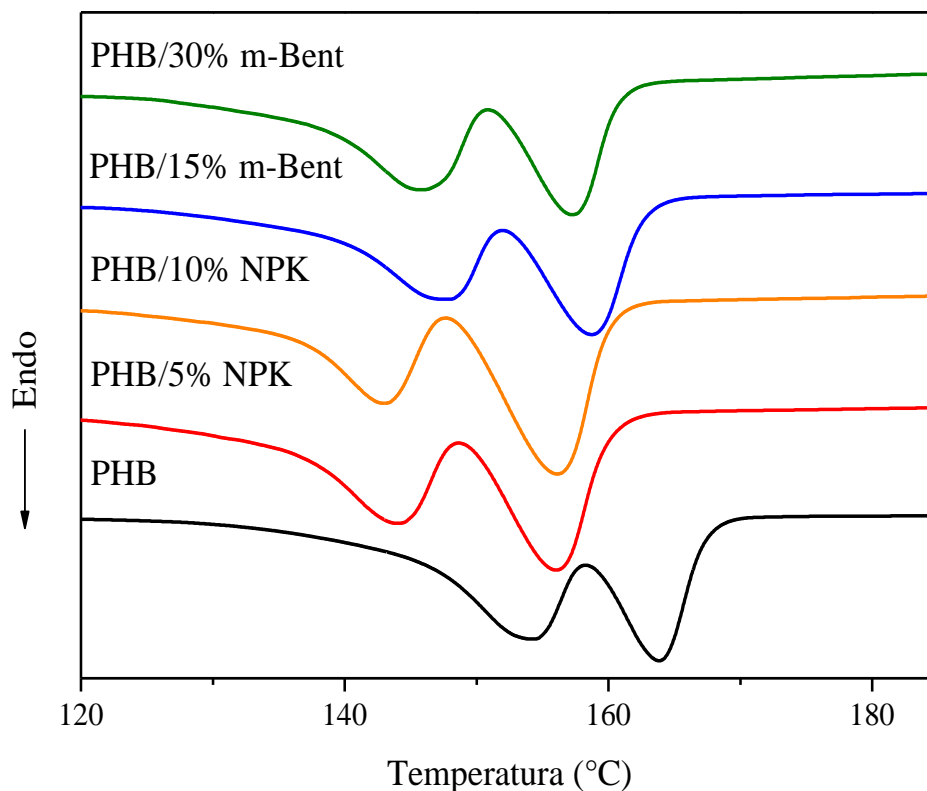


Figura 20. Curvas de fusão do segundo aquecimento dos sistemas contendo NPK puro e m-Bent obtidos em extrusora dupla rosca.

Diferentemente dos sistemas obtidos em misturador interno, os valores de X_c apresentaram uma maior variação em relação ao polímero puro com valores superiores aos encontrados anteriormente. Tal característica pode influenciar no processo de biodegradação destes sistemas e consequentemente a taxa com que os princípios ativos são liberados no solo.

5.2.4 Propriedades dinâmico-mecânicas

Dependendo do nível de degradação alcançado durante o processamento, as propriedades do material podem prejudicar uma futura aplicação. A análise de DMA foi utilizada para avaliar as propriedades dinâmico-mecânicas dos diferentes sistemas obtidos em misturador interno de maneira a estudar a resposta da matriz ao processo com os aditivos. A Figura 21 e a Tabela XII apresentam os resultados de módulo de armazenamento (E') das amostras de PHB puro e com 5% NPK e 15% m-Bent.

Tabela XII. Resultados de E' dos sistemas de PHB puro e com 5% NPK e 15% m-Bent.

Sistema	E' (GPa) -25 °C	E' (GPa) 23 °C
PHB	3,6	1,1
PHB/5% NPK	3,5	0,6
PHB/15% m-Bent	3,2	0,9

Através dos dados obtidos pode ser observado que a amostra de PHB possui módulo inicial mais elevado que sofre um decréscimo constante ao longo do aquecimento até o rompimento do filme. Os valores de E' obtidos para o PHB puro, a temperatura de 23 °C, são muito próximos aos valores encontrados para as poliolefinas ¹⁵¹, por exemplo, demonstrando que o material possui boas características após o processamento.

Para o sistema contendo NPK puro, é possível observar que o módulo inicial é ligeiramente menor em relação ao polímero puro. Assim como no polímero puro, com o aumento da temperatura existe um decréscimo no valor de E' que se torna muito acentuado na região de transição vítrea, alcançando uma redução de 50% do módulo a maiores temperaturas. Possivelmente devido à degradação da matriz durante o processamento, as cadeias com podem apresentar menor massa e assim apresentar um empacotamento menos efetivo com conseqüente redução de E' .

Para o sistema contendo m-Bent também é observado um módulo inicial próximo ao do polímero puro e uma redução de E' com o aumento da temperatura. Diferentemente do sistema contendo NPK puro, não é observada uma redução acentuada na região de transição vítrea, e embora possua valores inferiores de módulo ao longo da análise em relação ao PHB puro, possui um perfil próximo a este. Esta característica corrobora o fato de que a presença da argila permite uma interação menos prejudicial entre o fertilizante e a matriz.

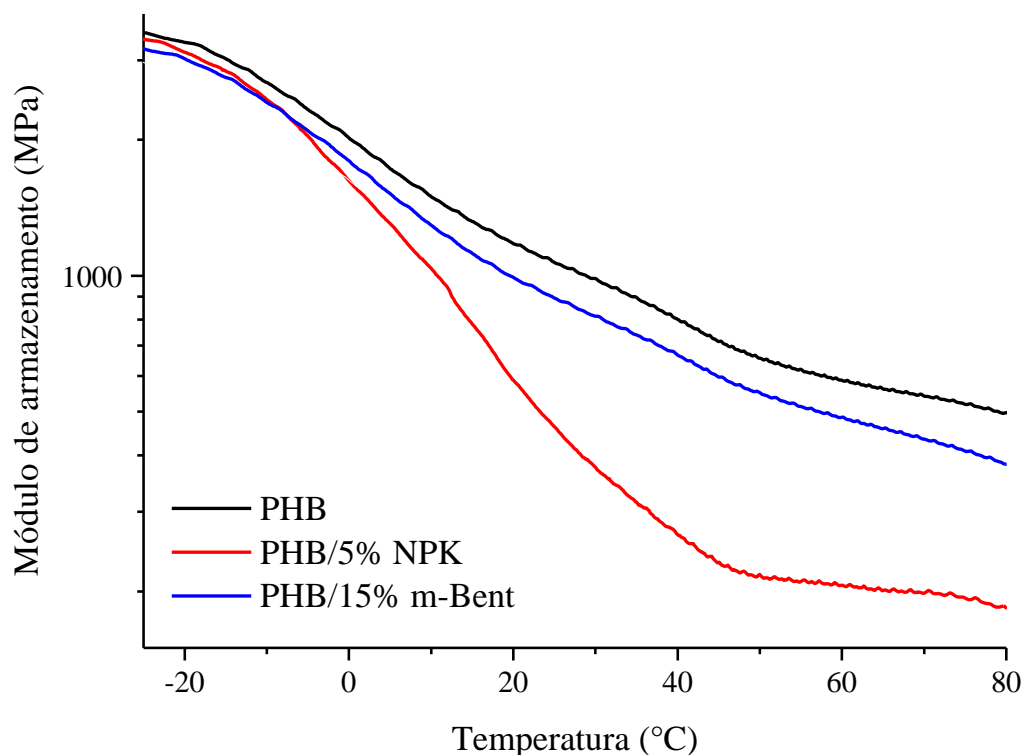


Figura 21. Curvas de módulo de armazenamento (E') obtidas por DMA dos diferentes sistemas.

A Tabela XIII apresenta os valores de T_g e das áreas sob a curva de $\tan \delta$, que indicam a capacidade de absorção e dissipação de energia dos diferentes sistemas ¹⁵².

Tabela XIII. Temperaturas de transição vítrea e área sob da curva de $\tan \delta$ dos sistemas PHB/NPK e PHB/m-Bent.

Sistema	T_g (°C)	Área sob a curva de $\tan \delta$
PHB	3,9	13,4574
PHB/5% NPK	12,1	11,4838
PHB/15% m-Bent	7,4	14,4395

As curvas de $\tan \delta$, a partir da qual foi determinado o valor da T_g de cada sistema analisado, são apresentadas na Figura 22.

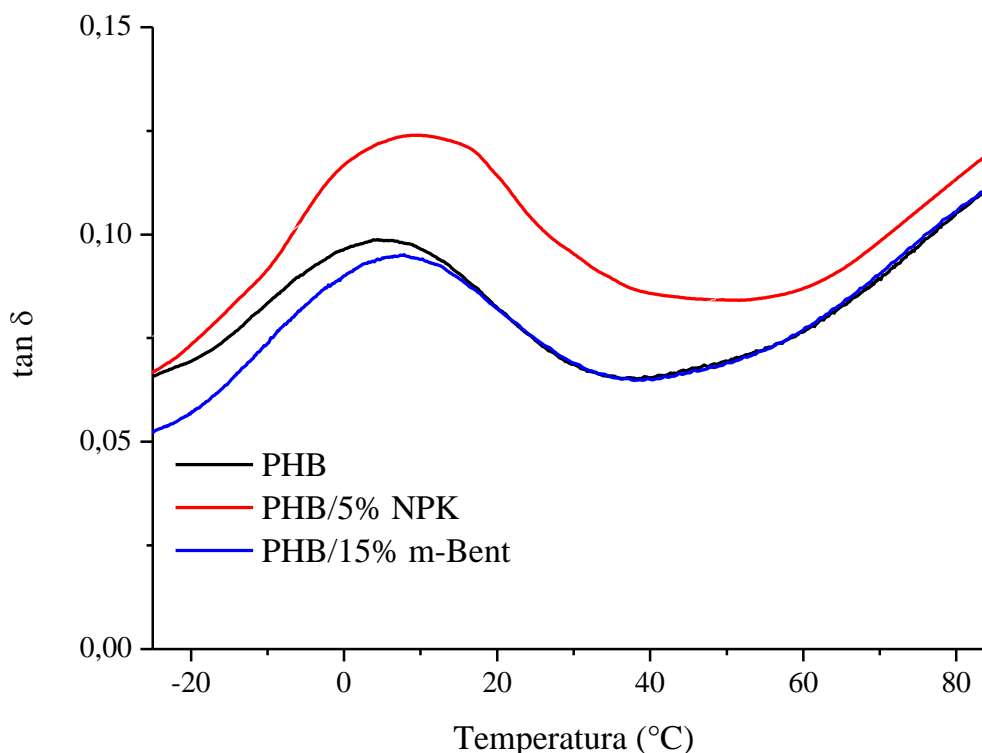


Figura 22. Curvas de $\tan \delta$ obtidas por DMA para os diferentes sistemas.

Para os sistemas contendo NPK puro, é possível observar um aumento da T_g em relação ao polímero puro, o que indica uma menor mobilidade das cadeias. Através da diminuição da área abaixo da curva de $\tan \delta$, observa-se também que o sistema possui uma menor habilidade em absorver e dissipar energia ¹⁴⁴. Com o aumento da quantidade de NPK incorporada ocorre um maior decréscimo na capacidade de amortecimento do material. Isso pode refletir em um material mais frágil e menos resistente ao impacto.

No sistema com 15% de m-Bent, além da menor mobilidade das cadeias evidenciada pelo aumento de T_g , existe uma menor variação da área sob a $\tan \delta$, sendo possível afirmar que a argila modificada possui uma maior afinidade com o PHB. Esta maior afinidade faz com que seja possível a incorporação dos princípios ativos sem que as propriedades do material sejam prejudicadas.

Conforme discutido anteriormente, valores de T_g acima da temperatura ambiente fazem com que o processo de difusão dos compostos para o meio seja dificultado devido a menor capacidade que a matriz polimérica tem de intumescer na presença de um solvente ^{133,135,136}. Embora exista um ligeiro aumento nas temperaturas de T_g para todos os sistemas, os

valores obtidos encontram-se abaixo das temperaturas médias anuais, não impedindo uma futura aplicação destes sistemas.

