

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS DE LIBERAÇÃO LENTA DE UREIA À BASE  
DE AMIDO E PRODUTOS DE RECICLAGEM DE POLI(TEREFTALATO DE  
ETILENO)**

**Esteban Gerling**

**Dissertação de Mestrado**

Novembro  
2025

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS DE LIBERAÇÃO LENTA DE UREIA À BASE  
DE AMIDO E PRODUTOS DE RECICLAGEM DE POLI(TEREFTALATO DE  
ETILENO)**

**Esteban Gerling**

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Tales da Silva Daitx e coorientação do Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, novembro de 2025

### CIP - Catalogação na Publicação

Gerling, Esteban

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS DE LIBERAÇÃO LENTA DE UREIA À BASE DE AMIDO E PRODUTOS DE RECICLAGEM DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) / Esteban Gerling. - 2025.

160 f.

Orientador: Tales da Silva Daitx.

Coorientador: Cesar Liberato Petzhold.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2025.

1. hidrogel. 2. amido. 3. PET reciclado. 4. liberação controlada. 5. biodegradação. I. Daitx, Tales da Silva, orient. II. Petzhold, Cesar Liberato, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a toda a comunidade científica, cujos esforços e descobertas nos permitem avançar sobre ombros de gigantes; aos profissionais, mestres, doutores e pesquisadores que atuam na divulgação científica, a qual conecta o conhecimento acadêmico à sociedade e potencializa seu alcance; e àqueles que incentivam o pensamento crítico, que sustenta e orienta cada passo da investigação e do progresso científico.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a minha esposa, Ester, pelo amor, compreensão e apoio incondicional durante toda esta jornada. Sua paciência e incentivo foram fundamentais para que eu pudesse me dedicar plenamente a este trabalho.

Ao meu orientador, Professor Tales Daitx, expresso minha profunda gratidão pela orientação competente, pela confiança depositada e pela constante motivação para buscar o melhor em cada etapa do projeto. Além disso, ressalto que ele é um verdadeiro exemplo de pessoa, cuja postura e dedicação me inspiram profissional e pessoalmente. Sua visão científica e entusiasmo pela pesquisa despertaram em mim a curiosidade pelo universo dos polímeros e a paixão pela inovação científica, mostrando como o conhecimento pode se transformar em impacto real para a sociedade. Seu incentivo constante à reflexão crítica e à busca por soluções criativas foi essencial para meu amadurecimento acadêmico e humano ao longo desta jornada.

Ao meu coorientador, Professor Cesar Petzhold, agradeço pela valiosa contribuição científica, pela visão crítica e pela motivação que transmite a todo o time de polímeros, tornando o ambiente de trabalho mais produtivo e colaborativo. Sua fantástica disciplina de Físico-Química de Polímeros é um verdadeiro marco na formação dos estudantes, permitindo compreender na prática os fenômenos relacionados à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e outras propriedades térmicas e mecânicas fundamentais dos polímeros. A profundidade com que conduz os temas e sua capacidade de relacionar teoria e prática despertam continuamente o interesse e a curiosidade pela ciência dos polímeros, refletindo sua notável experiência e dedicação ao ensino e à pesquisa.

Agradeço ao Professor Sílvio Buchner, coordenador do PGCIMAT, pelo apoio institucional e pela condução exemplar do programa. À Professora Naira Balzaretti, pelas aulas de Propriedades dos Materiais que contribuíram significativamente para minha formação. Ao Professor Daniel Weibel, por compartilhar seus conhecimentos em Técnicas de Análise de Superfícies, pela disponibilidade em auxiliar nas dúvidas experimentais, pela disponibilização do laboratório LAMAS e do suporte técnico para as análises de ângulo de contato de água. Ao Professor Anderson Thesing, pelos ensinamentos e orientações durante a disciplina de Seminários I. Ao Professor

Marcos Leite, pelas aulas e discussões enriquecedoras sobre Síntese de Nanopartículas. Ao Professor Juan Manuel Bolivar, pelos conhecimentos transmitidos na disciplina de Intensification of Biocatalytic Processes for Sustainable Chemistry e pela visão internacional de pesquisa. À Professora Nádyá Pesce da Silveira, pela inspiradora disciplina de Físico-Química de Polímeros, cujos ensinamentos foram fundamentais para a compreensão dos fenômenos envolvendo o amido e sua caracterização, contribuindo de forma importante para o desenvolvimento científico deste trabalho.

Meu sincero agradecimento à Professora Larissa Carli e à sua equipe pelo suporte essencial nas análises de biodegradação em solo, cuja colaboração foi determinante para a obtenção dos resultados apresentados nesta dissertação. Agradeço também ao Marcelo Gryczak pela contribuição valiosa na parte de análise da exposição do material ao solo.

Aos colegas de laboratório, minha gratidão especial à Bibiana, pelo apoio fundamental nas análises e no processo de liofilização. À Daniela, pelo ensino das práticas de laboratório e dos fundamentos de química para obtenção do dPET, que foram determinantes para a condução eficiente dos experimentos. À Thomás, à Manu e à Bárbara, pelo companheirismo e troca de experiências.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, tornando esta etapa da minha vida acadêmica possível e enriquecedora.

"Existem perguntas ingênuas, tediosas, mal formuladas, feitas depois de uma autocrítica inadequada. Mas toda pergunta é um grito para compreender o mundo. Não existe pergunta idiota."

Carl Sagan, O mundo assombrado pelos demônios

## **LISTA DE TRABALHOS GERADOS**

### **TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS**

DEVELOPMENT OF A STARCH-BASED POLYMER BLENDED WITH PET RECYCLING BY-PRODUCTS FOR THE SLOW RELEASE OF FERTILIZER – *17th Brazilian Polymer Conference*, em 2023.

DEVELOPMENT OF A STARCH-BASED POLYMER BLENDED WITH PET RECYCLING BY-PRODUCTS FOR THE SLOW RELEASE OF UREA – *6th French Brazilian Meeting on Polymers*, em 2024.

### **ARTIGOS INDEXADOS PUBLICADOS**

HYDROGEL BASED ON STARCH AND POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) RECYCLING PRODUCTS FOR THE SLOW RELEASE OF UREA – Gerling, E., Schneider, D.E., Gryczak, M., Petzhold, C.L. e Daitx, T.S. *Polym Adv Technol*, 36: e70105, 2025. <https://doi.org/10.1002/pat.70105>

## RESUMO

O desenvolvimento de materiais poliméricos provenientes de fontes renováveis e resíduos pós-consumo é uma estratégia promissora para aplicações agrícolas sustentáveis, incluindo sistemas de liberação controlada de fertilizantes. Neste trabalho, foram produzidos hidrogéis à base de amido plastificado, incorporando produtos de reciclagem de poli(tereftalato de etileno) (dPET), visando a liberação lenta de ureia. Inicialmente, hidrogéis foram preparados pelo método *solvent casting*, empregados como prova de conceito para avaliar a viabilidade da incorporação de dPET na matriz de amido. Após essa etapa, formulações adicionais foram produzidas por processamento em estado fundido, visando investigar a obtenção do material por uma rota de processamento potencialmente escalável para aplicação industrial. As amostras foram caracterizadas por termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), absorção de água e analisadas quanto ao aspecto ambiental para verificar seu potencial de biodegradabilidade. A liberação de ureia em meio aquoso, utilizando concentrações iniciais de 5, 10 e 15%, mostrou forte dependência do plastificante, sendo mais gradual nas formulações com dPET, que liberaram cerca de 70% em 24 h, enquanto as com glicerol apresentaram liberação rápida, atingindo aproximadamente 100% no mesmo período. Testes de biodegradação em solo foram conduzidos para investigar alterações estruturais e químicas ao longo de 35 dias, revelando degradação da rede polimérica, evidenciada por mudanças morfológicas observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pela redução das bandas de estiramento do grupo éster na espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), indicando hidrólise das ligações do dPET. Observou-se também o surgimento de uma banda atribuída à vibração N-H de amida secundária, possivelmente associada à atividade microbiana no processo de biodegradação. Os resultados demonstram o potencial dos hidrogéis à base de amido/dPET como sistemas de liberação lenta de ureia e ressaltam a importância da formulação para otimizar o desempenho em condições reais de uso.

**Palavras-chave:** hidrogel, amido, PET reciclado, liberação controlada, biodegradação.

## ABSTRACT

The development of polymeric materials derived from renewable sources and post-consumer waste is a promising strategy for sustainable agricultural applications, including controlled-release fertilizer systems. In this study, starch-based plasticized hydrogels incorporating recycled poly(ethylene terephthalate) products (dPET) were produced for the slow release of urea. Initially, hydrogels were prepared by the solvent casting method and used as a proof of concept to evaluate the feasibility of incorporating dPET into the starch matrix. After this stage, additional formulations were produced through melt-state processing to investigate the possibility of obtaining the material through a processing route compatible with industrial-scale production. The samples were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), and water uptake measurements, and were evaluated from an environmental perspective to assess their biodegradability potential. Urea release in an aqueous medium, using initial concentrations of 5, 10, and 15%, showed strong dependence on the plasticizer, being more gradual in the dPET formulations, which released about 70% within 24 h, whereas the glycerol-based samples exhibited rapid release, reaching approximately 100% over the same period. Soil biodegradation tests were conducted to investigate structural and chemical changes over 35 days, revealing degradation of the polymeric network, as evidenced by morphological changes observed through scanning electron microscopy (SEM) and by the reduction of ester stretching bands in Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), indicating hydrolysis of dPET linkages. The appearance of a band attributed to secondary amides was also observed, possibly associated with microbial activity during the biodegradation process. Overall, the results demonstrate the potential of starch/dPET-based hydrogels as slow-release urea systems and highlight the importance of formulation design to optimize performance under real-use conditions.

**Keywords:** hydrogel, starch, recycled PET, controlled release, biodegradation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Riscos potenciais para meios aquáticos associados ao uso excessivos de agroquímicos. Fonte: Adaptado de Saravanan <i>et al.</i> , 2022.....	27
<b>Figura 2</b> – Classificação de FLs de acordo com os diferentes parâmetros. Fonte: Adaptado de Ramli, 2019. ....	29
<b>Figura 3</b> – Estruturas de polímeros naturais e polímeros sintéticos biodegradáveis frequentemente empregados em blendas poliméricas para aplicações agrícolas. Fonte: Adaptado de Puoci <i>et al.</i> , 2018.....	31
<b>Figura 4</b> – Estrutura do polímero natural linear amilose, componente do amido, evidenciando a unidade repetitiva. Fonte: Miguel, 2014.....	32
<b>Figura 5</b> – Estrutura do polímero natural ramificado amilopectina, componente do amido, evidenciando a unidade repetitiva. Fonte: Miguel, 2014.....	33
<b>Figura 6</b> – Ligações de hidrogênio de forma tetraédrica na água no estado sólido. As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio. Fonte: Tako, 2000.....	34
<b>Figura 7</b> – Representação da rede tridimensional envolvida no processo de gelatinização do amido em solução aquosa. As linhas pontilhadas em vermelho representam as ligações de hidrogênio. Fonte: Adaptado de Tako <i>et al.</i> , 2014.....	35
<b>Figura 8</b> – Esquema da reação de hidrólise do PET com etileno glicol via catálise de acetato de zinco. Fonte: Park <i>et al.</i> , 2019. ....	36
<b>Figura 9</b> – Bis 2,3-dihidroxi-propil-tereftalato (BDHPT) obtido pela reação de glicerólise do PET pós consumo. Fonte: Adaptado de Schneider <i>et al.</i> , 2024.....	37
<b>Figura 10</b> – Esquema proposto do arranjo estrutural das cadeias de amido e das moléculas de dPET e ureia na formação de hidrogéis. Fonte: Adaptado de Gerling <i>et al.</i> , 2025.....	40
<b>Figura 11</b> – Classificação dos diferentes tipos de fertilizantes orgânicos e inorgânicos mais empregados na agricultura atual. Fonte: Adaptado de Vejan <i>et al.</i> , 2021. ....	41
<b>Figura 12</b> – Fórmula estrutural da molécula de ureia. ....	42
<b>Figura 13</b> – Fertilizantes do tipo NPK produzidos pelo método em matriz e aplicados no cultivo da cana de açúcar na Indonésia. Fonte: Purnomo e Saputra, 2020. ....	44
<b>Figura 14</b> – Pedacos purificados de PET pós-consumo com dimensões de aproximadamente 0,6 cm <sup>2</sup> .....	46

<b>Figura 15</b> – Curva de calibração da análise em UV-Vis para determinação da concentração de ureia em solução.....	51
<b>Figura 16</b> – Curva de calibração da análise em UV-Vis para determinação da concentração de ureia em solução.....	55
<b>Figura 17</b> – Esquema da síntese do dPET por glicerólise através da reação em equipamento de micro-ondas.....	58
<b>Figura 18</b> – Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( <sup>1</sup> H RMN) do produto poli(tereftalato de etileno) despolimerizado (dPET). O espectro foi obtido utilizando um espectrômetro de RMN de 400 MHz com a amostra dissolvida em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d <sub>6</sub> ).....	59
<b>Figura 19</b> – Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR) do poli(tereftalato de etileno) pós-consumo (wPET) e do poli(tereftalato de etileno) despolimerizado (dPET).....	60
<b>Figura 20</b> – Imagens dos filmes de dPET e amido, sem ureia.....	62
<b>Figura 21</b> – Capacidade de absorção de água ( $W_u$ ) dos hidrogéis de amido/dPET sem ureia, apresentada em função da concentração de dPET. Os valores de $W_u$ , expressos em percentual, foram determinados medindo a massa de água absorvida por grama de hidrogel após um período de 24 horas de exposição à água. O experimento foi conduzido em triplicata, e as barras de erro representam o desvio padrão dos valores calculados de $W_u$ . Letras diferentes sobre as barras indicam significância estatística ao nível de $P=0,05$ .....	63
<b>Figura 22</b> – Capacidade de absorção de água ( $W_u$ ) dos hidrogéis de amido/dPET contendo concentrações de 0, 5, 10 e 20% de ureia phs. Os valores de $W_u$ , expressos em percentual, foram determinados medindo a massa de água absorvida por grama de hidrogel após um período de 24 h de exposição à água. O experimento foi conduzido em triplicata, e as barras de erro representam o desvio padrão dos valores calculados de $W_u$ . A análise de variância, com um nível de significância de $p < 0,05$ , não mostrou diferenças estatisticamente significativas na capacidade de absorção de água ( $W_u$ ) entre as quatro amostras de hidrogel. ....	64
<b>Figura 23</b> – Análise Termogravimétrica (TGA) e curvas de Derivada Termogravimétrica (DTG) dos compostos individuais amido, ureia, PET (wPET), glicerol e dPET. A linha vermelho escuro representa o amido, a linha azul representa a ureia, a linha preta representa o wPET, a linha magenta representa o glicerol e a linha verde representa o dPET. ( $N_2/ 20^\circ C.min^{-1}$ ).....	65

**Figura 24** – Análise Termogravimétrica (TGA) e curvas de Derivada Termogravimétrica (DTG) de diferentes hidrogéis de amido/dPET sem ureia. A linha oliva representa o dPET, a linha preta representa a amostra S20D80-0U, a linha magenta representa a amostra S50D50-0U, a linha verde clara representa a amostra S35D65-0U e a linha vermelha representa a amostra S100. .... 69

**Figura 25** – Análise Termogravimétrica (TGA) (a) e curvas de Derivada Termogravimétrica (DTG) (b) para hidrogéis de amido/dPET contendo diferentes concentrações de ureia e a respectiva amostra sem ureia (S35D65-0U). As amostras, com concentrações crescentes de ureia, são identificadas como S35D65-0U (sem ureia) representada na linha verde clara, S35D65-5U (5 phs de ureia) representada na linha azul, S35D65-10U (10 phs de ureia) representada na linha violeta e S35D65-20U (20 phs de ureia) representada na linha amarela, onde 'phs' refere-se a partes por cento de amido..... 70

**Figura 26** – Termogramas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mostrando o primeiro ciclo de aquecimento para as amostras S100 (amido gelatinizado), S35D65-0U (hidrogel de amido/dPET sem ureia) e S35D65-20U (hidrogel de amido/dPET com 20 phs de ureia). As curvas exibem o fluxo de calor (endo para baixo) em função da temperatura (°C), e o pico endotérmico indica uma transição de um estado mais ordenado (menor mobilidade) para um estado menos ordenado (maior mobilidade), relacionado à gelatinização do amido. A temperatura de início e a entalpia (J/g) associadas às principais transições são indicadas para cada amostra..... 71

**Figura 27** – Perfis de liberação de ureia dos hidrogéis de amido/dPET contendo concentrações de 5 (a), 10 (b) e 20% (c) de ureia. Os gráficos (a-c) mostram a liberação de ureia (em partes por milhão, ppm) dos hidrogéis ao longo do tempo (0, 1, 7 e 14 dias). A linha pontilhada indica a concentração máxima teórica para cada amostra com base na quantidade inicial de ureia incorporada ao hidrogel. Os valores máximos de liberação de ureia para as amostras S35D65-5U, S35D65-10U e S35D65-20U são 136 ppm, 262 ppm e 482 ppm, respectivamente. Os experimentos para cada avaliação foram conduzidos em triplicata, com desvio padrão calculado e representado por barras de erro. Letras diferentes sobre as barras indicam significância estatística ao nível de  $P=0,05$ . .... 74

**Figura 28** – Perfil de avaliação ambiental dos hidrogéis de amido/dPET contendo concentrações de 0, 5, 10 e 20% de ureia. Variação percentual da biomassa do

milho na presença dos hidrogéis ao longo do tempo (0, 1, 7 e 14 dias). Os experimentos foram conduzidos em triplicata, com desvio padrão calculado e representado por barras de erro. Letras diferentes sobre as barras indicam significância estatística ao nível de  $P=0,05$ . ..... 76

**Figura 29** – Perfil de avaliação ambiental dos hidrogéis de amido/dPET contendo concentrações de 0, 5, 10 e 20% de ureia. Variação percentual da taxa de crescimento das plantas de milho na presença dos hidrogéis ao longo do tempo (0, 1, 7 e 14 dias). Os experimentos foram conduzidos em triplicata, com desvio padrão calculado e representado por barras de erro. Letras diferentes sobre as barras indicam significância estatística ao nível de  $P=0,05$ . ..... 77

**Figura 30** – Perfil de avaliação ambiental dos hidrogéis de amido/dPET contendo concentrações de 0, 5, 10 e 20% de ureia. Variação percentual da taxa de crescimento da raiz da cebola na presença dos hidrogéis ao longo do tempo (0, 1, 7 e 14 dias). Os experimentos foram conduzidos em triplicata, com desvio padrão calculado e representado por barras de erro. Letras diferentes sobre as barras indicam significância estatística ao nível de  $P=0,05$ . ..... 78

**Figura 31** – Medições de pH das soluções aquosas utilizadas na avaliação ambiental para as amostras S35D65-0U (■), S35D65-5U (●), S35D65-10U (▲) e S35D65-20U (▼). ..... 79

**Figura 32** – Medições de pH dos solos utilizados na avaliação ambiental para as amostras S35D65-0U (■), S35D65-5U (●), S35D65-10U (▲) e S35D65-20U (▼). . 80

**Figura 33** – Curva de torque vs. tempo de diferentes formulações da mistura de amido e dPET, a 145 °C e 50 RPM, durante 6 minutos. Sendo P-S100 somente amido, P-S85D15 com 85% de amido e 15% de dPET, e P-S70D30 com 70% de amido e 30% de dPET. .... 84

**Figura 34** – Curva de torque vs. tempo de diferentes formulações da mistura de amido, dPET e ureia, a 145 °C e 50 RPM, durante 6 minutos. Formulação da amostra P-S70D30-0U com 70% de amido e 30% de dPET, variando a concentração de ureia nas amostras P-S70D30-5U, P-S70D30-10U e P-S70D30-15U. .... 85

**Figura 35** – Curva de torque vs. tempo de diferentes formulações da mistura de amido, glicerol e ureia, a 145 °C e 50 RPM, durante 6 minutos. Sendo utilizada como parâmetro a formulação P-S70G30 com 70% de amido e 30% de glicerol, variando a concentração de ureia em 0, 5, 10 e 15%. .... 86

**Figura 36** – Capacidade de absorção de água ( $W_u$ ) dos hidrogéis de amido/dPET e ureia produzidos por processamento no estado fundido. Os valores de  $W_u$ , expressos em percentual, foram determinados medindo a massa de água absorvida por grama de hidrogel após um período de 24 horas de exposição à água. O experimento foi conduzido em triplicata, e as barras de erro representam o desvio padrão dos valores calculados de  $W_u$ . Letras diferentes sobre os pontos indicam significância estatística ao nível de  $P=0,05$ . ..... 88

**Figura 37** – Capacidade de absorção de água ( $W_u$ ) dos hidrogéis de amido/glicerol e ureia produzidos por processamento no estado fundido. Os valores de  $W_u$ , expressos em percentual, foram determinados medindo a massa de água absorvida por grama de hidrogel após um período de 24 horas de exposição à água. O experimento foi conduzido em triplicata, e as barras de erro representam o desvio padrão dos valores calculados de  $W_u$ . Letras diferentes sobre os pontos indicam significância estatística ao nível de  $P=0,05$ . ..... 89

**Figura 38** – Teor solúvel (%) das amostras de hidrogéis à base de amido/dPET com diferentes proporções de glicerol, dPET e concentrações de ureia. Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas entre as médias ( $p < 0,05$ ). ..... 92

**Figura 39** – Ângulo de contato com a água (WCA) das diferentes formulações dos dispositivos à base de amido/dPET, com variações na presença de glicerol e concentrações de ureia. Valores expressos como média  $\pm$  desvio padrão. Letras diferentes acima das barras indicam diferenças estatisticamente significativas entre as médias ( $p < 0,05$ ). ..... 94

**Figura 40** – Ângulo de contato com a água (WCA) das amostras após 5 minutos de exposição à água, indicando alterações na hidrofiliabilidade superficial. Valores expressos como média  $\pm$  desvio padrão. Letras diferentes acima das barras representam diferenças estatisticamente significativas entre as médias ( $p < 0,05$ ). .. 95

**Figura 41** – Curvas de TGA e DTG das amostras P-S100 (amido puro), P-S70D30U0 (70% amido e 30% dPET) e P-S70G30U0 (70% amido e 30% glicerol) produzidas pelo processamento no estado fundido. .... 98

**Figura 42** – Perfis de TGA e DTG das amostras P-S100, P-S70D30U0 e P-S85D15U0. Comparação do impacto da variação na proporção de amido e dPET sobre a degradação térmica dos dispositivos processados no estado fundido. .... 99

**Figura 43** – Curvas de TGA e DTG das amostras P-S70D30U0, P-S70D30U5, P-S70D30U10 e P-S70D30U15. Efeito da adição de diferentes concentrações de ureia

(5, 10 e 15%) na estabilidade térmica dos dispositivos contendo 70% de amido e 30% de dPET..... 100

**Figura 44** – Perfis de liberação de ureia em meio aquoso a partir dos hidrogéis formulados com dPET como plastificante, contendo 5%, 10% e 15% de ureia (P-S70D30U5, P-S70D30U10 e P-S70D30U15, respectivamente). As curvas representam a concentração de ureia liberada ao longo de 14 dias, e as linhas tracejadas indicam o valor máximo teórico de liberação (100%) para cada concentração..... 103

**Figura 45** – Perfis de liberação de ureia em meio aquoso a partir dos hidrogéis contendo glicerol como plastificante, com 5%, 10% e 15% de ureia (P-S70G30U5, P-S70G30U10 e P-S70G30U15, respectivamente). As linhas tracejadas indicam a liberação máxima esperada para cada concentração de ureia. .... 104

**Figura 46** – Imagens de microscopia óptica (MO) dos dispositivos antes da exposição ao solo (coluna à esquerda), após 10 dias de exposição (coluna central) e após 35 dias (coluna à direita). As micrografias evidenciam as alterações morfológicas superficiais decorrentes do processo de biodegradação ao longo do tempo. .... 107

**Figura 47** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra P-S70D30-0U nos tempos de 0 (a/d), 10 (b/e) e 35 (c/f) dias de exposição ao solo. Imagens a, b e c obtidas com aumento de 70×, evidenciando a evolução da superfície da amostra ao longo do tempo, com aumento da fragmentação e acúmulo de resíduos. Imagens d, e e f obtidas com aumento de 5000×, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural. .... 109

**Figura 48** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra P-S70D30-5U nos tempos de 0 (a'/d'), 10 (b'/e') e 35 (c'/f') dias de exposição ao solo. Imagens a', b' e c' obtidas com aumento de 70×, evidenciando a evolução da superfície da amostra ao longo do tempo, com aumento da fragmentação e acúmulo de resíduos. Imagens d', e' e f' obtidas com aumento de 5000×, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural. .... 111

**Figura 49** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra P-S70D30-10U nos tempos de 0 (a"/d"), 10 (b"/e") e 35 (c"/f") dias de exposição ao solo. Imagens a", b" e c" obtidas com aumento de 70×, evidenciando a evolução da superfície da amostra ao longo do tempo, com aumento da fragmentação e acúmulo

de resíduos. Imagens d", e" e f" obtidas com aumento de 5000×, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural. ....	112
<b>Figura 50</b> – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra P-S70D30-15U nos tempos de 0 (a"/d"), 10 (b"/e") e 35 (c"/f") dias de exposição ao solo. Imagens a", b" e c" obtidas com aumento de 70×, evidenciando a evolução da superfície da amostra ao longo do tempo, com aumento da fragmentação e acúmulo de resíduos. Imagens d", e" e f" obtidas com aumento de 5000×, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural. ....	113
<b>Figura 51</b> – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70D30U5 antes (vermelho) e após (azul) 35 dias de exposição ao solo. As setas indicam as bandas características, sendo as de grupos éster entre 1710 cm <sup>-1</sup> - 1730 cm <sup>-1</sup> (estiramento C=O) e 1240 cm <sup>-1</sup> - 1260 cm <sup>-1</sup> (estiramento C-O), e em 1550 cm <sup>-1</sup> relacionada à vibração de deformação angular N-H. ....	115
<b>Figura 52</b> - Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70D30U10 antes (magenta) e após (verde) 35 dias de exposição ao solo. As setas indicam as bandas características, sendo as de grupos éster entre 1710 cm <sup>-1</sup> - 1730 cm <sup>-1</sup> (estiramento C=O) e 1240 cm <sup>-1</sup> - 1260 cm <sup>-1</sup> (estiramento C-O), e em 1550 cm <sup>-1</sup> relacionada à vibração de deformação angular N-H. ....	116
<b>Figura 53</b> – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70D30U15 antes (azul escuro) e após (roxo) 35 dias de exposição ao solo. As setas indicam as bandas características, sendo as de grupos éster entre 1710 cm <sup>-1</sup> - 1730 cm <sup>-1</sup> (estiramento C=O) e 1240 cm <sup>-1</sup> - 1260 cm <sup>-1</sup> (estiramento C-O), em 1550 cm <sup>-1</sup> relacionada à vibração de deformação angular N-H e em 3700 cm <sup>-1</sup> o pico é associado ao estiramento simétrico do grupo amida. ....	117

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Formulações das blendas de amido e dPET produzidas pelo método <i>solvent casting</i> .....	61
<b>Tabela 2</b> – Resultados da análise termogravimétrica (TGA) e da termogravimetria derivativa (DTG) dos hidrogéis de amido/poli(tereftalato de etileno), dPET, PET e ureia. ....	67
<b>Tabela 3</b> – Formulações dos sistemas poliméricos de amido e dPET, e amido e glicerol, obtidos pelo método de processamento no estado fundido. ....	82
<b>Tabela 4</b> – Torque estabilizado e energia mecânica total dos sistemas de amido, dPET e ureia, e amido, glicerol e ureia, produzidos por processamento no estado fundido.....	83
<b>Tabela 5</b> – Valores de absorção de água ( $W_u\%$ ) dos hidrogéis de amido/dPET e amido/glicerol, com diferentes teores de ureia. ....	87
<b>Tabela 6</b> – Valores de teor solúvel (%) dos hidrogéis de amido/dPET e amido/glicerol, com diferentes proporções de ureia, determinados a partir da análise experimental. ....	90
<b>Tabela 7</b> – Resultados da análise termogravimétrica (TGA) e da termogravimetria derivativa (DTG) dos dispositivos de amido/poli(tereftalato de etileno) produzidos pelo processamento no estado fundido, dPET, PET e ureia.....	97

## LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

AAc	cido Acrílico
AAM	Acrilamida
ANOVA	Análise de variância
BPs	Polímeros Biodegradáveis
BPU	Bio-based Polyurethane (poliuretano de origem vegetal)
BDHPT	Tereftalato de bis(2,3-di-hidroxipropila)
BHET	Tereftalato de bis(2-hidroxietila)
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
dPET	Derivado de PET rico em (tereftalato de bis(2,3-dihidroxipropila))
DSC	Calorimetria Explortria Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
FLs	Dispositivos de Liberao
FLC	Fertilizantes de Liberao Controlada
FLL	Fertilizantes de Liberao Lenta
FTIR-ATR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada
IFA	Associao Internacional de Fertilizantes
NPK	Fertilizante composto por sais de Nitrogênio, Fósforo e Potássio
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
ppm	Partes por milhão
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
TGA	Análise Termogravimétrica

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	23
1.1. OBJETIVOS .....	25
1.1.1. Objetivo geral .....	25
1.1.2. Objetivos específicos.....	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	26
2.1. POLÍMEROS NA AGRICULTURA .....	26
2.2. SISTEMAS DE LIBERAÇÃO LENTA E CONTROLADA DE FERTILIZANTES..	28
2.3. POLÍMEROS DE FONTES RENOVÁVEIS E BIODEGRADÁVEIS .....	30
2.3.1. Amido.....	32
2.4. DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET .....	36
2.5. FERTILIZANTES .....	40
2.6. SITUAÇÃO ATUAL .....	43
3. EXPERIMENTAL .....	46
3.1. MATERIAIS .....	46
3.2. OBTENÇÃO DOS DERIVADOS DE PET (dPET) VIA GLICERÓLISE .....	46
3.3. CARACTERIZAÇÃO DO dPET .....	47
3.4. OBTENÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE AMIDO E dPET .....	47
3.4.1. <i>Processamento em solução</i> .....	47
3.4.2. Processamento no estado fundido .....	48
3.5.1. Capacidade de absorção de água .....	49
3.5.2. Análise termogravimétrica .....	49
3.5.3. Calorimetria exploratória diferencial .....	50
3.5.4. Avaliação da liberação de ureia .....	50
3.5.5. Avaliação ambiental.....	52

3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE AMIDO E dPET PRODUZIDOS POR PROCESSAMENTO NO ESTADO FUNDIDO .....	53
3.6.1. Capacidade de absorção de água e teor solúvel.....	53
3.6.2. Ângulo de contato com água .....	54
3.6.3. Análise termogravimétrica .....	54
3.6.4. Calorimetria exploratória diferencial .....	54
3.6.5. Avaliação da liberação de ureia .....	54
3.6.6. Biodegradação em solo .....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	58
4.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DE PET (dPET) VIA GLICERÓLISE.....	58
4.2. OBTENÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE AMIDO E dPET PRODUZIDOS POR SOLVENT CASITNG .....	61
4.2.1. Caracterização dos dispositivos de amido e dPET produzidos por processamento em solução.....	62
4.2.1.1. Capacidade de absorção de água.....	62
4.2.1.2. Análise termogravimétrica .....	65
4.2.1.3. Calorimetria exploratória diferencial .....	70
4.2.1.4. Avaliação da liberação de ureia .....	73
4.2.1.5. Avaliação ambiental.....	75
4.3. OBTENÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE AMIDO E dPET PRODUZIDOS POR PROCESSAMENTO NO ESTADO FUNDIDO.....	81
4.3.1. Caracterização dos dispositivos de amido e dPET produzidos por processamento no estado fundido.....	82
4.3.1.1. Torque estabilizado e energia mecânica .....	82
4.3.1.2. Capacidade de absorção de água e teor solúvel.....	86
4.3.1.3. Ângulo de contato com água .....	93
4.3.1.4. Análise termogravimétrica .....	96

4.3.1.5. <i>Calorimetria exploratória diferencial</i> .....	100
4.3.1.6. <i>Avaliação da liberação de ureia</i> .....	102
4.3.1.7. <i>Biodegradação em solo</i> .....	105
5. CONCLUSÃO .....	119
REFERÊNCIAS .....	121
ANEXO I - MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) DOS DIFERENTES DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS .....	127
ANEXO II - MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS DIFERENTES DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS .....	141
ANEXO III - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (FTIR) DOS DIFERENTES DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS .....	153

# 1. INTRODUÇÃO

A crescente pressão sobre os sistemas agrícolas globais é uma realidade no cenário atual. Diversos fatores, como a crise resultante da guerra na Ucrânia, o rápido crescimento demográfico e as mudanças climáticas, têm impactado a produção de alimentos no setor agrícola. Esses desafios são agravados pela crescente demanda por fertilizantes necessários para sustentar a produtividade agrícola em larga escala. Contudo, o uso excessivo e inadequado desses compostos tem gerado preocupações ambientais importantes, incluindo eutrofização de corpos d'água e aumento das emissões de gases de efeito estufa. Nesse contexto, torna-se urgente o desenvolvimento de soluções que equilibrem a necessidade de produção agrícola com a proteção ambiental.

Os fertilizantes são fundamentais para a produtividade agrícola, porém uma fração dos nutrientes aplicados pode ser perdida por lixiviação, escoamento superficial e volatilização, especialmente no caso de compostos nitrogenados, cujas perdas podem atingir até 70%. Entre os fertilizantes nitrogenados, a ureia destaca-se como uma das fontes mais utilizadas na agricultura devido ao seu elevado teor de nitrogênio ( $\approx 46\%$ ) e alta solubilidade em água. O nitrogênio é assimilado pelas plantas e participa de processos metabólicos essenciais ao crescimento vegetal. Para aumentar a eficiência de uso de nutrientes e reduzir impactos ambientais, têm sido desenvolvidos fertilizantes de liberação lenta (FLL) e de liberação controlada (FLC). Enquanto os FLL promovem liberação gradual associada à solubilidade ou degradação do material, os FLC permitem maior previsibilidade na taxa de liberação, geralmente por meio de revestimentos ou matrizes que modulam a difusão dos nutrientes.

Uma abordagem particularmente promissora para a produção de dispositivos de liberação lenta é a utilização de polímeros biodegradáveis e obtidos de fontes renováveis, como o amido. Este polímero natural é amplamente disponível e de baixo custo, além de ser potencialmente biodegradável, reduzindo o impacto ambiental dos dispositivos. No entanto, o amido frequentemente apresenta limitações quanto às suas propriedades mecânicas e de processabilidade, necessitando de modificadores ou reforços para garantir um desempenho adequado. Nesse sentido, os derivados da reciclagem química do poli(tereftalato de etileno)

(PET) emergem como componentes valiosos para aprimorar as propriedades do amido, tornando-o mais resistente e processável.

O PET é um dos materiais poliméricos mais produzidos e utilizados globalmente, devido à sua resistência, maleabilidade e praticidade. Contudo, sua grande resistência à degradação ambiental resulta em sérios problemas de acumulação em diversos tipos de ecossistemas. A reciclagem química do PET oferece uma solução promissora ao permitir a decomposição controlada de sua estrutura, gerando produtos que podem ser reaproveitados em diversas aplicações. Entre essas aplicações, destaca-se a possibilidade de combinação desses produtos com amido para a produção de blendas poliméricas, unindo as propriedades vantajosas de ambos os materiais e promovendo a sustentabilidade.