5.3 ESTUDO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA E LIXIVIAÇÃO

A aplicabilidade dos sistemas de liberação controlada é determinada através de testes que avaliam a taxa de liberação dos compostos ativos. Diversos fatores são determinantes para que os compostos sejam liberados controladamente no ambiente. Neste capítulo serão avaliados a ação da água na remoção destes componentes da matriz de suporte, a retenção destes no solo e a biodegradabilidade destes suportes. Deste modo, pretende-se estudar a taxa e traçar um mecanismo de atuação dos sistemas de liberação controlada.

5.3.1 Liberação controlada em água

Os sistemas de liberação controlada foram avaliados de maneira a se determinar o tempo com que os componentes são liberados dos suportes. Através de análises de condutividade iônica, é possível fazer uma relação entre o aumento da condutividade com a liberação total dos componentes em função do tempo pela ação de água.

Em todos os sistemas PHB/m-Bent obtidos, tanto por misturador interno quanto por extrusora dupla rosca, foi observada uma redução drástica na liberação de componentes ativos em função do tempo em comparação aos componentes puros.

A Tabela XIV apresenta os percentuais de liberação de compostos para os sistemas obtidos em misturador interno. Nestes sistemas, nas primeiras 24 h de ensaio são obtidas reduções de 71% a 81% da quantidade de componentes ativos para as amostras que contém NPK puro, enquanto que a amostra com m-Bent teve uma redução de 96% em relação à quantidade total de compostos de cada amostra. Estas misturas apresentam uma distribuição de compostos não homogênea, o que pode ser relacionado ao menor cisalhamento durante o processo de mistura.

Em maiores tempos de ensaio, foi verificado que os sistemas apresentaram comportamentos distintos dependendo dos compostos estarem livres ou entre as lamelas das argilas. As amostras contendo NPK puro, ao final de um período de 10 dias, apresentaram reduções entre 48% e 63% enquanto que o sistema contendo m-Bent apresentou uma redução de 89% no teor liberado.

Tabela XIV. Percentual de liberação no teor de compostos ativos em solução em relação aos componentes puros.

Sistema	Teor liberado em 1 dia (%)	Teor liberado em 10 dias (%)
PHB/5% NPK	19 ± 2	37 ± 2
PHB/10% NPK	29 ± 2	52 ± 3
PHB/15% m-Bent	4 ± 1	11 ± 1

Este tipo de característica está relacionada diretamente às propriedades do polímero. As amostras contendo NPK puro, que levaram a uma maior degradação da matriz polimérica, apresentam uma taxa de liberação maior em relação à amostra com m-Bent. Durante o ensaio de liberação, as cadeias pertencentes às regiões amorfas estão mais suscetíveis a reações de hidrólise e ao intumescimento, fazendo com que os componentes sejam difundidos mais facilmente das cadeias. Outro fato que pode influenciar em uma maior redução do teor liberado para a amostra contendo m-Bent é que por estar confinado entre as lamelas da argila, o fertilizante fica retido por um maior tempo antes de ser liberado para o meio.

Com o objetivo de investigar mais a fundo como o mecanismo de liberação dos compostos em água é afetado pelas propriedades dos materiais, os componentes obtidos em extrusora dupla rosca, bem como os componentes puros, foram analisados sob as mesmas condições. As amostras contendo os componentes puros (nanopartícula e PHB) não apresentaram mudanças de condutividade.

A Figura 23 apresenta as curvas de liberação *vs.* tempo para os sistemas contendo NPK puro. A partir destas curvas é possível observar que o fertilizante puro libera todos os seus componentes nas primeiras horas de ensaio. Para os sistemas empregados com 5% e 10% de NPK, pode ser visto que nas primeiras 24 h de ensaio são liberados apenas de 19% a 23% de componentes, respectivamente. Ao longo do ensaio, observa-se um aumento contínuo no teor liberado, onde ao final de um período de 30 dias são liberados de 52 a 58% em relação ao total liberado pelo NPK puro.

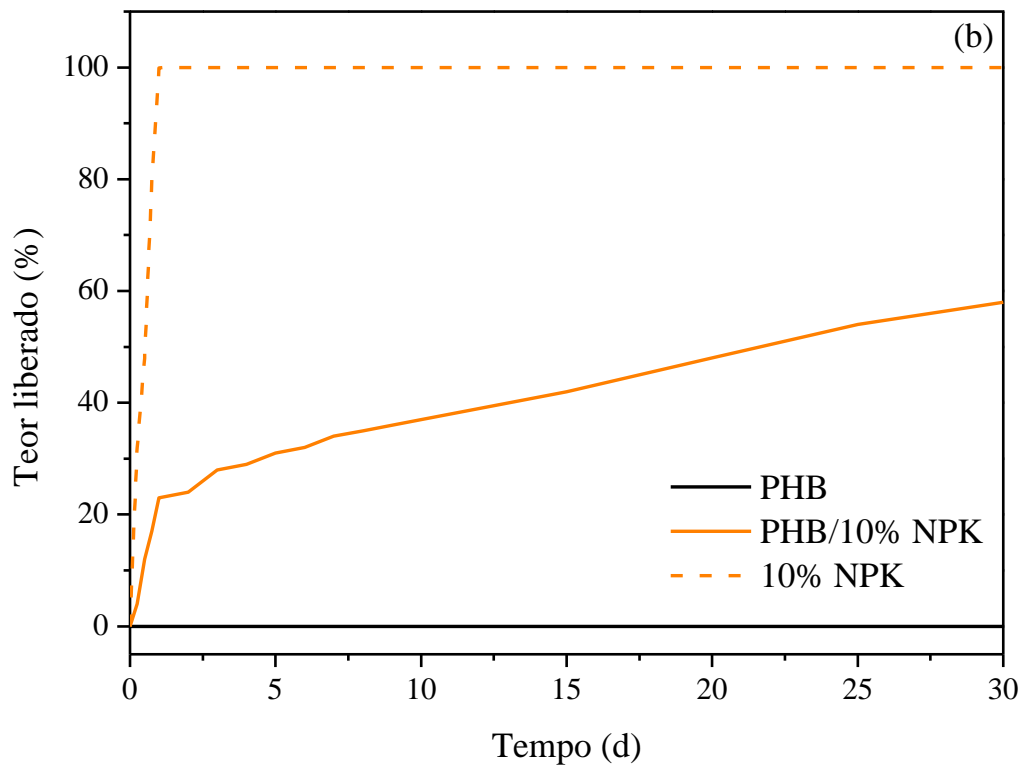
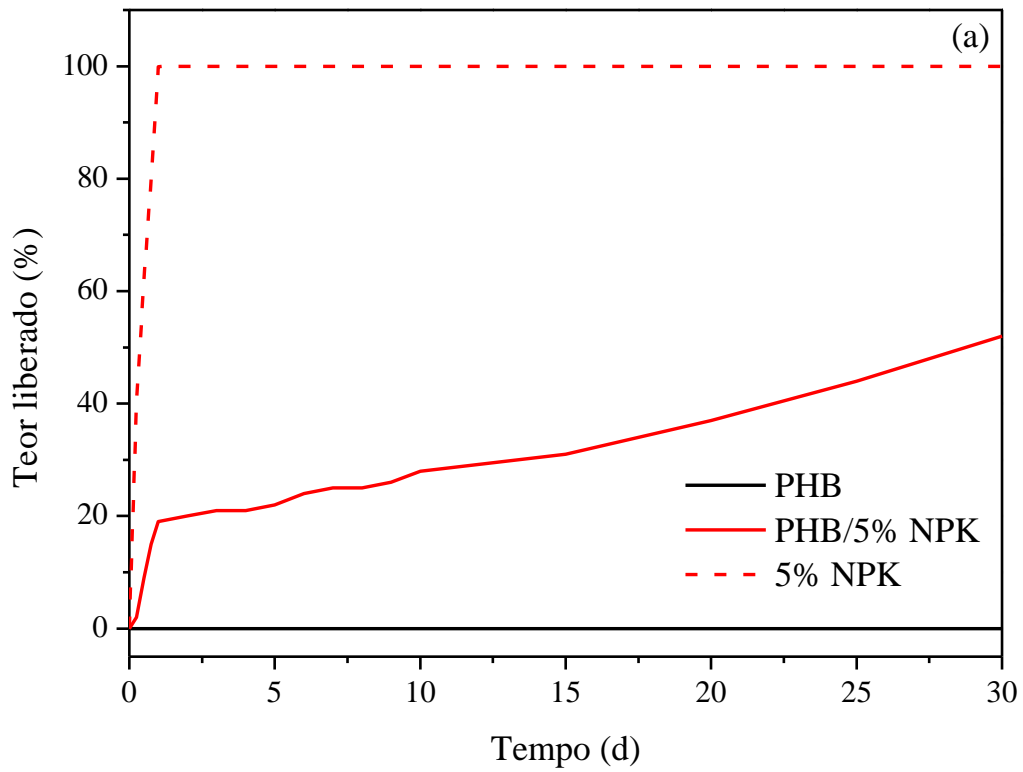
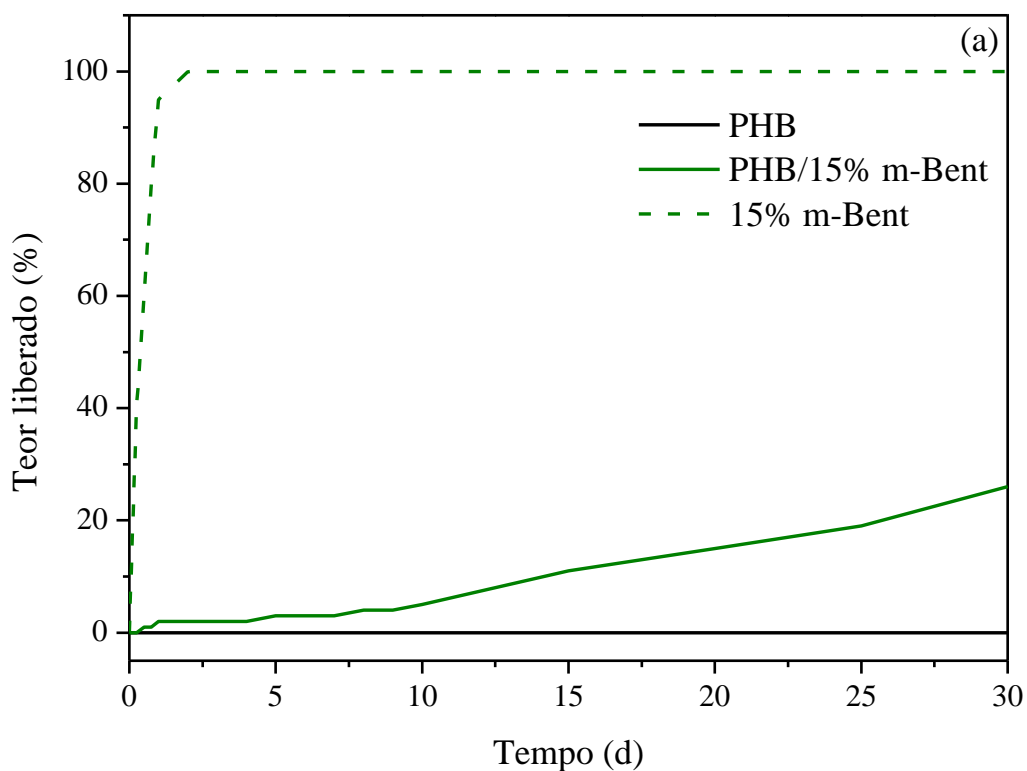


Figura 23. Curvas de liberação vs. tempo para os sistemas contendo (a) 5% NPK em PHB e (b) 10% NPK em PHB e as respectivas quantidades de componentes puros.

A Figura 24 apresenta as curvas de liberação vs. tempo para os sistemas contendo m-Bent. Assim como para o NPK puro, a nanopartícula modificada libera totalmente seus componentes durante um curto período de tempo, indicando que mesmo com a ação da nanopartícula na retenção dos componentes, sua liberação ainda acontece rapidamente.