Com o presente trabalho propõe-se o desenvolvimento de dispositivos de liberação lenta de ureia com foco na química verde e em soluções sustentáveis. Esses dispositivos serão produzidos a partir de uma matriz polimérica composta por amido e produtos da reciclagem química do PET, obtidos pela despolimerização com glicerol sob reações assistidas por micro-ondas. A ureia incorporada desempenhará o papel de fertilizante a ser liberado.

A produção desses dispositivos baseia-se em sistemas do tipo orgânico-orgânico potencialmente biodegradáveis, com propriedades otimizadas para o uso agrícola, sendo produzidos por diferentes tipos de processos. Além de mitigar os impactos ambientais associados ao uso de fertilizantes, essa solução busca agregar valor à produtos poliméricos recicláveis, promovendo a circularidade de recursos e alinhando-se aos princípios da economia verde e da sustentabilidade. Em última instância, este projeto visa contribuir para o segundo objetivo da Agenda 2030 da ONU (ODS 2 - Fome Zero e Agricultura Sustentável), que busca erradicar a fome, alcançar a segurança alimentar, melhorar a nutrição e promover a agricultura sustentável, oferecendo uma alternativa tecnológica inovadora e ambientalmente responsável para a produção agrícola em larga escala.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de sistemas poliméricos biodegradáveis à base de amido e produtos da reciclagem química do PET que atuem na liberação lenta e/ou controlada de ureia, minimizando os impactos ambientais decorrentes da sua utilização em larga escala.

### 1.1.2. Objetivos específicos

De modo a alcançar o objetivo geral deste trabalho, foram definidos como objetivos específicos:

- 1) Obter e caracterizar derivados de PET através de processos de reciclagem química;
- 2) Obter sistemas à base de amido e derivados de PET com e sem ureia através de processamento do tipo *solvent casting* no formato de filmes poliméricos;
- 3) Obter sistemas à base de amido e derivados de PET com e sem ureia através de processamento no estado fundido no formato de pellets e no formato de filme;
- 4) Traçar um perfil de liberação de ureia dos diferentes dispositivos, bem como avaliar a capacidade de biodegradação e comportamento toxicológico;
- 5) Comparar os efeitos do derivado de PET com o glicerol para as propriedades de liberação de ureia;

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, serão apresentados os aspectos teóricos relacionados com a pesquisa desenvolvida, com foco no uso de polímeros na agricultura e suas aplicações, como no desenvolvimento de FLL e FLC. Também serão abordados outros assuntos, como polímeros biodegradáveis, com ênfase no amido, e polímeros de fontes renováveis, destacando a reciclagem química do PET. Por fim, será discutido como a combinação de polímeros orgânicos naturais e reciclados pode melhorar as propriedades do material e viabilizar novas aplicações.

### 2.1. POLÍMEROS NA AGRICULTURA

Os polímeros desempenham um papel facilitador no cotidiano humano, estando presentes em produtos que variam de aplicações altamente sofisticadas, como dispositivos poliméricos para sistemas de liberação controlada de medicamentos, biomateriais utilizados em próteses e materiais aeroespaciais, até os mais simples, como embalagens de alimentos, recipientes e sacolas plásticas.

Na agricultura, esses materiais também encontram ampla utilização, desde aplicações simples, como em estufas, coberturas e sistemas de transporte e distribuição de água para irrigação, até usos mais avançados tecnologicamente. Exemplos incluem o aprimoramento da capacidade de absorção de nutrientes pelas plantas, aumento da eficiência de pesticidas e herbicidas, e a utilização de filtros ou catalisadores que reduzem a poluição ou promovem a remoção de poluentes existentes, conforme descrito por Puoci *et al.* (2018). Todas essas aplicações estão principalmente ligadas às propriedades físicas dos polímeros, como transmissão de luz visível e opacidade ao infravermelho, no caso das estufas, ou resistência mecânica e impermeabilidade em coberturas, de acordo com Akelah (1990).

Um dos principais desafios da agricultura moderna que pode ser mitigado com o uso de materiais poliméricos é o impacto ambiental do uso de agroquímicos e biocidas convencionais. O uso excessivo desses produtos é frequente, devido à necessidade de compensar perdas causadas por agentes ambientais naturais, como chuvas, calor, radiação ultravioleta e vento, conforme observado por Tashiro (2001). Embora sejam essenciais para aumentar a produtividade agrícola, o uso descontrolado desses compostos é conhecido por causar riscos significativos à

saúde humana e ao meio ambiente (Figura 1), como destacam Bhandari (2014) e Saravanan (2022).

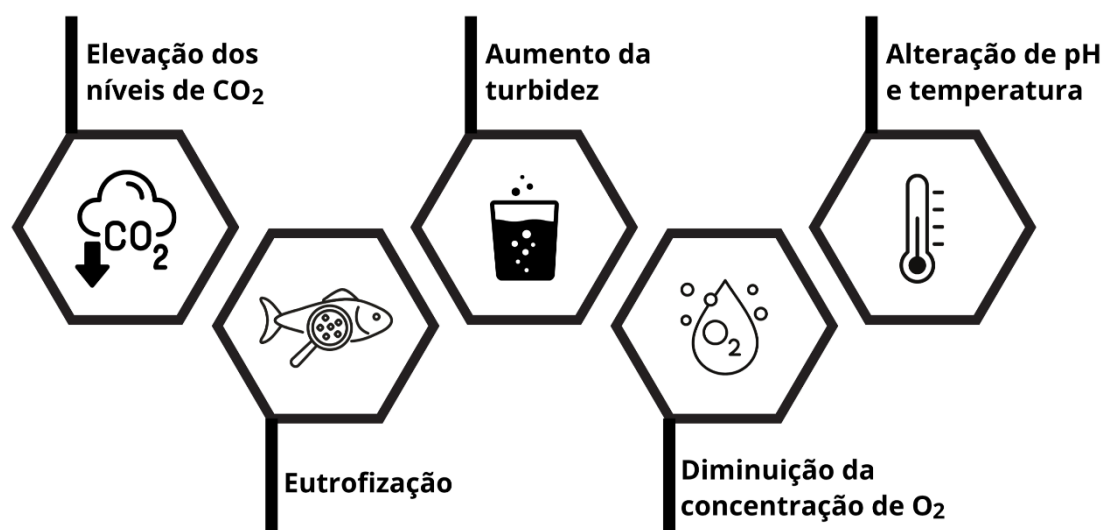


Figura 1 – Riscos potenciais para meios aquáticos associados ao uso excessivos de agroquímicos. Fonte: Adaptado de Saravanan *et al.*, 2022.

Por exemplo, o fenômeno de eutrofização é uma das consequências do uso excessivo de fertilizantes, como discutido por Schindler e Vallentyne (2021). Esse processo ocorre quando corpos d'água recebem altos níveis de nutrientes provenientes de fertilizantes contendo nitrogênio, fósforo e carbono, bem como minerais e matéria orgânica, promovendo o crescimento excessivo de plantas aquáticas e algas. Isso pode resultar na deterioração da qualidade da água, tornando-a imprópria para consumo e causando profundas alterações no ecossistema aquático.

Outro impacto do uso inadequado de fertilizantes está relacionado ao efeito estufa. Fertilizantes à base de nitrogênio, como ureia e sais nitrogenados, ao entrarem em contato com o solo e a umidade, podem passar por processos de desnitrificação ou volatilização, liberando compostos como  $N_2O$  e  $NH_3$  na atmosfera, conforme relatado por Vejan *et al.* (2021).

Diante dessa situação, é necessário buscar soluções que reduzam o impacto negativo do uso de agroquímicos na agricultura, tornando suas práticas mais sustentáveis tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana. Uma abordagem promissora é o uso de polímeros para controlar a taxa de liberação de

compostos, resultando em FLC e FLL, conforme descrito por Vejan *et al.* (2021). Esses dispositivos são ferramentas fundamentais para promover a sustentabilidade ambiental na agricultura, permitindo o controle da fase de crescimento das plantas de maneira direta ou indireta.

## **2.2. SISTEMAS DE LIBERAÇÃO LENTA E CONTROLADA DE FERTILIZANTES**

Em escala global, onde frequentemente ocorre um uso desordenado de fertilizantes, há uma demanda por pesquisas que visem otimizar o gerenciamento desses insumos, aumentar a retenção de nutrientes no solo, melhorar a eficiência no uso dos mesmos e reduzir os riscos de poluição ambiental. Dispositivos como os FLC ou FLL são projetados para regular a liberação de nutrientes no solo de forma gradual, em vez de permitir que sejam completamente dissolvidos no solo úmido de uma só vez. Dessa forma, os nutrientes permanecem armazenados no dispositivo, evitando sua perda rápida e aumentando a eficiência de sua absorção pelas plantas, conforme descrito por Vejan *et al.* (2021).

De acordo com Ramli (2019), é importante diferenciar os fertilizantes de liberação controlada dos fertilizantes de liberação lenta. Nos fertilizantes de liberação lenta, o padrão de liberação ao longo do tempo não é facilmente previsível, pois pode ser influenciado por fatores como umidade, temperatura e atividade microbiana. Por outro lado, os fertilizantes de liberação controlada apresentam um padrão de liberação previsível, geralmente baseado na temperatura.

Nas últimas décadas, diversas classes de fertilizantes de liberação controlada ou lenta têm sido desenvolvidas, principalmente com base em sistemas ureia-formaldeído, inibidores de nitrificação e polímeros hidratáveis. Por exemplo, o encapsulamento de agentes químicos em nanopartículas tem aumentado sua eficácia, reduzindo perdas por volatilização, toxicidade e poluição ambiental. Além disso, os polímeros superabsorventes e hidrogéis, amplamente utilizados como matrizes em dispositivos de liberação controlada ou lenta, destacam-se por sua alta capacidade de absorção e retenção de água, conforme relatado por Cota-Arriola *et al.* (2013).

A taxa de liberação dos nutrientes pelos dispositivos de liberação pode variar em função de diferentes fatores, principalmente devido à interação entre o material polimérico e o meio onde está inserido. Segundo Daitx *et al.* (2020), sistemas

contendo fertilizantes puros tendem a liberar nutrientes mais rapidamente do que sistemas de liberação controlada. Ademais, propriedades físico-químicas do solo, como pH e teor de umidade, também influenciam as taxas de liberação.

Os dispositivos de liberação podem ser classificados com base nos recursos utilizados para seu desenvolvimento — sejam eles naturais ou sintéticos — ou no método de preparação, como os suportados em uma matriz ou revestidos por um composto polimérico. Na Figura 2, é apresentado um esquema ilustrando essas classificações.

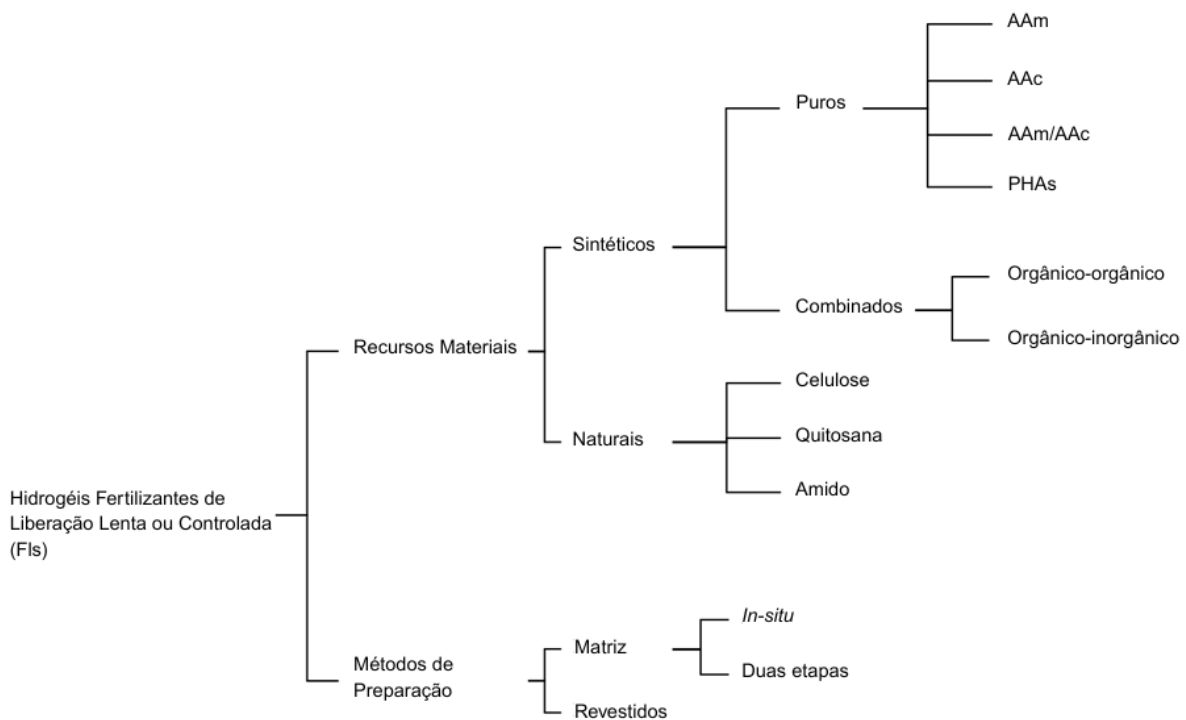


Figura 2 – Classificação de FLs de acordo com os diferentes parâmetros. Fonte: Adaptado de Ramli, 2019.

Polímeros naturais utilizados na fabricação de dispositivos de liberação incluem celulose, quitosana, amido e alginato, entre outros. Já os polímeros sintéticos podem ser usados puros ou combinados com polímeros naturais. Exemplos comuns de polímeros sintéticos incluem monômeros acrílicos, como acrilamida (AAm) e ácido acrílico (AAc), e poliésteres de origem natural, como os poli(hidroxicanoatos) (PHAs). Geralmente, esses materiais são derivados de fontes petroquímicas ou biológicas, sendo os biodegradáveis os mais atrativos para aplicações agrícolas. No entanto, mesmo polímeros não biodegradáveis combinados

com matrizes naturais são amplamente documentados, conforme observado por Ramli (2019) e Daitx *et al.* (2019).

O avanço em nanotecnologia e ciência de polímeros tem impulsionado a aplicação de dispositivos de liberação em culturas ao redor do mundo, permitindo uma liberação controlada de nutrientes. É altamente desejável que o material polimérico utilizado como suporte, matriz ou revestimento seja amplamente disponível, biocompatível, de baixo custo, biodegradável e adequado para aplicações na agricultura. Polímeros naturais como quitosana, poliuretanas de origem vegetal, hidrogéis baseados em celulose e superabsorventes à base de polissacarídeos, como o amido, possuem essas características, conforme discutido por Mondal (2019).

### **2.3. POLÍMEROS DE FONTES RENOVÁVEIS E BIODEGRADÁVEIS**

O crescimento da produção e do consumo de plásticos tem aumentado consideravelmente nas últimas décadas. No entanto, esse crescimento também intensificou problemas ambientais, especialmente devido ao descarte inadequado desses materiais, que podem persistir por décadas ou até séculos no meio ambiente. A degradação lenta de polímeros sintéticos, como polietileno, polipropileno e PET, resulta na formação de pequenos fragmentos, geralmente menores que 5 mm, conhecidos como microplásticos quando encontrados em ambientes aquáticos (Ioakeimidis *et al.*, 2016). Esses resíduos impactam negativamente a biota, interagindo com microrganismos, invertebrados e comunidades microbianas, podendo até mesmo formar plastiglomerados.

A elevada resistência dos polímeros sintéticos à degradação por processos biológicos os torna não biodegradáveis, intensificando a acumulação de resíduos e agravando a poluição ambiental. Normalmente, esses materiais são utilizados por curtos períodos antes de serem descartados. Entre as diversas opções para o descarte adequado, a biodegradação e a bioreciclagem por bioassimilação são consideradas alternativas ambientalmente mais sustentáveis, pois evitam a geração de poluentes secundários, como ocorre na incineração (Puoci *et al.*, 2018).

Nesse contexto, os polímeros biodegradáveis (BPs) vêm sendo amplamente utilizados como substitutos dos plásticos convencionais em diversas aplicações, especialmente no setor agrícola (Wang *et al.*, 2003). Esses materiais podem ser

degradados enzimaticamente por bactérias, fungos e algas quando expostos a ambientes bioativos (Soares, 2012). Além disso, processos naturais não enzimáticos, como a hidrólise química causada pela umidade, também podem contribuir para a degradação dos BPs (Puoci *et al.*, 2018).

Entretanto, as propriedades dos biopolímeros naturais nem sempre são adequadas para determinadas aplicações, pois muitos deles são rígidos e frágeis após o processamento. Para superar essa limitação, uma alternativa é a produção de blendas poliméricas, combinando biopolímeros naturais com outros polímeros, o que possibilita a obtenção de materiais com propriedades mecânicas e funcionais aprimoradas (Çaykara; Demirci, 2007). Além disso, o uso de agentes como reticulantes e plastificantes também pode melhorar a flexibilidade e o desempenho desses polímeros.

De acordo com Puoci *et al.* (2018), alguns dos biopolímeros mais promissores para essas aplicações incluem ágar, amido, alginatos, pectinas e derivados de celulose. Quando combinados com polímeros sintéticos biodegradáveis, como poli( $\epsilon$ -caprolactona) e poli(ácido láctico), esses materiais podem ser mais facilmente processados e aplicados, conforme ilustrado na Figura 3.

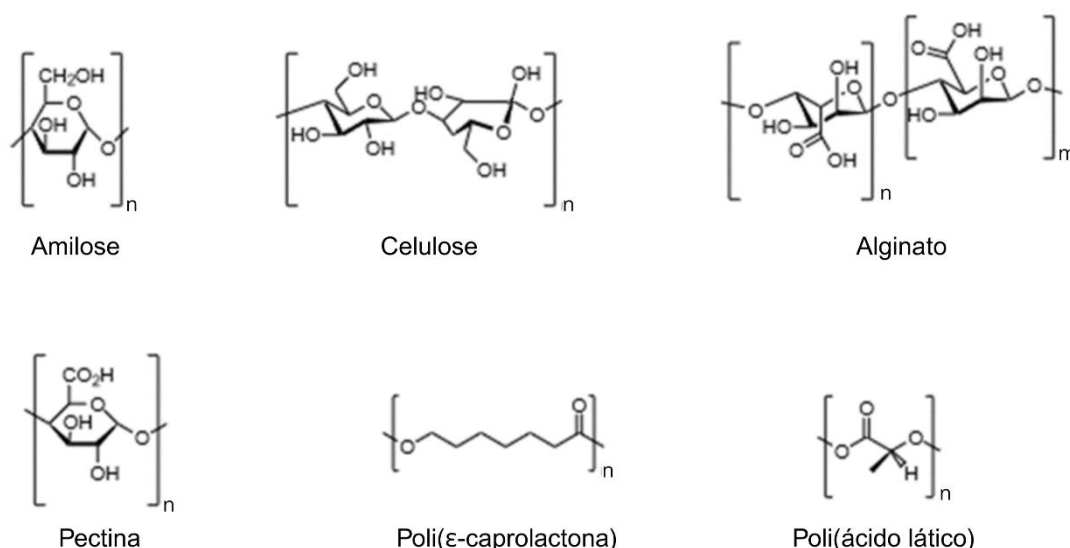


Figura 3 – Estruturas de polímeros naturais e polímeros sintéticos biodegradáveis frequentemente empregados em blendas poliméricas para aplicações agrícolas. Fonte: Adaptado de Puoci *et al.*, 2018.

### 2.3.1. Amido

Dentre os diversos polímeros biodegradáveis e de origem renovável, o amido destaca-se como um dos mais estudados no desenvolvimento de materiais sustentáveis. Sua ampla disponibilidade, aliada à versatilidade de modificação estrutural, permite sua aplicação em diversos setores industriais. Esse polissacarídeo natural, de baixo custo, pode ser obtido a partir de diferentes fontes vegetais, como milho, trigo, batata e arroz, sendo amplamente empregado em alimentos, cosméticos, papel, têxteis e em diversas indústrias como adesivo, espessante, estabilizante, agente de endurecimento e gelificante (Tako *et al.*, 2014).

Estruturalmente, o amido é composto por unidades repetitivas de D-glucose organizadas em duas macromoléculas distintas: amilose e amilopectina. A amilose é um polímero linear formado por ligações  $\alpha(1-4)$ -D-glucopiranosose, conforme ilustrado na Figura 4. Essa estrutura adota uma conformação helicoidal, podendo apresentar cadeias simples ou duplas, com um peso molecular variável entre  $10^3$  e  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup> (Cunha; Gandini, 2010).

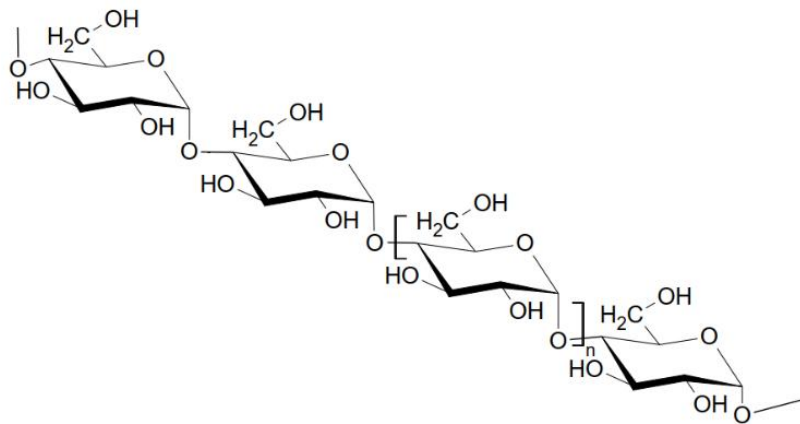


Figura 4 – Estrutura do polímero natural linear amilose, componente do amido, evidenciando a unidade repetitiva. Fonte: Miguel, 2014.

Por outro lado, a amilopectina é uma macromolécula ramificada, constituída predominantemente por ligações  $\alpha(1-4)$ -D-glucopiranosose, com cerca de 5% de ligações  $\alpha(1-6)$ , responsáveis pelas ramificações a cada 22 a 70 unidades de glicose (Figura 5). Seu peso molecular é significativamente maior que o da amilose, situando-se entre  $10^7$  e  $10^9$  g.mol<sup>-1</sup> (Cunha; Gandini, 2010; Avérous, 2004). A proporção entre amilose e amilopectina varia conforme a fonte do amido, geralmente

compreendendo entre 15% e 25% de amilose e 75% a 85% de amilopectina (Tako *et al.*, 2014).

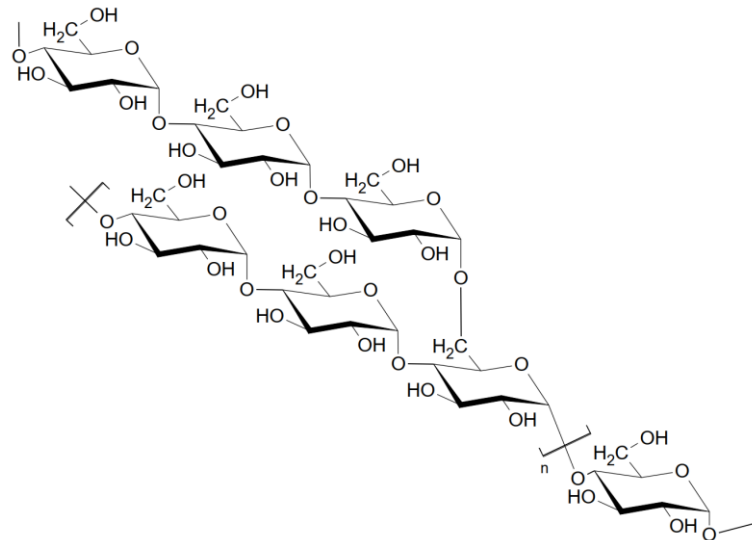


Figura 5 – Estrutura do polímero natural ramificado amilopectina, componente do amido, evidenciando a unidade repetitiva. Fonte: Miguel, 2014.

Embora o amido seja um material versátil, suas características estruturais impõem limitações ao seu desempenho, especialmente devido à elevada densidade de grupos hidroxila em sua estrutura. Esses grupos promovem a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, tornando o material rígido e quebradiço após o processamento térmico (Liu *et al.*, 2009). Além disso, a alta afinidade do amido por moléculas polares, como a água, compromete sua estabilidade estrutural em ambientes úmidos.

Para superar essas limitações, o amido frequentemente passa por modificações estruturais ou é combinado com outros polímeros. Dentre as estratégias mais utilizadas, destacam-se a gelatinização e a adição de agentes estruturantes, como plastificantes e reticulantes, além da formação de blends poliméricas.

O processo de gelatinização baseia-se na interação entre as cadeias de amilose e amilopectina com moléculas de água, resultando na desorganização dos grânulos de amido e na formação de novas redes tridimensionais estabilizadas por ligações de hidrogênio (Ratnayake; Jackson, 2008). Esse fenômeno ocorre devido à capacidade da água de formar até quatro ligações de hidrogênio simultaneamente,

estabelecendo interações com as moléculas adjacentes, sejam elas de água ou de polissacarídeos (Figura 6). Esse rearranjo molecular promove o inchaço dos grânulos, fusão dos cristalitos e perda de birrefringência, levando ao aumento da viscosidade e da solubilidade.

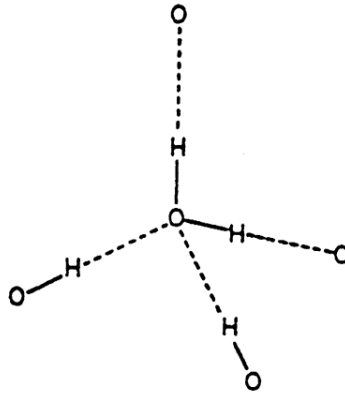


Figura 6 – Ligações de hidrogênio de forma tetraédrica na água no estado sólido. As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio. Fonte: Tako, 2000.

Durante o processo de gelatinização, a conformação molecular do amido pode adotar uma organização hexagonal, onde as ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares são moduladas pela presença de água em seu entorno (Figura 7). No entanto, após a gelatinização e armazenamento, o amido pode apresentar endurecimento excessivo e fragilidade, tornando necessária a adição de agentes modificadores para aprimorar suas propriedades físico-químicas (Tako *et al.*, 2014). A adição de plastificantes, como glicerol e água em condições de alta temperatura e cisalhamento, auxilia na redução da rigidez e na melhoria da flexibilidade do material (Miguel, 2014).

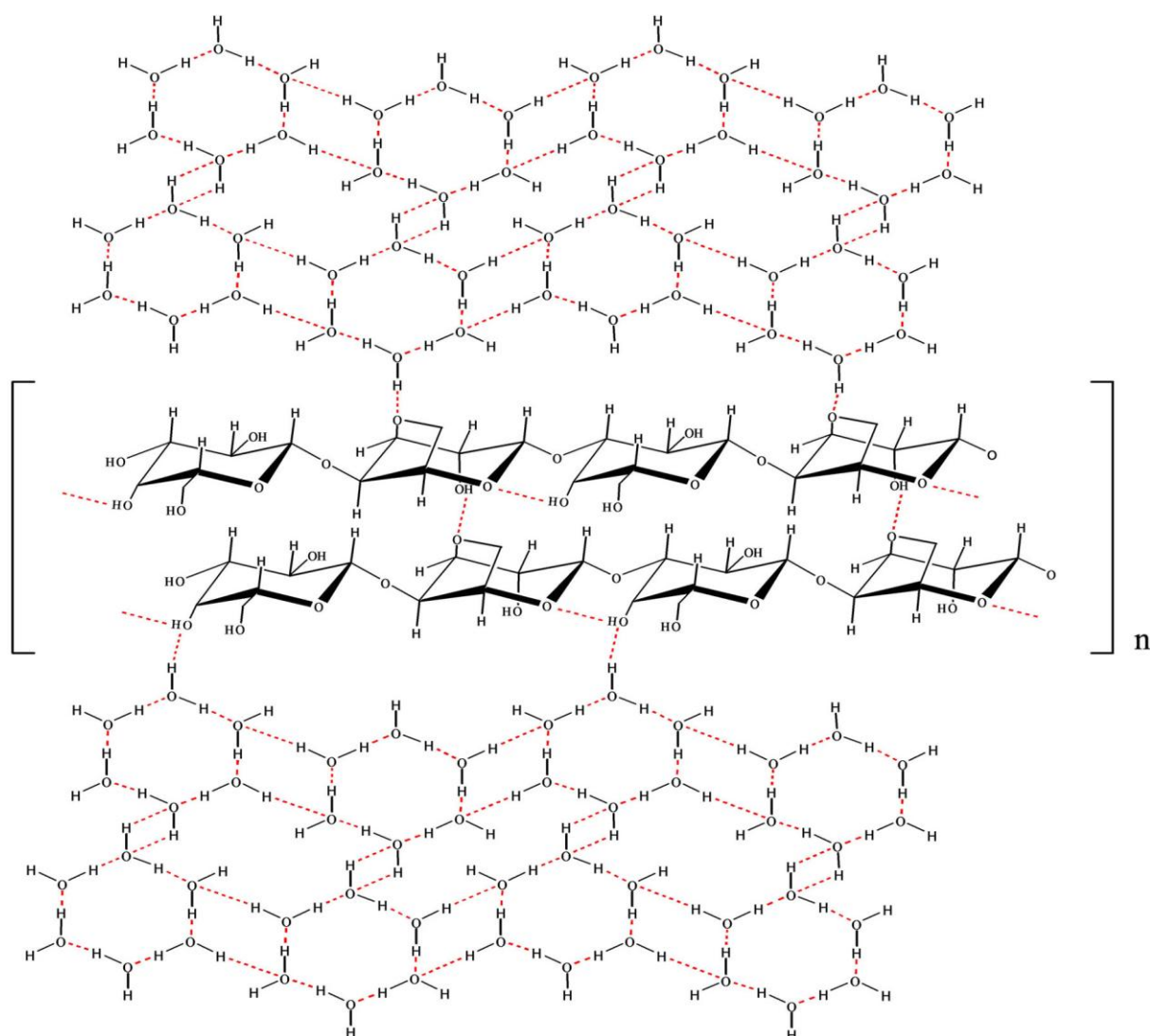


Figura 7 – Representação da rede tridimensional envolvida no processo de gelatinização do amido em solução aquosa. As linhas pontilhadas em vermelho representam as ligações de hidrogênio. Fonte: Adaptado de Tako *et al.*, 2014.

Atualmente, novas abordagens têm sido exploradas para ampliar a aplicabilidade do amido, incluindo a incorporação de polímeros sintéticos biodegradáveis e não biodegradáveis através da obtenção de novas blendas poliméricas, conforme Gerling *et al.*, 2025. Essas estratégias permitem modular as propriedades estruturais e mecânicas dos materiais amiláceos, viabilizando sua utilização em um espectro mais amplo de aplicações tecnológicas.

## 2.4. DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET

Além dos polímeros provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis discutidos anteriormente — com maior foco no amido —, há uma busca crescente por estruturas naturalmente abundantes ou obtidas por meio de processos alternativos, como é o caso do glicerol. Nesse contexto, compostos oriundos da recuperação de rejeitos ganham destaque, especialmente por sua relevância no aspecto sustentável. Um exemplo são os materiais derivados da reciclagem química do PET, que apresentam características estruturais compatíveis com aplicações como segunda fase em blendas poliméricas, conforme descrito por Park *et al.*, (2019).

Entre esses materiais, destaca-se o tereftalato de bis(2-hidroxiethyla) (BHET), obtido por despolimerização do PET na presença de etileno glicol. Esse composto é apontado como um possível componente de blendas ou como plastificante, sendo resultante de um processo sustentável de recuperação de resíduos de PET pós-consumo. Segundo o processo otimizado por Park *et al.*, (2019), a despolimerização do PET ocorre por meio de sucessivas reações de hidrólise catalisadas por compostos organometálicos, como o acetato de zinco, conforme ilustrado na Figura 8.

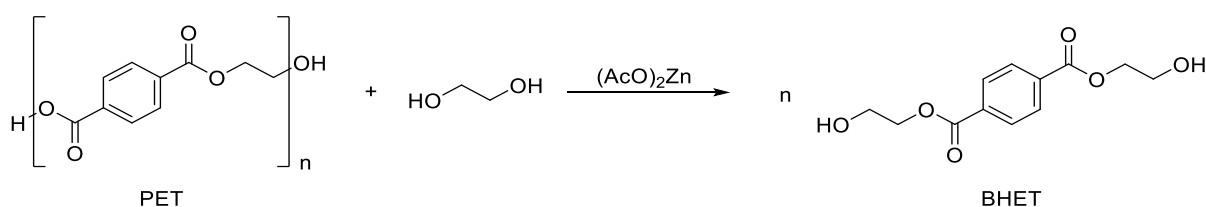


Figura 8 – Esquema da reação de hidrólise do PET com etileno glicol via catálise de acetato de zinco. Fonte: Park *et al.*, 2019.

A partir da análise do esquema reacional, é possível inferir que o número de etapas de hidrólise aplicadas ao PET influencia diretamente na geração de produtos com mesma funcionalidade química, porém com diferentes massas molares. Esse processo pode ser ajustado por meio do controle do tempo reacional, da estequiometria ou da escolha do catalisador, até que se obtenha o composto de menor massa molar: o BHET. Assim, diferentes estruturas com variados tamanhos podem ser obtidas, adequando-se a uma ampla gama de aplicações.

Além do BHET, outros produtos da degradação química do PET também têm sido explorados, como o tereftalato de bis(2,3-dihidroxiopropila) (BDHPT), com o processo descrito por Schneider *et al.*, (2024), molécula demonstrada na Figura 9. Esse composto pode ser obtido por meio da reação de glicerólise do PET, utilizando as mesmas condições descritas anteriormente. O BDHPT apresenta grande potencial para atuar tanto como plastificante quanto como componente miscível em blendas de compostos polares, devido à sua estrutura derivada do glicerol — substância amplamente empregada nos processos de gelatinização de polissacarídeos, conforme Chen *et al.*, (2017).

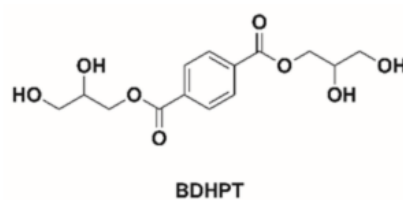


Figura 9 – Bis 2,3-dihidroxiopropiltereftalato (BDHPT) obtido pela reação de glicerólise do PET pós consumo. Fonte: Adaptado de Schneider *et al.*, 2024.

Esses materiais apresentam elevado potencial na química de materiais por duas razões principais. Em primeiro lugar, os processos de despolimerização contribuem para a redução do resíduo de PET pós-consumo, um dos principais agentes poluentes da atualidade. Em segundo lugar, os subprodutos gerados — em sua maioria álcoois — possuem estrutura que permite novas reações químicas, o que possibilita a obtenção de materiais com maior valor agregado em comparação aos produtos oriundos da reciclagem mecânica convencional, como as garrafas. Além disso, esses subprodutos podem interagir com diferentes fases poliméricas, promovendo melhorias nas propriedades dos materiais.

Como mencionado, a degradação química do PET para obtenção de BHET ou BDHPT resulta em misturas de compostos com mesma funcionalidade química, mas diferentes massas molares. No caso do BHET, o processo de purificação é relativamente simples, podendo ser realizado por meio de lavagens sucessivas e cristalizações, conforme descrito por Park *et al.*, (2019). Já para o BDHPT, a purificação é mais complexa, pois o glicerol apresenta elevada afinidade com os meios polares utilizados na separação do produto. Dessa forma, é provável que o

principal resultado da despolimerização via glicerólise seja uma mistura de derivados de PET (dPET) com alto teor de BDHPT.