Analisando os sistemas poliméricos empregados com 15% e 30% de m-Bent, pode ser visto que nas primeiras 24 h de ensaio são liberadas apenas de 3% e 15% de componentes, respectivamente. Ao longo do ensaio, observam-se características distintas nas curvas. Em comparação as curvas obtidas para as amostras contendo NPK puro, nos primeiros 10 dias de análise são observadas linearidades na liberação dos componentes. Este fato pode ser associado às melhores propriedades destes materiais que contêm a nanopartícula, que prolongam a resistência das cadeias poliméricas da ação do meio.

Entre os sistemas contendo nanopartículas modificadas, as diferentes propriedades se refletem na característica da curva, onde para os sistemas contendo uma menor quantidade de nanopartículas existe uma maior resistência ao meio, e a partir de aproximadamente 15 dias de ensaio ocorre um aumento da taxa de liberação destes componentes. Após o período de análise de 30 dias foram obtidas liberações de 26% (15% m-Bent) e 41% (30% m-Bent) em relação ao total liberado.



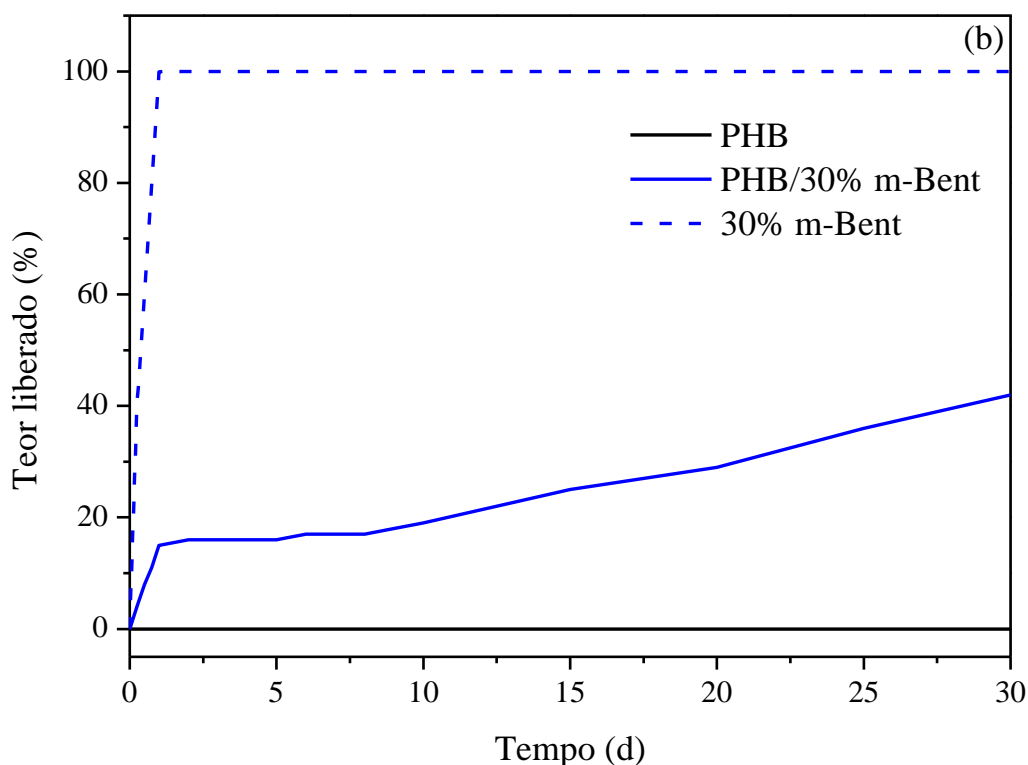


Figura 24. Curvas de liberação vs. tempo para os sistemas contendo (a) 15% m-Bent em PHBe (b) 30% m-Bent em PHB e as respectivas quantidades de componentes puros.

Para os sistemas contendo m-Bent, que apresentam duas espécies capazes de controlar a liberação dos componentes, a redução é muito significativa. Este sistema se mostra eficaz, pois além de possuir maior controle sobre a liberação dos compostos, a taxa com que os mesmos são liberados é constante durante boa parte do ensaio.

Dentre os sistemas utilizados para produção das formulações, as amostras contendo 5% de NPK e 30% de m-Bent possuem um teor equivalente de componentes ativos, conforme descrito no item 5.1.3. A Tabela XV apresenta um comparativo entre estes sistemas em relação à redução na liberação dos compostos.

Tabela XV. Comparativo entre os sistemas PHB/5% NPK e PHB/30% m-Bent.

Sistema	Redução em 1 dia	Redução em 15 dias	Redução em 30 dias
	(%)	(%)	(%)
PHB/5% NPK	81 ± 2	69 ± 3	48 ± 3
PHB/30% m-Bent	85 ± 2	75 ± 2	58 ± 3

Comparando os sistemas que possuem a mesma quantidade de compostos ativos, observa-se que a nanopartícula retarda a liberação dos componentes. A liberação mais lenta nos sistemas contendo nanopartículas pode tanto ocorrer devido à melhoria de propriedades em relação aos sistemas contendo NPK puro, quanto pelo fato de ocorrer a interação entre o NPK e a argila. Devido aos labirintos e camadas formadas pela argila, a difusão dos compostos pode sofrer um retardo adicional auxiliando na taxa com que os compostos são liberados ⁶.

Os dois tipos de sistemas obtidos são interessantes de um ponto de vista comercial. O fato de um sistema liberar seus compostos mais rapidamente e com maior controle frente ao outro apenas ressalta a versatilidade dos materiais obtidos. Dependendo do tipo de necessidade da espécie cultivada em questão, pode ser necessário um sistema com liberação mais rápida no início ou com liberação moderada e contínua.

Os resultados obtidos para todas as formulações indicam que estas podem ser classificadas como sistemas de liberação controlada. Segundo o Comitê Europeu de Normalização (CEN), uma liberação lenta satisfatória deve seguir uma taxa de liberação onde até 15% dos componentes devem ser liberados em até 24 horas e durante um período de 30 dias esta liberação não deve ultrapassar 75% ¹⁵³. Apesar de que alguns sistemas nas primeiras 24 horas obtiveram um valor de liberação ligeiramente superior ao estabelecido, em um período total de 30 dias a liberação obtida é muito menor do que o limite aceitável.

5.3.1.1 Morfologia

O modo como a estrutura do polímero sofre as ações do meio pode interferir significativamente no teor de componentes liberados. Uma estrutura que venha a sofrer mais danos tende a liberar mais componentes, pois suas cadeias sofrem maior degradação hidrolítica ou maior intumescimento liberando assim os compostos para o meio.

A morfologia das amostras de PHB, PHB/5% NPK e PHB/30% m-Bent foram avaliadas antes e após ensaios de liberação controlada para estabelecer como cada estrutura interferiu na liberação dos componentes. A Figura 25 apresenta as imagens de MEV dos diferentes sistemas analisados no tempo zero e após 30 dias de ensaio.

É possível observar que a morfologia de todas as amostras é afetada durante a análise de liberação controlada. A amostra de PHB apresenta uma maior formação de fibrilas, que pode estar relacionada ao intumescimento da matriz pela ação da água e também a degradação

hidrolítica gerando a hidrólise do material. Este tipo de consequência em sistemas que contenham o princípio ativo pode facilitar com que o mesmo seja liberado para o meio.

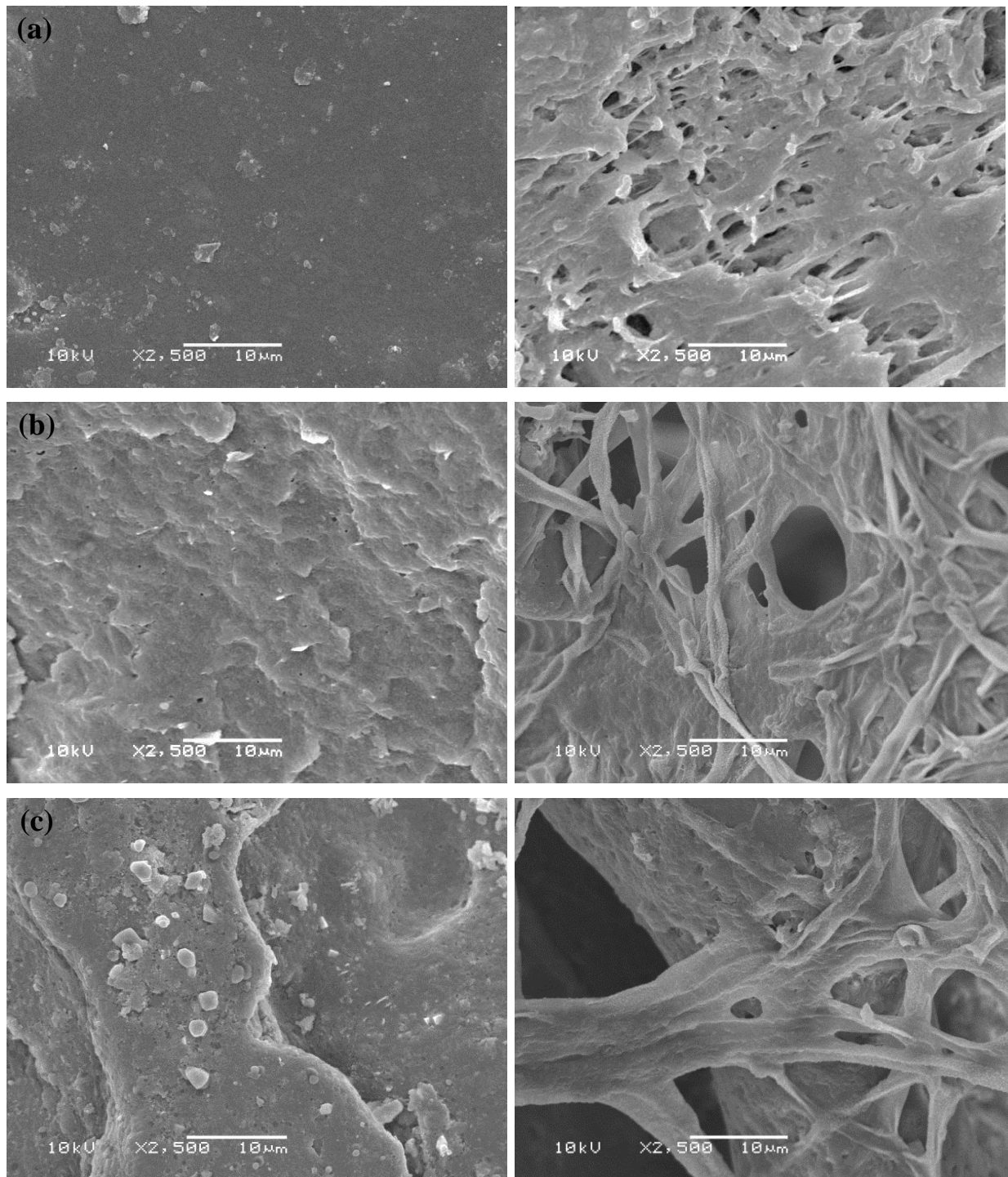


Figura 25. Micrografias de MEV dos sistemas (a) PHB, (b) PHB/5% NPK e (c) PHB/30% m-Bent antes e após 30 dias de ensaio de liberação em água.

Para os sistemas contendo NPK puro em Bent, é possível observar que a estrutura do polímero após a realização dos ensaios está fragilizada devido a maior presença de vazios na estrutura em relação a amostra de PHB puro. O sistema PHB/5% NPK, que apresenta um menor controle de liberação em comparação ao sistema PHB/30% m-Bent, possui um maior número de vazios em sua estrutura, indicativo. Conforme discutido anteriormente, a maior degradação durante o processamento deixou a estrutura mais sensível fazendo com que a mesma sofresse uma maior interação da água e conseqüentemente liberasse os componentes com maior rapidez. Esta maior fragilidade, em comparação com os outros sistemas, é um indicativo de que com a quebra das cadeias, ocorre a liberação dos componentes presos entre elas.

5.3.1.2 Cinética de liberação de fertilizantes

A investigação da cinética de liberação dos fertilizantes nos testes de liberação controlada foi realizada para os sistemas contendo 5% de NPK puro e 30% de m-Bent aplicando o modelo proposto por Korsmeyer e Peppas¹³¹.

O modelo foi aplicado para os dados obtidos a partir das 24 h iniciais de ensaio, pois anteriormente a este período existe predominantemente o escoamento dos compostos adsorvidos na parte externa do suporte polimérico. Este tipo de evento é típico de sistemas de liberação controlada e é conhecido como *efeito booster*. Sendo assim, este tipo de resultado não se ajusta aos modelos utilizados. A Tabela XVI apresenta os parâmetros obtidos a partir da representação gráfica do modelo de Korsmeyer-Peppas na Figura 26.

É possível verificar que os dados se ajustaram a um modelo de difusão de Fick. Este fato pode ser suportado levando-se em consideração os valores de n encontrados a partir do modelo de Korsmeyer-Peppas.

Tabela XVI. Parâmetros cinéticos dos modelos utilizados nos ensaios de liberação controlada.

Modelo	Equação	Parâmetro	Sistema	
			PHB/5% NPK	PHB/30% m-Bent
Korsmeyer-Peppas	$\frac{M_t}{M_\infty} = k_{KP} t^n$	R^2	0,9249	0,9202
		n	0,3019	0,3328
		k_{KP}	5,59	3,72

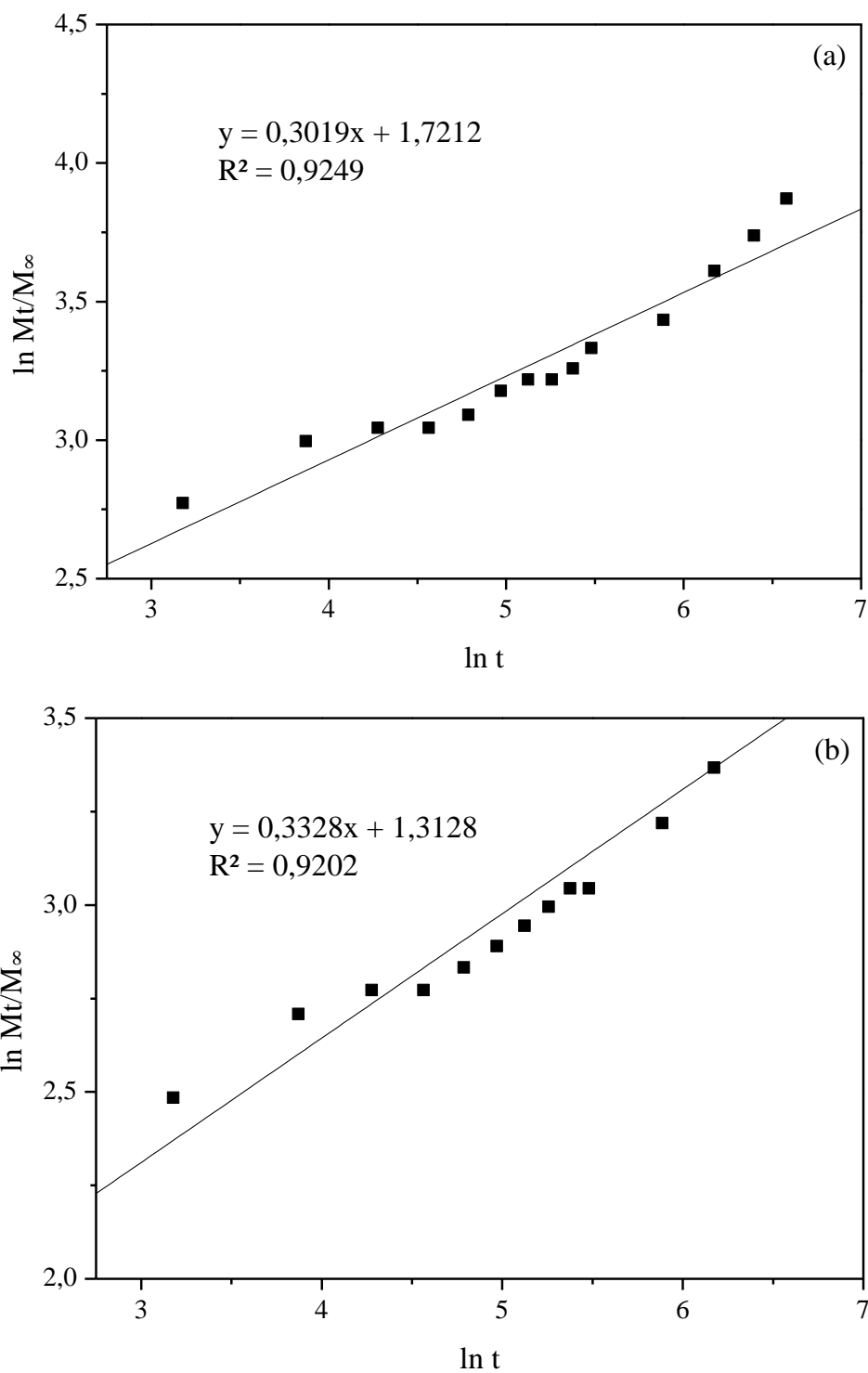


Figura 26. Curvas de liberação traçadas a partir do modelo de Korsmeyer-Peppas para os sistemas (a) PHB/5% NPK e (b) PHB/30% m-Bent.

A partir dos resultados, foi encontrada uma boa aptidão do modelo para a liberação em água. Em todos os sistemas estudados, os gráficos indicam que a liberação do fertilizante segue um comportamento muito próximo ao linear nos primeiros 30 dias de liberação. Aliado

a este fato, os valores de n (dentro do valor limite de 0,5) mostram que o transporte dos compostos ativos segue o mecanismo de difusão de Fick.

Neste tipo de sistema, a difusão do fertilizante para o meio ocorre pelo intumescimento da matriz e através dos poros existentes no material^{4,6,133}. A entrada de água nestes canais formados arrasta estes compostos solúveis fazendo com que gradativamente eles saiam para o meio. Devido a estes resultados, é possível afirmar que dentro do período de análise é possível realizar um controle e uma estimativa da quantidade de compostos liberados em função do tempo.

Outra relação importante que a aplicação deste modelo mostra se dá através do comparativo entre as constantes de proporcionalidade k_{KP} dos dois sistemas, onde quanto maior o valor da constante maior é a taxa com que os compostos ativos são liberados. Os valores encontrados nesta modelagem corroboram os resultados até então obtidos, pois devido ao bom ajuste da curva o experimento se mostra com uma boa confiabilidade.

5.3.2 Lixiviação

Para que o sistema tenha aplicabilidade, é necessário que os compostos ativos sejam liberados em solo. De maneira a verificar se os mesmos possuem tal função neste ambiente, foram realizados testes de lixiviação. As análises utilizaram o mesmo princípio de medida com valores de condutividade iônica. Os resultados são apresentados na Tabela XVII utilizando como comparação a liberação de uma mesma quantidade de componentes ativos puros.

Tabela XVII. Percentual de liberação no teor de compostos ativos no ensaio de lixiviação.

Sistema	Teor liberado em 1 dia (%)	Teor liberado em 10 dias (%)	Teor liberado em 20 dias (%)
PHB/5% NPK	13 ± 3	18 ± 4	37 ± 4
PHB/30% m-Bent	9 ± 1	12 ± 1	17 ± 3

Assim como nos resultados de liberação em solução, a taxa com que os componentes são liberados no solo sofreu redução em relação ao fertilizante puro, sendo que o sistema contendo m-Bent mostrou maior controle na liberação dos componentes em relação ao sistema contendo NPK. Em ambos os casos, os valores de liberação foram inferiores aos encontrados no ensaio em solução. Um fator que pode estar influenciando na quantidade de

componentes medidos é a possível retenção destes pelo solo. Devido à capacidade do solo em adsorver os íons do fertilizante, a quantidade total de íons medidos em relação ao sistema de liberação em água deve sofrer uma drástica redução no mesmo período de ensaio. Por esta razão, a relação entre as duas análises deve ser feita de maneira relativa, analisando o teor de redução dos compostos ativos.

Além do maior controle do sistema contendo m-Bent, pode ser observado que existe uma linearidade no teor de compostos liberados ao longo do tempo de análise. Este fato pode ser explicado uma vez que neste tipo de meio o polímero não se encontra completamente solvatado pela solução durante todo o tempo, e o fertilizante encontra-se confinado junto às nanopartículas. No caso no sistema PHB/5% NPK, além dos compostos ativos estarem mais expostos, tem-se a degradação prévia da matriz polimérica durante o processamento que pode facilitar a liberação.

Através deste resultado, estima-se que quando o sistema estiver sendo aplicado em um solo adequado ao plantio, possa ser calculada com precisão a quantidade específica de agroquímico liberada nos primeiros dias de aplicação. Desta maneira, este tipo de sistema apresenta vantagens diante da tecnologia utilizada atualmente.

Apesar de que em um primeiro momento o sistema apresente certa linearidade na liberação, diferentemente do meio aquoso em que foi realizado o teste de liberação controlada, a matriz polimérica está submetida a outros fatores como, por exemplo, a biodegradação que podem influenciar na liberação dos compostos ativos. Sendo assim, a utilização de um modelo que descreva com precisão a influência sobre a liberação torna-se limitada. Além do processo de intumescimento causado pela água e a porosidade do material, a presença de microrganismos que degradam a matriz polimérica influencia na taxa de liberação dos compostos e pode comprometer assim a sua linearidade.

5.4 BIODEGRADAÇÃO EM SOLO

A biodegradação dos sistemas poliméricos obtidos possui impacto direto no teor de compostos liberados no solo. Além do processo de degradação sofrido pela água, que causa intumescimento nas cadeias do material e a liberação dos compostos, a ação dos microrganismos faz com que os componentes que ficam retidos entre elas sejam liberados com a biodegradação. Sendo assim, pode ser feita uma relação entre a taxa com que a matriz é consumida e a velocidade com que estes compostos são liberados.

O ensaio de biodegradação foi realizado em diferentes tipos de solos para determinar a velocidade com que as cadeias são consumidas e para avaliar como as propriedades da matriz e os componentes constituintes da mistura afetam o processo. Os solos utilizados constituem-se em um solo simulado produzido conforme ASTM G160-12¹⁴⁵ e um solo natural característico da região descrito no item 4.6. A Tabela XVIII apresenta a variação de massa dos sistemas submetidos ao ensaio de biodegradação em um período de 90 dias, em solo natural e em solo simulado.

Tabela XVIII. Variação de massa dos sistemas submetidos ao ensaio de biodegradação em solo natural e solo simulado.

Sistema*		Tempo (dias)					
		15	30	45	60	75	90
Solo simulado	PHB	+0,7	-1,8	-2,7	-5,3	- 21,6	- 28,8
	PHB/15% Bent	+1,2	-1,6	-2,5	-4,5	- 25,5	-32,0
	PHB/30% Bent	+0,9	-2,6	-4,2	-5,3	- 28,9	- 37,3
	PHB/5% NPK	+1,4	-5,4	-6,8	-12,2	- 29,6	- 41,1
	PHB/10% NPK	+1,8	-6,5	-9,6	-18,9	- 54,5	- 75,2
	PHB/15% m-Bent	+0,8	-5,1	-7,3	-9,8	- 28,2	- 77,2
	PHB/30% m-Bent	+0,6	-8,8	-9,1	-11,5	- 52,1	- 76,9
Solo natural	PHB	-4,0	-4,3	-6,9	-11,2	- 12,7	- 13,0
	PHB/15% Bent	-1,8	-2,6	-4,9	-7,6	- 13,7	- 17,0
	PHB/30% Bent	-4,2	-5,3	-8,6	-14,3	- 17,5	- 33,8
	PHB/5% NPK	-5,9	-9,6	-16,7	-28,5	- 28,4	- 34,8
	PHB/10% NPK	-11,8	-16,8	-20,3	-31,2	- 43,2	- 65,2
	PHB/15% m-Bent	-6,4	-8,2	-11,7	-19,5	- 23,8	- 33,8
	PHB/30% m-Bent	-8,4	-15,7	-19,6	-23,6	- 34,9	- 50,3

* Resultados de variação de massa em percentual sobre a massa inicial.