Segundo Schneider *et al.*, estima-se que a proporção de BDHPT em relação às frações de maior massa molar esteja diretamente relacionada com o tempo de reação empregado no processo de despolimerização. Teoricamente, quanto maior é o tempo de reação, maior tende a ser a razão de BDHPT em relação às frações de maior peso molecular. Entretanto, se este tempo for grande o suficiente, novos processos de polimerização podem vir a ocorrer e aumentar o tamanho das cadeias, diminuindo assim a quantidade de BDHPT. Assim, essa mistura complexa pode ser utilizada tanto como plastificante, quanto como uma fase polimérica em blendas, dependendo das condições reacionais empregadas durante a despolimerização.

Mesmo com esses avanços, ainda são necessárias investigações sobre a composição, degradação e toxicidade desses compostos em ambientes reais. Essa preocupação é particularmente relevante quando se considera o uso de derivados do PET na formulação de materiais aplicados à agricultura, como no caso do desenvolvimento de hidrogéis descrito por Gerling *et al.*, (2025), que utilizam produtos da despolimerização do PET como aditivos funcionais.

Nesse estudo, foi proposta a incorporação de derivados do dPET a uma matriz de amido, com o objetivo de criar um hidrogel para liberação lenta de ureia. Para avaliar o impacto ambiental da aplicação desses materiais, foram conduzidos ensaios com cebola e milho em dois modelos distintos: cultivo hidropônico (exposição direta) e em solo real (exposição indireta).

Essas análises têm potencial de reforçar a aplicação agrônômica de sistemas que contenham dPET em sua formulação, especialmente pela sua capacidade de modular a liberação de nutrientes sem comprometer o desenvolvimento vegetal. Entretanto, cabe ressaltar a necessidade por investigações complementares que considerem a degradação desses materiais em condições reais de campo e sua possível ecotoxicidade ao longo do tempo. A inclusão de resíduos plásticos reciclados em sistemas agrícolas representa uma inovação promissora, mas requer avaliações ambientais para garantir que não geram microplásticos e que proporcionam segurança e sustentabilidade no longo prazo.

Outra classe relevante de agentes de processamento utilizados no desenvolvimento de produtos à base de amido são os reticulantes. Diferentemente dos plastificantes — que favorecem o escoamento entre as cadeias e aumentam a

maleabilidade do material —, os reticulantes tendem a enrijecer a estrutura por meio da formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, conforme Odian (2004). No entanto, esse enrijecimento não implica, necessariamente, em fragilidade estrutural, sendo possível modular o comportamento do material ajustando o grau de reticulação.

No caso do amido, o uso de reticulantes tem como principal vantagem a redução de sua solubilidade. Isso ocorre porque as interações intermoleculares via ligações de hidrogênio são pouco eficazes na limitação da solubilidade, conforme descrito por Liu *et al.*, (2009). Com esse tipo de modificação, é possível obter desde filmes poliméricos com alta resistência à tração até hidrogéis com grande capacidade de retenção de umidade — ideais para sistemas agrícolas que exijam maior retenção de água —, conforme Oladosu *et al.*, (2022). É importante destacar que o amido sendo bastante solúvel em água acaba afetando negativamente a capacidade de liberação lenta, pois ele se dissolve muito rapidamente quando exposto à água, liberando os compostos imediatamente quando dissolvido.

Nesse contexto, destaca-se que o dPET, além de atuar como fase hidrofóbica moduladora da absorção de água, também apresenta potencial para atuar como reticulante, devido à presença de grupos hidroxila em sua estrutura. Esses grupos podem formar ligações de hidrogênio com as cadeias de amido, contribuindo para a estabilização estrutural da matriz polimérica e promovendo ajustes finos nas propriedades do material, como rigidez, solubilidade e resistência mecânica, conforme pode ser visto no esquema na Figura 10.



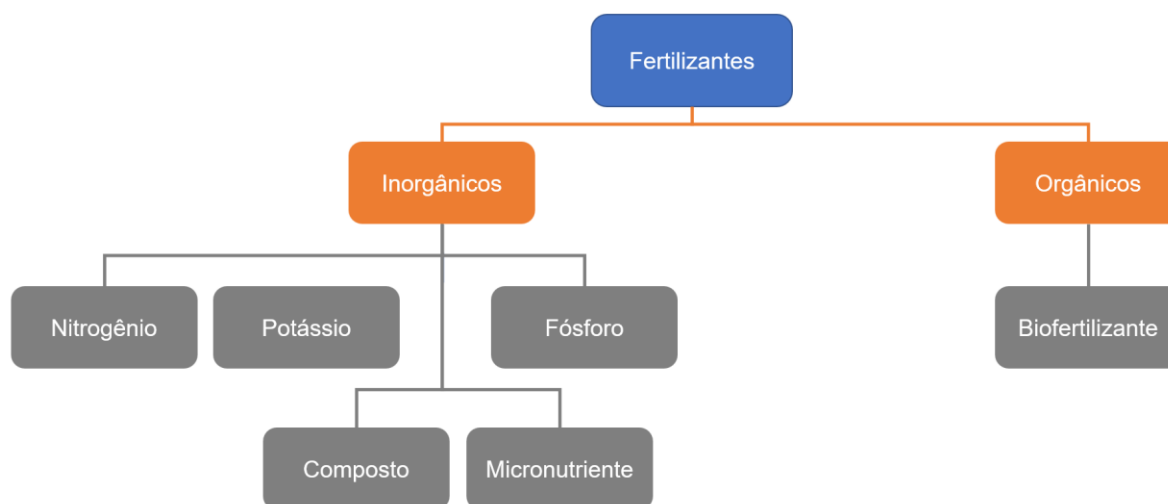


Figura 11 – Classificação dos diferentes tipos de fertilizantes orgânicos e inorgânicos mais empregados na agricultura atual. Fonte: Adaptado de Vejan *et al.*, 2021.

Os fertilizantes inorgânicos são produzidos por meio de processos químicos e contêm um ou mais nutrientes minerais essenciais ao crescimento vegetal. Dentro dessa categoria, incluem-se os fertilizantes nitrogenados, potássicos e fosforados — considerados nutrientes primários — além de outras classes como os micronutrientes, biofertilizantes e fertilizantes compostos, de acordo com Vejan *et al.*, (2021).

Os micronutrientes agrícolas mais comuns são boro (B), zinco (Zn), ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn) e enxofre (S). Diversos estudos apontam que a deficiência desses elementos pode estar relacionada a fatores como erosão do solo, cultivo intensivo, lixiviação, redução do uso de esterco animal e diminuição de resíduos vegetais, conforme relatado por Vejan *et al.*, (2021). Nesses casos, a aplicação de fertilizantes com micronutrientes torna-se necessária para restabelecer o equilíbrio nutricional do solo.

Os biofertilizantes, por sua vez, são amplamente utilizados em práticas de agricultura familiar e em fazendas orgânicas. Eles consistem no cultivo de microrganismos na rizosfera das plantas, promovendo o crescimento vegetal ao aumentar a disponibilidade de nutrientes essenciais como nitrogênio, fósforo e potássio, segundo Vejan *et al.*, (2021).

Na categoria dos fertilizantes compostos, conforme explicado por Vejan *et al.*, (2021), estão os produtos que apresentam uma combinação de dois ou mais nutrientes primários em cada grânulo individual. Esses fertilizantes podem também

incluir micronutrientes em sua formulação. Para garantir eficácia, cada grânulo deve conter uma mistura homogênea de nutrientes, na proporção desejada. Os principais componentes utilizados na fabricação desses fertilizantes incluem ureia, amônia, fosfato de amônio, além de sais de enxofre e potássio.

Dentre os fertilizantes mais amplamente utilizados no mundo, destacam-se os do tipo NPK, sigla que representa nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K). Esses fertilizantes são compostos principalmente por sais desses três elementos, embora compostos orgânicos de nitrogênio, como a ureia, também sejam frequentemente incorporados às formulações. A importância desses nutrientes é fundamental: o nitrogênio favorece o crescimento vegetativo da planta e está presente em moléculas essenciais como clorofila, aminoácidos e enzimas; o potássio atua no armazenamento de energia e na regulação do pH celular; e o fósforo está envolvido em processos metabólicos, desenvolvimento de frutos e sementes, além de participar da produção de energia celular via fosfolipídios no processo fotossintético, conforme Daitx (2016).

A ureia,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , cuja fórmula estrutural está representada na Figura 12, é atualmente um dos compostos nitrogenados mais amplamente utilizados no mundo como fertilizante, principalmente devido à sua alta disponibilidade e baixo custo. Seu uso é valorizado por sua capacidade de atuar em diferentes fases do desenvolvimento vegetal e na recuperação de solos, onde funciona como controlador de pH, de acordo com Bhandari (2014) e Fageria *et al.*, (2010).

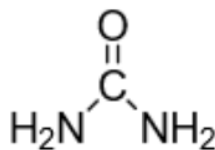


Figura 12 – Fórmula estrutural da molécula de ureia.

Além de sua aplicação como fertilizante, a ureia também pode ser empregada como agente de reticulação para o amido, conforme descrito por Tako *et al.* (2014), conferindo ao biopolímero maior resistência mecânica. No entanto, o fácil acesso à ureia, aliado ao uso indiscriminado, representa um problema ambiental recorrente, pois o composto pode ser facilmente perdido para a atmosfera, atuando como vetor de poluição.

Por essa razão, diversos estudos têm explorado o uso da ureia no desenvolvimento de dispositivos inteligentes para liberação controlada. Como descrito por Tako *et al.*, (2014), a ureia, ao atuar como reticulante do amido, pode influenciar tanto as propriedades mecânicas do material quanto seu desempenho como fertilizante.

Ao integrar a ureia como reticulante à matriz de amido, obtém-se um material com propriedades combinadas, permitindo a liberação lenta e controlada do composto à medida que o biopolímero se degrada no ambiente. Com isso, é possível desenvolver dispositivos com aplicação agrícola, que se decompõem no solo, liberando gradativamente a ureia e a matéria orgânica proveniente da degradação do amido.

## **2.6. SITUAÇÃO ATUAL**

A demanda global por fertilizantes minerais NPK tem apresentado crescimento consistente, com previsão de atingir 208,3 Mt de nutrientes até o ano de 2026, conforme dados do Market Intelligence Service (2021). Segundo o mais recente relatório de perspectivas da IFA (2025), após dois anos de retração, o consumo global de fertilizantes retornou à rota de crescimento, com aumento de 2,5% em 2024 e 2,2% em 2025, superando o recorde anterior de 201,5 Mt registrado em 2020. Esse aumento é impulsionado por melhores condições de acessibilidade financeira aos insumos, roteamento eficiente do comércio internacional e forte apoio governamental, especialmente à aplicação de nitrogenados.

Contudo, esse crescimento acentuado também traz à tona desafios ambientais graves. O uso excessivo e descontrolado de fertilizantes tem causado diversos impactos, como eutrofização de corpos hídricos, emissões de gases de efeito estufa, aumento da toxicidade ambiental e riscos à saúde humana. Frente a isso, torna-se urgente desenvolver soluções que aliem eficiência agrônômica e sustentabilidade ambiental.

Nesse contexto, os FLLs, especialmente aqueles com base em materiais biodegradáveis e de origem renovável, surgem como alternativa promissora. Esses produtos controlam a taxa de liberação dos nutrientes, reduzindo perdas por lixiviação ou volatilização, aumentando a eficiência do uso dos insumos e minimizando os impactos ambientais. Tais sistemas são projetados para liberar

nutrientes ao longo do tempo conforme as necessidades da planta, sendo menos suscetíveis à interferência de fatores climáticos como chuvas e ventos.

Projetos ao redor do mundo têm buscado viabilizar fertilizantes de liberação lenta (FLLs) com tecnologias simples, econômicas e sustentáveis, capazes de atender às demandas agrícolas e mitigar os impactos ambientais. Um exemplo relevante é a tecnologia desenvolvida na Indonésia, onde FLLs são produzidos a partir de matérias-primas acessíveis como bagaço de cana-de-açúcar, carvão ativado e compósitos de carvão-zeólita contendo NPK (Purnomo; Saputra, 2020). Apesar da heterogeneidade morfológica observada nos grânulos (Figura 13), a aplicação em larga escala tem se mostrado viável, especialmente em culturas como a cana-de-açúcar e a palma de óleo.



Figura 13 – Fertilizantes do tipo NPK produzidos pelo método em matriz e aplicados no cultivo da cana de açúcar na Indonésia. Fonte: Purnomo e Saputra, 2020.

Iniciativas semelhantes também vêm sendo desenvolvidas em outros países asiáticos. Na China, por exemplo, a empresa Beijing Yongfengtai Biotechnology Co Ltd criou uma tecnologia patenteada que utiliza amido modificado como ligante para a granulação de fertilizantes orgânicos (Xiao *et al.*, 2010). Já no Japão, a Sumitomo Chemical Co Ltd registrou um método para produzir fertilizantes granulares revestidos com amido, promovendo uma absorção eficiente de água e uma liberação gradual dos nutrientes (Sumitomo Chemical Co Ltd, 2002), reforçando o potencial dos materiais naturais e renováveis como vetores de inovação na agricultura.

No Brasil, destaca-se uma contribuição oriunda da região Sul, onde foi desenvolvida uma patente baseada em um sistema biodegradável utilizando poli(hidroxibutirato) (PHB) para a liberação controlada de NPK (Daitx; Carli; Mauler,

2015). Essa matriz polimérica apresenta vantagens relevantes, como a possibilidade de processamento no estado fundido e a viabilidade de produção em larga escala, além de representar uma alternativa promissora para reduzir os impactos ambientais associados à fertilização convencional.

Diante desse cenário, e considerando o crescimento de 4% no uso global de fertilizantes nitrogenados entre 2023 e 2025 — o que representa um consumo de 116 Mt (IFA, 2025) —, torna-se estratégico concentrar esforços no desenvolvimento de tecnologias voltadas para esse nutriente essencial. O nitrogênio é determinante para os rendimentos das lavouras e amplamente subsidiado por governos como os do Brasil, Índia, China e Indonésia. Sua elevada demanda, sobretudo em regiões tropicais com altos índices pluviométricos e solos com baixa capacidade de retenção de nutrientes, reforça a urgência de soluções inovadoras e sustentáveis para a liberação controlada desse insumo vital.

Esse esforço tecnológico está em consonância com os princípios estabelecidos pela Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas, que propõe 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) com vistas à transformação global. Dentre eles, o segundo objetivo destaca-se por buscar o fim da fome, a promoção da segurança alimentar e nutricional e o fomento à agricultura sustentável (United Nations, 2015).

Além disso, para que os FLLs possam ser adotados em escala global, é fundamental que apresentem características como baixo custo, origem renovável, não toxicidade e propriedades físico-químicas adequadas à aplicação agrícola. Esses aspectos técnicos, aliados à viabilidade econômica e ambiental, constituem a base para o avanço de soluções eficazes e acessíveis para uma agricultura mais sustentável.

Portanto, diante da crescente demanda global por fertilizantes e da necessidade de mitigar seus impactos negativos, os fertilizantes de liberação lenta representam um caminho promissor para uma agricultura mais eficiente, segura e ambientalmente responsável. Investimentos em pesquisa e desenvolvimento dessas tecnologias são fundamentais para garantir a sustentabilidade da produção de alimentos no longo prazo.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. MATERIAIS

- a) Glicerol P.A., Vetec Química Fina Ltda;
- b) Ureia P.A., Neon Comercial Ltda.;
- c) Amido modificado Snow-Flake® 068901, Ingredion Incorporated – 100% amilopectina – teor de umidade 10%;
- d) Acetato de zinco, Merck S/A;
- e) Garrafa PET 500 mL de água mineral da marca Floresta – Fonte Sarandi (Lote L122200), envasado em 19/07/2022.

#### 3.2. OBTENÇÃO DOS DERIVADOS DE PET (dPET) VIA GLICERÓLISE

Amostras de PET pós-consumo (wPET) foram obtidas de garrafas de água PET descartadas. Essas amostras foram lavadas com uma solução de sabão, enxaguadas com água deionizada e secas à temperatura ambiente por 24 horas. Em seguida, o wPET foi cortado em pequenos pedaços quadrados de aproximadamente 5 mm x 5 mm.



Figura 14 – Pedacos purificados de PET pós-consumo com dimensões de aproximadamente 0,6 cm<sup>2</sup>.

Para produzir o derivado de PET (dPET), 5,0 g de wPET, 15,0 g de glicerol e 0,05 g de acetato de zinco (II) foram adicionados a um balão de fundo redondo de 100 mL conectado a um condensador de refluxo, conforme abordado por Schneider *et al.* 2024. A dispersão foi reagida em um reator de micro-ondas CEM Discover

System 908005 operando com potência de até 300 W durante 30 min a uma temperatura de 250 °C. A solução viscosa resultante foi resfriada à temperatura ambiente e o produto (dPET) foi armazenado sem purificação adicional. O produto bruto foi obtido quantitativamente, na forma de um óleo amarelado que posteriormente solidificou-se em uma cera branca.

### **3.3. CARACTERIZAÇÃO DO dPET**

A estrutura do dPET foi caracterizada por análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (ATR-FTIR). O espectro de  $^1\text{H}$  RMN foi adquirido em um espectrômetro RMN Varian MR de 400 MHz em um tubo de 5 mm de diâmetro interno. Os deslocamentos químicos, relatados em partes por milhão (ppm), são referenciados ao padrão interno de tetrametilsilano (TMS) e ao solvente deuterado dimetilsulfóxido ( $\text{DMSO-}d_6$ ). Os espectros de ATR-FTIR foram obtidos usando um equipamento Nicolet 6700 FTIR no modo ATR equipado com um cristal de germânio. Um total de 32 varreduras foram adquiridas com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e operado dentro de uma faixa de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### **3.4. OBTENÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE AMIDO E dPET**

#### **3.4.1. *Processamento em solução***

As blendas poliméricas à base de amido e dPET foram preparadas por meio do processamento em solução, utilizando o método de *solvent casting*, conforme descrito por Farahnaky et al. (2013). Esse processo foi conduzido com variações nas proporções dos componentes da matriz e na adição de ureia, com o objetivo de otimizar as propriedades físico-químicas dos filmes resultantes. Cada sistema polimérico foi preparado segundo um protocolo padrão desenvolvido neste trabalho. Inicialmente, amido, dPET e 50 mL de água deionizada foram adicionados a um frasco à temperatura ambiente. A mistura foi então sonificada durante 2 min em um equipamento Branson Digital Sonifier W-450D. O processo foi conduzido utilizando 70% de amplitude com pulsos alternados de *on/off* de 5 s. Em seguida, cada

suspensão obtida foi aquecida a 85 °C por 30 min, caracterizando a etapa de gelatinização, conforme procedimento descrito por Chen *et al.* (2017). Após essa etapa, a mistura final foi transferida para placas de Petri e submetida à secagem em estufa a 40 °C por 24 h.

Especificamente, para a amostra contendo 35% de amido e 65% de dPET (S35D65-0U), foram incorporadas diferentes porcentagens de ureia – 5, 10 e 20 partes por cem partes de amido (phs).

### 3.4.2. Processamento no estado fundido

Dispositivos poliméricos de amido, dPET e ureia também foram obtidos por meio de mistura no estado fundido utilizando um misturador interno do tipo Haake Rheomix 600p. Os processamentos foram realizados a uma temperatura de 145 °C, com velocidade de rotação de 50 rpm por um tempo total de 6 min. Ao término dos processos, cada material foi retirado da câmara e resfriado até temperatura ambiente, sendo posteriormente peletizados e armazenados em dessecador.

Durante cada processamento, as curvas de torque em função do tempo foram monitoradas, possibilitando a avaliação da estabilidade da mistura e da energia mecânica fornecida ao sistema. As energias mecânicas foram calculadas a partir da curva de torque em função do tempo, utilizando a Equação (1):

$$E_M = \left(\frac{N}{M}\right) \cdot S \quad (1)$$

Onde  $N$  é a velocidade de rotação ( $\text{rad s}^{-1}$ ),  $M$  é a massa de amostra (kg) processada e  $S$  (N m s) é o valor da integral da curva torque *versus* tempo do processamento.

Após cada processamento, as diferentes formulações foram cortadas em pequenos pedaços e então moldadas na forma de filmes planos em uma prensa hidráulica Solab 3710. As amostras foram aquecidas entre 130 °C e 160 °C por 10 min, sendo posteriormente aplicada uma pressão de 1 ton durante 4 min.

### 3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE AMIDO E dPET PRODUZIDOS POR PROCESSAMENTO EM SOLUÇÃO

#### 3.5.1. Capacidade de absorção de água

Para as medições de capacidade de absorção de água dos hidrogéis produzidos pelo método *solvent casting*, todas as amostras foram previamente acondicionadas em dessecador até o início do experimento. Em seguida, 1,25 g de cada amostra ( $m_1$ ) foi imersa individualmente em 200 mL de água deionizada à temperatura ambiente. Após em período de 24 horas, cada hidrogel foi removido, e o líquido superficial excedente foi retirado utilizando papel de filtro. Adicionalmente, a amostra foi deixada ao ar livre à temperatura ambiente por 10 min para auxiliar no processo de remoção da umidade superficial, sendo em seguida pesada ( $m_2$ ). A capacidade de absorção de água ( $W_u$ , do inglês *water uptake*, medida em gramas de água absorvida por grama de amostra) dos hidrogéis foi determinada utilizando a Equação (2).

$$W_u = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, sendo determinado o desvio padrão correspondente.

#### 3.5.2. Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica das diferentes amostras foi avaliada por meio de análise termogravimétrica (TGA). Os termogramas foram obtidos utilizando o equipamento TGA TA Instruments Q50. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 20 °C min<sup>-1</sup>, desde a temperatura ambiente até 700 °C e sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 60 mL min<sup>-1</sup>. As temperaturas correspondentes à perda de 10% da massa de cada amostra ( $T_{10\%}$ ) e ao pico máximo de degradação ( $T_p$ ), que corresponde à taxa máxima de decomposição térmica, foram determinadas a partir das curvas de TGA e suas respectivas derivadas (DTG). O resíduo final foi determinado a 700 °C.

### 3.5.3. Calorimetria exploratória diferencial

O comportamento térmico dos hidrogéis foi investigado por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os termogramas foram obtidos utilizando o equipamento DSC TA Instruments Q20 calibrado com índio. As amostras foram avaliadas apenas durante o primeiro ciclo de aquecimento, sendo conduzidas com uma taxa de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Todas as análises foram conduzidas sob atmosfera de nitrogênio com vazão de  $50\text{ mL min}^{-1}$ .

### 3.5.4. Avaliação da liberação de ureia

A liberação de ureia pelos hidrogéis foi avaliada através de ensaios de espectrofotometria de UV-Vis. Para as medições, 1,5 g de cada amostra seca de hidrogel contendo ureia foi colocada em um frasco contendo 200 mL de água deionizada a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A quantificação da concentração de ureia liberada por cada amostra foi realizada utilizando um equipamento Varian Spectrophotometer 50 Conc. Em intervalos de tempo específicos (5 min, 1 dia, 7 dias e 14 dias), uma alíquota de 1,0 mL da solução foi retirada e derivatizada para determinação do teor de nitrogênio. O processo de derivatização foi feito através da reação de Ehrlich, a qual consiste na formação de um produto de coloração amarela (*lemon Kelly*) a partir da interação entre ureia e *p*-dimetilaminobenzaldeído em meio ácido, conforme descrito por Chen *et al.*, (2008), Majaron *et al.*, (2020) e Lamb (2015). O reagente de Ehrlich foi preparado dissolvendo-se 2,5 g de *p*-dimetilaminobenzaldeído em 10 mL de ácido clorídrico concentrado, completando-se o volume com água deionizada até 50 mL. Cada uma das medidas foi realizada adicionando-se a alíquota de 1,0 mL da solução problema, 4,0 mL de ácido tricloroacético a 10% e 1,0 mL do reagente de Ehrlich, sendo a absorbância medida a 440 nm. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, sendo determinado o desvio padrão correspondente. Os resultados foram comparados com controles contendo as respectivas concentrações de ureia pura para determinação da eficiência.

Para a construção da curva de calibração (Figura 15), foram preparadas soluções padrão de ureia em água deionizada nas concentrações de 5, 20, 40, 60, 80 e  $100\text{ mg L}^{-1}$ . Em seguida, 1,0 mL de cada solução padrão foi tratada com 4,0 mL de ácido tricloroacético a 10% e 1,0 mL do reagente de Ehrlich. A absorbância foi

então medida a 440 nm, sendo realizadas três medições independentes para cada concentração. A análise de regressão linear dos dados de absorbância resultou na seguinte equação de calibração:

$$c = (387,386 \times \text{ABS}) - 212,066 \quad (3)$$

$$(R^2 = 0,9742)$$

onde  $c$  é a concentração de ureia em ppm e  $ABS$  é a absorbância medida na análise UV-vis.

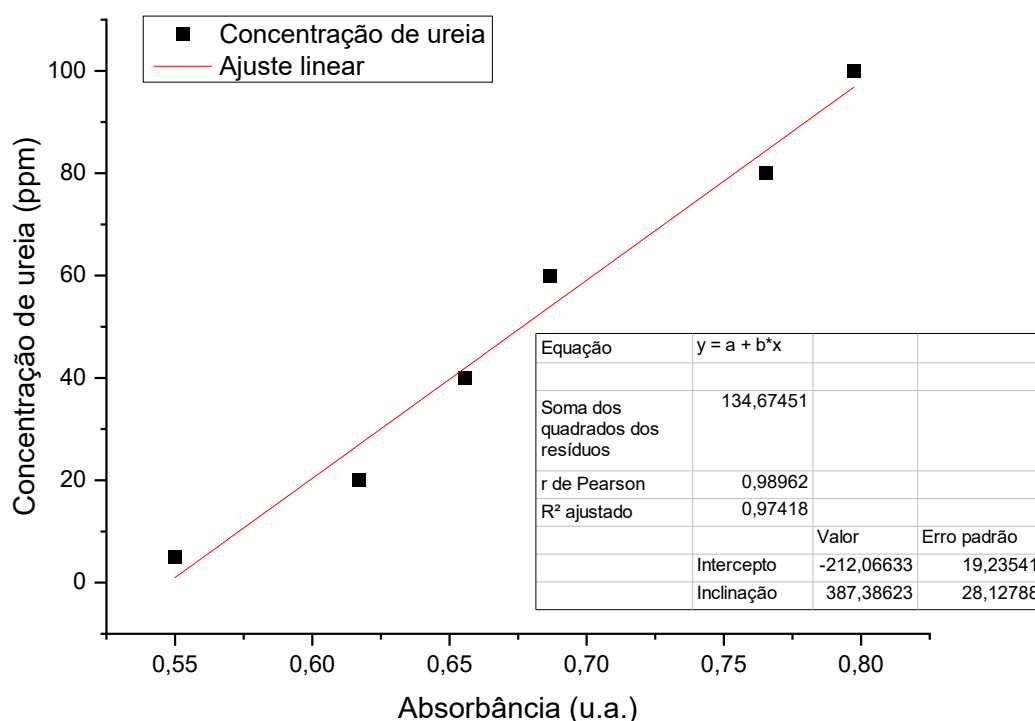


Figura 15 – Curva de calibração da análise em UV-Vis para determinação da concentração de ureia em solução.

Os resultados para as amostras problema foram expressos em partes por milhão (ppm), conforme a Equação 3. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, sendo determinado o desvio padrão correspondente. Amostras controle de dPET e amido, sem ureia, também foram analisadas para aferição da absorbância de fundo.

### 3.5.5. Avaliação ambiental

A relação entre a liberação de ureia através dos hidrogéis e a resposta ambiental foi avaliada por meio da análise do comportamento ecotoxicológico de plantas-modelo. Para isso, dois tipos de experimentos foram conduzidos, simulando uma exposição direta similar a um ambiente hidropônico, e uma exposição indireta, simulando um sistema de cultivo em solo.

O meio hidropônico utilizado no presente estudo foi adaptado da norma ISO 11269-2, onde os sistemas desenvolvidos foram analisados por meio de testes de germinação, com o objetivo de avaliar o potencial de crescimento radicular de bulbos de cebola (*Allium cepa*). Os modelos de teste foram expostos a soluções aquosas contendo 200 mL de água deionizada e 1,5 g de cada hidrogel produzido pelo método *solvent casting*. As avaliações foram realizadas em três períodos distintos: no dia 1, para identificar possíveis efeitos imediatos da exposição; no dia 7, para monitorar o desenvolvimento durante o período inicial; e no dia 14, com o intuito de observar os efeitos cumulativos ao longo do tempo de exposição do hidrogel à solução aquosa.

Para a avaliação do comportamento em solo, foram utilizados procedimentos para analisar os efeitos das soluções liberadas pelos hidrogéis, tendo como modelo o desenvolvimento inicial de plântulas de milho (*Zea mays*). O sistema adotado foi adaptado da diretriz OECD 208 (*Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2*, Paris: OECD Publishing, 2006). Nesse experimento, 1,5 g de cada hidrogel previamente hidratado foram utilizadas para umedecer o solo, respeitando a periodicidade de exposição, mantendo-se 60% da capacidade de retenção de água do solo e realizando a umidificação duas vezes por semana. O pH do solo foi determinado periodicamente por meio da análise de suspensões solo:água (1:2,5 m/v), utilizando pHmetro previamente calibrado, com o objetivo de monitorar possíveis alterações químicas no meio durante o período experimental.

As respostas de desenvolvimento vegetal avaliadas incluíram o crescimento das plantas, o desenvolvimento radicular e o acúmulo de biomassa durante os períodos mencionados anteriormente. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, sendo determinado o desvio padrão correspondente. Os resultados foram comparados com controles sem a utilização dos hidrogéis para determinação da eficiência.

### 3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE AMIDO E dPET PRODUZIDOS POR PROCESSAMENTO NO ESTADO FUNDIDO

#### 3.6.1. Capacidade de absorção de água e teor solúvel

Para a determinação da capacidade de absorção de água dos materiais obtidos por processamento no estado fundido, aproximadamente 1,0 g de cada amostra ( $m_1$ ) foi imersa individualmente em 200 mL de água deionizada à temperatura ambiente. Após um período de 24 h, cada amostra foi cuidadosamente retirada, e o líquido superficial excedente foi retirado utilizando papel de filtro. Adicionalmente, a amostra foi deixada ao ar ambiente à temperatura ambiente por 10 min para auxiliar no processo de remoção da umidade superficial, sendo em seguida pesada ( $m_2$ ). Os valores de  $W_u$  foram determinados conforme descrito anteriormente.

O conteúdo solúvel dos materiais obtidos por processamento no estado fundido foi determinado empregando a técnica de liofilização. Inicialmente, aproximadamente 1,0 g de cada amostra ( $m_1$ ) foi imersa individualmente em 100 mL de água deionizada à temperatura ambiente. Após um período de 24 h de extração para remoção das frações solúveis, as suspensões foram filtradas e o material insolúvel recuperado. Então, o filtrado obtido foi congelado durante 24 h e, posteriormente, submetido à liofilização utilizando o equipamento Terroni Enterprise II, operando sob pressão reduzida e temperaturas adequadas para sublimação completa da água, sendo em seguida pesado ( $m_2$ ). O teor solúvel ( $TS$ , medida da razão entre a massa seca do material recuperado no filtrado e a massa inicial da amostra) dos materiais foi determinado utilizando a Equação (4).

$$TS = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (4)$$

Todas as determinações foram realizadas em triplicata, e os resultados foram expressos como média  $\pm$  desvio padrão.

### **3.6.2. Ângulo de contato com água**

A hidrofiliabilidade e a molhabilidade superficial dos materiais obtidos por processamento no estado fundido foram avaliados por meio da medição do ângulo de contato estático com a água. As medições foram realizadas à temperatura ambiente utilizando um equipamento Drop Shape Analysis System. Para cada medição, uma gota de água deionizada de aproximadamente 5 µL foi cuidadosamente depositada sobre a superfície das amostras utilizando microseringa.

As imagens das gotas foram capturadas imediatamente após a deposição, e os ângulos de contato foram determinados por análise dos perfis das gotas com auxílio do software de análise de imagens dedicado. Após 5 min de exposição, outra imagem do ângulo de contato foi capturada para avaliar a interação da superfície dos materiais com a água ao longo do tempo. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, e os resultados foram expressos como média ± desvio padrão.

### **3.6.3. Análise termogravimétrica**

A resistência térmica dos materiais obtidos por processamento no estado fundido foi avaliada por TGA utilizando as mesmas condições descritas anteriormente.

### **3.6.4. Calorimetria exploratória diferencial**

O comportamento térmico dos materiais obtidos por processamento no estado fundido foi avaliado por DSC utilizando as mesmas condições descritas anteriormente.

### **3.6.5. Avaliação da liberação de ureia**

A liberação de ureia dos materiais obtidos por processamento no estado fundido foi avaliada através de ensaios de espectrofotometria de UV-Vis de modo semelhante ao descrito anteriormente. Para as medições, 1,25 g de cada amostra seca do material contendo ureia foi colocada em um frasco contendo 50 mL de água

deionizada a 25 °C. Em intervalos de tempo específicos (10 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 240 min, 300 min, 360 min, 1 dia, 3 dias, 5 dias, 7 dias e 14 dias), o material foi retirado do frasco e uma alíquota de 1 mL da solução foi derivatizada conforme descrito anteriormente para determinação do teor de nitrogênio. Após cada intervalo de tempo, o material coletado foi colocado em um novo frasco contendo 50 mL de água deionizada pura a 25 °C, conforme procedimento descrito por Bianchi *et al.*, 2024.

Para a construção da curva de calibração (Figura 16), foram preparadas soluções padrão de ureia em água deionizada utilizando as mesmas condições descritas anteriormente.

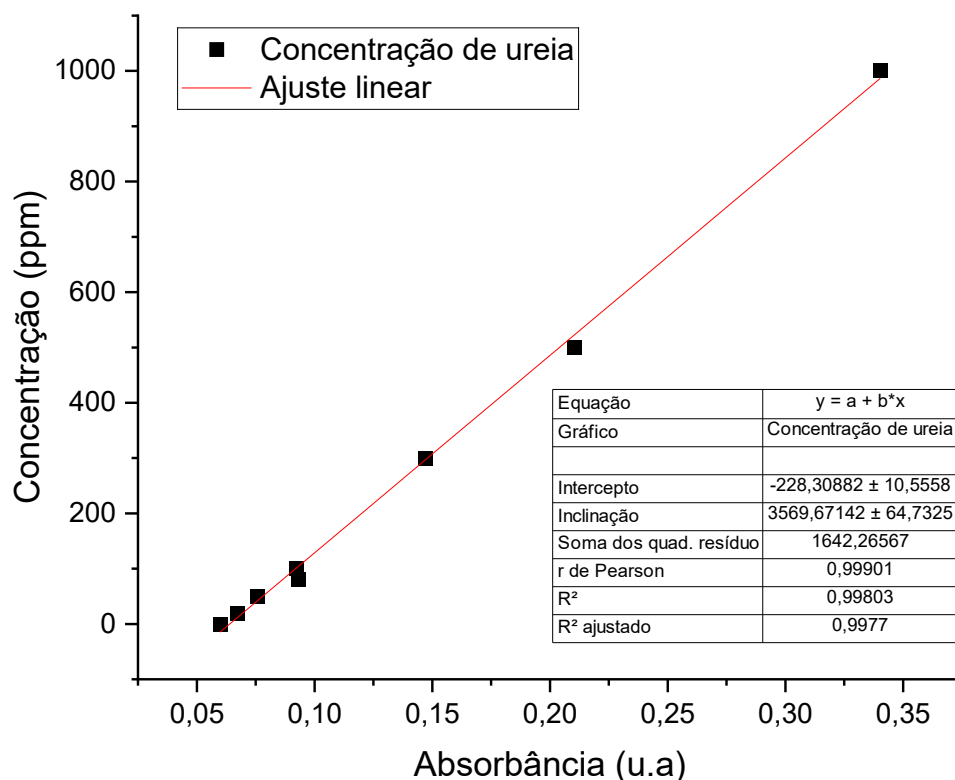


Figura 16 – Curva de calibração da análise em UV-Vis para determinação da concentração de ureia em solução.

A análise de regressão linear dos dados de absorbância resultou na seguinte Equação de calibração (5):

$$(5)$$

$$c = (3569,671 \times \text{ABS}) - 228,309$$
$$(R^2 = 0,9977)$$

onde  $c$  é a concentração de ureia em ppm e  $ABS$  é a absorbância medida na análise UV-vis.

Os resultados para as amostras problema foram expressos em partes por milhão (ppm), conforme a Equação (5). Todos os experimentos foram realizados em triplicata, sendo determinado o desvio padrão correspondente. Uma amostra controle de dPET e amido, sem ureia, também foi analisada para aferição da absorbância de fundo.

### **3.6.6. Biodegradação em solo**

A biodegradação dos materiais obtidos por processamento no estado fundido foi avaliada segundo protocolo adaptado da norma ASTM G160-03, que trata de métodos gerais para exposição de materiais a microrganismos em condições controladas de laboratório. Para o ensaio, três amostras de cada formulação com aproximadamente 2 cm × 2 cm foram previamente pesadas e enterradas em recipientes plásticos contendo solo previamente peneirado e umidificado com 20% da sua capacidade de retenção de água. O solo utilizado foi caracterizado quanto ao pH. Os recipientes foram mantidos a 25 °C sob umidade constante, com aeração natural, exposição à iluminação natural e umidificação três vezes por semana, durante todo o período de exposição.

Após períodos de 10 dias, 15 dias, 20 dias, 25 dias, 30 dias e 35 dias, as amostras foram cuidadosamente lavadas com água deionizada para remoção de resíduos de solo e secas a temperatura ambiente por 24 h. Entretanto, devido à intensa aderência do solo à superfície dos hidrogéis durante o processo de degradação, não foi possível realizar a remoção completa da terra ao final do ensaio. Dessa forma, a determinação da perda de massa não pôde ser executada de maneira confiável, inviabilizando o uso da diferença de massa como um parâmetro de avaliação da biodegradação.

Como alternativa, a avaliação do processo de biodegradação foi realizada por tanto pelo aspecto visual das amostras, bem como através de técnicas espectroscópicas e morfológicas, que permitiram a investigação das alterações

morfológicas e químicas nas amostras após os períodos de exposição ao solo. As amostras antes e após o processo de biodegradação foram analisadas por FTIR-ATR usando o equipamento Nicolet 6700 no modo ATR equipado com um cristal de germânio. Um total de 32 varreduras foram adquiridas com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e operando dentro de uma faixa de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Em relação a caracterização morfológica, foram realizadas análises de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de MO foram realizadas em um equipamento Olympus BX43 operando com ampliações de 10 vezes. As amostras foram colocadas diretamente em lâminas de vidro sem qualquer tratamento prévio, de modo a preservar as características naturais dos materiais.

Já as análises de MEV foram realizadas utilizando o equipamento Zeiss EVO MA10, operando a uma tensão de 10,00 kV e com ampliações de 70 vezes e 5000 vezes. As amostras foram depositadas em fita carbono e recobertas com ouro, de modo a aumentar a condutividade elétrica.

### **3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA**

Os dados foram analisados por meio de análise de variância (ANOVA) utilizando a biblioteca SciPy 1.15.0. As médias foram comparadas por ANOVA de uma via, e os testes foram realizados com nível de significância de 0,05.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DE PET (dPET) VIA GLICERÓLISE

Espera-se que o dPET obtido através da reação de glicerólise do wPET seja composto principalmente de bis(2,3-diidroxipropil)tereftalato) (BDHPT), segundo trabalho desenvolvido por Schneider *et al.* 2024. O esquema reacional apresentado na Figura 17 apresenta a rota de obtenção do dPET a partir do wPET, enquanto os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e FTIR-ATR das Figuras 18 e 19 corroboram o processo de despolimerização.

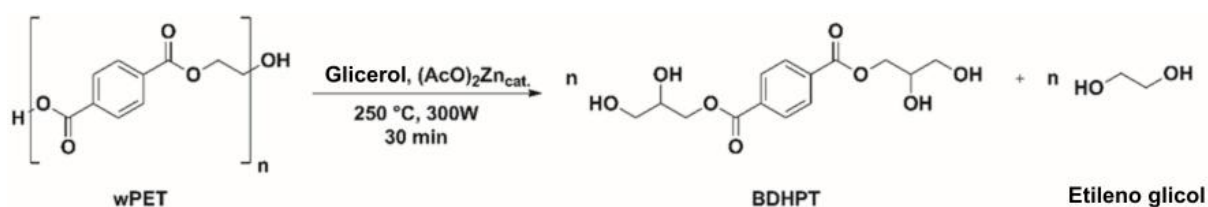


Figura 17 – Esquema da síntese do dPET por glicerólise através da reação em equipamento de micro-ondas.

A partir do espectro de RMN  $^1\text{H}$ , Figura 18, é possível observar que o sinal em aproximadamente 8,1 ppm é atribuído aos hidrogênios aromáticos ( $\text{H}_b$ ) do anel tereftálico do dPET. Na região de 4,5 ppm, identificam-se os hidrogênios metilênicos ( $\text{H}_a$ ) adjacentes ao grupo éster, provenientes do etilenoglicol residual ou de oligômeros de PET. Já o conjunto de sinais amplos entre 3,2 e 3,8 ppm corresponde aos hidrogênios de grupos  $-\text{CH}_2-$  e  $-\text{CH}-$  presentes em glicerol, etilenoglicol e outros derivados oriundos da despolimerização do PET. A sobreposição de sinais nessa faixa reflete a presença de diferentes produtos de reação e subprodutos, como reportado por Schneider *et al.* (2024) e por Park (2019), indicando a complexidade da mistura obtida após a etapa de reciclagem química.

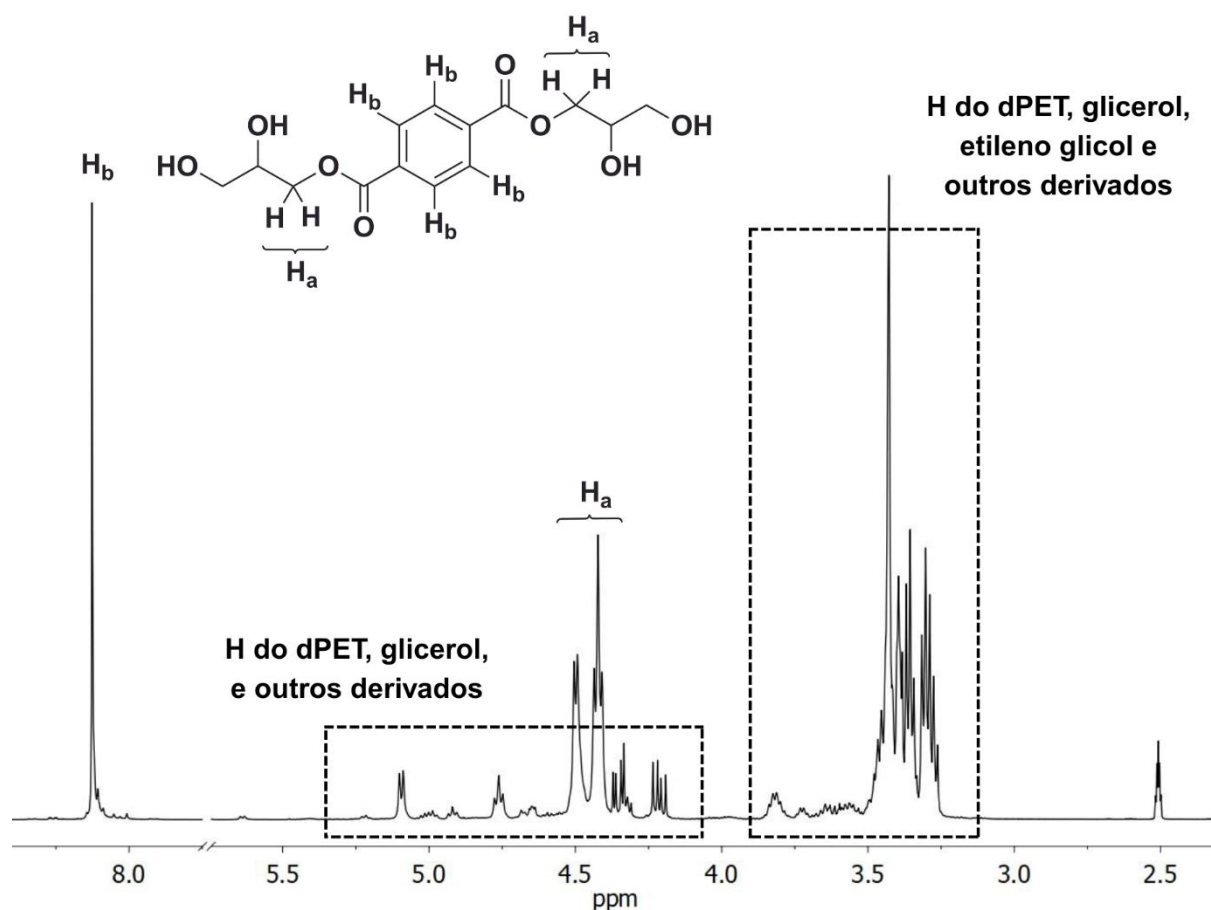


Figura 18 – Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN) do produto poli(tereftalato de etileno) despolimerizado (dPET). O espectro foi obtido utilizando um espectrômetro de RMN de 400 MHz com a amostra dissolvida em dimetilsulfóxido deuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ).

Já em relação à análise de FTIR-ATR, Figura 19, observam-se diferenças marcantes entre os espectros do wPET e do dPET, evidenciando as alterações químicas decorrentes do processo de despolimerização. Conforme pode ser visto na Figura 19, no espectro do dPET, destaca-se uma banda larga em aproximadamente  $3300\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento O–H de grupos hidroxila, ausente no wPET e indicativa da formação de grupos terminais hidroxilados após a quebra das cadeias poliméricas. A banda em  $1714\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento C=O de ésteres, é mantida no dPET, confirmando a preservação parcial da estrutura do tereftalato. Já a banda em  $1410\text{ cm}^{-1}$  está associada à deformação angular da ligação C–H no anel aromático, e a região em  $1040\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C–O de álcoois, intensificada no dPET devido ao aumento de grupos hidroxila. Por fim, a banda em

730  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à deformação fora do plano C–H do anel aromático, preservada mesmo após o processo de despolimerização.

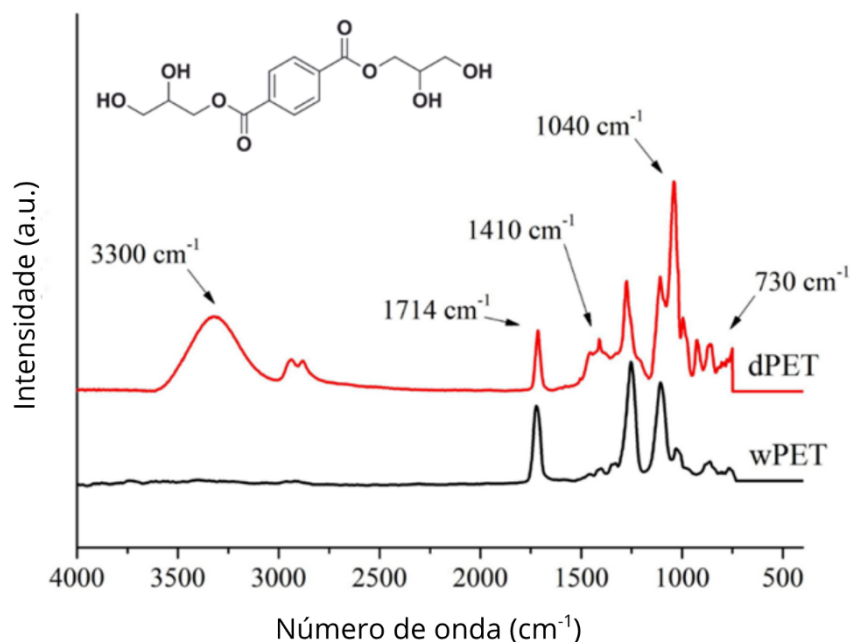


Figura 19 – Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR) do poli(tereftalato de etileno) pós-consumo (wPET) e do poli(tereftalato de etileno) despolimerizado (dPET).

Essas diferenças espectrais confirmam que o processo de glicerólise promoveu a quebra das ligações éster do PET, gerando compostos com grupos hidroxila livres e reduzindo o grau de polimerização. A presença acentuada da banda de O–H e a intensificação das bandas associadas a grupos alcoólicos indicam que o dPET pode interagir de forma mais eficiente com a matriz polimérica de amido, favorecendo a formação de redes estruturais no hidrogel.

## 4.2. OBTENÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE AMIDO E dPET PRODUZIDOS POR SOLVENT CASITNG

A obtenção dos materiais foi efetuada empregando diferentes modos de processamento. Em um primeiro momento, blendas poliméricas à base de amido e dPET foram obtidas por processamento em solução através do método *solvent casting*, conforme descrito em detalhes no trabalho de Gerling *et al.* (2025). Esse é um método simples e pode ser facilmente empregado na bancada de laboratório, onde os reagentes são solubilizados em um recipiente e posteriormente o amido passa pelo processo de gelatinização através do aquecimento seguido de resfriamento e evaporação do solvente.

As proporções de cada amostra de hidrogel obtidas por *solvent casting* estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Formulações das blendas de amido e dPET produzidas pelo método *solvent casting*.

Amostra	Amido (%)	dPET (%)	Ureia (phs)
S100	100	-	-
S50D50-0U	50	50	-
S35D65-0U	35	65	-
S20D80-0U	20	80	-
S35D65-5U	35	65	5
S35D65-10U	35	65	10
S35D65-20U	35	65	20

Importante destacar que a etapa de incorporação da ureia foi realizada apenas na amostra S35D65-0U. Essa escolha foi fortemente influenciada pelas características físicas dos materiais após a etapa de *casting*. A amostra S50D50-0U apresentou elevada rigidez e fragilidade durante o manuseio, enquanto a amostra S20D80-0U exibiu aparência cerosa e alta adesão à placa de Petri, limitando tanto a viabilidade de realização dos testes quanto a aplicabilidade do produto final. A S35D65-0U, por sua vez, apresentou balanço adequado entre resistência mecânica e flexibilidade, garantindo maior integridade física e viabilidade experimental, sendo, portanto, selecionada para as formulações contendo ureia (5, 10 e 20 phs). A Figura 20 demonstra estas características evidenciadas nas amostras produzidas por *solvent casting* sem ureia.

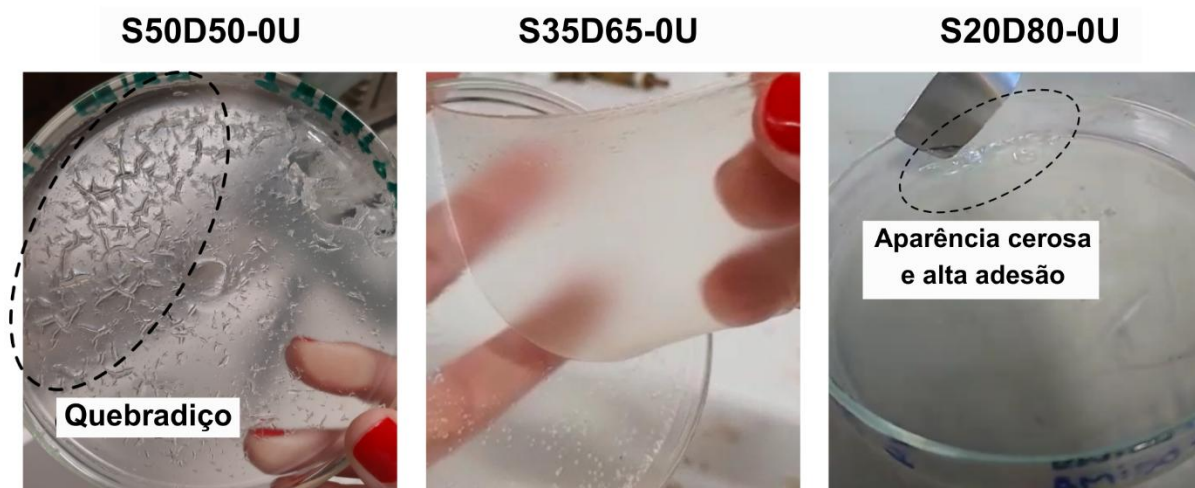


Figura 20 – Imagens dos filmes de dPET e amido, sem ureia.

#### 4.2.1. Caracterização dos dispositivos de amido e dPET produzidos por processamento em solução

##### 4.2.1.1. Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água é uma das propriedades mais relevantes para polímeros em aplicações agrícolas, especialmente os hidrogéis, pois está diretamente relacionada à sua habilidade de reter nutrientes e disponibilizá-los de forma gradual às plantas, conforme discutido por Bianchi *et al.* (2024) e Chen *et al.*, (2008). Nestes sistemas obtidos pelo método *solvent casting*, as blendas comportam-se como hidrogéis, uma vez que, quando expostas à água, preservam sua estrutura física mesmo após absorverem grandes quantidades de líquido. No entanto, é importante destacar que formulações com elevada capacidade de absorção tendem a promover uma liberação mais rápida dos nutrientes, devido ao aumento da mobilidade das moléculas no interior da matriz hidratada. Já aquelas que absorvem menor quantidade de água favorecem um processo de liberação mais lento e controlado, o que pode ser desejável em determinadas aplicações agrícolas voltadas à liberação mais controlada de fertilizantes.

A Figura 21 apresenta os resultados de absorção de água para as diferentes misturas obtidas. Para a amostra de amido puro (S100) foi observada uma absorção de  $1061 \pm 32\%$ , indicando que o material se comporta como um hidrogel. Entretanto, quando dPET é incorporado à matriz, observa-se uma redução significativa na

absorção de água. Com a incorporação de 50% de dPET (S50D50-0U) a absorção de água reduziu para  $375 \pm 19\%$ , enquanto nas proporções contendo 65% (S35D65-0U) e 80% (S20D80-0U) as absorções reduziram para  $341 \pm 25\%$  e  $226 \pm 15\%$ , respectivamente. Esse comportamento de redução da capacidade de absorção de água do hidrogel pode ser atribuído à natureza hidrofóbica do dPET, que dificulta a penetração de moléculas de água na matriz polimérica.

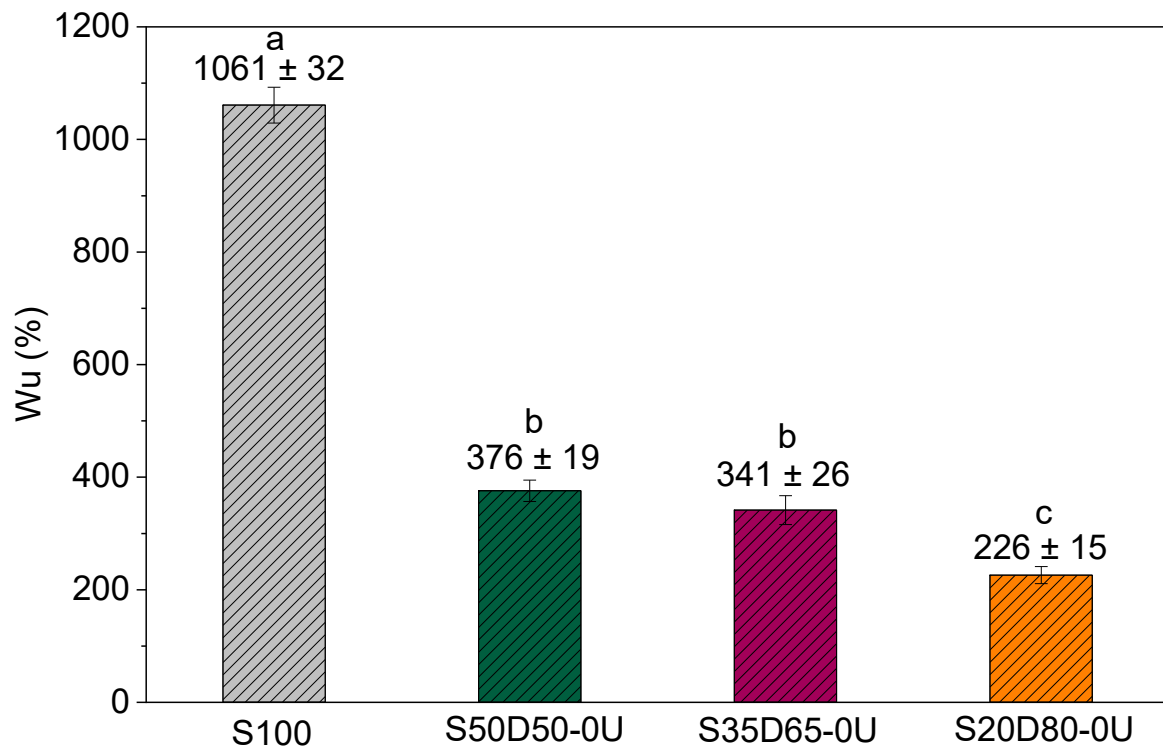


Figura 21 – Capacidade de absorção de água ( $W_u$ ) dos hidrogéis de amido/dPET sem ureia, apresentada em função da concentração de dPET. Os valores de  $W_u$ , expressos em percentual, foram determinados medindo a massa de água absorvida por grama de hidrogel após um período de 24 horas de exposição à água. O experimento foi conduzido em triplicata, e as barras de erro representam o desvio padrão dos valores calculados de  $W_u$ . Letras diferentes sobre as barras indicam significância estatística ao nível de  $P=0,05$ .

Em contrapartida, as formulações contendo ureia não apresentaram uma mudança relativa na absorção de água, conforme demonstrado na Figura 22, sugerindo que a ureia, nestas concentrações, não influencia na capacidade de absorção dos hidrogéis.

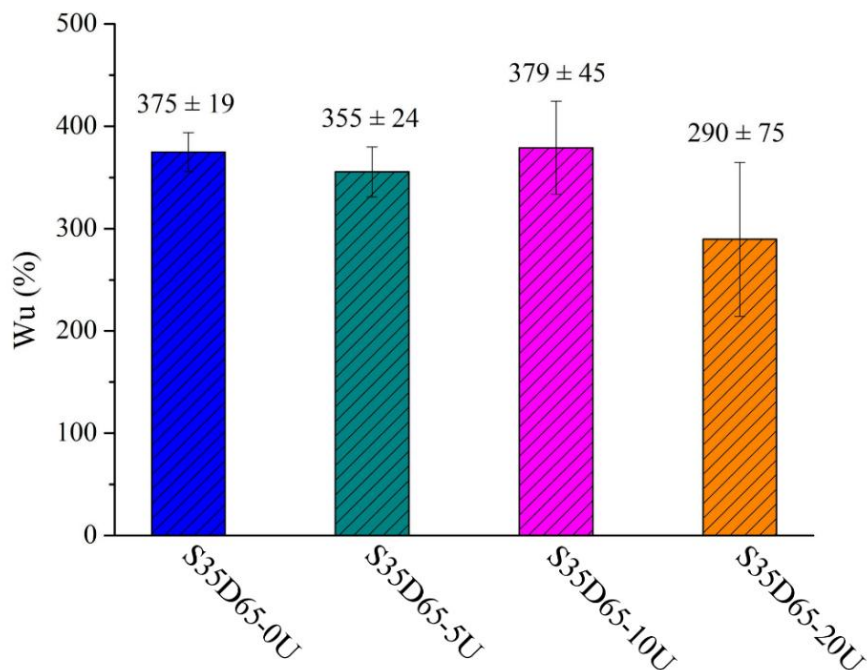


Figura 22 – Capacidade de absorção de água ( $W_u$ ) dos hidrogéis de amido/dPET contendo concentrações de 0, 5, 10 e 20% de ureia phs. Os valores de  $W_u$ , expressos em percentual, foram determinados medindo a massa de água absorvida por grama de hidrogel após um período de 24 h de exposição à água. O experimento foi conduzido em triplicata, e as barras de erro representam o desvio padrão dos valores calculados de  $W_u$ . A análise de variância, com um nível de significância de  $p < 0,05$ , não mostrou diferenças estatisticamente significativas na capacidade de absorção de água ( $W_u$ ) entre as quatro amostras de hidrogel.

Dentre as formulações avaliadas, o hidrogel contendo 35% de amido e 65% de dPET (S35D65) foi selecionado para os ensaios de incorporação de ureia por apresentar o melhor equilíbrio entre estabilidade estrutural, processabilidade e capacidade de absorção de água. A blenda com 50% de amido e 50% de dPET mostrou-se excessivamente rígida e quebradiça, dificultando seu manuseio, enquanto a formulação com 20% de amido e 80% de dPET apresentou aspecto ceroso e forte adesão ao molde, limitando sua aplicabilidade. Já a composição S35D65 manteve boa integridade mecânica, foi facilmente manipulada e exibiu absorção de água menor (cerca de 226%) em comparação ao amido puro (1061%), reduzindo, assim, a tendência à rápida solubilização. Essas características tornaram essa formulação a mais adequada para o desenvolvimento de sistemas de liberação

lenta de fertilizantes, garantindo tanto viabilidade experimental quanto potencial aplicação prática em condições agrícolas.

#### 4.2.1.2. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) no primeiro momento foi realizada para os principais componentes utilizados nas formulações dos hidrogéis, sendo estes, amido, ureia, PET, glicerol e dPET, com o objetivo de identificar as faixas de temperatura em que ocorrem seus respectivos processos de degradação térmica. A Figura 23 apresenta os perfis de TGA (curvas de perda de massa) e DTG (curvas de derivada da perda de massa) desses materiais, possibilitando uma comparação direta entre seus comportamentos térmicos.

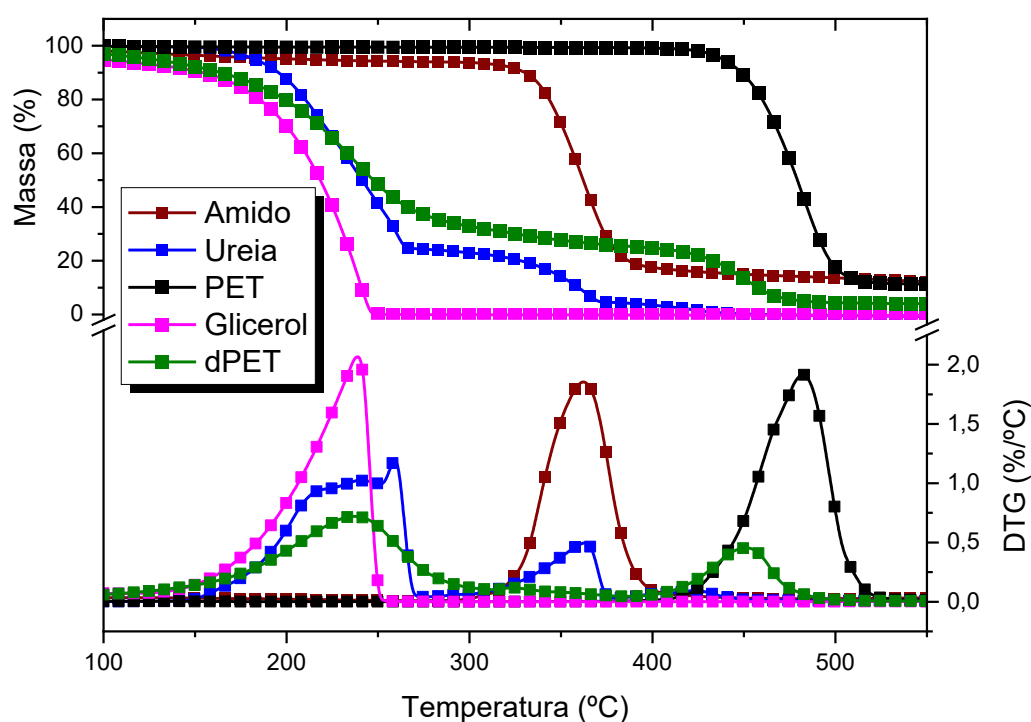


Figura 23 – Análise Termogravimétrica (TGA) e curvas de Derivada Termogravimétrica (DTG) dos compostos individuais amido, ureia, PET (wPET), glicerol e dPET.

Observa-se que o amido (linha vermelho escuro) inicia sua degradação térmica em torno de 315 °C, com um pico máximo de taxa de degradação ( $T_p$ ) em 365 °C, como evidenciado pela curva DTG. Esse evento está associado à decomposição da cadeia polissacarídica e ruptura das ligações glicosídicas, principalmente devido à desidratação dos grupos hidroxila e à subsequente formação de espécies de carbono insaturadas e alifáticas de baixo peso molecular, além da liberação de produtos voláteis, como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, segundo Correa, *et al.*, 2017.

A ureia (linha azul) apresentou degradação em temperaturas mais baixas, iniciando sua decomposição a partir de aproximadamente 150 °C, com  $T_p$  próximo de 220 °C, além de uma segunda degradação de cerca de 20% em 360 °C. De acordo com Bernhard *et al.*, 2011, essa primeira decomposição envolve a ruptura das ligações amida e a liberação de compostos como amônia e isocianato, já a segunda é relacionada à decomposição do biureto.

O PET puro (wPET) (linha preta) apresentou alta estabilidade térmica, iniciando sua degradação por volta de 400 °C, com um  $T_p$  em 482 °C, o que está de acordo com a literatura, Alhulaybi *et al.*, (2023). Em contraste, o dPET (PET despolimerizado, linha verde) apresentou dois eventos de degradação distintos: um primeiro em torno de 230 °C e 250 °C, possivelmente relacionado à decomposição de oligômeros ou intermediários da reação de despolimerização, e um segundo evento mais amplo entre 380 e 480 °C, representando a degradação dos fragmentos de PET parcialmente despolimerizado.

O glicerol (linha magenta) demonstrou o comportamento térmico menos estável entre todos os compostos, com início de degradação em torno de 170 °C e  $T_p$  em 238 °C, o que está relacionado à decomposição de seus grupos hidroxila, liberando compostos voláteis como aldeídos e água, segundo Esmaeili *et al.*, 2017.

Esses dados são essenciais para o entendimento dos eventos térmicos complexos observados nos termogramas das formulações finais dos hidrogéis, permitindo identificar as contribuições individuais de cada componente na estabilidade térmica do sistema. A definição clara das faixas de decomposição dos materiais puros também serve como referência para a interpretação das curvas de TGA das blendas, permitindo, por exemplo, inferir a presença ou ausência de interações entre os componentes ou reações de reticulação que alterem os perfis de degradação.

A partir dos termogramas da Figura 23, observa-se que o amido puro não gelatinizado apresenta um perfil de degradação em um único evento e com taxa máxima em 365 °C. Em relação as blendas obtidas, a Tabela 2 e a Figura 24 apresentam os resultados para as amostras de dPET, amido gelatinizado (S100) e os respectivos hidrogéis sem ureia S50D50-0U, S35D65-0U e S20D80-0U.

Tabela 2 – Resultados da análise termogravimétrica (TGA) e da termogravimetria derivativa (DTG) dos hidrogéis de amido/poli(tereftalato de etileno), dPET, PET e ureia.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>10%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>p</sub> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)*</b>
dPET	176	273	2,7
PET	448	481	7,6
Ureia	195	259	0
S100	330	362	5,6
S50D50-0U	132	354	5,8
S35D65-0U	135	358	5,9
S20D80-0U	148	305	5,7
S35D65-5U	130	325	5,4
S35D65-10U	158	324	8,1
S35D65-20U	127	322	4,7

\*Determinado a partir das curvas de TGA como o resíduo remanescente a 700 °C.

Conforme discutido anteriormente, a amostra de dPET apresenta dois eventos principais de perda de massa, sendo o primeiro atribuído à presença de glicerol, etilenoglicol e oligômeros de tereftalato de etileno, representando aproximadamente 37% da perda de massa total, e o segundo aos produtos de despolimerização de wPET, conforme descrito por Schneider *et al.*, 2024. Já a degradação térmica da amostra S100, que passou pelo mesmo processo de gelatinização aplicado aos hidrogéis, envolve a desidratação dos grupos OH dos monômeros de glicose na

faixa de 300 a 400 °C, seguida da ruptura da cadeia principal, gerando compostos voláteis, conforme já descrito na literatura por Ojogbo *et al.*, 2018.

Ao analisar os resultados para os hidrogéis, foi possível observar uma drástica diminuição na estabilidade térmica em relação à amostra de amido puro, com deslocamentos de até 203 °C na  $T_{10\%}$ , condizente com o relatado por Tarique *et al.*, 2021 em um estudo de amido plastificado com glicerol. Esse comportamento provavelmente ocorre devido a presença de dPET e seus derivados na estrutura das blendas, uma vez que o dPET possui uma estabilidade térmica mais baixa do que o amido. Em paralelo, este efeito pode também estar atrelado ao próprio processo de gelatinização, que neste caso pode apresentar uma inserção de moléculas de dPET entre as cadeias de amido. Deste modo, devido ao tamanho das moléculas de dPET inseridas entre as cadeias, a rede de reticulação física gerada é menos abrangente, o que tem reflexo no seu comportamento e resistência térmica.

Em relação aos valores de  $T_p$ , os hidrogéis apresentaram taxa máxima de degradação entre 320 e 360 °C, associada principalmente à degradação do amido, com exceção da amostra S20D80-0U, que possui a maior proporção de dPET em sua composição. Apesar das cadeias de amido estarem mais espaçadas devido à presença do dPET, é provável que interações de hidrogênio ainda persistam entre elas, o que contribui para a manutenção da taxa máxima de degradação do hidrogel em elevadas temperaturas. Para a amostra com menor proporção de amido (S20D80-0U), o excesso de dPET limita essa interação amido-dPET-amido, resultando em uma redução no valor de  $T_p$ .

Com relação ao resíduo, observou-se que tanto o amido gelatinizado sozinho (S100) quanto os hidrogéis apresentaram maior quantidade de resíduo em comparação à amostra de dPET. Esse comportamento ocorre principalmente devido à formação de uma camada carbonácea durante o processo de degradação da fase de amido.