Para os filmes dos sistemas biodegradados em solo simulado, nos primeiros 15 dias de ensaio houve um pequeno aumento de massa. Paralelo a este aumento, ocorreu o surgimento de regiões mais claras que podem estar relacionadas à adesão e crescimento de microrganismos na superfície do material. Após este período, houve um decréscimo contínuo na massa dos filmes indicando que o material sofreu perdas por processos bióticos. Para maiores tempos de ensaio, a taxa de biodegradação se tornou mais acentuada com uma

elevada fragmentação das amostras. Também é possível observar que com o aumento do tempo existe um maior predomínio de regiões mais claras com um maior número de falhas na estrutura nos filmes ¹⁵⁴, conforme Figura 27.

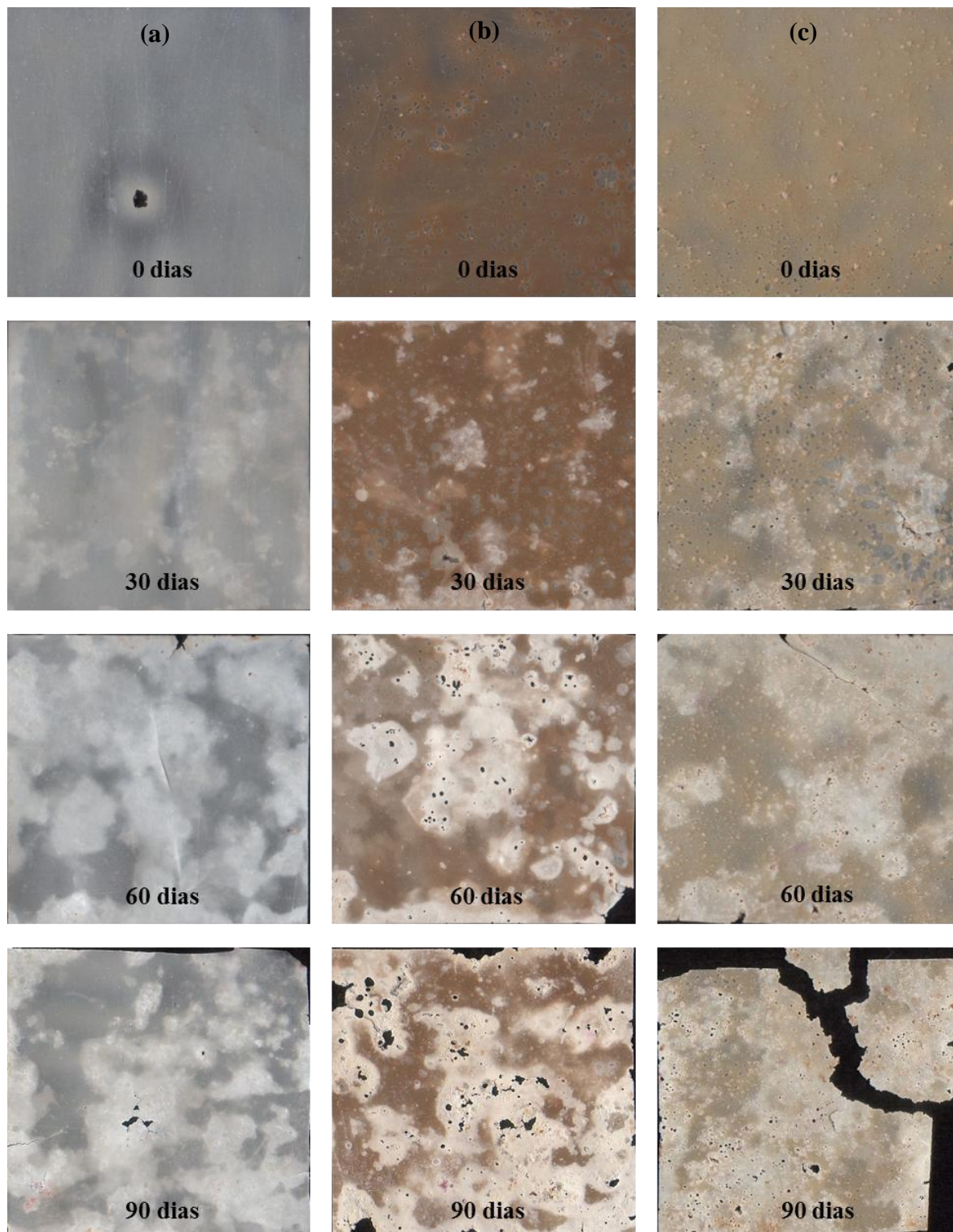


Figura 27. Imagens das amostras de PHB (a) puro, (b) PHB/5%NPK, e (c) PHB/30% m-Bent nos diferentes tempos de ensaio em solo simulado.

5.4.1 Morfologia

Após os ensaios de biodegradação, os sistemas tiveram a sua morfologia analisada por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Através destas análises pode ser visualizada a extensão da biodegradação dos sistemas. Para todos os sistemas analisados em solo simulado é possível observar a formação de regiões com coloração mais claras que podem estar associadas à adesão e ação de microrganismos na superfície do material (Figura 27). Visualmente, a ação dos microrganismos ocorre preferencialmente nestas regiões devido ao maior número de falhas na estrutura dos filmes¹⁵⁴. Através da análise de MO é possível observar na Figura 28 a imagem ampliada das diferentes regiões apresentadas nos filmes após o ensaio.

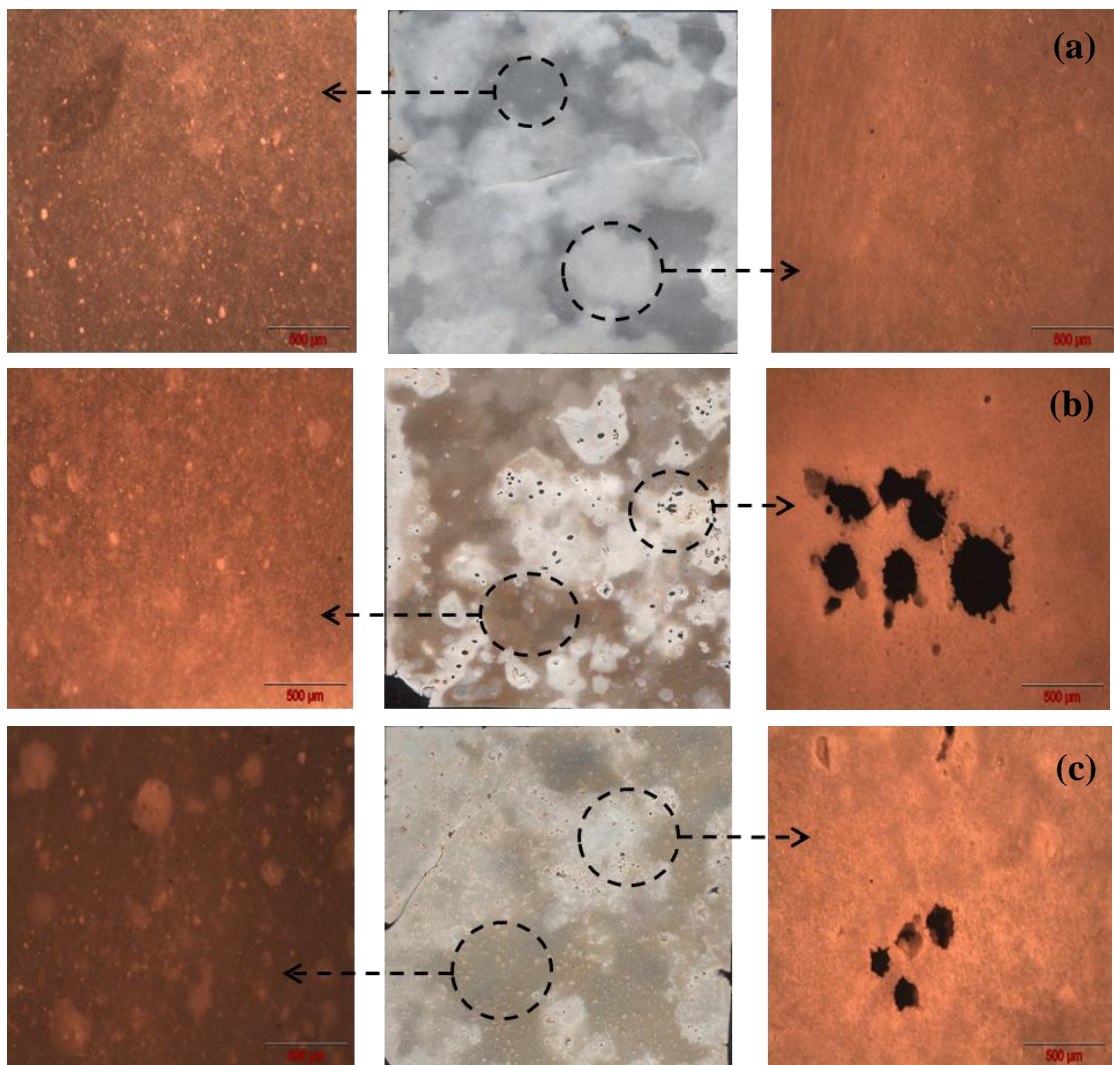


Figura 28. Micrografias das amostras de (a) PHB, (b) PHB/5% NPK, e (c) PHB/30% m-Bent no período de 60 dias de ensaio em solo simulado.

Os filmes de PHB apresentam uma estrutura mais homogênea e sem grandes falhas em comparação aos sistemas contendo fertilizante puro e incorporado em m-Bent. Para estes sistemas é possível verificar a presença de vazios na estrutura, onde a amostra contendo NPK puro apresenta mais falhas estruturais do que a amostra contendo m-Bent. Este fato pode ser um indicativo de que a maior degradação da matriz durante o processamento pode ter tido influência na taxa com que o material é atacado pelos microrganismos, devido a suas propriedades finais serem inferiores aos demais sistemas.

Apesar de as estruturas dos materiais visualmente apresentarem apenas alguns pontos de degradação, através da análise da microestrutura é possível observar que as regiões de degradação estão homogêneas por toda a amostra. As micrografias de MEV da Figura 29 mostram a morfologia dos filmes fraturados criogenicamente antes e após 60 dias de ensaio em solo natural.

Observa-se que todas as amostras antes do ensaio de biodegradação apresentam uma morfologia com estrutura regular em relação às amostras analisadas após o período de 60 dias. Aparentemente, a amostra de PHB puro apresenta uma estrutura mais regular em relação às amostras que contêm partículas, e a amostra contendo NPK livre apresenta uma estrutura com maior rugosidade devido ao fato dos compostos do fertilizante degradarem a matriz durante o processamento. Já nos sistemas contendo a nanopartícula, a proteção que ela realiza na matriz promove uma morfologia mais próxima ao PHB puro.

Todos os sistemas apresentaram, após o período de ensaio de biodegradação, uma morfologia bastante afetada pela ação dos microrganismos. Apesar disso, é possível observar que a estrutura contendo NPK livre apresenta uma maior degradação com maior presença de vazios, indicativo de que uma maior quantidade de material foi consumida, corroborando os resultados de variação de massa da Tabela XVIII. Enquanto isso, as amostras de polímero puro e contendo nanopartículas possuem uma estrutura organizada em camadas. Tais diferenças morfológicas corroboram o fato de que estruturas com menor resistência e uma degradação mais elevada facilitam o processo de biodegradação devido a fatores como o menor comprimento de suas cadeias e organização estrutural mais dificultada.