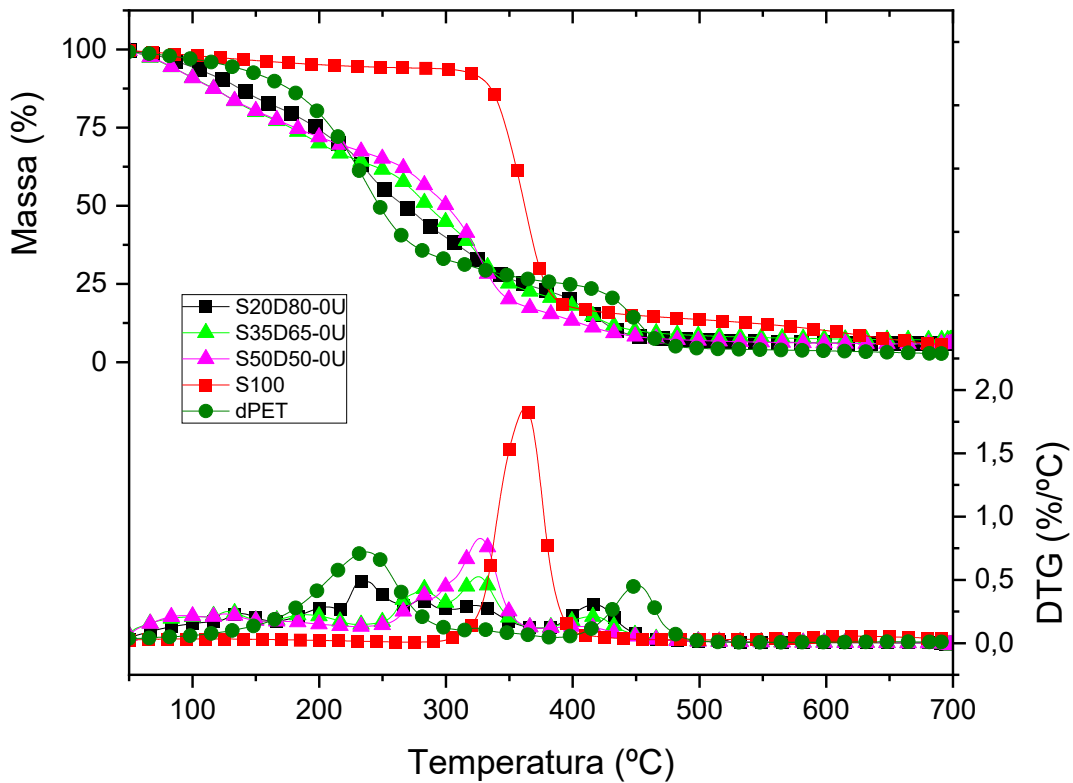


Figura 24 – Análise Termogravimétrica (TGA) e curvas de Derivada Termogravimétrica (DTG) de diferentes hidrogéis de amido/dPET sem ureia.

Para avaliar o efeito da presença de ureia no comportamento do hidrogel contendo 35% de amido e 65% de dPET, a estabilidade térmica dessas amostras também foi investigada. De acordo com os resultados (Tabela 2 e Figura 25), a presença de ureia na mistura não resultou em nenhuma mudança significativa no comportamento térmico do hidrogel. A principal mudança é observada na faixa entre 150 °C e 300 °C, onde as duas perdas de massa distintas registradas na amostra sem fertilizante (S35D65-0U) agora aparecem como um único sinal. Esse comportamento possivelmente ocorre devido à degradação da ureia, que perde aproximadamente 70% de sua massa nessa faixa de temperatura, conforme evidenciado por Jones, 2013, apresentando apenas um pico mais alargado, ao invés de dois picos entre 200 e 280 °C.

Embora alguns estudos indiquem que a presença de ureia durante o processo de gelatinização do amido promova reticulação e aumento da estabilidade térmica, como Rahman *et al.*, 2013 e Majeed *et al.*, 2017, esse comportamento não foi

observado neste trabalho. A presença de dPET provavelmente inibiu a formação de redes reticuladas densas, uma vez que os grupos hidroxila proporcionam interações por ligações de hidrogênio com as cadeias de amido.

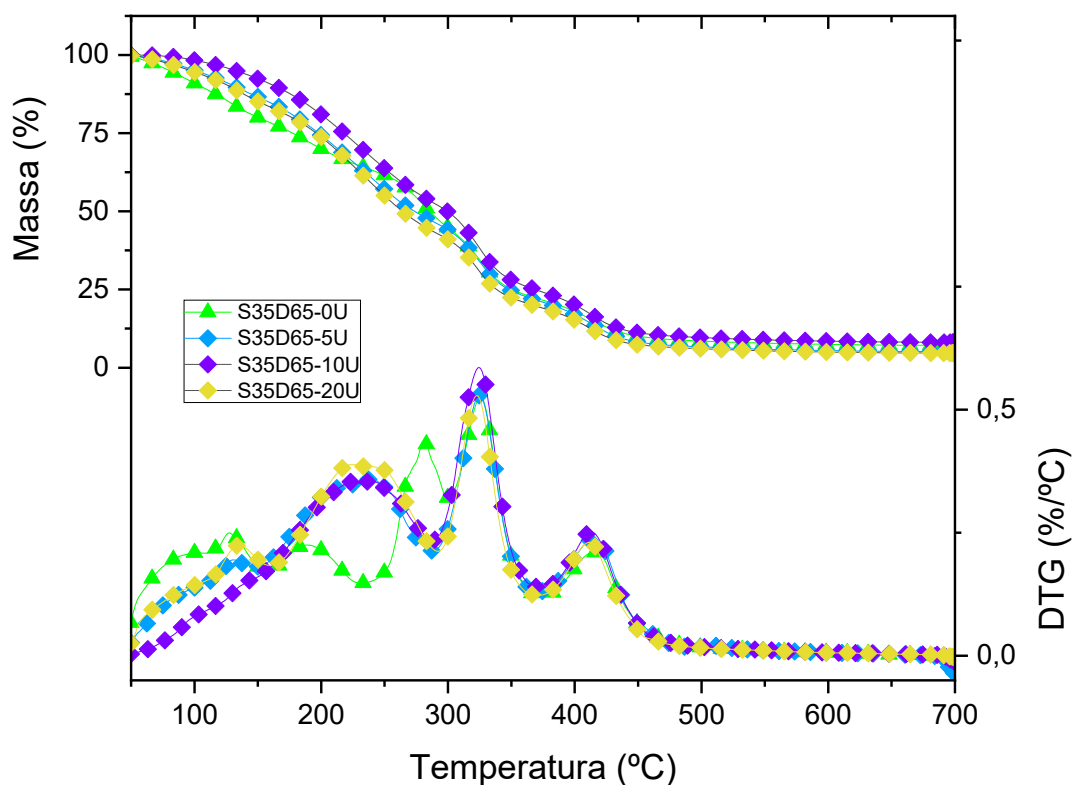


Figura 25 – Análise Termogravimétrica (TGA) (a) e curvas de Derivada Termogravimétrica (DTG) (b) para hidrogéis de amido/dPET contendo diferentes concentrações de ureia e a respectiva amostra sem ureia (S35D65-0U). As amostras, com concentrações crescentes de ureia, são identificadas como S35D65-0U (sem ureia), S35D65-5U (5 phs de ureia), S35D65-10U (10 phs de ureia) e S35D65-20U (20 phs de ureia), onde 'phs' refere-se a partes por cento de amido.

#### 4.2.1.3. Calorimetria exploratória diferencial

O comportamento térmico das amostras S100, S35D65-0U e S35D65-20U também foi avaliado através de análises de DSC, conforme termogramas da Figura 26. A amostra S100, contendo apenas amido gelatinizado, apresentou um pico endotérmico alargado centrado em 149 °C, com energia associada de 60,6 J g<sup>-1</sup>,

sendo este potencialmente relacionado à gelatinização residual do amido, conforme descrito por Wang *et al.* (2020).

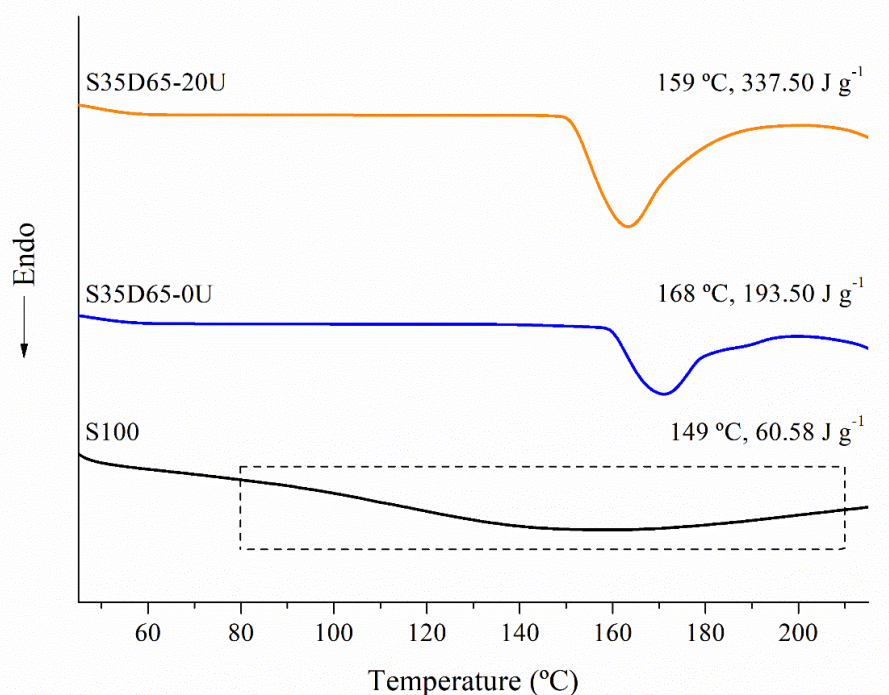


Figura 26 – Termogramas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mostrando o primeiro ciclo de aquecimento para as amostras S100 (amido gelatinizado), S35D65-0U (hidrogel de amido/dPET sem ureia) e S35D65-20U (hidrogel de amido/dPET com 20 phs de ureia). As curvas exibem o fluxo de calor (endo para baixo) em função da temperatura (°C), e o pico endotérmico indica uma transição de um estado mais ordenado (menor mobilidade) para um estado menos ordenado (maior mobilidade), relacionado à gelatinização do amido. A temperatura de início e a entalpia (J g<sup>-1</sup>) associadas às principais transições são indicadas para cada amostra.

Já com a adição de dPET, observa-se um deslocamento desse pico para uma temperatura mais elevada (168 °C) e num intervalo de temperatura menor, o que pode estar relacionado a uma maior interação entre os componentes da blenda, retardando o processo de gelatinização do amido. Assim, se faz necessária uma maior temperatura para que o processo ocorra por completo. Por outro lado, a presença de ureia provocou uma redução na temperatura para 159 °C. Possivelmente, isso está relacionado a um efeito plastificante da ureia na mistura,

umentando assim a mobilidade das cadeias e facilitando o processo de gelatinização residual observado.

Ressalta-se também que para essas amostras, os valores de entalpia do processo de gelatinização são superiores ao da amostra contendo amido gelatinizado, o que pode indicar que a presença dos demais componentes da mistura dificulta a gelatinização nas condições empregadas durante o processamento. A presença de dPET pode atuar como uma barreira à penetração de água durante o processo, restringindo a ruptura completa dos grânulos. Este efeito pode ter sido intensificado ainda pela presença de derivados de glicerol oriundos do dPET, os quais competem com a água pelos sítios de interação no interior da matriz polimérica, limitando a hidratação e, conseqüentemente, a gelatinização, como discutido por Chen *et al.* (2017).

Especificamente na amostra sem a adição de ureia, esse efeito restritivo resultou em um aumento de aproximadamente 20 °C na temperatura da transição térmica e uma entalpia de 193,50 J g<sup>-1</sup>. Já na amostra contendo 20 phs de ureia, a entalpia registrada foi ainda mais elevada, cerca de 5,5 vezes maior que a observada para o amido puro, embora a temperatura da transição tenha sido aproximadamente 10 °C inferior à da amostra S35D65-0U. Conforme citado anteriormente, esse comportamento pode ser explicado pela ação plastificante da ureia, que ao interagir com as cadeias de amido, reduz a temperatura de transição ao aumentar a mobilidade molecular, como relatado por Capponi, Alvarez e Račko (2020). Assim, enquanto a ureia reduz a temperatura da transição por plastificação, sua presença, aliada à do dPET, também dificulta a interação eficiente da água com os grânulos de amido, levando a um menor grau de gelatinização durante o processamento e, por conseqüência, a um aumento da fração de amido ainda suscetível à gelatinização detectada por DSC.

Para todas as formulações analisadas, as transições térmicas foram observadas apenas durante o primeiro ciclo de aquecimento, o que sugere a ausência do fenômeno de retrogradação do amido, um processo no qual o amido previamente gelatinizado reorganiza-se parcialmente em uma estrutura semicristalina, conforme descrito por Wang *et al.* (2020).

De um modo geral, as análises térmicas de TGA e DSC indicam que as moléculas de dPET estão intercaladas e interagem com as cadeias de amido, predominantemente por meio de ligações de hidrogênio. Por sua vez, as moléculas

de ureia atuam como plastificantes, inserindo-se fisicamente entre as cadeias de amido, conforme ilustrado no esquema da Figura 10.

#### 4.2.1.4. Avaliação da liberação de ureia

Os ensaios de liberação de ureia foram realizados empregando um ambiente similar a um cultivo hidropônico, onde as amostras foram deixadas por tempos específicos em contato com a água e a liberação de ureia foi acompanhada através de espectrofotometria de UV-Vis, conforme resultados apresentados na Figura 27. Ao analisar os perfis de liberação das amostras, observa-se que entre o tempo inicial do ensaio e as primeiras 24 h de ensaio, todas as amostras apresentaram uma elevada taxa de liberação dos compostos ativos. Essa taxa de liberação rápida é bastante comum para esse tipo de material, uma vez que a ureia é prontamente solubilizada e o fertilizante presente nas camadas mais superficiais do material se lixivia facilmente para o meio, conforme descrito por Daitx *et al.*, 2019. Embora a amostra com maior teor de ureia tenha exibido uma liberação inicial inferior (Figura 27(c)) - provavelmente devido à sua menor capacidade de absorção de água -, a difusão do composto para o meio aquoso foi observada após 24 horas de imersão.

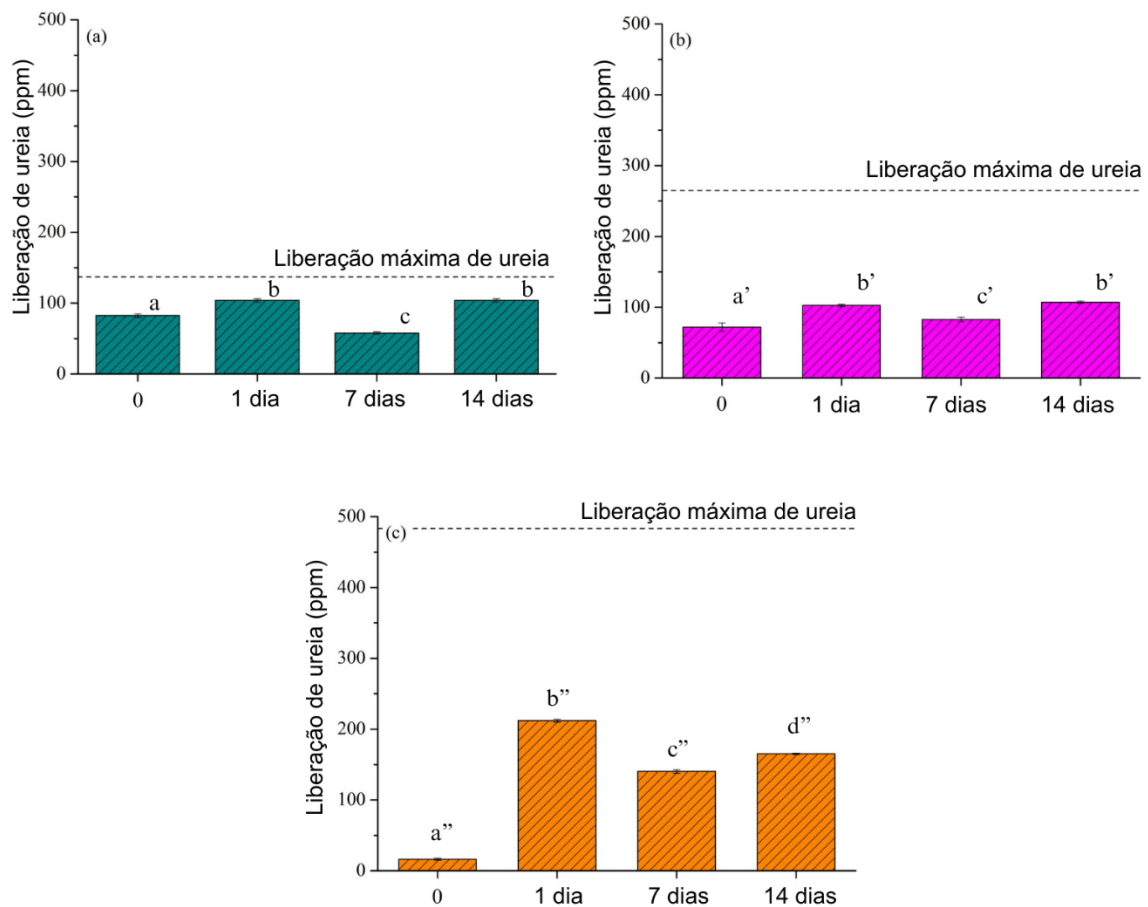


Figura 27 – Perfis de liberação de ureia dos hidrogéis de amido/dPET contendo concentrações de 5 (a), 10 (b) e 20% (c) de ureia. Os gráficos (a-c) mostram a liberação de ureia (em partes por milhão, ppm) dos hidrogéis ao longo do tempo (0, 1, 7 e 14 dias). A linha pontilhada indica a concentração máxima teórica para cada amostra com base na quantidade inicial de ureia incorporada ao hidrogel. Os valores máximos de liberação de ureia para as amostras S35D65-5U, S35D65-10U e S35D65-20U são 136 ppm, 262 ppm e 482 ppm, respectivamente. Os experimentos para cada avaliação foram conduzidos em triplicata, com desvio padrão calculado e representado por barras de erro. Letras diferentes sobre as barras indicam significância estatística ao nível de  $P=0,05$ .

De maneira geral, o comportamento observado durante o ensaio mostra que o nível de ureia liberada se mantém relativamente constante ao longo do tempo. Especialmente nas amostras com maior proporção de compostos ativos, a taxa de liberação variou entre 30% e 40% durante o período analisado. Esse comportamento ocorre, principalmente, devido ao processo de liberação e readsorção do fertilizante

pelo hidrogel. Essa capacidade dos hidrogéis de adsorver ureia de uma solução também foi demonstrada por Zheng *et al.* (2009), em que produziram um superabsorvente capaz de reter uma solução de ureia e, posteriormente, atuar como sistema de liberação controlada de fertilizante.

Em resumo, a partir dos perfis de liberação obtidos podemos estimar que esses sistemas de liberação de ureia em meio hidropônico são do tipo FLL. Isso ocorre porque a liberação dos agentes ativos não se dá de forma controlada e constante ao longo do tempo, já que os materiais atingem um platô de liberação contínua após uma liberação inicial rápida. Estima-se, no entanto, que esse equilíbrio na taxa de liberação persista até que o material sofra algum tipo de modificação estrutural, momento no qual a ureia retida entre as cadeias do hidrogel poderá ser completamente liberada no ambiente.

Além disso, os resultados obtidos evidenciam a competitividade dos materiais desenvolvidos neste trabalho em comparação com outros já apresentados na literatura, como os sistemas de ureia encapsulada por amido graftizado com PLLA descrito por Chen *et al.*, 2008, os quais geralmente alcançam liberação total após apenas 24 h de aplicação.

#### *4.2.1.5. Avaliação ambiental*

Adicionalmente aos testes de liberação de ureia em meio aquoso, foi realizada a avaliação ambiental destes materiais a partir de ensaios simulando condições de plantio em laboratório. Esses experimentos foram conduzidos com o objetivo de avaliar os impactos das substâncias químicas no crescimento de plantas, utilizando modelos vegetais como indicadores biológicos. A influência dos hidrogéis nas culturas de milho e cebola são apresentadas nas Figuras 28, 29 e 30, simulando ambientes de cultivo em solo, através da análise da biomassa de milho e taxa de crescimento do cultivar, e hidroponia, através da taxa de crescimento das raízes de cebola.

De acordo com a análise da biomassa do milho (Figura 28), observou-se um aumento de biomassa na presença dos hidrogéis contendo ureia, atingindo 110% após 14 dias de exposição ao composto com maior quantidade de ureia (S35D65-20U). Hidrogéis com teores de ureia inferiores a 20 phs não apresentaram alteração significativa na taxa de conversão de biomassa do milho em comparação ao grupo

controle. Já a exposição da planta ao hidrogel sem ureia levou a uma taxa de biomassa inferior à amostra de referência, variando entre 60% e 70% ao longo dos 14 dias de exposição, o que pode ser um indicativo de que a presença dos componentes do hidrogel gera um *stress* no processo de desenvolvimento da planta.

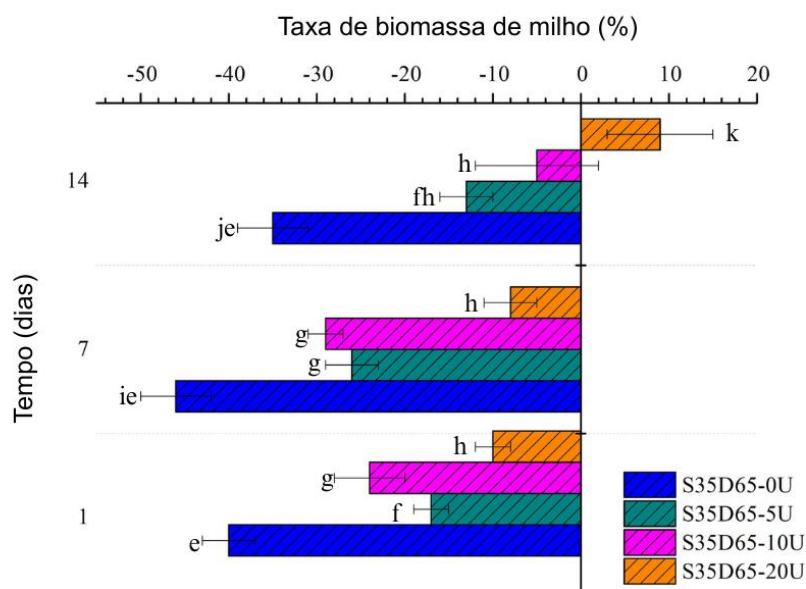


Figura 28 – Perfil de avaliação ambiental dos hidrogéis de amido/dPET contendo concentrações de 0, 5, 10 e 20% de ureia. Variação percentual da biomassa do milho na presença dos hidrogéis ao longo do tempo (0, 1, 7 e 14 dias). Os experimentos foram conduzidos em triplicata, com desvio padrão calculado e representado por barras de erro. Letras diferentes sobre as barras indicam significância estatística ao nível de P=0,05.

Em relação a taxa de crescimento das plantas de milho (Figura 29), observa-se um aumento da resposta proporcional a liberação de ureia pelas matrizes. A amostra exposta ao hidrogel contendo 20 phs apresentou o maior impacto na taxa de crescimento, atingindo aproximadamente 130% no período analisado. Esse efeito pode ser atribuído à maior liberação de ureia nessa formulação em relação às demais, efeito observado nas análises de liberação em água. Após 14 dias, os hidrogéis contendo 10 e 5 phs alcançaram taxas de crescimento de 115% e 110%, respectivamente, indicando uma tendência de que uma maior proporção de ureia

nos hidrogéis resulta em maior influência sobre o crescimento das plantas, possivelmente devido à liberação mais contínua de ureia ao longo do tempo.

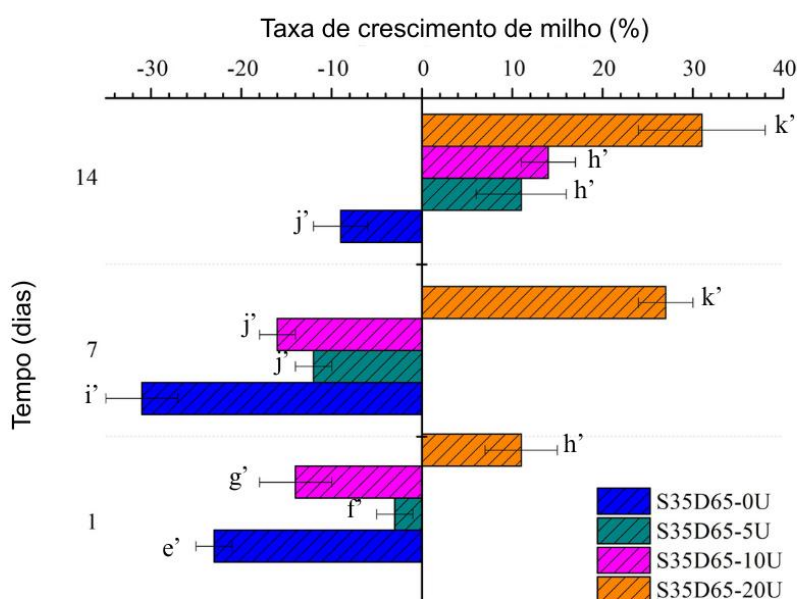


Figura 29 – Perfil de avaliação ambiental dos hidrogéis de amido/dPET contendo concentrações de 0, 5, 10 e 20% de ureia. Variação percentual da taxa de crescimento das plantas de milho na presença dos hidrogéis ao longo do tempo (0, 1, 7 e 14 dias). Os experimentos foram conduzidos em triplicata, com desvio padrão calculado e representado por barras de erro. Letras diferentes sobre as barras indicam significância estatística ao nível de P=0,05.

Já em relação à taxa de crescimento das raízes de cebola (Figura 30), a presença de hidrogéis com ureia favoreceu o desenvolvimento radicular. Por exemplo, para a amostra S35D65-20U, inicialmente observou-se uma maior taxa de crescimento no primeiro dia, com uma leve queda após 7 dias de exposição, mas ainda mantendo-se acima da média observada no grupo controle. Esse comportamento pode ser atribuído à liberação gradual da ureia presente na superfície dos hidrogéis, que se desprende facilmente do material em contato com a água.

A partir do primeiro dia, observou-se um segundo padrão de liberação lenta da ureia, que aumentou gradualmente a taxa de crescimento das raízes de cebola, ainda que de forma mais lenta que no primeiro momento, mas mantendo-se superior

ao valor de referência. Após 14 dias de exposição, o hidrogel com maior teor de ureia alcançou cerca de 150% da taxa de crescimento, enquanto aqueles contendo 5 phs e 10 phs de ureia atingiram aproximadamente 135%. Esse segundo padrão de comportamento está provavelmente relacionado à difusão lenta da ureia da matriz para a solução. Em comparação, a amostra sem ureia apresentou um padrão de crescimento radicular semelhante ao grupo controle. Outro fator que contribui para a dinâmica observada é a maior sensibilidade das respostas em sistemas de exposição direta, como os testes em hidroponia, uma vez que a planta tem maior disponibilidade a maior parte da ureia liberada no ambiente, enquanto nos sistemas de cultivo em solo, os nutrientes estão sujeitos a outros processos que podem limitar a sua disponibilidade.

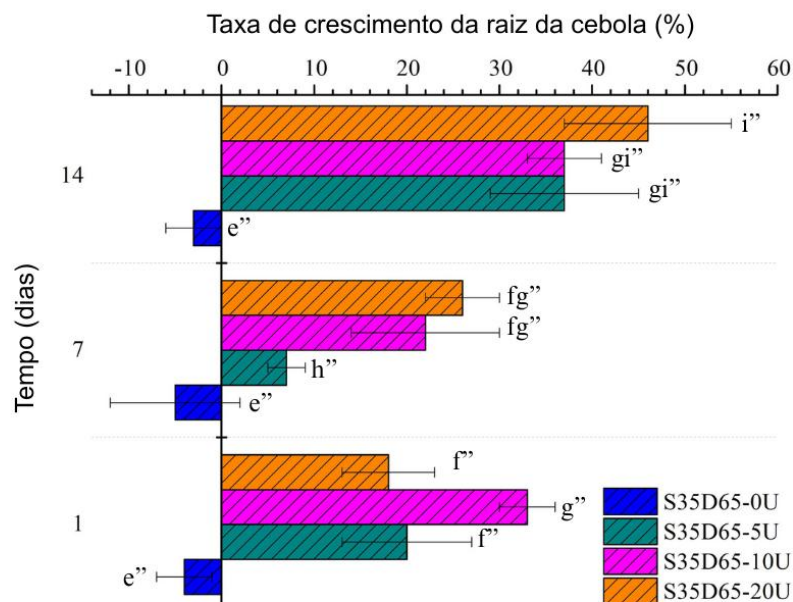


Figura 30 – Perfil de avaliação ambiental dos hidrogéis de amido/dPET contendo concentrações de 0, 5, 10 e 20% de ureia. Variação percentual da taxa de crescimento da raiz da cebola na presença dos hidrogéis ao longo do tempo (0, 1, 7 e 14 dias). Os experimentos foram conduzidos em triplicata, com desvio padrão calculado e representado por barras de erro. Letras diferentes sobre as barras indicam significância estatística ao nível de P=0,05.

Adicionalmente, os valores de pH das amostras foram monitorados durante os testes, revelando que as amostras contendo ureia mantiveram o pH entre 6 e 7, enquanto as amostras sem ureia apresentaram pH em torno de 5. O pH do solo também foi medido, mostrando valores mais elevados para as amostras com ureia, atingindo 6,7, enquanto os solos contendo amostras sem ureia apresentaram valores mais baixos, entre 4,8 e 5,0. Esses resultados estão de acordo com a alcalinidade esperada induzida pela presença da ureia, que tende a elevar o pH. As Figuras 31 e 32 apresentam os valores de pH medidos durante os testes para as soluções aquosas e para os solos, respectivamente.

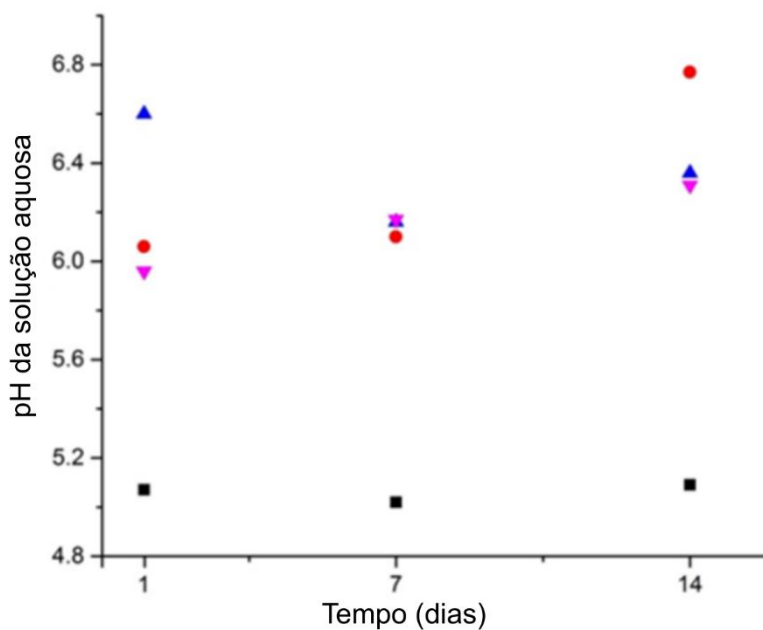


Figura 31 – Medições de pH das soluções aquosas utilizadas na avaliação ambiental para as amostras S35D65-0U (■), S35D65-5U (●), S35D65-10U (▲) e S35D65-20U (▼).

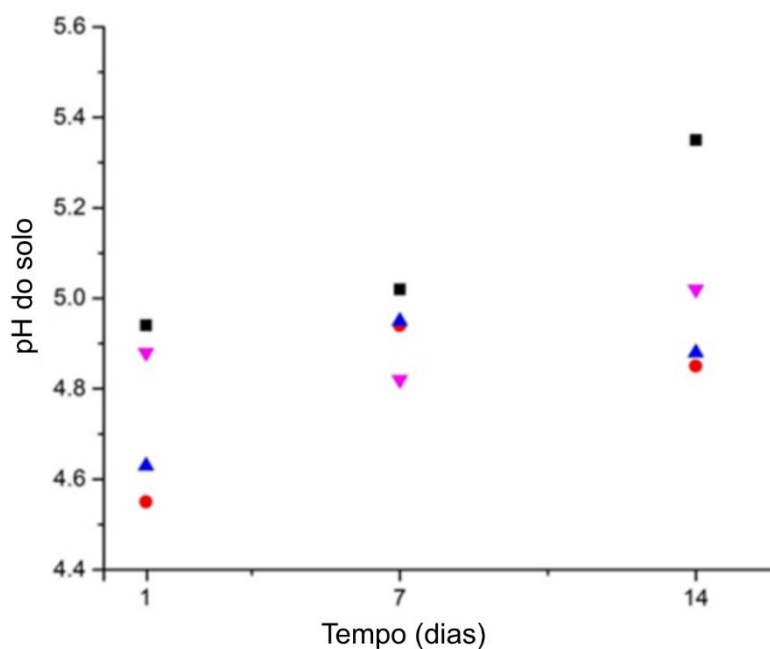


Figura 32 – Medições de pH dos solos utilizados na avaliação ambiental para as amostras S35D65-0U (■), S35D65-5U (●), S35D65-10U (▲) e S35D65-20U (▼).

De um modo geral, observa-se que, independentemente do teste realizado, os hidrogéis não inibiram o crescimento ou o desenvolvimento dos modelos vegetais utilizados, o que indica que eles têm potencial de serem empregados em processos agrícolas mais sustentáveis. Assim, destaca-se a capacidade de transformar um dos principais resíduos plásticos da atualidade em uma alternativa para o desenvolvimento de técnicas agrícolas mais tecnológicas e sustentáveis.

Embora este estudo tenha demonstrado a eficácia do uso de dPET como modificador hidrofóbico em hidrogéis, e que sua presença não afeta negativamente o crescimento dos indicadores biológicos avaliados, é essencial considerar as implicações mais amplas do uso de PET reciclado quimicamente. Para avaliar com precisão o impacto ambiental de longo prazo do dPET utilizado nas formulações, pesquisas futuras devem investigar as rotas de degradação dessas moléculas em condições de campo. Além disso, a ecotoxicidade desses compostos deve ser avaliada por meio de estudos de exposição, a fim de garantir a segurança do uso de hidrogéis contendo dPET em aplicações agrícolas.

### 4.3. OBTENÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE AMIDO E dPET PRODUZIDOS POR PROCESSAMENTO NO ESTADO FUNDIDO

Apesar dos resultados promissores atingidos pelos materiais obtidos pelo processamento em solução, o método possui uma série de operações unitárias que limitam sua aplicação em larga escala, pois oneram em demasia possíveis processos industriais. Assim, novos materiais foram desenvolvidos empregando a técnica de processamento no estado fundido. Este método, mais adequado para aplicações industriais, permite a produção em larga escala e de maneira simplificada em relação ao método *solvent casting*, além de ser mais sustentável e compatível com os princípios da química verde.

A otimização dessas formulações foi guiada pelos resultados preliminares obtidos de sistemas processados por solução, de modo a alcançar propriedades aprimoradas nos materiais finais. Nessa nova abordagem, a proporção de dPET foi ajustada de modo que ele atuasse predominantemente como plastificante do amido, e não como uma das fases principais do material, favorecendo propriedades mecânicas superiores e garantindo maior integridade estrutural para as amostras.

Para a realização dos compostos, o amido foi previamente seco em estufa a 80 °C por 6 h, sendo posteriormente misturado manualmente aos demais componentes da formulação e então processado. A Tabela 3 apresenta a proporção de cada um dos componentes utilizados na obtenção dos dispositivos de amido e dPET com e seu ureia.

Tabela 3 – Formulações dos sistemas poliméricos de amido e dPET, e amido e glicerol, obtidos pelo método de processamento no estado fundido.

<b>Amostra</b>	<b>Amido (%)</b>	<b>dPET (%)</b>	<b>Glicerol (%)</b>	<b>Ureia (phs)</b>
P-S100	100	-	-	-
P-S85D15-0U	85	15	-	-
P-S70D30-0U	70	30	-	-
P-S70D30-5U	70	30	-	5
P-S70D30-10U	70	30	-	10
P-S70D30-15U	70	30	-	15
P-S85G15-0U	85	-	15	-
P-S70G30-0U	70	-	30	-
P-S70G30-5U	70	-	30	5
P-S70G30-10U	70	-	30	10
P-S70G30-15U	70	-	30	15

Para fins comparativos, amostras utilizando glicerol como plastificante também foram processadas sob as mesmas condições, uma vez que o glicerol é um componente bastante utilizado para produção de amido termoplástico através de processamento no estado fundido (Miguel, 2014), auxiliando na discussão de alguns fenômenos observados.

#### **4.3.1. Caracterização dos dispositivos de amido e dPET produzidos por processamento no estado fundido**

##### *4.3.1.1. Torque estabilizado e energia mecânica*

Durante a etapa de processamento no estado fundido, curvas de torque em função do tempo foram monitoradas para entender o comportamento das misturas realizadas. A Tabela 4 apresenta os valores de torque estabilizado e a energia mecânica total absorvida durante o processamento. As curvas de torque em função do tempo, obtidas no misturador interno, estão representadas nas Figuras 33, 34 e 35.

Tabela 4 – Torque estabilizado e energia mecânica total dos sistemas de amido, dPET e ureia, e amido, glicerol e ureia, produzidos por processamento no estado fundido.

<b>Amostra</b>	<b>Torque estabilizado (N m)</b>	<b>Energia Mecânica (kJ kg<sup>-1</sup>)</b>
P-S100	1,73	181,10
P-S85D15	243,19	25466,69
P-S70D30-0U	52,10	5455,94
P-S70D30-5U	103,34	10821,43
P-S70D30-10U	32,67	3421,01
P-S70D30-15U	28,04	2935,92
P-S70G30-0U	34,09	3569,73
P-S70G30-5U	30,85	3230,87
P-S70G30-10U	23,37	2447,55
P-S70G30-15U	20,76	2174,44

Avaliando os perfis obtidos para as amostras sem ureia, observa-se que o processamento realizado com 15% de dPET exigiu um esforço mecânico cerca de cinco vezes superior ao esforço da amostra processada com 30% de dPET. Isso se deve principalmente ao efeito plastificante que o dPET exerce nas cadeias de amido, fazendo com que a formulação contendo mais dPET apresentasse um torque final desejável para um processamento termomecânico, conforme parâmetros discutidos por Daitx, 2016, para processamento no estado fundido por misturador interno.

A aparência final dos compostos corrobora esses dados, uma vez que a amostra P-S85D15 apresentou elevada fragilidade após o processamento, indicando que a proporção de 15% de dPET é insuficiente para promover uma boa estabilidade estrutural a mistura.

Esse comportamento é esperado, uma vez que o amido gelatinizado pode ser bastante quebradiço quando não existe um efeito plastificante eficiente e abrangente, conforme descrito na literatura (Tako *et al.*, 2014). Tal efeito é evidenciado pelo próprio processamento de amido puro (P-S100), onde ao final do processo não foi possível obter o amido termoplástico desejado.

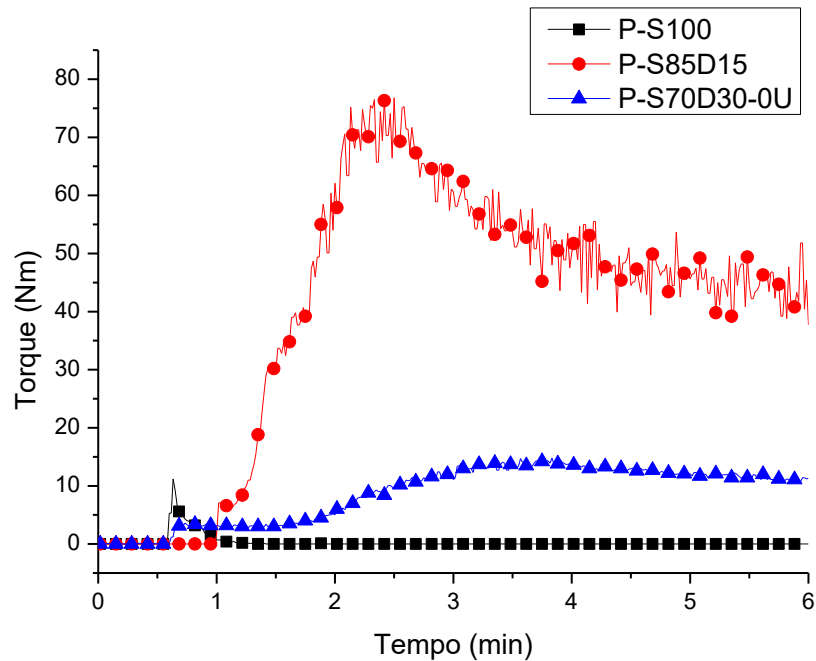


Figura 33 – Curva de torque vs. tempo de diferentes formulações da mistura de amido e dPET, a 145 °C e 50 RPM, durante 6 minutos. Sendo P-S100 somente amido, P-S85D15 com 85% de amido e 15% de dPET, e P-S70D30 com 70% de amido e 30% de dPET.

Já em relação a presença de ureia nas misturas (Figura 34), observa-se que ela apresenta uma influência significativa sobre o comportamento reológico, acentuando o efeito plastificante e promovendo uma redução do torque máximo. Esse efeito ocorre devido a sua capacidade de aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas, facilitando o fluxo da massa fundida.

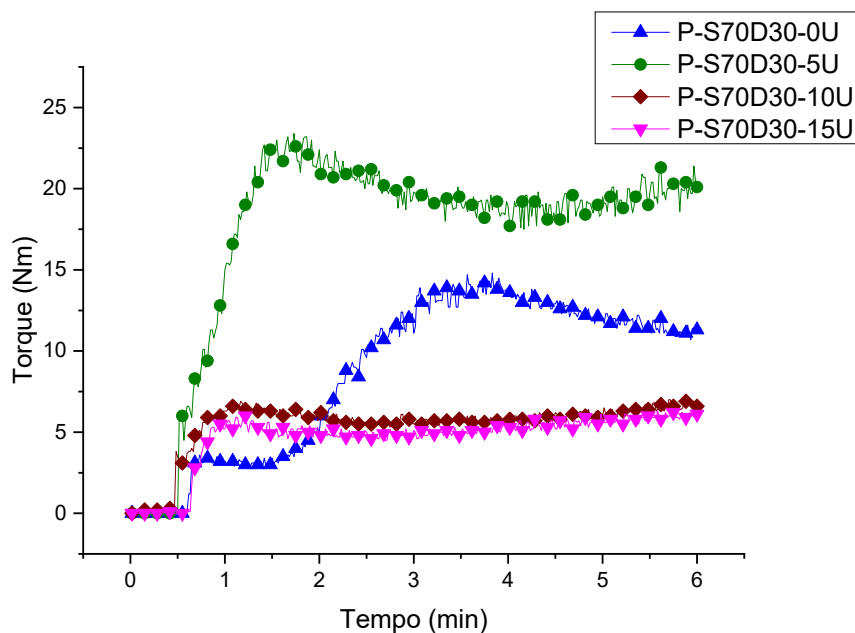


Figura 34 – Curva de torque vs. tempo de diferentes formulações da mistura de amido, dPET e ureia, a 145 °C e 50 RPM, durante 6 minutos. Formulação da amostra P-S70D30-0U com 70% de amido e 30% de dPET, variando a concentração de ureia nas amostras P-S70D30-5U, P-S70D30-10U e P-S70D30-15U.

Um desvio pontual foi observado na formulação contendo 30% de dPET e 5% de ureia, na qual o valor de torque registrado foi substancialmente superior ao das demais formulações. Possivelmente, este desvio se deve a uma falha na medição, visto que a amostra contendo glicerol como plastificante e 5% de ureia apresentou o mesmo comportamento das demais (Figura 35). Cabe ressaltar que não foi possível repetir este processamento até o fechamento deste trabalho devido a falha operacional do equipamento.

Em relação às amostras contendo glicerol, observa-se que, quando comparadas às formulações contendo dPET, o processamento requer menor esforço mecânico. Nas misturas com dPET, o torque mais elevado sugere a ocorrência de interações intermoleculares mais intensas entre os grupos hidroxila do amido e os grupos éster e hidroxila presentes nos produtos de despolimerização do PET. Essas interações, possivelmente associadas à formação de ligações de hidrogênio e a uma maior restrição da mobilidade das cadeias poliméricas, podem resultar em uma matriz mais coesa e viscosa durante o processamento, exigindo maior esforço mecânico quando comparado ao sistema plastificado com glicerol, cuja ação

plastificante tende a aumentar a mobilidade das cadeias de amido.

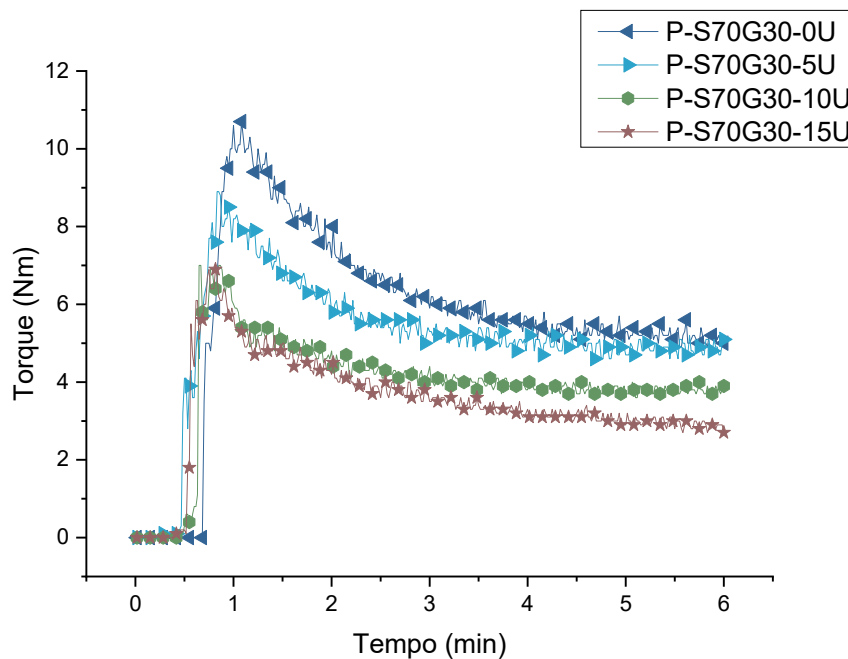


Figura 35 – Curva de torque vs. tempo de diferentes formulações da mistura de amido, glicerol e ureia, a 145 °C e 50 RPM, durante 6 minutos. Sendo utilizada como parâmetro a formulação P-S70G30 com 70% de amido e 30% de glicerol, variando a concentração de ureia em 0, 5, 10 e 15%.

Entre todas as formulações avaliadas, a composição P-S70D30 apresentou o melhor desempenho, demonstrando um equilíbrio adequado entre estabilidade reológica e processabilidade. Essas características podem indicar a tendência de que essa formulação possui elevado potencial para futuras aplicações industriais, sendo uma candidata promissora para escalonamento em processos contínuos de extrusão ou moldagem.

#### 4.3.1.2. Capacidade de absorção de água e teor solúvel

A Tabela 5 e a Figura 36 apresentam os resultados de absorção de água e teor solúvel para os dispositivos obtidos pelo processamento no estado fundido. De um modo geral, observa-se que a amostra com maior teor de amido (P-S85D15U0) apresentou a menor absorção, com valor próximo a 250%. Possivelmente, este fenômeno está relacionado ao teor solúvel desta amostra ser bastante alto se

comparado aos demais compostos, obtendo-se ao final do período apenas uma fração altamente reticulada e com conseqüente menor afinidade com a água.

Tabela 5 – Valores de absorção de água ( $W_u$ %) dos hidrogéis de amido/dPET e amido/glicerol, com diferentes teores de ureia.

<b>Amostra</b>	<b><math>W_u</math> (%)</b>
P-S85D15U0	235 ± 22
P-S70D30U0	757 ± 64
P-S70D30U5	431 ± 34
P-S70D30U10	520 ± 35
P-S70D30U15	678 ± 28
P-S85G15U0	320 ± 38
P-S70G30U0	1054 ± 104
P-S70G30U5	959 ± 72
P-S70G30U10	1195 ± 89
P-S70G30U15	1385 ± 11

Em relação as demais amostras contendo dPET, observa-se que a amostra composta por 30% de dPET e sem adição de ureia, apresentou a maior capacidade de absorção de água, atingindo cerca de 770%. Após, as amostras contendo ureia nas concentrações de 15%, 10%, e 5% apresentaram valores em torno de 670%, 530% e 440%, respectivamente. A adição de ureia promoveu um aumento gradual na capacidade de absorção, sendo este aumento diretamente proporcional à concentração de ureia, o que pode estar relacionado com a interação de hidrogênio entre a molécula de ureia e a matriz polimérica de amido, além da hidrofiliçidade da molécula de ureia.

Segundo Capponi *et al.*, (2020), a ureia pode atuar como plastificante no processamento do sistema polimérico, aumentando a mobilidade das cadeias. Entretanto, ela também é capaz de aumentar a interação entre as cadeias de polímeros devido a sua capacidade de fazer ligações de hidrogênio, limitando a mobilidade das cadeias poliméricas pós processamento e retardando o processo de absorção de água pela matriz polimérica, fenômeno similar ao que foi observado por Chen *et al.*, (2017).

Neste trabalho, pode-se observar os dois fenômenos ocorrendo, sendo que com uma quantidade menor de ureia na composição, ela atua mais como um reticulante, e aumentando-se a concentração de ureia no sistema polimérico, passa a atuar também como plastificante.

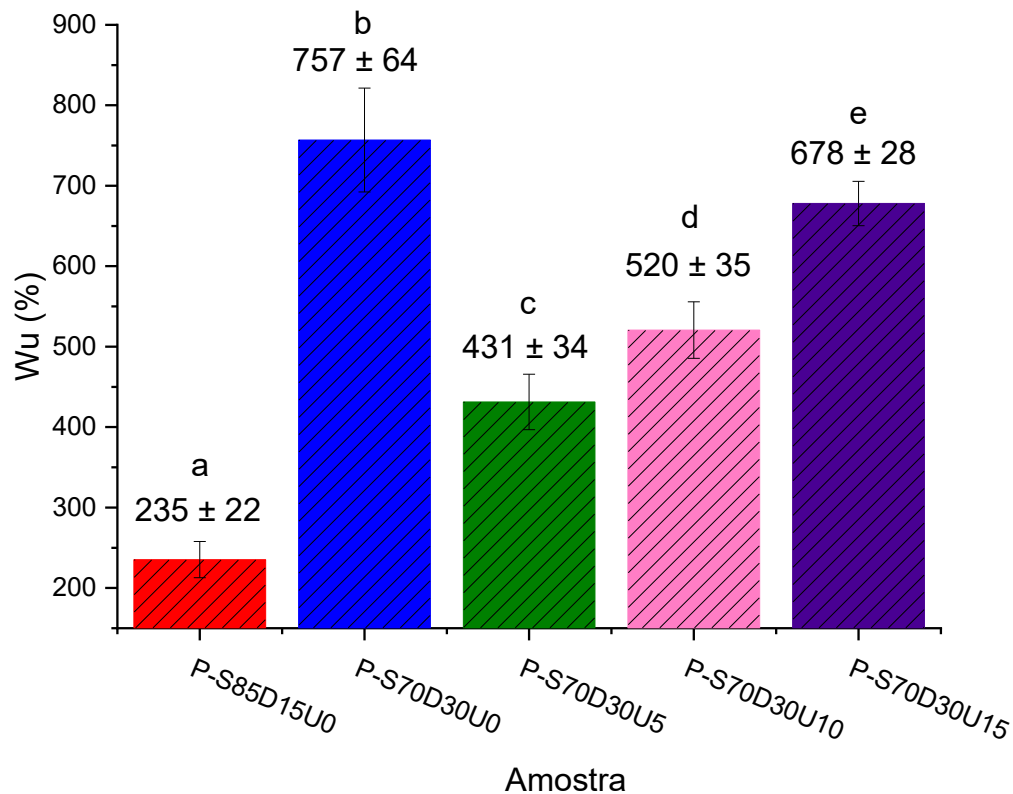


Figura 36 – Capacidade de absorção de água ( $W_u$ ) dos hidrogéis de amido/dPET e ureia produzidos por processamento no estado fundido. Os valores de  $W_u$ , expressos em percentual, foram determinados medindo a massa de água absorvida por grama de hidrogel após um período de 24 horas de exposição à água. O experimento foi conduzido em triplicata, e as barras de erro representam o desvio padrão dos valores calculados de  $W_u$ . Letras diferentes sobre os pontos indicam significância estatística ao nível de  $P=0,05$ .

Já em relação aos resultados dos hidrogéis contendo glicerol (Figura 37), verifica-se um padrão semelhante ao observado anteriormente, mas com valores de absorção mais altos. A amostra P-S70G30U15 obteve a maior absorção registrada, ultrapassando 1350%, o que evidencia o papel do glicerol na flexibilização da rede polimérica e aumento da sua afinidade com a água relacionado com a incorporação

de ureia ao sistema. O glicerol atua reduzindo as interações intermoleculares rígidas entre as cadeias poliméricas, permitindo maior absorção de água pela estrutura.

Observa-se também que a adição de ureia teve menor impacto negativo na absorção de água quando o glicerol estava presente. As amostras S70G30U5, P-S70G30U10 e P-S70G30U15 mantiveram capacidades de absorção acima de 950%, com tendência crescente de acordo com a concentração de ureia.

Da mesma forma que ocorreu com as amostras de dPET, a amostra com maior teor de amido (P-S85G15U0) apresentou a menor absorção, com valor próximo a 300%, este fenômeno, igualmente, está relacionado ao teor solúvel desta amostra ser bastante alto, restando pouca quantidade de amostra após a exposição à água.

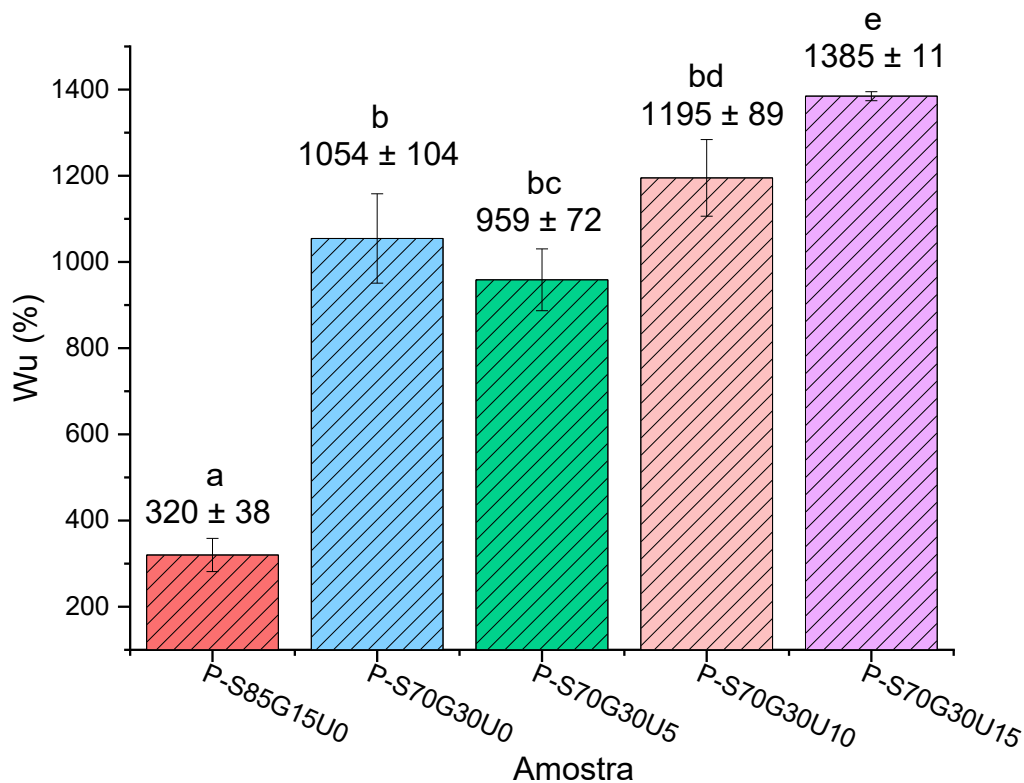


Figura 37 – Capacidade de absorção de água ( $W_u$ ) dos hidrogéis de amido/glicerol e ureia produzidos por processamento no estado fundido. Os valores de  $W_u$ , expressos em percentual, foram determinados medindo a massa de água absorvida por grama de hidrogel após um período de 24 horas de exposição à água. O experimento foi conduzido em triplicata, e as barras de erro representam o desvio padrão dos valores calculados de  $W_u$ . Letras diferentes sobre os pontos indicam significância estatística ao nível de  $P=0,05$ .

Quanto ao teor solúvel dos dispositivos poliméricos, a Figura 38 e a Tabela 6 apresentam os resultados obtidos para as diferentes amostras. Este parâmetro foi determinado com o objetivo de avaliar a fração de material passível de ser dissolvida em meio aquoso, o que está diretamente relacionado à estabilidade físico-química da rede polimérica formada.

Tabela 6 – Valores de teor solúvel (%) dos hidrogéis de amido/dPET e amido/glicerol, com diferentes proporções de ureia, determinados a partir da análise experimental.

<b>Amostra</b>	<b>Teor solúvel (%)</b>
P-S85D15U0	59 ± 9
P-S70D30U0	47 ± 2
P-S70D30U5	28 ± 1
P-S70D30U10	30 ± 2
P-S70D30U15	31 ± 1
P-S85G15U0	71 ± 13
P-S70G30U0	26 ± 1
P-S70G30U5	22 ± 2
P-S70G30U10	26 ± 2
P-S70G30U15	22 ± 1

A amostra P-S85D15U0, com 15% de dPET, apresentou um teor solúvel médio de aproximadamente 60%. Este resultado já mostra um impacto positivo do dPET na redução da solubilidade quando comparado com a amostra análoga contendo glicerol. A amostra P-S85G15U0, com a mesma proporção de plastificante, mas usando glicerol, teve um teor solúvel maior, próximo de 70%. Isso sugere que, na proporção de 15%, o dPET é mais eficaz na estabilização da matriz do que o glicerol, que parece não atuar na formação de uma rede tridimensional estável.

Essa diferença no comportamento é ainda mais evidente quando a concentração de dPET é aumentada. As amostras P-S70D30U5, P-S70D30U10 e P-S70D30U15, todas com 30% de dPET e diferentes teores de ureia, apresentaram menores teores solúveis se comparadas às amostras sem ureia, variando entre 25, e 30%. A adição de ureia a essas formulações contribuiu substancialmente para a redução da solubilidade, indicando que ela tem um papel relevante na estruturação

da rede. Esses dados reforçam a eficácia do dPET em altas concentrações, bem como o efeito sinérgico da ureia na redução da solubilidade.

De um modo geral, esses resultados demonstram que o dPET, especialmente em concentrações de 30%, é um agente de estabilização da matriz polimérica superior ao glicerol. Ele atua de forma mais eficaz na redução da solubilidade do amido, contribuindo para a formação de uma estrutura mais robusta, enquanto o glicerol, na proporção testada, favoreceu a solubilização do material.

Nesse contexto, destaca-se a formulação P-S70D30U5, que apresentou um dos menores teores solúveis dentre as amostras analisadas, revelando-se especialmente promissora para aplicações que exigem maior resistência à lixiviação em sistemas úmidos, como no uso agrícola para liberação lenta de nutrientes.

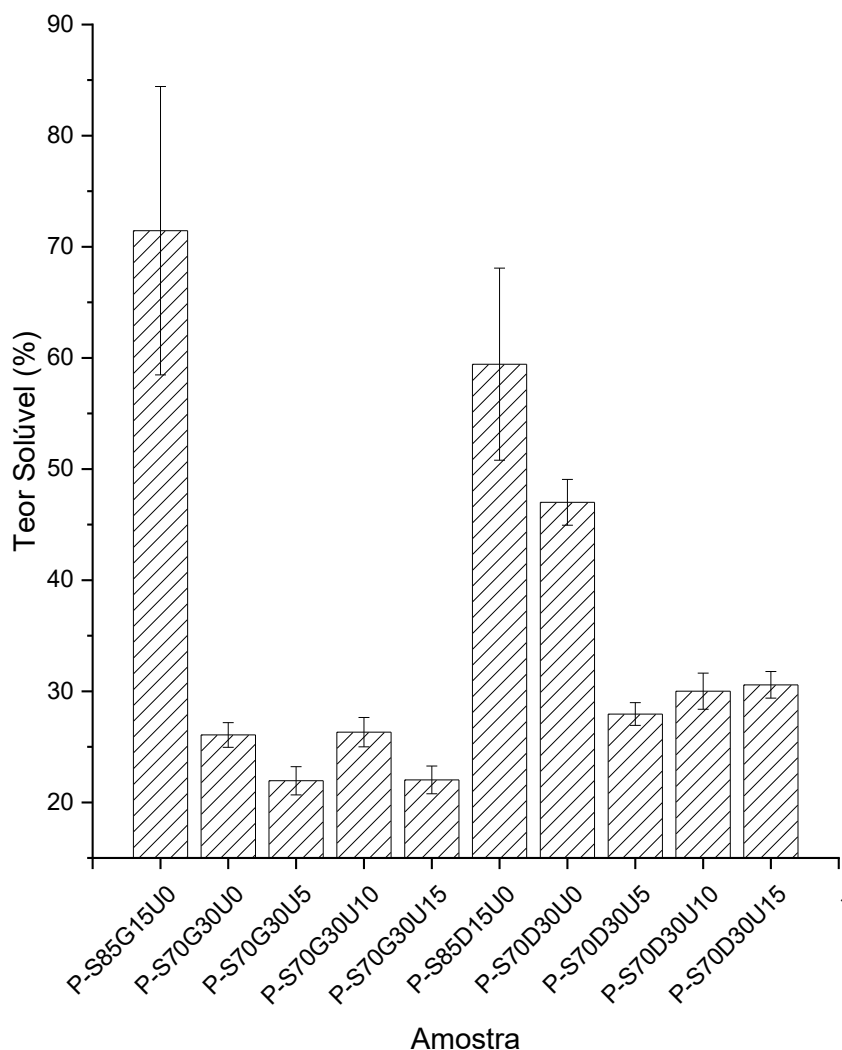


Figura 38 – Teor solúvel (%) das amostras de hidrogéis à base de amido/dPET com diferentes proporções de glicerol, dPET e concentrações de ureia. Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas entre as médias ( $p < 0,05$ ).

Os resultados obtidos indicam que a presença de dPET é essencial para a redução do teor solúvel dos hidrogéis, contribuindo para a formação de uma rede polimérica mais estável e menos suscetível à solubilização em meio aquoso. Além disso, observou-se que a adição de ureia nas concentrações apresentadas, favorece a integridade estrutural do material, atuando de forma complementar ao dPET na manutenção da coesão da matriz.

#### 4.3.1.3. Ângulo de contato com água

A análise do ângulo de contato com a água (WCA) foi realizada para investigar a molhabilidade superficial das amostras de hidrogéis, uma propriedade diretamente associada à hidrofiliabilidade e à capacidade de interação com a água. A Figura 39 apresenta os valores médios obtidos para as diferentes formulações.

As amostras P-S85D15U0 e P-S85G15U0, compostas por 85% de amido e 15% de dPET ou glicerol, respectivamente, apresentaram os menores valores de ângulo de contato ( $47,2 \pm 6,8^\circ$  e  $41,2 \pm 5,9^\circ$ , respectivamente), evidenciando uma maior hidrofiliabilidade. Esses resultados indicam que a maior proporção de amido favorece a exposição de grupos polares na superfície do material, resultando em maior afinidade com a água. Ambas as formulações diferiram estatisticamente das demais.

Em contrapartida, as demais amostras, especialmente aquelas com dPET e sem ureia, apresentaram valores de WCA superiores a  $70^\circ$ , caracterizando superfícies menos hidrofílicas e estatisticamente distintas das formulações com maior teor de amido. O aumento do ângulo de contato pode ser atribuído à maior proporção de dPET na estrutura, que promove maior hidrofobicidade superficial.

Dentre essas, a formulação P-S70D30U15 apresentou o menor valor de WCA ( $71,0^\circ \pm 3,7^\circ$ ), embora ainda esteja na mesma faixa estatística das demais amostras com 30% de dPET. Possivelmente, esse efeito se dá pela maior concentração de ureia, que pode atuar possibilitando que a água tenha mais acesso aos grupos hidrofílicos do material, aumentando assim a molhabilidade superficial.

Já em relação ao uso de glicerol a formulação P-S70G30U0 apresentou um comportamento similar ao das formulações com dPET, registrando um ângulo de contato com a água de  $73,5^\circ \pm 3,2^\circ$ . Esse resultado indica que, embora o glicerol seja reconhecido por aumentar a flexibilidade da matriz e a interação com a água, sua combinação com amido e ureia pode resultar em estrutura superficial menos polar, reduzindo a hidrofiliabilidade esperada.

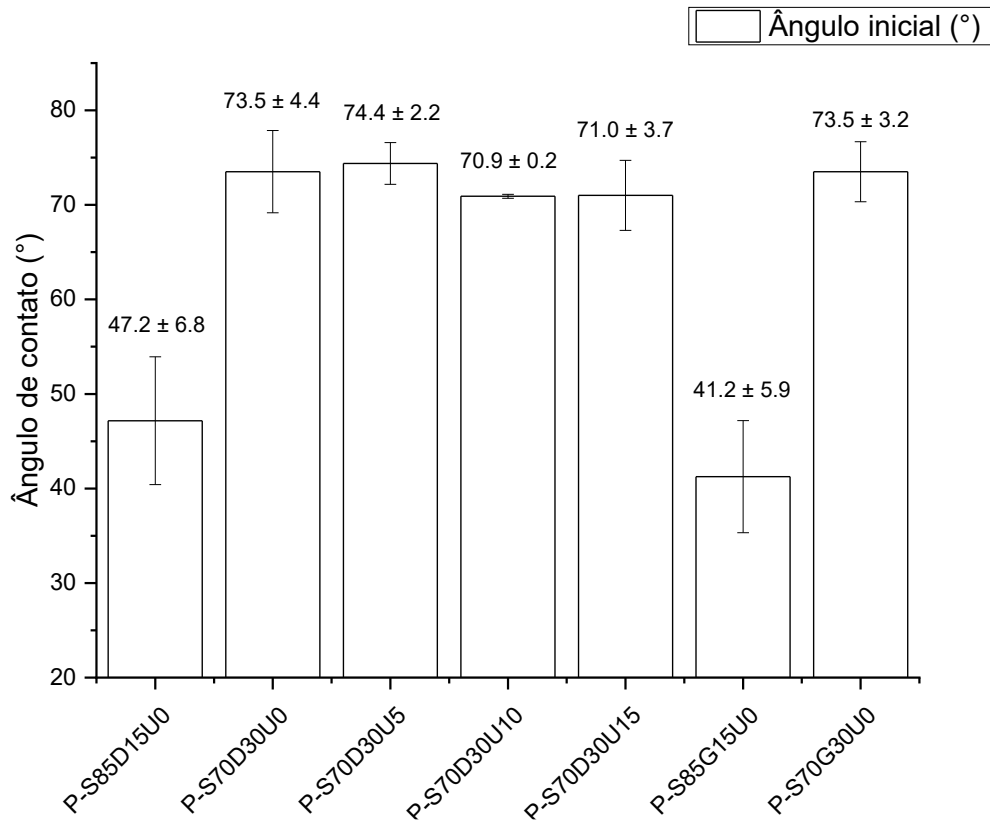


Figura 39 – Ângulo de contato com a água (WCA) das diferentes formulações dos dispositivos à base de amido/dPET, com variações na presença de glicerol e concentrações de ureia. Valores expressos como média  $\pm$  desvio padrão. Letras diferentes acima das barras indicam diferenças estatisticamente significativas entre as médias ( $p < 0,05$ ).

Além da avaliação do ângulo de contato no momento inicial, as amostras foram avaliadas após 5 min de exposição à água (Figura 40), tendo como objetivo analisar a estabilidade superficial ao longo do tempo, considerando que a exposição prolongada à água pode levar a um processo de difusão da gota para o interior da amostra.

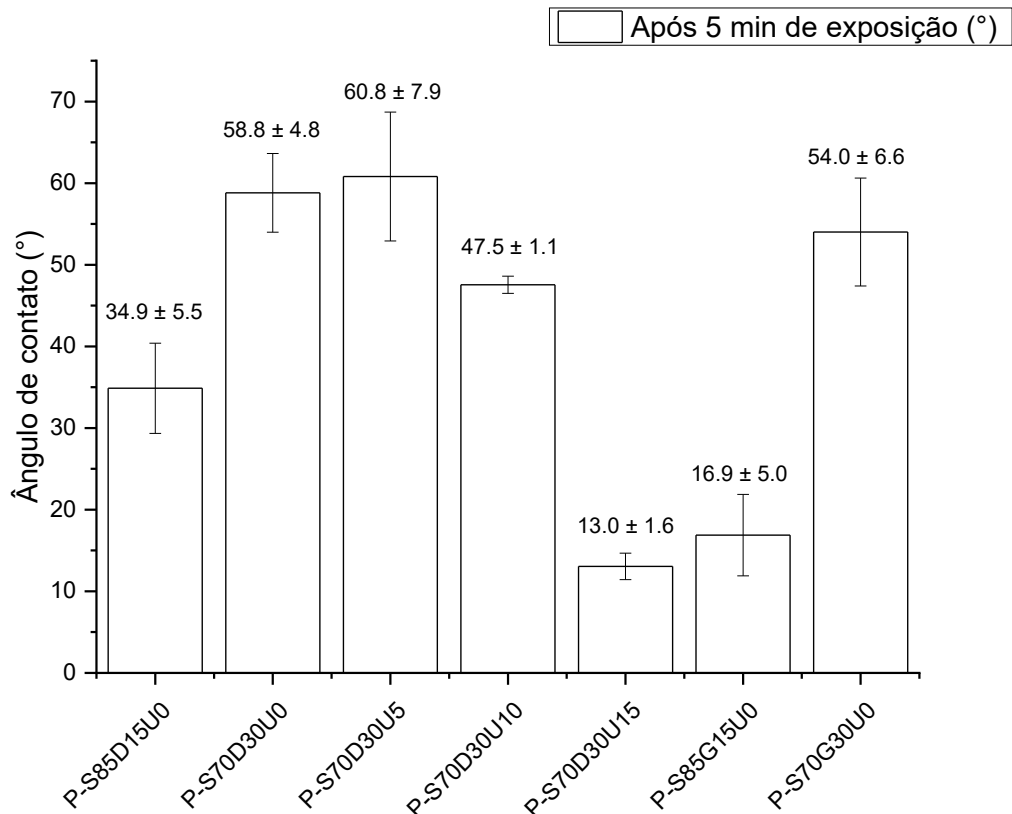


Figura 40 – Ângulo de contato com a água (WCA) das amostras após 5 minutos de exposição à água, indicando alterações na hidrofiliabilidade superficial. Valores expressos como média  $\pm$  desvio padrão. Letras diferentes acima das barras representam diferenças estatisticamente significativas entre as médias ( $p < 0,05$ ).

De modo geral, observou-se uma redução no WCA para todas as amostras em comparação aos valores iniciais, indicando um aumento da hidrofiliabilidade superficial após a exposição. Amostras com maior teor de amido, como P-S85D15U0 e P-S85G15U0, continuaram apresentando os menores ângulos de contato, com valores de  $34,9^\circ \pm 5,5^\circ$  e  $16,9^\circ \pm 5,0^\circ$ , respectivamente. Essa redução reflete a capacidade do amido de absorver água e expor seus grupos hidroxila, aumentando sua afinidade com o meio aquoso.