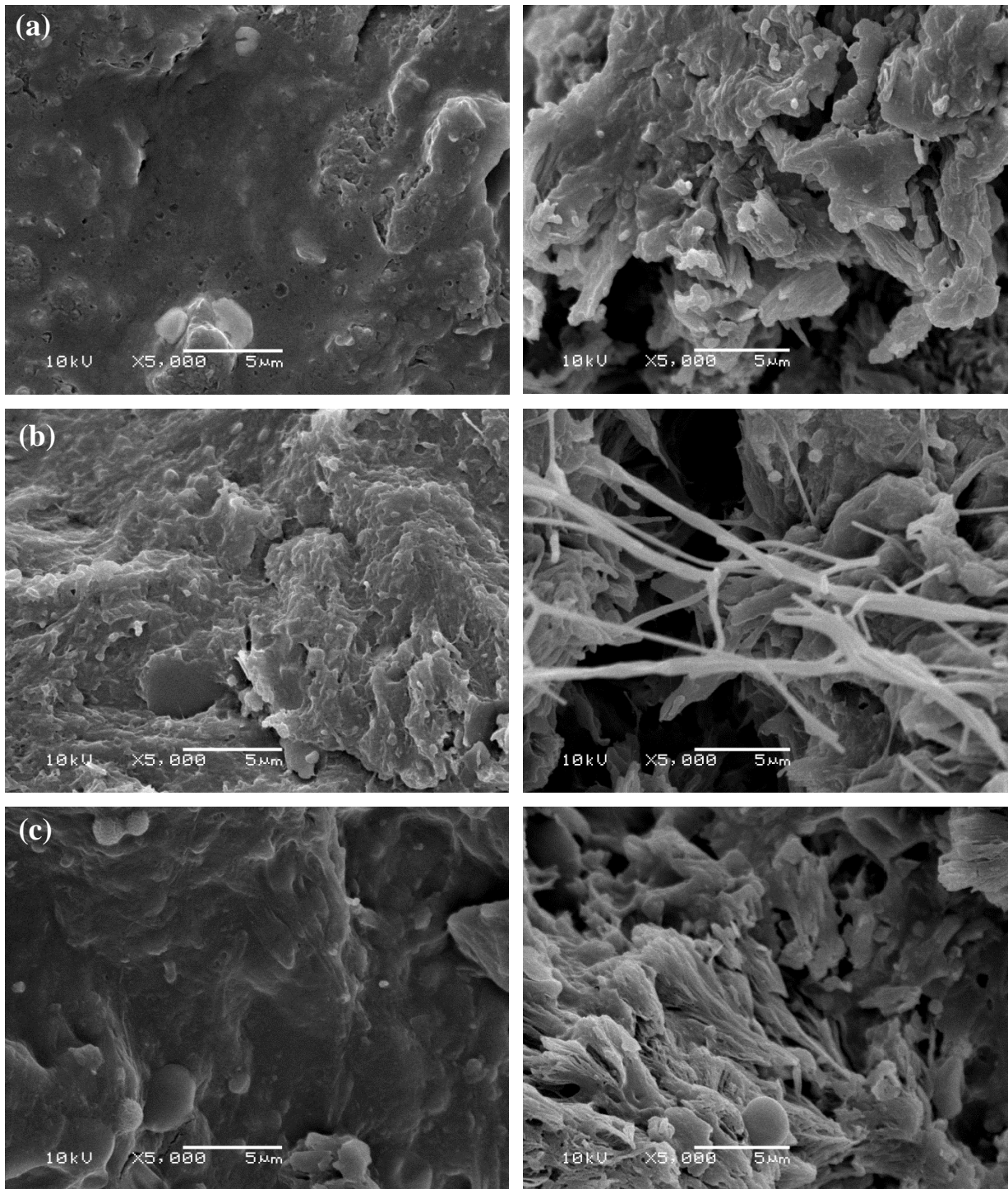


Figura 29. Micrografias de MEV dos sistemas (a) PHB, (b) PHB/5% NPK, e (c) PHB/30% m-Bent antes e após 60 dias de ensaio de biodegradação.

Após os ensaios de biodegradação, as amostras também foram avaliadas por DSC. Através destes resultados, é possível observar que o consumo do polímero mudou a

característica de fusão da matriz. A Figura 30 apresenta as curvas de fusão com os valores obtidos de X_c para a amostra de PHB antes e após os ensaios de 60 dias em solo natural.

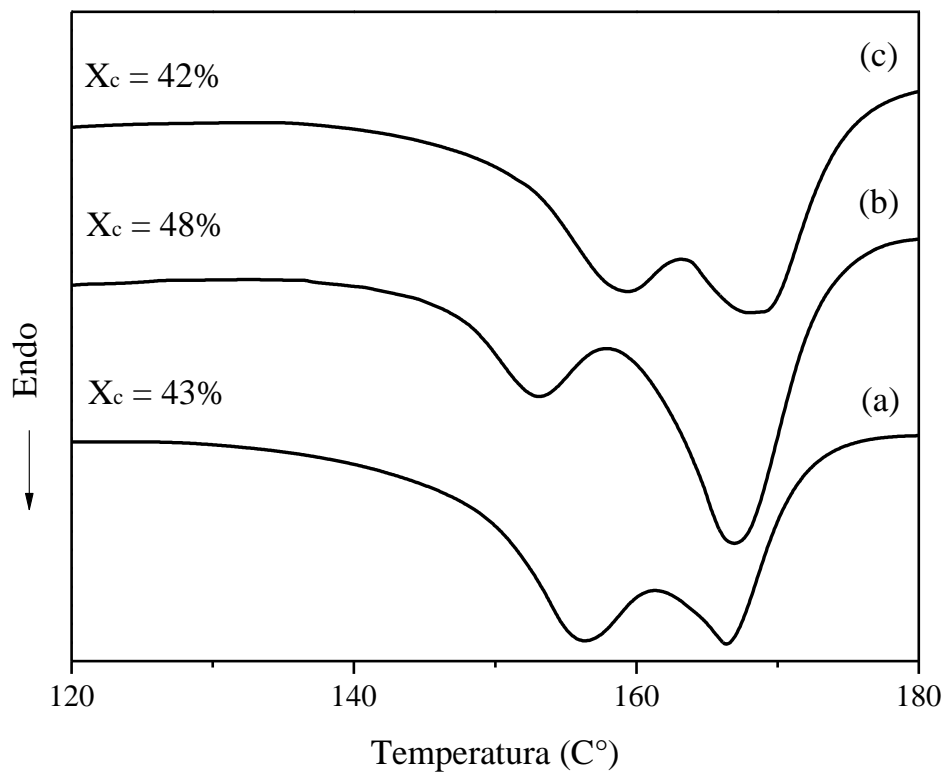


Figura 30. Curvas de fusão do primeiro aquecimento da amostra de PHB (a) no tempo inicial e das regiões (b) colonizadas e (c) não colonizadas após 60 dias de ensaio.

A variação nas intensidades dos picos pode ser um indício de que o consumo da matriz polimérica ocorreu preferencialmente através das frações amorfas e/ou que possuam cristalitos menores. A curva da região que não possui predomínio aparente de microrganismos possui um perfil de fusão muito semelhante à curva do PHB no tempo inicial, o que pode ser indicativo de que nesta região exista um maior teor cristalino. Devido ao maior processo de degradação, a curva da região com um maior predomínio aparente de microrganismos apresenta uma mudança na intensidade dos picos, com aumento da área referente à fusão de cristalitos maiores e/ou mais perfeitos.

Embora a determinação de cristalinidade apresente um erro experimental elevado, o aumento nos valores de X_c para a região com maior presença de microrganismos corrobora com esta hipótese. Com o consumo mais elevado das regiões amorfas existe um aumento da fração cristalina que passa a ser consumida posteriormente^{12,15,16,155}.

5.5 MECANISMOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

De acordo com os resultados das análises de liberação dos compostos ativos, é possível propor mecanismos associados aos diferentes sistemas obtidos no âmbito deste trabalho. Os mecanismos propostos quando utilizados em um meio adequado podem ser aplicados na liberação dos componentes sob duas frentes:

1) Primeiros 30 dias

Neste período, existe uma rápida liberação de compostos nas primeiras 24 horas (*efeito booster*) relativa aos componentes da mistura que se encontram na periferia da amostra e assim não possuem uma barreira que impeça sua liberação para o solo. Após este período, durante aproximadamente 30 dias o sistema libera seus componentes lentamente e de maneira linear, sendo afetado em maior parte pelo aumento no espaçamento entre as cadeias e em menor parte pela formação de vazios ocasionados pela degradação hidrolítica da água, que liberam os compostos para o meio por difusão (Figura 31).

2) 30 a 90 dias

Neste período, existe uma elevada taxa de degradação ocasionada pela ação de microrganismos. Devido a esta degradação a matriz libera os compostos de acordo com a velocidade de consumo do material, que é influenciada pelas características do solo utilizado (pH, umidade, entre outras). Desta maneira, esta etapa do mecanismo de liberação possui uma elevação da taxa com que os componentes são liberados (Figura 31).

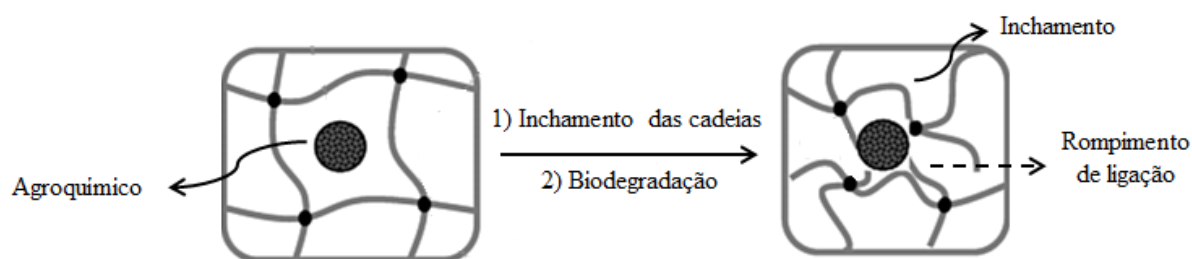


Figura 31. Esquema dos mecanismos de liberação dos compostos ativos ¹²⁷.

Embora de uma maneira geral a atuação dos sistemas seja dividida nestas duas etapas principais, as características individuais dos sistemas possuem dependência direta nas

propriedades da matriz polimérica. Em comparação aos sistemas contendo apenas princípios ativos livres, aqueles contendo nanopartículas modificadas atuam na liberação de maneira mais lenta e controlada. A presença de nanopartículas pode tanto gerar um acréscimo nas propriedades do material quanto torná-lo mais resistente às ações do ambiente em que está submetido. Deste modo, o tempo de difusão dos compostos para o meio é elevado devido a estes estarem incorporados nestas nanopartículas.

Mesmo tratando-se de um termoplástico, com propriedades que o tornam mecanicamente mais resistente, este mecanismo aqui proposto para a matriz de PHB está de acordo com modelos observados por diversos pesquisadores nas áreas de liberação controlada de medicamentos e de agroquímicos a partir de hidrogéis poliméricos^{3,4,113-126,133,134}. Devido às melhores propriedades que os sistemas obtidos neste trabalho possuem em comparação a estes hidrogéis, foram obtidas reduções nos teores de liberação superiores às encontrados na literatura e que se adequam a normas internacionais de liberação^{6,153}. Outra característica importante é que, devido a matriz ser termoplástica, existem muitas possibilidades de aplicações dos sistemas como suportes fixos para plantas como filmes e tubetes, por exemplo, ou mesmo à possibilidade de utilizar a formulação na forma de grãos a serem adicionados ao solo.

Desta maneira, os sistemas obtidos neste trabalho apresentam vantagens sobre os produtos descritos na literatura e comercializados atualmente. Em primeiro lugar, a preparação das formulações pode ser realizada facilmente e em grande escala industrial, sendo que a mistura com os agroquímicos é realizada de maneira mecânica com o uso de equipamentos industriais convencionais.

Outro fato importante é que o processo de incorporação dos agroquímicos em nanopartículas pode ser realizado através de reações de modificação relativamente simples e com fáceis processos de purificação. Do ponto de vista econômico, a utilização das nanopartículas, apesar de agregar custos à produção, pode gerar sistemas mais rentáveis e sustentáveis em longo prazo, reduzindo os gastos extras com aplicações de agroquímicos em excesso e eventuais impactos ambientais decorrentes de sua utilização.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram obtidos diferentes sistemas poliméricos para aplicação na liberação controlada de fertilizantes do tipo NPK utilizando uma matriz de PHB, através de mistura no estado fundido. Os sistemas preparados possuem diferentes proporções de componentes, onde o primeiro foi obtido através da mistura do fertilizante NPK puro com o polímero, e o segundo sistema foi obtido em duas etapas. Primeiramente o NPK foi incorporado na nanopartícula Bent, gerando uma nanopartícula com componentes ativos em sua estrutura (m-Bent), sendo posteriormente misturada ao PHB.