Entre as formulações contendo 30% de dPET, a amostra P-S70D30U15 apresentou o menor valor de WCA da série ( $13,0^\circ \pm 1,6^\circ$ ), indicando uma transformação na estrutura superficial, possivelmente associada exposição da ureia em regiões superficiais em maiores concentrações. Já a amostra P-S70D30U10 também mostrou WCA relativamente baixo ( $47,5^\circ \pm 1,1^\circ$ ), com comportamento semelhante.

Em contrapartida, as amostras P-S70D30U0 e P-S70D30U5 mantiveram WCA elevados mesmo após 5 min ( $58,8^\circ \pm 4,8^\circ$  e  $60,8^\circ \pm 7,9^\circ$ , respectivamente), sugerindo maior resistência à hidratação superficial e possível compactação da matriz polimérica nestas formulações.

A amostra P-S70G30U0, contendo glicerol, apresentou um valor intermediário ( $54,0^\circ \pm 6,6^\circ$ ), não diferindo estatisticamente de P-S70D30U0, o que indica que a presença de glicerol e de dPET não promoveu a mesma resistência superficial à água observada inicialmente, e ambas se tornaram mais hidrofílicas em proporções similares após 5 min de exposição.

A variação do WCA ao longo do tempo é um indicativo importante da responsividade da superfície dos dispositivos, sendo relevante para aplicações onde há contato contínuo com umidade, como sistemas de liberação controlada aplicados na agricultura. Esses resultados complementam as análises de absorção de água e teor solúvel, reforçando o papel do dPET na formação de uma rede mais hidrofóbica e estável, e ajudam a entender o comportamento dos compostos em contato com a umidade, fundamental para aplicações agrícolas e ambientais.

#### 4.3.1.4. *Análise termogravimétrica*

A análise termogravimétrica (TGA) dos principais componentes utilizados nas formulações, sendo estes, amido, ureia, PET, dPET e glicerol já foi previamente discutida na seção 4.2.1.2. *Análise termogravimétrica* referente aos hidrogéis produzidos por *solvent casting*, onde foram identificadas as respectivas faixas de degradação térmica de cada substância e sua contribuição para a estabilidade dos sistemas. Assim, no presente tópico, a discussão será direcionada especificamente aos termogramas obtidos para os materiais processados no estado fundido, considerando as possíveis alterações no comportamento térmico decorrentes do método de processamento e da interação entre os constituintes nas formulações finais.

A Tabela 7 e as Figuras 41, 42 e 43 apresentam os resultados para as amostras obtidas através de processamento no estado fundido. Através da Figura 41, é possível comparar o comportamento térmico das amostras contendo amido puro e com 30% de dPET ou glicerol. Em relação aos compostos puros, conforme discutido anteriormente, o amido inicia sua degradação em torno de  $315^\circ\text{C}$ , com

pico máximo de taxa de degradação ( $T_p$ ) próximo a 365 °C, evento associado à decomposição da cadeia polissacarídica e à ruptura das ligações glicosídicas, liberando compostos voláteis como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. O dPET, por sua vez, apresenta dois eventos distintos de degradação: um primeiro entre 230 e 250 °C, relacionado à decomposição de oligômeros oriundos do processo de despolimerização, e um segundo menor entre 380 e 480 °C, atribuído à degradação de fragmentos de PET parcialmente despolimerizados ou menos organizados, o que resulta em uma estabilidade térmica intermediária em relação ao wPET. Já em relação ao glicerol, observou-se o comportamento menos estável entre os constituintes, com início de degradação em torno de 170 °C e  $T_p$  próximo a 238 °C, associado à decomposição de seus grupos hidroxila, liberando produtos voláteis, como aldeídos e água.

Tabela 7 – Resultados da análise termogravimétrica (TGA) e da termogravimetria derivativa (DTG) dos dispositivos de amido/poli(tereftalato de etileno) produzidos pelo processamento no estado fundido, dPET, PET e ureia.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>10%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>p</sub> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)*</b>
dPET	176	273	2,7
PET	448	481	7,6
Ureia	195	259	0
P-S100	304	368	2,6
P-S70G30-0U	285	367	2,4
P-S85D15-0U	324	361	10,0
P-S70D30-0U	300	361	2,6
P-S70D30-5U	270	355	15,5
P-S70D30-10U	238	354	15,5
P-S70D30-15U	197	353	15,4

\*Determinado a partir das curvas de TGA como o resíduo remanescente a 700 °C.

Em relação às misturas, é possível observar que todas as amostras apresentaram um único evento principal de degradação, com início próximo a 280 °C e pico máximo ( $T_p$ ) variando entre 340 e 360 °C, característico da decomposição do amido. A amostra P-S70G30U0 exibiu uma ligeira antecipação na perda de massa, o que pode ser atribuído à menor estabilidade térmica do glicerol, conforme observado no composto puro. Já a amostra P-S70D30U0 demonstrou perfil térmico semelhante a amostra S100, indicando que a adição de dPET, nesta proporção, não compromete significativamente a estabilidade térmica do sistema. Esses resultados

sugerem que, entre os plastificantes utilizados, o dPET exerce menor impacto sobre a resistência térmica da matriz polimérica quando comparado ao glicerol.

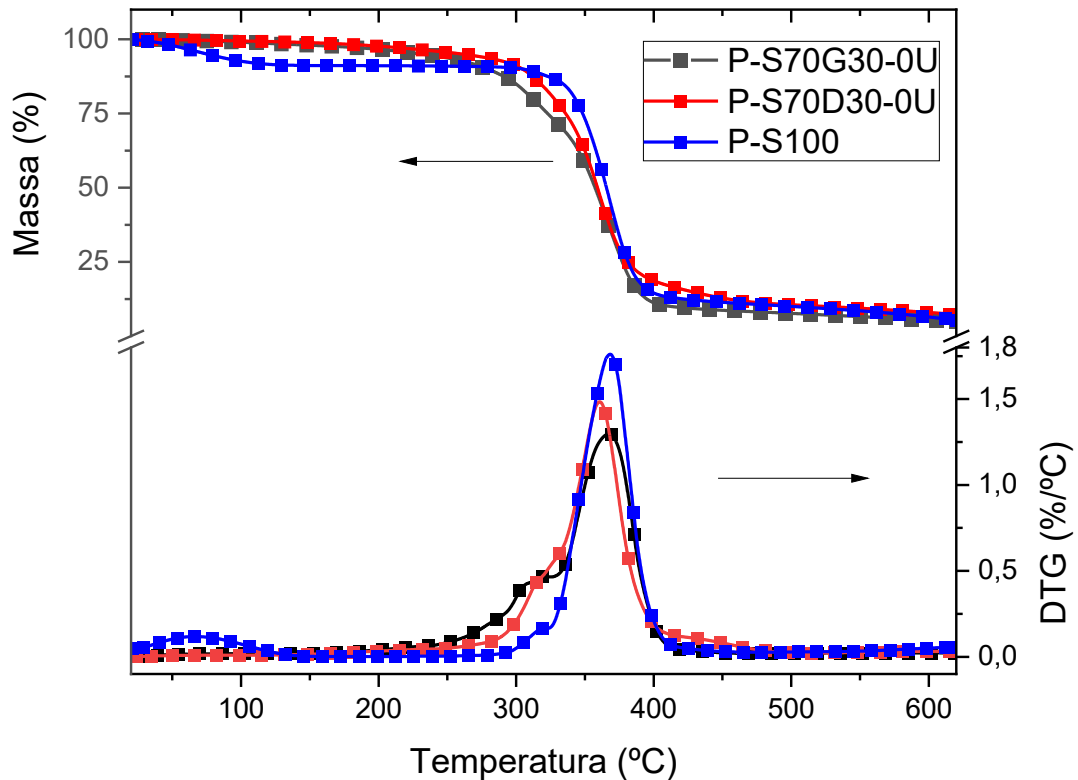


Figura 41 – Curvas de TGA e DTG das amostras P-S100 (amido puro), P-S70D30U0 (70% amido e 30% dPET) e P-S70G30U0 (70% amido e 30% glicerol) produzidas pelo processamento no estado fundido.

A Figura 42 apresenta a comparação entre as amostras P-S100, P-S70D30U0 e P-S85D15U0, possibilitando a avaliação do efeito da proporção de dPET sobre a estabilidade térmica dos hidrogéis. A amostra P-S85D15U0, que apresenta maior conteúdo de amido, apresentou um valor de  $T_p$  mais elevado do que a P-S70D30U0, indicando maior resistência à degradação térmica. Essa diferença pode estar associada à menor ação do dPET e do glicerol que neste caso atuam como plastificantes. O aumento da proporção de dPET parece, portanto, promover uma leve antecipação do evento de degradação térmica, embora o efeito seja moderado. A amostra P-S100 manteve o  $T_p$  mais elevado dentre as três, reforçando que a

incorporação de plastificantes e cargas interfere na estabilidade térmica da matriz de amido.

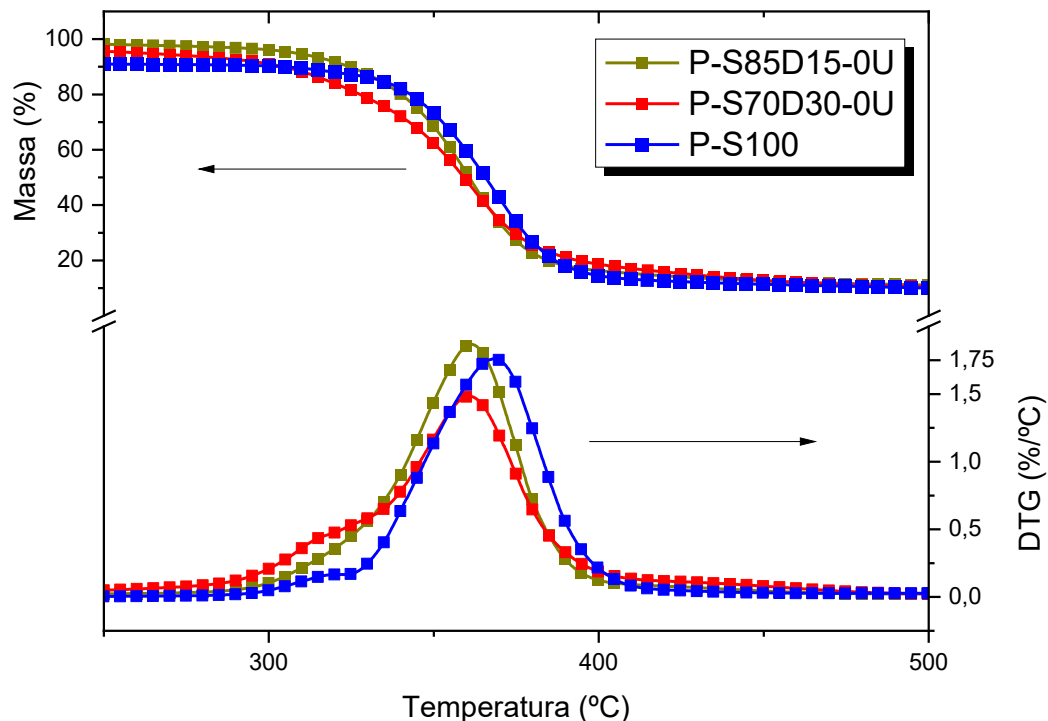


Figura 42 – Perfis de TGA e DTG das amostras P-S100, P-S70D30-0U e P-S85D15-0U. Comparação do impacto da variação na proporção de amido e dPET sobre a degradação térmica dos dispositivos processados no estado fundido.

Na Figura 43, analisam-se os efeitos da adição de ureia em diferentes concentrações (5%, 10% e 15%) na mesma formulação-base P-S70D30. As curvas mostram que, à medida que o teor de ureia aumenta, ocorre uma redução progressiva da estabilidade térmica, evidenciada pelo deslocamento do início da degradação e do  $T_p$  para temperaturas levemente mais baixas. A ureia, ao atuar como agente de modificação estrutural e promover maior mobilidade molecular, pode facilitar a quebra térmica das cadeias poliméricas. Já a amostra P-S70D30-15U apresentou o menor  $T_p$  entre as quatro formuladas, indicando que altas concentrações de ureia comprometem a resistência térmica do material, o que foi evidenciado também nas análises de absorção de água e teor solúvel. Apesar disso, os perfis gerais de TGA e DTG mantêm uma forma similar entre si, com um único evento principal de degradação, sugerindo que a ureia não altera drasticamente o

mecanismo de decomposição, mas acelera seu início com o aumento da sua concentração.

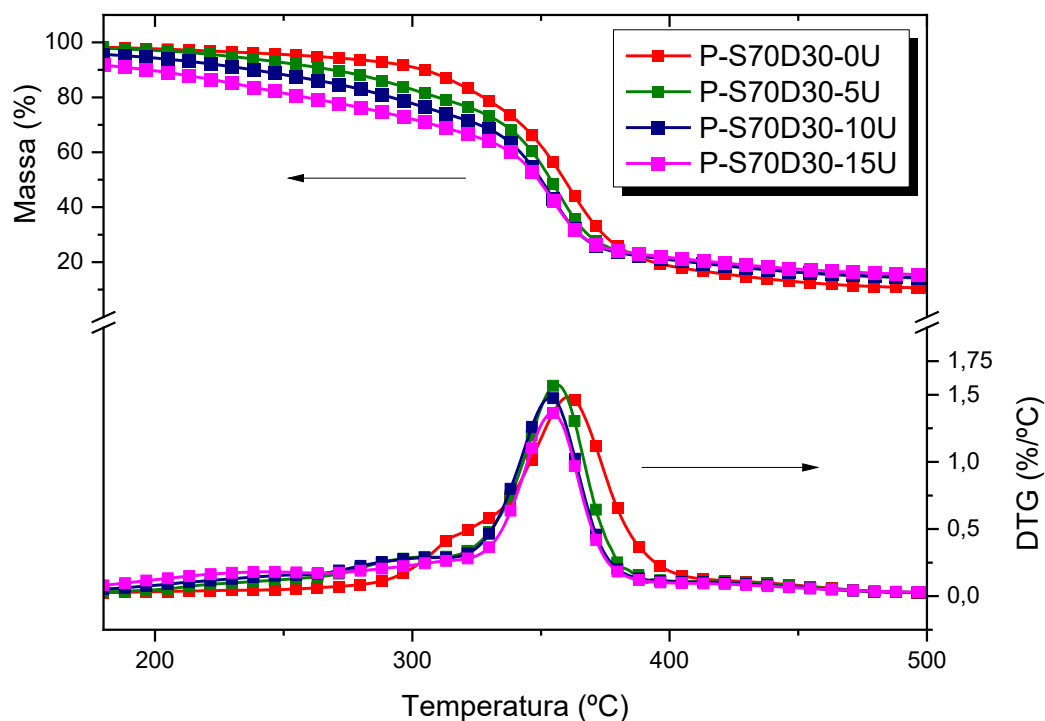


Figura 43 – Curvas de TGA e DTG das amostras P-S70D30-0U, P-S70D30-5U, P-S70D30-10U e P-S70D30-15U. Efeito da adição de diferentes concentrações de ureia (5, 10 e 15%) na estabilidade térmica dos dispositivos contendo 70% de amido e 30% de dPET.

#### 4.3.1.5. Calorimetria exploratória diferencial

Diferentemente dos resultados observados para os hidrogéis obtidos por *solvent casting*, as análises de DSC dos materiais processados no estado fundido não apresentaram eventos térmicos suficientemente definidos que permitissem uma interpretação conclusiva das transições características de seus constituintes. Nenhuma transição térmica significativa foi identificada, razão pela qual os respectivos termogramas não são apresentados nesta seção. A ausência de picos térmicos bem delimitados sugere que, nas condições aplicadas de processamento, as possíveis transições associadas à gelatinização do amido ou à fusão parcial de fases amorfas foram suprimidas. Esse comportamento pode ser atribuído à elevada

homogeneização e à estabilização estrutural das cadeias poliméricas promovidas pelo cisalhamento e pela temperatura durante o processamento no estado fundido, resultando em um material termicamente mais uniforme e sem eventos detectáveis na faixa analisada.

Na amostra P-S100, composta exclusivamente por amido, observou-se um pico endotérmico em torno de 100 °C, o qual pode ser atribuído à evaporação de umidade adsorvida no material, um comportamento esperado em amostras com alta afinidade por água e com estrutura predominantemente hidrofílica. Esse evento ocorreu apenas no primeiro ciclo de aquecimento, o que reforça sua associação com a presença de água livre ou fracamente ligada na matriz polimérica, sendo ausente em ciclos subsequentes.

Nas amostras P-S85D15U0 e P-S70D30U0, contendo dPET em diferentes proporções, foram detectados eventos endotérmicos múltiplos acima de 125 °C durante o primeiro aquecimento, possivelmente relacionados a uma gelatinização tardia ou residual do amido, ou à presença de segmentos de PET parcialmente despolimerizado que ainda apresentariam transições térmicas. No entanto, tais picos não se mostram coerentes com os perfis típicos de transição vítrea, fusão ou cristalização descritos na literatura para o PET, o que dificulta sua atribuição com base em dados comparativos. Adicionalmente, os sinais não apresentaram repetibilidade entre as amostras. Já a amostra P-S70G30U0, que contém glicerol como plastificante, não apresentou nenhum pico térmico significativo ao longo de toda a faixa de temperatura analisada. Esse comportamento pode estar associado a uma matriz amorfa e altamente plastificada, onde as transições térmicas se tornam difíceis de detectar por DSC, devido à ampla dispersão da mobilidade molecular. Além disso, a elevada mobilidade das cadeias poliméricas do material pode mascarar possíveis transições ao promover relaxações térmicas.

Portanto, apesar de o DSC ser uma ferramenta amplamente utilizada para caracterização térmica de polímeros e materiais compósitos, sua aplicação nos hidrogéis produzidos por processamento no estado fundido se mostrou limitada neste caso. Possivelmente devido à complexidade estrutural das amostras e à ausência de eventos térmicos bem definidos.

#### 4.3.1.6. Avaliação da liberação de ureia

O perfil de liberação de ureia das amostras processadas no estado fundido foi avaliado em meio aquoso ao longo de 14 dias, conforme mostrado nas Figuras 44 e 45. As análises consideraram três concentrações iniciais de ureia (5%, 10% e 15%) incorporadas nas formulações contendo 30% de dPET (Figura 44) ou 30% de glicerol (Figura 45). As curvas representam a concentração de ureia liberada em função do tempo, enquanto as linhas tracejadas indicam os valores máximos de ureia disponíveis para liberação (100%).

Na Figura 44, observa-se que os hidrogéis contendo dPET apresentaram perfis de liberação mais controlada e com aproximação progressiva ao estado de saturação. As amostras com 15% de ureia atingiram em média uma liberação de 570 ppm em 72 h, correspondendo a 70% do total disponível, sendo o valor de 100% estimado em 782 ppm. Houve uma liberação rápida nas primeiras 6 h, seguida por um estágio de estabilização.

As amostras com 10% e 5% de ureia apresentaram comportamentos similares, com liberação final de 274 e 246 ppm, correspondendo a 53% e 93% da ureia total, respectivamente. A curva suave e contínua de liberação das amostras contendo dPET sugere que a rede polimérica formada a partir deste plastificante proporciona maior retenção e controle da liberação da ureia ao longo do tempo.

Ressalta-se, contudo, que a amostra com 5% de ureia liberou quase toda a ureia disponível já nas primeiras horas de imersão, indicando um esgotamento rápido do composto. Possivelmente, isso ocorre devido a maior concentração de ureia estar dispersa na parte superficial dessa formulação específica, ou ao menor efeito reticulante nas cadeias de amido, conforme discutido anteriormente. Assim, a amostra sofre mais com a ação da água e permite uma liberação de ureia mais rápida.

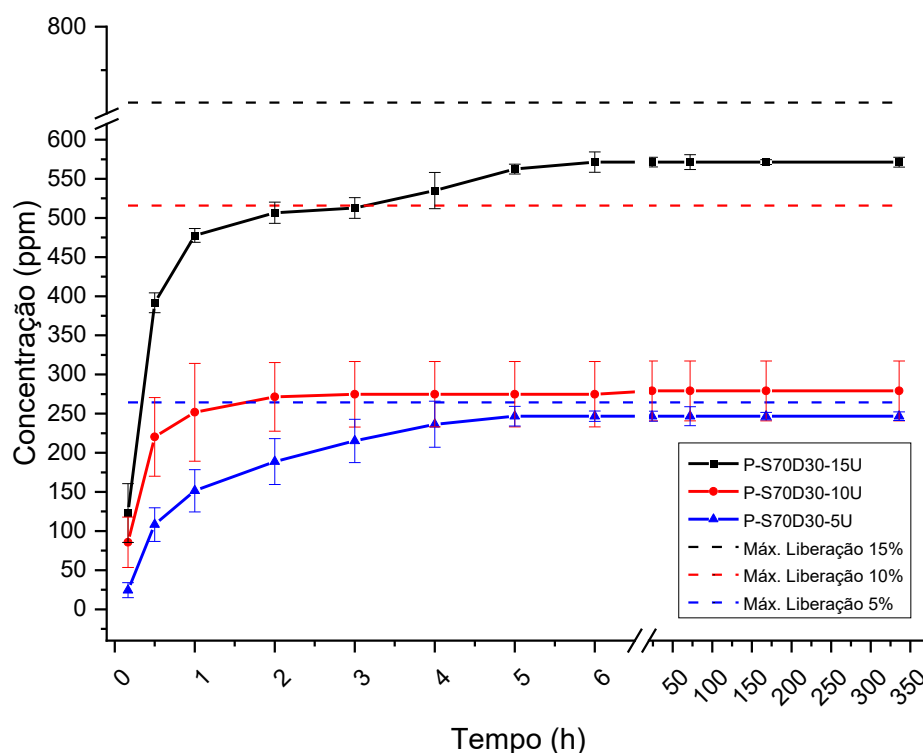


Figura 44 – Perfis de liberação de ureia em meio aquoso a partir dos hidrogéis formulados com dPET como plastificante, contendo 5%, 10% e 15% de ureia (P-S70D30U5, P-S70D30U10 e P-S70D30U15, respectivamente). As curvas representam a concentração de ureia liberada ao longo de 14 dias, e as linhas tracejadas indicam o valor máximo teórico de liberação (100%) para cada concentração.

A retenção parcial de ureia pode ser atribuída, em grande parte, às interações químicas com a matriz polimérica. A ureia é uma molécula altamente polar e capaz de realizar fortes interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo e/ou ligações de hidrogênio com grupos funcionais presentes nos constituintes da rede, especialmente com as hidroxilas do amido e os grupos carboxílicos ou ésteres do dPET. Essas interações reduzem a sua mobilidade, dificultando a difusão para o meio externo. Esse comportamento é especialmente esperado em redes com maior densidade de ligações intermoleculares, nas quais a ureia realiza ligações de hidrogênio, sendo estabilizada dentro da estrutura do hidrogel.

Além disso, parte da ureia pode estar fisicamente encapsulada no interior da rede polimérica, especialmente em regiões com baixa porosidade ou de difícil

acesso à água. Esse aprisionamento mecânico impede que a ureia atinja a superfície da matriz, mesmo após longos tempos de imersão, limitando sua difusão para o meio aquoso. Esse efeito estrutural também contribui para a redução da liberação efetiva medida nos ensaios.

Por outro lado, conforme ilustrado na Figura 45, as amostras com glicerol apresentaram comportamento distinto. A amostra com 15% de ureia demonstrou uma liberação abrupta e elevada nos primeiros momentos, atingindo em média até 897 ppm em 24 horas, excedendo inclusive o valor máximo teórico projetado de 775 ppm para 15% de ureia, o que pode ser atribuído a erros analíticos associados à intensa solubilização das amostras ou degradação do material. A alta variabilidade nos dados, representada na figura pelas grandes barras de erro, também indica baixa reprodutibilidade.

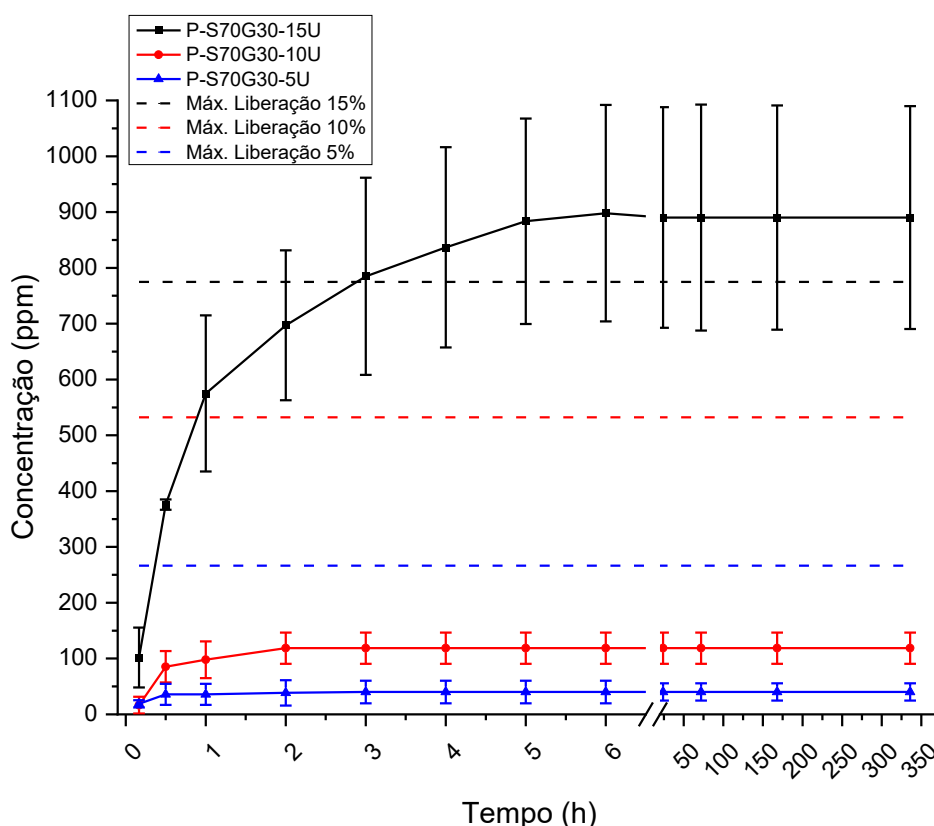


Figura 45 – Perfis de liberação de ureia em meio aquoso a partir dos hidrogéis contendo glicerol como plastificante, com 5%, 10% e 15% de ureia (P-S70G30U5, P-S70G30U10 e P-S70G30U15, respectivamente). As linhas tracejadas indicam a liberação máxima esperada para cada concentração de ureia.

De forma geral, os dados evidenciam que tanto o tipo de plastificante quanto a concentração de ureia influenciam o perfil de liberação. Os hidrogéis contendo dPET se mostraram mais promissores para aplicações de liberação lenta de ureia, especialmente em concentrações moderadas (10% e 15%), nas quais a liberação ocorre de forma progressiva e reprodutível, com menor variação entre as réplicas. O glicerol, por outro lado, compromete a integridade da rede e favorece uma liberação imediata quando a ureia está em maiores concentrações, o que pode ser desejável apenas em sistemas que demandem liberação rápida de nutrientes. E este retém a maior parte da ureia quando em baixas concentrações.

É importante destacar que os ensaios de liberação realizados neste trabalho foram conduzidos em meio aquoso, o que representa uma condição mais favorável à difusão e, conseqüentemente, tende a superestimar a velocidade de liberação de ureia em comparação com sistemas reais de aplicação no solo.

Estudos na literatura confirmam essa diferença. Por exemplo, Kareem *et al.*, (2021) observaram que hidrogéis contendo ureia liberaram até 85% do nutriente em água deionizada em menos de 24 h, enquanto a liberação em solo foi mais lenta e gradual, atingindo cerca de 87% após 44 dias. De forma semelhante, Ahmad *et al.* (2023) relataram que a liberação de ureia a partir de hidrogéis de celulose foi significativamente mais rápida em água do que em solo, sendo liberado 98,7% de ureia presente no hidrogel em 24 horas na água e 80,5% em 30 dias no solo, evidenciando o papel das barreiras físicas e da interação com o meio na difusão do nutriente. Assim, os dados obtidos neste estudo representam um cenário de liberação potencial máxima, sendo esperado que, em condições reais de aplicação no solo, o perfil de liberação seja mais lento e controlado.

#### 4.3.1.7. Biodegradação em solo

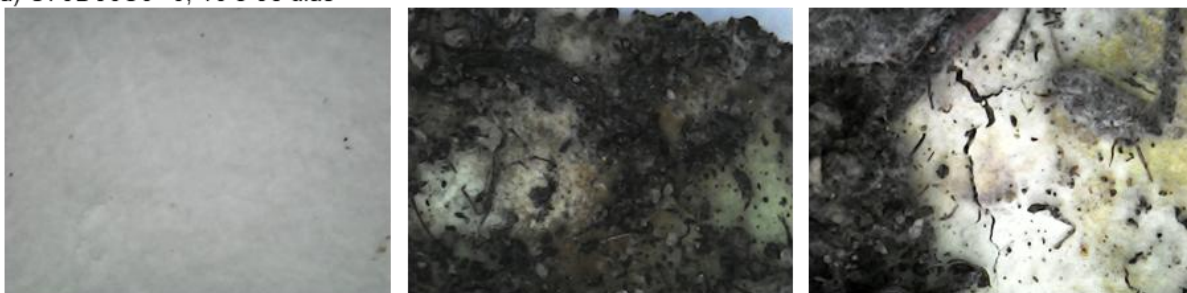
A avaliação da biodegradação dos hidrogéis em condições de solo foi realizada com o objetivo de investigar as alterações morfológicas e estruturais ao longo do tempo, simulando um ambiente de aplicação agrícola. Para isso, amostras selecionadas foram enterradas em solo úmido e monitoradas por meio de coletas em diferentes intervalos de tempo. Embora as retiradas tenham ocorrido em diferentes períodos, nessa sessão serão discutidos apenas os dados para as

amostras retiradas em 10 e 35 dias, dado o elevado número de imagens e análises geradas. As demais imagens geradas podem ser encontradas na sessão de Anexo I.

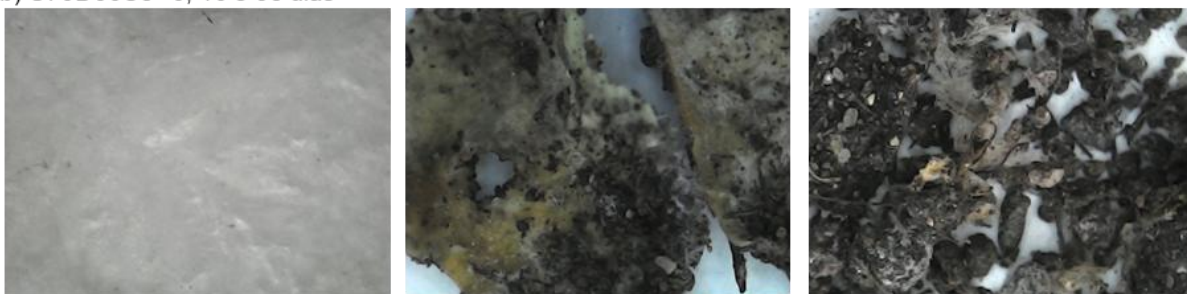
A caracterização da degradação foi conduzida por meio de três técnicas complementares, de modo que a compreender a evolução do processo de degradação dos hidrogéis ao longo do tempo e os efeitos da interação com o solo sobre sua estrutura física e química. Para isso, foram empregadas as análises de MO, utilizada para observar as alterações visuais e macroscópicas da superfície dos filmes, MEV, utilizada para avaliar as modificações na morfologia em escala micrométrica, e FTIR-ATR, empregada para investigar possíveis alterações nas ligações químicas dos constituintes poliméricos.

Inicialmente, a avaliação morfológica das amostras submetidas à biodegradação em solo foi realizada por MO em três tempos distintos: antes da exposição (tempo 0), após 10 dias e após 35 dias de exposição ao solo. A Figura 46 apresenta as micrografias representativas das superfícies das amostras contendo dPET ao longo dos períodos de exposição.

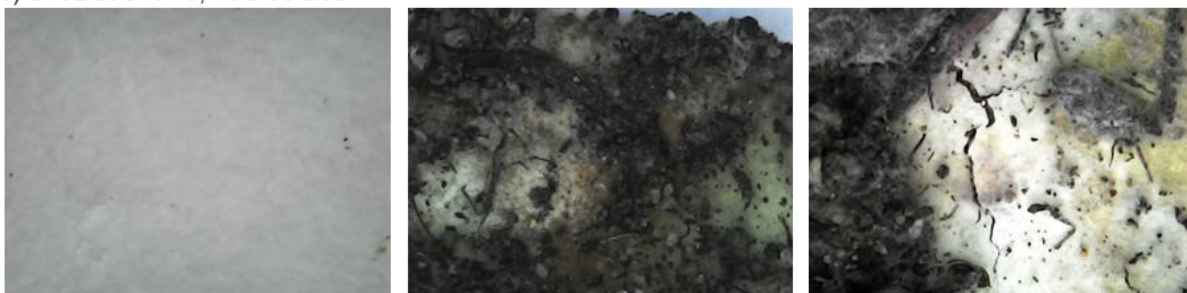
a) S70D30U0 - 0, 10 e 35 dias



b) S70D30U5 - 0, 10 e 35 dias



c) S70D30U10 - 0, 10 e 35 dias



d) S70D30U15 - 0, 10 e 35 dias

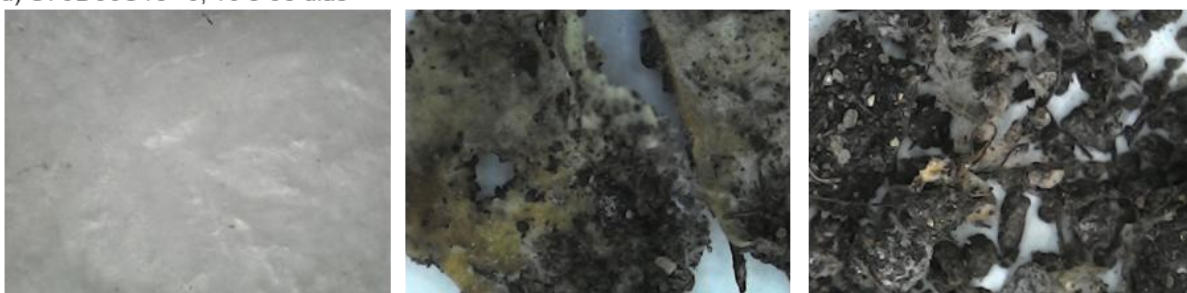


Figura 46 – Micrografias de microscopia óptica (MO) dos dispositivos antes da exposição ao solo (coluna à esquerda), após 10 dias de exposição (coluna central) e após 35 dias (coluna à direita). As micrografias evidenciam as alterações morfológicas superficiais decorrentes do processo de biodegradação ao longo do tempo.

No tempo 0, observa-se que todas as amostras apresentam superfície homogênea, contínua e com aparência compacta, sem sinais visíveis de degradação

ou ataque biológico. Após 10 dias de exposição ao solo, é possível notar alterações evidentes nas superfícies, presença de partículas de solo aderidas e escurecimento generalizado de todas as amostras. Em alguns casos, já se nota a formação de pequenas fissuras e áreas de desintegração superficial avançada.

Após 35 dias, as alterações tornam-se ainda mais pronunciadas. As superfícies exibem intensa fragmentação, além de grandes áreas de degradação, com perda de integridade estrutural. O aspecto visual sugere a atuação de microorganismos decompositores e indica o avanço do processo de biodegradação. A análise por MO confirmou, portanto, a progressiva degradação das amostras com o tempo de exposição ao solo, sendo possível observar uma correlação clara entre o tempo e o grau de deterioração visual da matriz polimérica.