De uma maneira geral, os sistemas PHB/NPK apresentaram propriedades inferiores em relação ao polímero puro e aos sistemas PHB/m-Bent. A presença dos compostos ativos livres para interação com a matriz levaram a sua degradação durante o processamento. Desta maneira, pode ser visto através das análises térmicas e dinâmico-mecânicas que estes sistemas possuem uma menor estabilidade térmica e deficiência em suas propriedades viscoelásticas, como menor módulo de armazenamento e pior capacidade de absorção e dissipação de energia, indicando algumas limitações de obtenção e utilização devido à elevada fragilidade.

Nos sistemas PHB/m-Bent, os componentes ativos do NPK se encontram confinados entre as lamelas da argila fazendo com que a matriz não degrade significativamente durante o processamento. A manutenção das propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas mostrou que esse tipo de sistema possui melhores características de processamento, aumentando assim sua gama de utilização.

Os estudos de liberação controlada dos componentes ativos mostraram que tanto o NPK puro quanto a nanopartícula m-Bent levam aproximadamente 24 h para que todos os seus componentes ativos sejam liberados. Sendo assim, sua utilização direta poderia levar a muitas perdas, justificando a utilização de sistemas que realizem a redução desta liberação.

Os sistemas PHB/NPK apresentaram uma redução de até 81% no teor de componentes liberados nas primeiras 24 h de ensaio, e uma redução de até 48% em um período de 30 dias de ensaio. Os sistemas PHB/m-Bent, que apresentam duas espécies capazes de atuar no controle da liberação dos componentes, também apresentaram um elevado controle na taxa de liberação dos componentes, onde, durante o período de 30 dias houve uma redução na proporção dos componentes liberados em relação aos compostos puros de até 74%. Além desta grande redução, através de estudos cinéticos foi possível verificar que a difusão dos componentes para o meio ocorre de maneira linear, sendo possível realizar um planejamento e

traçar um perfil de liberação. Para as análises de lixiviação, foi visto que o controle na liberação continua válido para todos os sistemas, porém é necessário levar em consideração as questões que podem promover a degradação da matriz polimérica e assim possam vir a afetar a taxa com que os compostos são liberados.

Os testes de biodegradação mostraram que, indiferente da presença de NPK, a matriz de PHB sofre ação dos microrganismos, levando a sua degradação e, conseqüentemente, liberação dos componentes. Os sistemas PHB/NPK e PHB/m-Bent apresentaram uma maior fragilidade estrutural (maior presença de vazios) em relação ao PHB puro. Essa maior fragilidade aparente pode ser indício de que a presença de cadeias menores, causada pela degradação durante o processamento, auxilie o processo biótico de degradação.

Estes resultados indicam que os sistemas obtidos apresentam potencial aplicação na liberação controlada de agroquímicos. A presença da matriz faz com que os componentes ativos não sejam liberados com grande facilidade, e através da ação de microrganismos ou de fatores externos como umidade, por exemplo, se possa ter um maior controle do processo. O uso das nanopartículas também apresentou grande importância, pois além da maior estabilidade que elas garantem à matriz durante o processamento, a redução da liberação ou mesmo a taxa com que os componentes são difundidos proporcionou maior controle em relação aos demais sistemas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Velasco, L. O. M.; Capanema, L. X. L.; *BNDES Setorial* **2006**, 24, 69.
2. McKinlay, R.; Voulvoulis, N.; Ragnarsdottir, K. V.; *Pollutants, Human Health and the Environment: A Risk Based Approach*; Wiley: Chinchester, 2012
3. Dubey, S.; Jhelum, V.; Patanjali, P. K.; *J. Sci. Ind. Res.* **2011**, 70, 105.
4. Roy, A.; Singh, S. K.; Bajpai, J.; Bajpai, A. K.; *Cent. Eur. J. Chem.* **2014**, 12, 453.
5. Perlatti, B.; Bergo, P. L. S.; da Silva, M. F. G. F.; Fernandes, J. B.; Forim, M. R.; In *Development of Safer and More Effective Technologies*; Trdan, S. (Edt.); Intech: Rijeka, 2013, p 523.
6. Rashidzadeh, A.; Olad, A.; *Carbohyd. Polym.* **2014**, 114, 269.
7. Daitx, T. S.; Carli, L. N.; Mauler, R. S.; *Processo para o Preparo de Sistemas Poliméricos Biodegradáveis Aplicados à Liberação Controlada de Agroquímicos e Produtos*, BR1020150164548.
8. Daitx, T. S.; Carli, L. N.; Crespo, J. S.; Mauler, R. S.; *Appl. Clay Sci.* **2015**, 115, 157.
9. Lenz, R. W.; Marchessault, R. H.; *Biomacromolecules* **2005**, 6, 1.
10. Vieira, M. G. A.; da Silva, M. A.; dos Santos, L. O.; Beppu, M. M.; *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 254.
11. Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous, L.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 125.
12. Bastioli, C.; *Handbook of Biodegradable Polymers*; Rapra Technology: Shawbury, 2005
13. Zhang, J.; Mungara, P.; Jane, J.; *Polymer* **2001**, 42, 2569.
14. De Paoli, M.-A.; *Degradação e Estabilização de Polímeros*; Chemkeys: Campinas, 2008
15. Costa, C. Z.; de Albuquerque, M. C. C.; Brum, M. C.; Castro, A. M.; *Quim. Nova* **2015**, 38, 259.
16. Wang, S.; Song, C.; Chen, G.; Guo, T.; Liu, J.; Zhang, B.; Takeuchi, S.; *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 87, 69.
17. Sudesh, K.; Abe, H.; Doi, Y.; *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 1503.
18. Ha, C.-S.; Cho, W.-J.; *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 759.
19. Margaert, J.; Webb, A.; Anderson, C.; Wouters, A.; Swings, J.; *Appl. Environ. Microbiol.* **1993**, 59, 3233.
20. Flemming, H.-C; Ridgway, H.; *Marine and Industrial Biofouling*; Springer: Berlin, 2009
21. Silva, L. F.; Gomez, J. G. C.; *Quím. Nova* **2007**, 30, 1732.
22. Chanprateep, S.; *J. Biosci. Bioeng.* **2010**, 110, 621.
23. Du, G.; Chen, J.; Yu, J.; Lun, S.; *J. Biotechnol.* **2001**, 88, 59.

24. Budde, C. F.; Riedel, S. L.; Hübner, F.; Risch, S.; Popović, M. K.; Rha, C.; Sinskey, A. J.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2011**, *89*, 1611.
25. Wang, J.; Yu, H.-Q.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, *75*, 871.
26. D. Byron; *Trends Biotechnol.* **1987**, *5*, 246.
27. Poirier, Y.; *Prog. Lipid Res.* **2002**, *41*, 131.
28. Zinn, M.; Witholt, B.; Egli, T.; *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2001**, *53*, 5.
29. Suriyamongkol, P.; Weselake, R.; Narine, S.; Moloney, M.; Shah, S.; *Biotechnol. Adv.* **2007**, *25*, 148.
30. Kaminsky, W.; *Polyolefins: 50 yers after Ziegler and Natta I*; Springer: Berlim, 2013
31. Kobayashi, S.; Ritter, H.; Caplan, D.; *Enzyme-Catalyzed Synthesis of Polymers*; Springer: Berlin, 2006
32. Juzwa, M.; Jedliński, Z.; *Macromolecules* **2006**, *39*, 4627.
33. Okada, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 87.
34. Guillaume, S. M.; Annunziata, L.; delRosál, I.; Iftner, C.; Maron, L.; Roesky, P. W.; Schmid, M.; *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3077.
35. Tokiwa, Y.; Ugwu, C. U.; *J. Biotechnol.* **2007**, *132*, 264.
36. Iwata, T.; Fujita, M.; Aoyagi, Y.; Fujisawa, T. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1803.
37. Sato, H.; Ando, Y.; Dybal, J.; Iwata, T.; Noda, I.; Ozaki, Y.; *Macromolecules* **2008**, *41*, 4305.
38. Maiti, P.; Batt, C. A.; Giannelis, E. P.; *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 3393.
39. Liu, Q.-S.; Zhu, M.-F.; Wu, W.-H.; Qin, Z.-Y.; *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *94*, 18.
40. Abe, H.; *Macromol. Biosci.* **2006**, *6*, 469.
41. Li, S.-D.; He, J.-D.; Yu, P. H.; Cheung, M. K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 1530.
42. Nguyen, S.; Yu, G.; Marchessault, R. H.; *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 219.
43. Ariffin, H.; Nishida, H.; Shirai, Y.; Hassan, M. A.; *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1433.
44. Yamaguchi, M.; Arakawa, K.; *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1479.
45. El-Hadi, A.; Schnabel, R.; Straube, E.; Müller, G.; Henning, S.; *Polym. Test.* **2002**, *21*, 665.
46. Falcone, D. M. B.; Agnelli, J. A. M.; Faria, L. I. L. *Polímeros* **2007**, *17*, 5.
47. Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S.; Rosa, M. D.; *Trends Food Sci. Technol.* **2008**, *19*, 634.
48. Sorrentino, A.; Gorrasi, G.; Vittoria, V.; *Trends Food Sci. Technol.* **2007**, *18*, 84.
49. Rhim, J.-W.; Hong, S.-I.; Há, C.-S.; *Food Sci. Technol.* **2009**, *42*, 612.
50. Paul, D. R.; Robeson, L. M.; *Polymer* **2008**, *49*, 3187.

51. Kumar, A. P.; Depan, D.; Tomer, N. S.; Singh, R. P.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 479.
52. Jordan, J.; Jacob, K. I.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M. A.; Jasiuk, I.; *Mat. Sci. Eng. A* **2005**, *393*, 1.
53. Ray, S. S.; Okamoto, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539.
54. Alexandre, M.; Dubois, P.; *Mater. Sci. Eng. R* **2000**, *28*, 1.
55. Bruzaud, S.; Bourmaud, A.; *Polym. Test.* **2007**, *26*, 652.
56. Botana, A.; Mollo, M.; Eisenberg, P.; Sanchez, R. M. T.; *Appl. Clay Sci.* **2010**, *47*, 263.
57. Cabedo, L.; Plackett, D.; Giménez, E.; Lagarón, J. M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 3669.
58. Bordes, P.; Pollet, E.; Bourbigot, S.; Avérous, L.; *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1473.
59. Carli, L. N.; Bianchi, O.; Machado, G.; Crespo, J. S.; Mauler, R. S.; *Mat. Sci. Eng. C* **2013**, *33*, 932.
60. Carli, L. N.; Crespo, J. S.; Mauler, R. S.; *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42*, 1601.
61. Shan, G.-F.; Gong, X.; Chen, W.-P.; Chen, L.; Zhu, M.-F.; *Colloid Polym. Sci.* **2011**, *289*, 1005.
62. Baek, J.-Y.; Xing, Z.-C.; Chan, K. C.; Tsui, C. P.; Yu, P. H. F.; Leung, M. C. P.; Uskokovic, P. S.; *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 1617.
63. Yu, W.; Lan, C.-H.; Wang, S.-J.; Fang, P.-F.; Sun, Y.-M.; *Polymer* **2010**, *51*, 2403.
64. Hsu, S.-F.; Wu, T.-M.; Liao, C.-S. J.; *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2007**, *45*, 995.
65. Tem, E.; Turtle, J.; Bahr, D.; Jiang, L.; Wolcott, M.; *Polymer* **2010**, *51*, 2652.
66. Carli, L. N.; Daitx, T. S.; Soares, G. V.; Crespo, J. S.; Mauler, R. S.; *Appl. Clay Sci.* **2014**, *87*, 311.
67. Choi, W. M.; Kim, T. W.; Park, O. O.; Chang, Y. K.; Lee, J. W.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 525.
68. Duan, B.; Wang, M.; Zhou, W.-Y.; Cheung, W.-L. *Polym. Eng. Sci.* **2011**, *51*, 1580.
69. Wang, Y.; Jabarin, S. A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 1455.
70. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1119.
71. Carli, L. N.; Daitx, T. S.; Guégan, R.; Giovanela, M.; Crespo, J. S.; Mauler, R. S.; *Polym. Int.* **2015**, *64*, 235.
72. Santos, P. S.; *Tecnologia de Argilas, Aplicada às Argilas Brasileiras – Fundamentos*; Edgar Blücher: São Paulo, 1975
73. Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S.; *Quím. Nova* **2007**, *30*, 146.

74. Silva, A. R. V.; Ferreira, H. C.; *Rev. Eletr. Mater. Proc.* **2008**, *3*, 26.
75. Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G.; *Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science*; Elsevier: Amsterdam, 2006
76. Díaz, F. R. V.; Santos, P. S.; *Quím. Nova* **2001**, *24*, 345.
77. Teixeira-Neto, É.; Teixeira-Neto, Â. A.; *Quím. Nova* **2009**, *32*, 809.
78. Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Díaz, F. R. V.; *Appl. Clay Sci.* **2008**, *42*, 8.
79. Kim, N. H.; Malhotra, S. V.; Xanthos, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *96*, 29.
80. Yuan, P.; Southon, P. D.; Liu, Z.; Green, M. E. R.; Hook, J. M.; Antill, S. J.; Kepert, C. J.; *J. Phys. Chem C* **2008**, *112*, 15742.
81. Lummus, J. L.; Azar, J. J.; *Drilling Fluids Optimization a Practical Field Approach*; PennWell: Tulsa, 1986
82. Avalos, F.; Ortiz, J. C.; Zitzumbo, R.; López-Manchado, M. A.; Verdejo, R.; Arroyo, M.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, *43*, 27.
83. Rousseaux, D. D. J.; Sclavons, M.; Godard, P.; Marchand-Brynaert, J.; *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 1194.
84. Guégan, R.; *Langmuir* **2010**, *26*, 19175.
85. Santos, K. S.; Dal Castel, C.; Liberman, S. A.; Oviedo, M. A. S.; Mauler, R. S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119*, 1567.
86. Armenta, S.; Quintás, G.; Garrigues, S.; de laGuardia, M.; *Trends Anal. Chem.* **2005**, *24*, 771.
87. Javaroni, R. C. A.; Landgraf, M. D.; Rezende, M. O. O.; *Quím. Nova* **1999**, *22*, 58.
88. Lintelmann, J.; Katayana, A.; Kurihara, N.; Shore, L.; Wenzel, A.; *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 631.
89. Martini, L. F. D. Caldas, S. S.; Bolzan, C. M. Bundt, A. C.; Primel, E. G.; Avila, L. A.; *Ciênc. Rural* **2012**, *42*, 1715.
90. Savenkova, L.; Gerberga, Z.; Muter, O.; Nikolaeva, V.; Dzene, A.; Tupureina, A.; *Process. Biochem.* **2002**, *37*, 719.
91. Araújo Neto, S. E.; Ramos, J. D.; Andrade Júnior, V. C.; Rufini, J. C. M.; Mendonça, V.; Oliveira, T. K.; *Rev. Bras. Frutic.* **2005**, *27*, 394.
92. Pessarkli, M.; *Handbook of Plant and Crop Physiology*; CRC Press: Nova Iorque, 2001
93. Khan, H. H.; Gopaldasundaram, P.; Joshi, O. P.; Nelli, E. V.; *Fertil. Res.* **1986**, *10*, 185
94. Fontes, R. V.; Santos, M. P.; Falqueto, A. R.; Silva, D. M.; *Rev. Bras. Frutic.* **2008**, *30*, 251.

95. Donato, V. M. T. S.; Andrade, A. G.; Souza, E. S.; França, J. G. E.; Maciel, G. A.; *Pesq. Agropec. Bras.* **2004**, *39*, 1087.
96. Taiz, L.; Zeiger, E.; *Fisiologia Vegetal*; Artmed: Porto Alegre, 2006
97. Souza, L. F.; Trindade, A. V.; Oliveira, A. M. G.; In *Mamão. Produção: Aspectos Técnicos*; Embrapa: Brasília, 2000, p. 26
98. Marschner, H.; *Mineral Nutrition of Higher Plants*; Academic press: Londres, 1988
99. Menguel, K.; Kirby, E. A.; *Principles of Plant Nutrition*; Lang Druck: Berna, 1987
100. Raij, B. V.; *Fertilidade do solo e adubação*; Ceres/Potafos: Piracicaba, 1991
101. Dunn, R. L.; Ottenbrite, R. M.; *Polymeric Drugs and Drugs Delivery Systems*; American Chemical Society: Washington, 1991
102. Nam, J.-P.; Park, S.-C.; Kim, T.-H., Jang, J.-Y.; Choi, C.; Jang, M.-K.; Nah, J.-W.; *Int. J. Pharm.* **2013**, *457*, 124.
103. Timko, B. P.; Whitehead, K.; Gao, W.; Kohane, S. D.; Farokhzad, O.; Anderson, D.; Langer, R.; *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41*, 1.
104. Wang, Q.; Hu, X.; Du, Y.; Kennedy, J. F.; *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82*, 842.
105. Reháková, M.; Čuvanová, S.; Dzivák, M.; Rimár, J.; Gaval'ová, Z.; *Curr. Opin. Solid. St. Mat. Sci.* **2004**, *8*, 397.
106. Yapparov, A. Kh.; Bikkinina, L. M.-Kh.; Yapparov, I. A.; Aliev, Sh. A.; Ezhkova, A. M.; Ezhkov, V. O.; Gazizov, R. R.; *Euras. Soil Sci.* **2015**, *48*, 1149.
107. Lommel, S.; A.; Willoughby, J. A.; Guenther, R., *Nanotechnology system for agricultural applications*, WO2013158620.
108. Pereira, E. I.; Minussi, F. B.; da Cruz, C. C. T.; Bernardi, A. C. C.; Ribeiro, C.; *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 5267.
109. Kim, K. S.; Kim, M.-T.; Ryu, J.-H.; Choi, J.-S.; Park, K. D.; Kang, H.-W.; Park, M.; *Korean J. Soil Sci. Fert.* **2013**, *46*, 610.
110. Hosaka, S.; Ozawa, H.; Tanzawa, H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *68*, 1147.
111. Akelah, A.; Kenawy, E. R.; Sherrington, D. C.; *Eur. Polym. J.* **1995**, *31*, 903.
112. Wang, Y.; Liu, M.; Ni, B.; Xie, L.; Zhang, X.; *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* **2011**, *48*, 806.
113. dos Santos, B. R.; Bacalhau, F. B.; Pereira, T. S.; Souza, C. F.; Faez, R.; *Carbohydr. Polym.* **2015**, *127*, 340.
114. McCornick, C. L.; Anderson, K. V.; Hutchinson, B. H.; *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1982**, *22*, 57.

115. Ingrid, M.; Auweter, H.; Koltenburg, S.; Schaefer, A.; Pflueger, P.; Blanz, B.; Goedel, W.; A.; *Nanoparticulate active ingrediente formulations*, WO200748730.
116. Ingrid, M.; Auweter, H.; Koltenburg, S.; Schaefer, A.; Pflueger, P.; Blanz, B.; Goedel, W.; A.; *Agrochemical nanoparticulate active ingrediente formulations*, WO20079323.
117. Singh, B.; Sharma, D. K.; Gupta, A.; Kumar, R.; *Appl. Clay Sci.* **2010**, *47*, 384.
118. Kumbhar, S.; Dave, A.; Aminabhavi, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 451.
119. Alimardan, Z.; Darabi, M.; Natori, R.; *Int. J. Biosci.* **2014**, *5*, 97.
120. Bortolin, A.; Aouada, F. A.; Mattoso, L. H. C.; Ribeiro, C.; *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 7431.
121. Rashidzadeh, A.; Olad, A.; Salari, D.; Reyhanitabar, A.; *J. Polym. Res.* **2014**, *21*, 344.
122. Hemvichian, K.; Chanthawong, A.; Suwanmala, P.; *Rad. Phys. Chem.* **2014**, *103*, 167.
123. Xu, S.; Wu, R.; Huang, X.; Cao, L.; Wang, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 986.
124. Tao, S.; Liu, J.; Jin, K.; Qiu, X.; Zhang, Y.; Ren, X.; Hu, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 2103.
125. Schmidt, V.; Calabria, L.; Giacomelli, C.; Nascimento Filho, I.; *Blendas poliméricas biodegradáveis e processo de liberação controlada de princípios ativos*, PI09009620.
126. Calabria, L.; Vieceli, N.; Bianchi, O.; Oliveira, R. V. B.; Filho, I. N.; Schmidt, V.; *J. Ind. Crop. Prod.* **2012**, *36*, 41.
127. Lin, C.-C.; Metters, A. T.; *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2006**, *58*, 1379.
128. Ziff, R. M.; McGrady, E. D.; *Macromolecules* **1986**, *19*, 2513.
129. Partini, M.; Argenio, O.; Coccorullo, I.; Pantini, R.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *98*, 645.
130. Higuchi, T.; *J. Farm. Sci.* **1961**, *50*, 874.
131. Korsmeyer, R. W.; Gurny, R.; Doelker, E. M.; Buri, P.; Peppas, N. A.; *Int. J. Pharm.* **1983**, *15*, 25.
132. Noppakundilograt, S.; Pheatcharat, N.; Kiatkamjornwong, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41249.
133. Grassi, M.; Grassi, G.; *Curr. Drug Deliv.* **2005**, *2*, 97.
134. Liang, R.; Liu, M.; Wu, L.; *React. Funct. Polym.* **2007**, *67*, 769.
135. Ju, R. T. C.; Nixon, P. R.; Patel, M. V. *J. Pharm. Sci.* **1995**, *84*, 1455.
136. Kararli, T. T.; Hurlbut, J. B.; Needham, T. E.; *J. Pharm. Sci.* **1990**, *79*, 845.
137. Lee, P.I.; *Polymer*, **1984**, *25*, 973.
138. Lee, P.I.; *J. of Pharm. Sci.*, **1984**, *73*, 1344.
139. Lee, P.I.; *J. of Contr. Rel.*, **1986**, *4*, 1.

140. American Society for Testing and Materials. ASTM C837-09: Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay. West Conshohocken, 2014, 2 p.
141. Buntech Tecnologia em Insumos Ltda. GB-LQ-CQ-10: Método de Determinação Adsorção de Azul de Metileno. São Paulo, 1995, 4 p.
142. Gavrilov, G.; Krivchitch, A.; Lebedev, V.; *Nucl. Instrum. Meth. A* **2003**, *515*, 108.
143. Gogolewski, S.; Jovanovic, M.; Perren, S. M.; Dillon, J. G.; Hughes, M. K.; *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *40*, 313.
144. Zhao, H.; Cui, Z.; Wang, X.; Turng, L.-S.; Peng, X.; *Compos. Part B* **2013**, *51*, 79.
145. American Society for Testing and Materials. ASTM G160-12: Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial. West Conshohocken, 2012, 3 p.
146. Gomez, J. G. C.; Netto, C. L. B.; *Biotecnologia Industrial: Processos fermentativos e enzimáticos*. Edgard Blucher Ltda.: São Paulo, 2001
147. Base de dados Climate. Disponível em: < <http://pt.climate-data.org> >. Acesso em: 25 nov. 2015.
148. Mitsudome, T.; Nose, K.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K.; *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5464.
149. Hablot, E.; Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous, L.; *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *93*, 413.
150. Luo, S.; Grubb, D. T.; Netravali, A. N.; *Polymer* **2002**, *43*, 4159.
151. Manchado, M. A. L.; Valentini, L.; Biagiotti, J.; Kenny, J. M.; *Carbon* **2005**, *43*, 1499.
152. Javadi, A.; Kramschuster, A. J.; Pilla, S.; Lee, J.; Gong, S.; Turng, L.S.; *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50*, 1440.
153. Shaviv, A.; *Adv. Control. Rel. Fert.* **2000**, *71*, 1.
154. Casarin, S. A.; Agnelli, J. A. M.; Malmonge, S. M.; Rosário, F.; *Polímeros*, **2013**, *23*, 115.
155. Arcana, I. M.; Sulaeman, A.; Pandiangan K. D.; Handoko, A.; Ledyastuti, M.; *Polym. Int.* **2006**, *55*, 435.