Após, as amostras com o mesmo tempo de exposição foram analisadas através de MEV, de modo a avaliar as alterações morfológicas nos materiais. Magnificações de 70 vezes e 5000 vezes podem ser observadas nas Figuras 47-50, enquanto maiores ampliações podem ser encontradas na sessão Anexo II. A Figura 47 apresenta as micrografias da amostra P-S70D30-0U, com magnificação de 70 vezes (a–c) e 5000 vezes (d–f). A imagem inicial (a) revela uma superfície homogênea e compacta, enquanto após 10 dias (b) já são visíveis irregularidades topográficas, acúmulo de partículas externas e fibras típicas de microrganismos. Ao final de 35 dias (c), a superfície apresenta intensa fragmentação e acúmulo de resíduos orgânicos, com sinais claros de degradação. As imagens com aumento de 5000 vezes revelam a estrutura interna da matriz polimérica, evidenciando, já aos 10 dias (e), fragmentação da rede e formação de fissuras. Após 35 dias (f), a rede encontra-se profundamente degradada, com rompimento de fibras e completa desestruturação da malha polimérica.

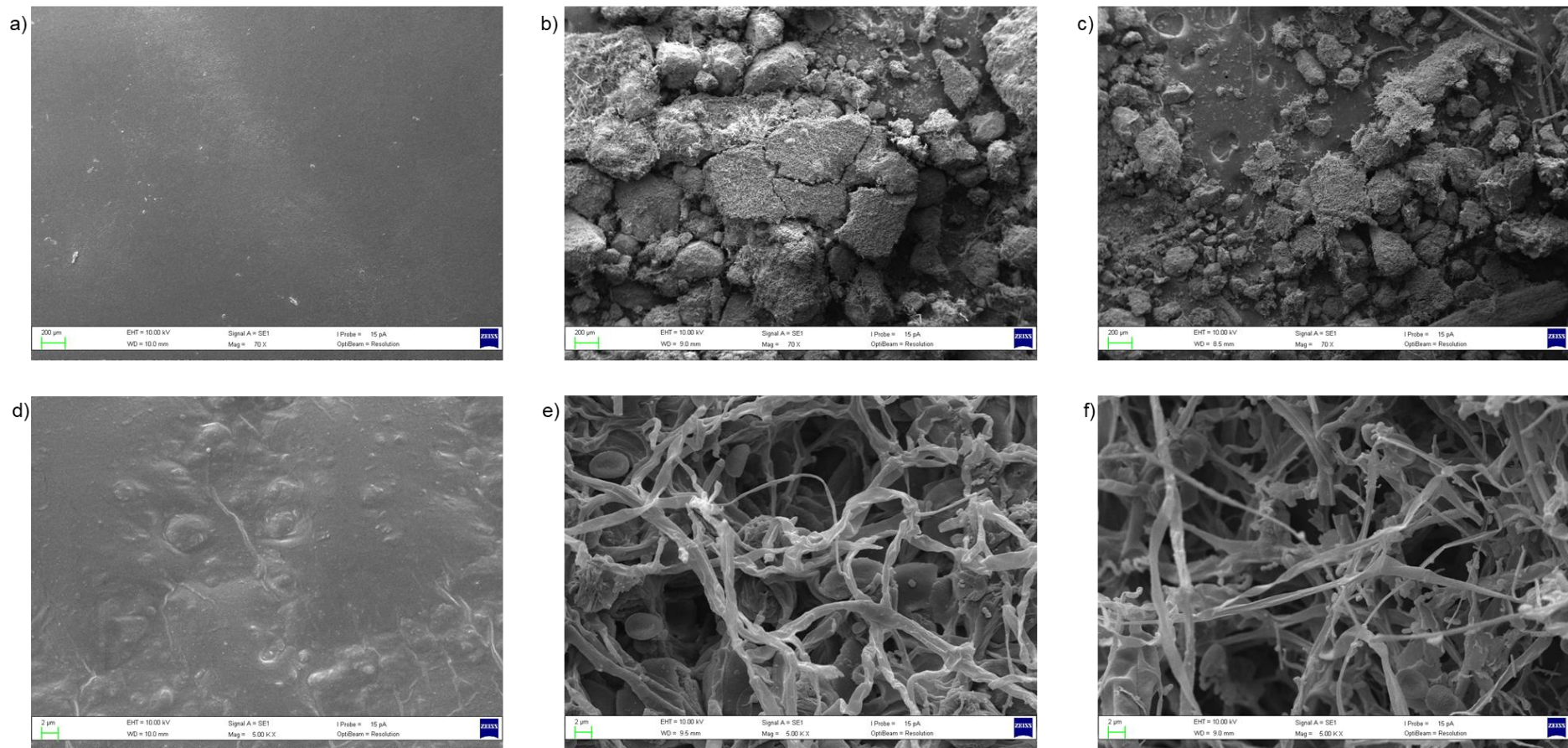


Figura 47 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra P-S70D30-0U nos tempos de 0 (a/d), 10 (b/e) e 35 (c/f) dias de exposição ao solo. Imagens a, b e c obtidas com aumento de 70×, evidenciando a evolução da superfície da amostra ao longo do tempo, com aumento da fragmentação e acúmulo de resíduos. Imagens d, e e f obtidas com aumento de 5000×, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural.

Nas Figuras 48, 49 e 50, observa-se o efeito da incorporação de ureia nas amostras P-S70D30-5U, P-S70D30-10U e P-S70D30-15U, respectivamente. Em todas as formulações, há evolução progressiva da degradação com o tempo, visível tanto em baixas magnificações, quanto em maiores ampliações. As imagens revelam que a presença de ureia influenciou a estrutura da matriz, conferindo aparência superficial menos uniforme. Nas amostras com 10% (Figura 49) e 15% de ureia (Figura 50), foi possível identificar algumas fissuras evidentes na superfície. Essas falhas superficiais na rede polimérica sugerem que a ureia, em concentrações maiores do que 5%, pode ter atuado como agente interferente na coesão da estrutura.

Após 35 dias de exposição ao solo, todas as amostras apresentaram evidências claras de biodegradação avançada, com destaque para aquelas com maiores teores de ureia, que exibiram morfologias altamente fragmentadas e estruturas colapsadas. Os resultados obtidos por MEV confirmam as observações feitas por microscopia óptica, reforçando que os dispositivos formulados com dPET e ureia são susceptíveis à degradação microbiana em solo, com intensificação proporcional ao tempo de exposição.

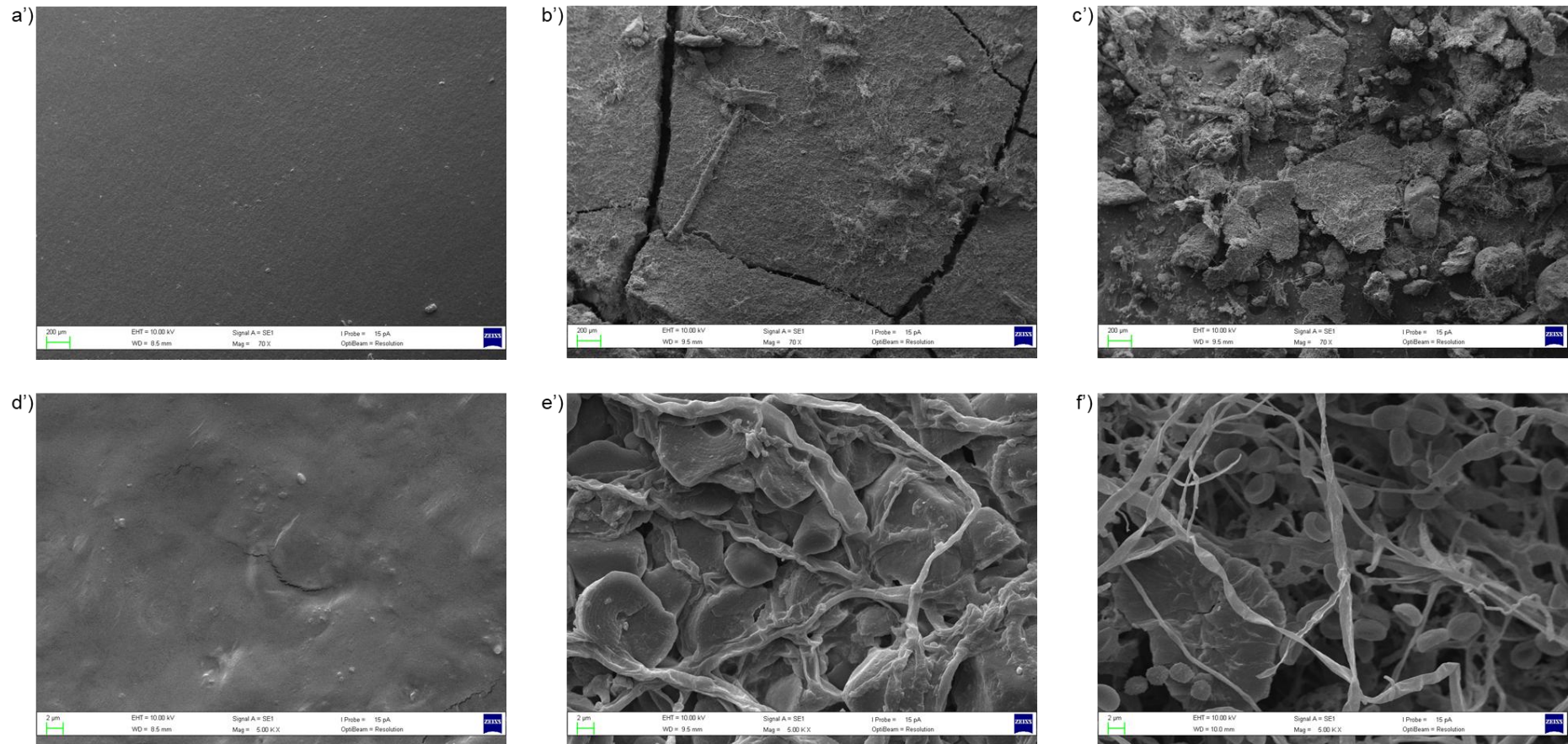


Figura 48 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra P-S70D30-5U nos tempos de 0 (a'/d'), 10 (b'/e') e 35 (c'/f') dias de exposição ao solo. Imagens a', b' e c' obtidas com aumento de 70×, evidenciando a evolução da superfície da amostra ao longo do tempo, com aumento da fragmentação e acúmulo de resíduos. Imagens d', e' e f' obtidas com aumento de 5000×, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural.

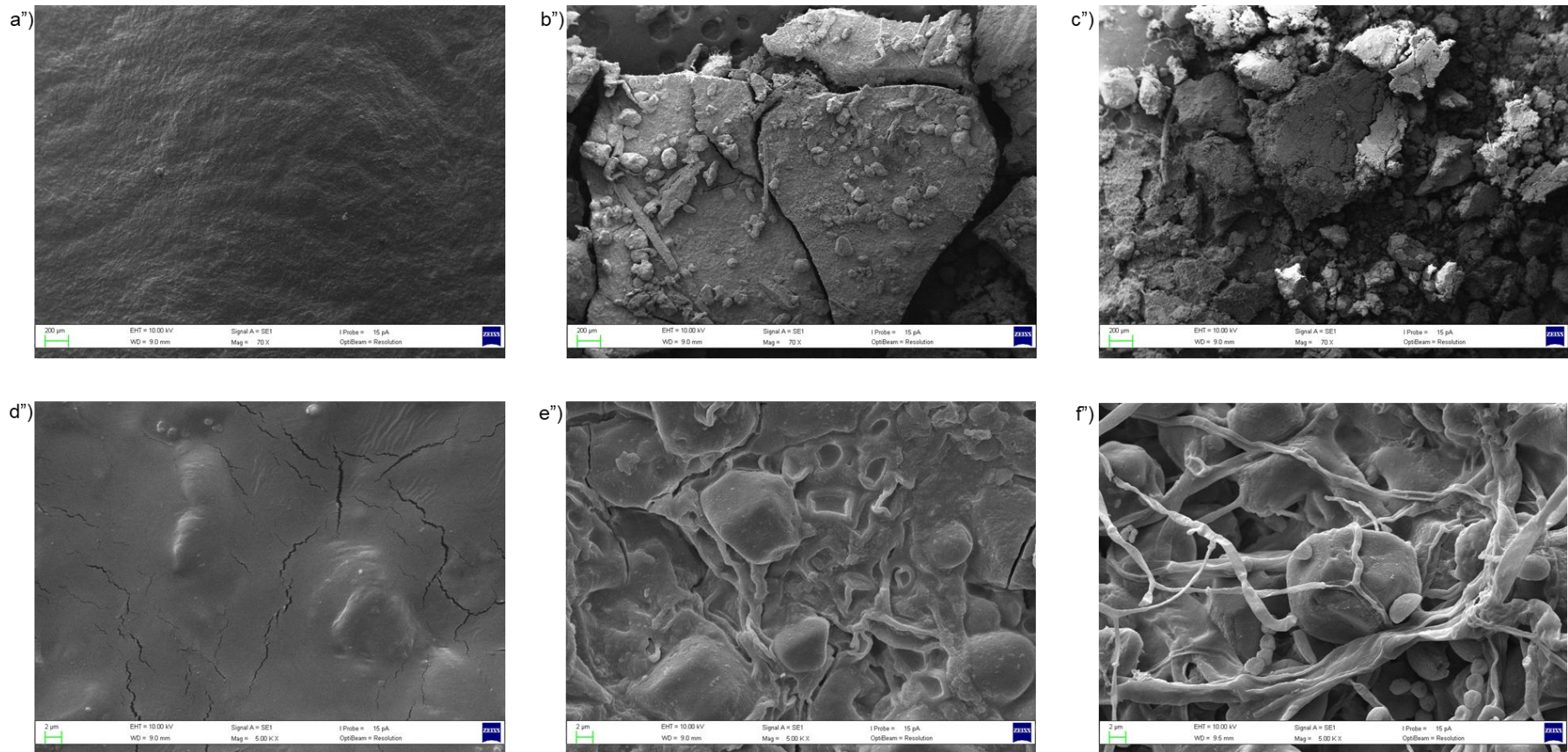


Figura 49 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra P-S70D30-10U nos tempos de 0 (a"/d"), 10 (b"/e") e 35 (c"/f") dias de exposição ao solo. Imagens a", b" e c" obtidas com aumento de 70 $\times$ , evidenciando a evolução da superfície da amostra ao longo do tempo, com aumento da fragmentação e acúmulo de resíduos. Imagens d", e" e f" obtidas com aumento de 5000 $\times$ , mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural.

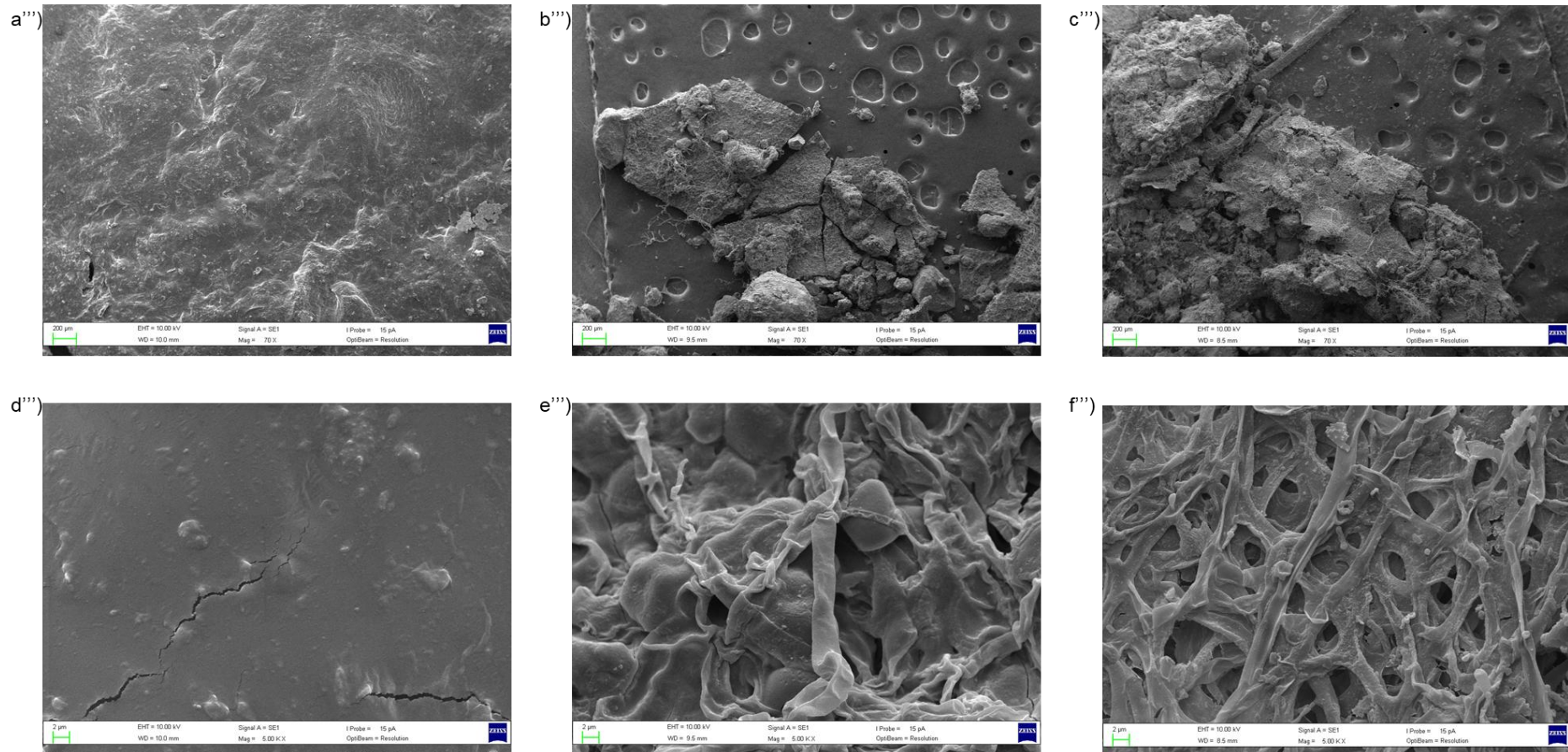


Figura 50 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra P-S70D30-15U nos tempos de 0 (a'''/d'''), 10 (b'''/e''') e 35 (c'''/f''') dias de exposição ao solo. Imagens a''', b''' e c''' obtidas com aumento de 70×, evidenciando a evolução da superfície da amostra ao longo do tempo, com aumento da fragmentação e acúmulo de resíduos. Imagens d''', e''' e f''' obtidas com aumento de 5000×, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural.

Por fim, a análise de FTIR-ATR foi aplicada para avaliar as possíveis alterações estruturais nas amostras dos dispositivos produzidos por processamento no estado fundido após o processo de biodegradação em solo. As Figuras 51, 52 e 53 apresentam os espectros das amostras P-S70D30-5U, P-S70D30-10U e P-S70D30-15U, respectivamente, antes e após 35 dias de exposição ao solo, enquanto os demais espectros das amostras podem ser observados na sessão Anexo III.

Ressalta-se que a comparação direta entre picos de diferentes intensidades em amostras distintas não é recomendada, uma vez que variações na espessura da amostra, na concentração de constituintes e nas condições de aquisição dos espectros podem influenciar a absorvância registrada. Por esse motivo, a análise foi focada apenas nos picos mais evidentes e nas alterações relativas dentro da mesma amostra, não sendo realizadas comparações quantitativas entre diferentes formulações.

De um modo geral, observa-se que as mudanças mais significativas observadas ocorrem nas regiões características das ligações éster presentes no dPET. Os picos localizados entre  $1240\text{ cm}^{-1}$  e  $1260\text{ cm}^{-1}$ , nas Figuras 51, 52 e 53 correspondem às vibrações de estiramento do grupo éster (C-O-C=O), conforme descrito por Chen *et al.* (2012), que neste caso são atribuídas à presença de dPET.

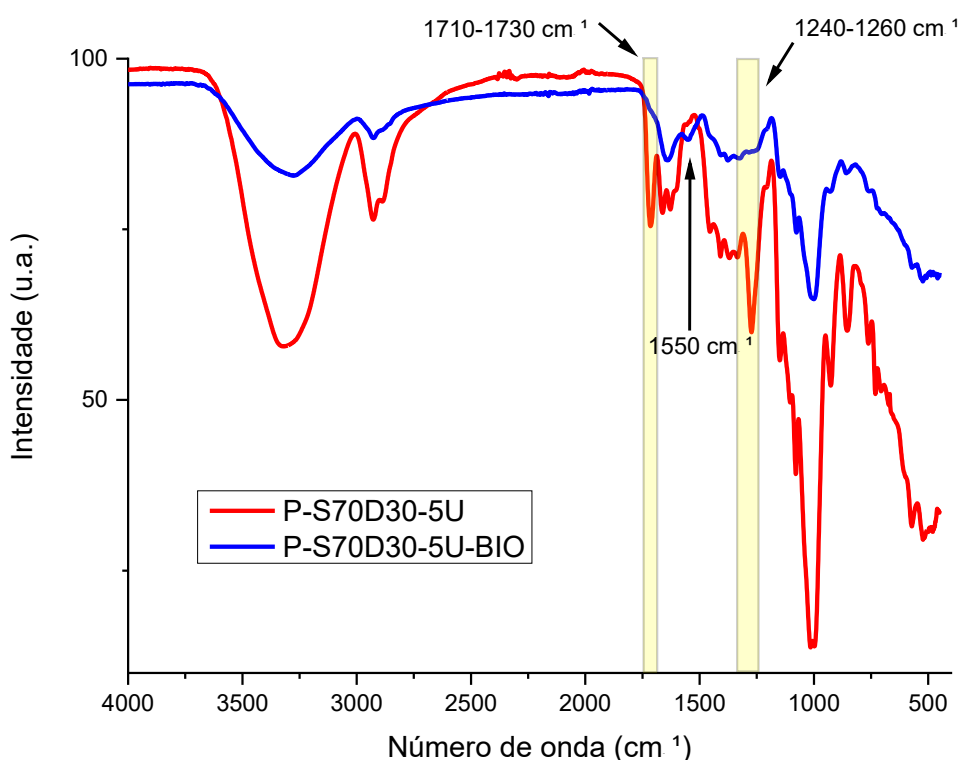


Figura 51 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70D30-5U antes (vermelho) e após (azul) 35 dias de exposição ao solo. As setas indicam as bandas características, sendo as de grupos éster entre  $1710\text{ cm}^{-1}$  -  $1730\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O) e  $1240\text{ cm}^{-1}$  -  $1260\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-O), e em  $1550\text{ cm}^{-1}$  relacionada à vibração de deformação angular N-H.

Após a exposição ao solo, observa-se uma diminuição na intensidade relativa dessa banda, indicando um possível enfraquecimento das ligações C–O, devido à ação de processos hidrolíticos. Além disso, a banda situada entre  $1710\text{ cm}^{-1}$  e  $1730\text{ cm}^{-1}$ , nas três comparações, atribuída à vibração de estiramento do grupo carbonila (C=O) dos ésteres, apresentou uma redução bastante significativa em sua intensidade relativa após a exposição ao solo. Essa diminuição pode ser associada à hidrólise das ligações éster, promovida pela ação de micro-organismos e da umidade presente no solo, o que leva à clivagem das cadeias poliméricas do dPET, indicando que o material está sofrendo degradação quando exposto ao solo. Esse comportamento está de acordo com Du *et al.* (2014), que relataram a degradação de estruturas de PET por rompimento das ligações C=O e consequente redução dos sinais infravermelhos correspondentes.

Além disso, nas três amostras comparadas, um novo sinal em  $1550\text{ cm}^{-1}$ , ausente na amostra inicial, surgiu após a exposição ao solo. Essa banda pode ser atribuída à vibração de deformação angular N-H característica da banda amida II, típica de amidas secundárias em solução diluída. Corroborando com essa hipótese, nas Figuras 51, 52 e 53 pode ser verificado um pequeno pico em  $3700\text{ cm}^{-1}$ , associado ao estiramento simétrico do grupo amida. A presença desse pico pode estar relacionada a possível formação de compostos nitrogenados durante a biodegradação, possivelmente derivados da ureia residual ou da atividade microbiana, indicando transformações químicas mais complexas na matriz polimérica.

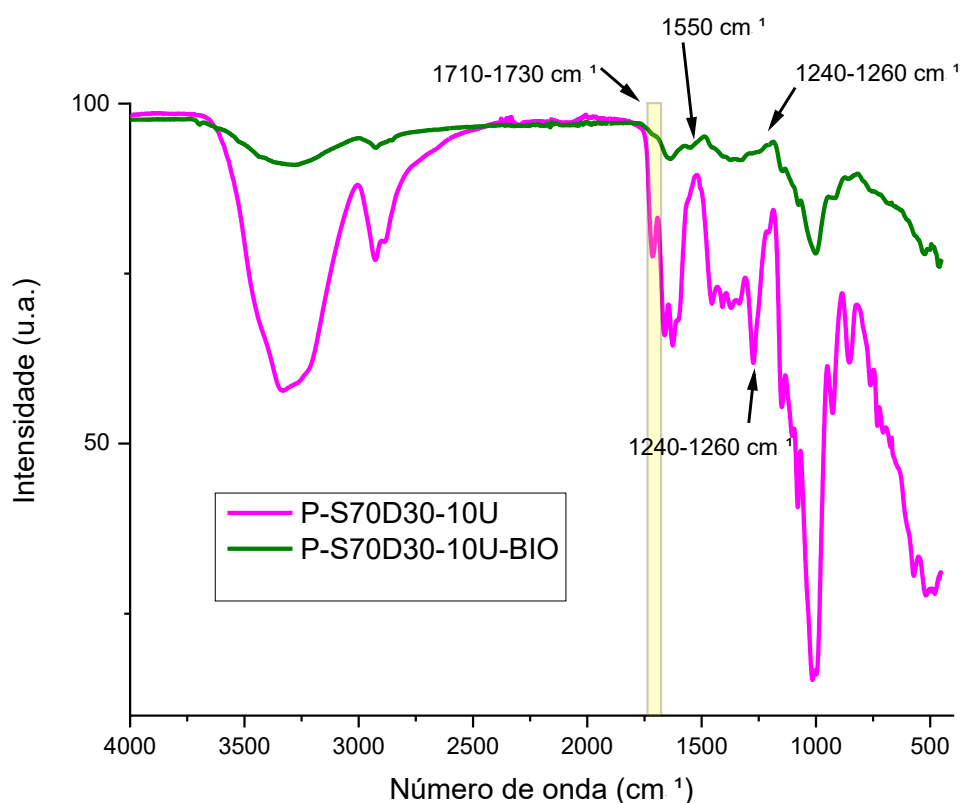


Figura 52 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70D30-10U antes (magenta) e após (verde) 35 dias de exposição ao solo. As setas indicam as bandas características, sendo as de grupos éster entre  $1710\text{ cm}^{-1}$  -  $1730\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O) e  $1240\text{ cm}^{-1}$  -  $1260\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-O), e em  $1550\text{ cm}^{-1}$  relacionada à vibração de deformação angular N-H.

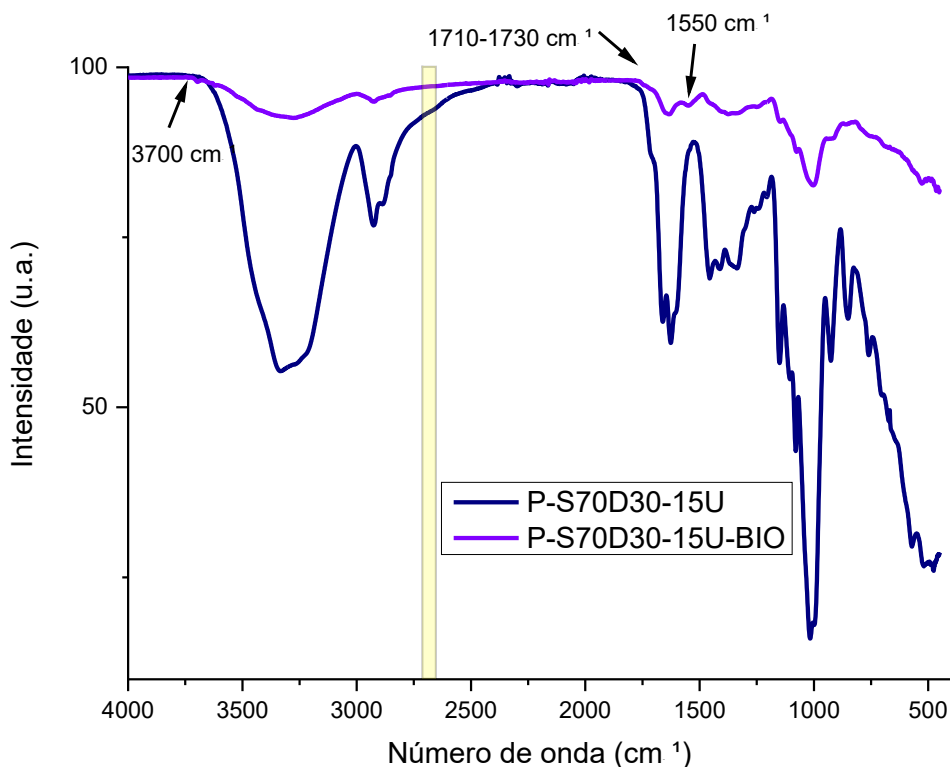


Figura 53 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70D30-15U antes (azul escuro) e após (roxo) 35 dias de exposição ao solo. As setas indicam as bandas características, sendo as de grupos éster entre  $1710\text{ cm}^{-1}$  -  $1730\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O) e  $1240\text{ cm}^{-1}$  -  $1260\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-O), em  $1550\text{ cm}^{-1}$  relacionada à vibração de deformação angular N-H e em  $3700\text{ cm}^{-1}$  o pico é associado ao estiramento simétrico do grupo amida.

Portanto, a análise espectroscópica confirma que o material também sofreu processos de degradação química ao longo da exposição ao solo, não se limitando apenas a fragmentação física das amostras. O rompimento das ligações éster, características do dPET na matriz polimérica do hidrogel, também podem indicar que essa fase pode passar por processos de degradação nos ambientes ao que foram expostos neste trabalho.

Os resultados apresentados demonstram de forma consistente que os hidrogéis à base de amido e dPET sofreram degradação progressiva quando expostos ao solo, evidenciada por alterações morfológicas, microestruturais e químicas ao longo do tempo. As análises de MO e MEV confirmaram a fragmentação e a perda de integridade da matriz polimérica, enquanto os espectros

de FTIR-ATR revelaram a ruptura de ligações éster e o surgimento de novas bandas associadas à formação de compostos nitrogenados, indicando transformações químicas no material. Entretanto, embora as evidências sugiram que o dPET incorporado aos hidrogéis possa também estar sujeito a processos de degradação em ambiente natural, ainda são necessários estudos mais aprofundados para elucidar completamente o comportamento e os mecanismos de transformação das frações derivadas de PET, avaliando se ocorrem efetivamente mecanismos de degradação molecular, a formação de subprodutos potencialmente tóxicos e os impactos ecológicos decorrentes de sua deposição no solo. Tais investigações são essenciais para confirmar a segurança ambiental e a viabilidade do uso desses materiais em aplicações agrícolas sustentáveis.

## 5. CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou o desenvolvimento e a caracterização de dispositivos à base de amido plastificado incorporando produtos de reciclagem de poli(tereftalato de etileno) (dPET), com aplicação potencial como sistemas de liberação lenta de ureia. A estratégia adotada integrou princípios de economia circular e sustentabilidade, ao utilizar resíduos poliméricos pós-consumo como componentes funcionais em materiais com valor agregado, voltados à agricultura sustentável.

A partir das reações de glicerólise do PET pós-consumo, foi obtido o derivado dPET contendo unidades de bis(2,3-dihidroxipropil) tereftalato (BDHPT), cuja presença foi confirmada por análises espectroscópicas ( $^1\text{H}$  RMN e FTIR-ATR). O dPET apresentou características químicas compatíveis com a formação de ligações de hidrogênio e interações polares com as cadeias de amido, atuando simultaneamente como agente plastificante e estruturante.

Nos hidrogéis produzidos via *solvent casting*, observou-se que a proporção de 35% de amido e 65% de dPET resultou em materiais com maior capacidade de absorção de água, sem comprometer a estabilidade estrutural, configurando-se como a formulação mais promissora para a incorporação de ureia. O comportamento de intumescimento e a manutenção da integridade física após a absorção indicam a formação de uma rede tridimensional coesa, sustentada por interações intermoleculares entre os constituintes.

A adição de ureia às formulações provocou modificações na morfologia e nas propriedades térmicas dos hidrogéis, refletindo interações entre os grupos carbonílicos e amídicos da ureia com as hidroxilas do amido e do dPET. As análises termogravimétricas (TGA) revelaram múltiplos estágios de degradação térmica, sendo possível distinguir as contribuições de cada componente e inferir sinergia estrutural nas blendas. Para os materiais obtidos por processamento no estado fundido, observou-se uma redução nos eventos térmicos detectáveis por DSC, sugerindo que o cisalhamento e a homogeneização durante o processamento promoveram maior estabilidade estrutural, com ausência de transições vítreas ou fusões detectáveis.

Os ensaios de liberação de ureia demonstraram que as formulações contendo dPET promoveram uma liberação mais gradual e prolongada do fertilizante, em

comparação às formulações plastificadas com glicerol, que apresentaram liberação rápida e menos controlada. Esse comportamento confirma o papel do dPET na formação de uma matriz menos permeável e mais resistente à difusão, característica desejável em sistemas de liberação lenta.

Os testes de biodegradação em solo evidenciaram que os hidrogéis sofrem degradação progressiva, tanto física quanto química, ao longo de 35 dias de exposição. As análises morfológicas (MO e MEV) revelaram fragmentação e erosão superficial, enquanto os espectros de FTIR indicaram a ruptura de ligações éster e o surgimento de novas bandas atribuídas à oxidação e à formação de compostos nitrogenados. Esses resultados indicam a degradabilidade do material e reforçam seu potencial ambientalmente seguro para aplicação em sistemas agrícolas.

Em síntese, os resultados obtidos neste estudo demonstram a viabilidade da utilização de produtos derivados da reciclagem de PET na produção de hidrogéis de amido para liberação lenta de ureia, conciliando funcionalidade tecnológica e sustentabilidade ambiental. A integração entre resíduos poliméricos e biopolímeros naturais abre novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais inteligentes, de baixo custo e com potencial impacto positivo no setor agrícola. Entre as formulações avaliadas, a amostra P-S70D30-15U destaca-se como a mais promissora para aplicações práticas, uma vez que apresentou desempenho mais favorável no perfil de liberação de ureia, além de ter sido obtida por processamento em estado fundido, método compatível com a produção em escala industrial.

Como perspectivas futuras, recomenda-se a realização de estudos cinéticos detalhados de liberação de nutrientes diretamente no solo em condições reais de campo, bem como investigações complementares sobre os mecanismos de biodegradação do dPET, sua toxicidade e seus possíveis subprodutos. A continuidade desse trabalho poderá contribuir para a consolidação de rotas de reciclagem avançada e de formulações poliméricas sustentáveis com aplicação em diferentes áreas da agroindústria.

## REFERÊNCIAS

- Ahmad, D.F.; Wasli, M.E.; Tan, C.S.; Musa, Z.; Chin, S.; Eco-friendly cellulose-based hydrogels derived from wastepapers as a controlled-release fertilizer. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2023, 10-36. doi: <https://doi.org/10.1186/s40538-023-00407-6>. Citado 1 vez na página 106.
- Akelah, A.; Applications of functionalized polymers in agriculture. *Journal of Islamic Academy of Sciences*. 1990, 3(1), 49-61. Citado 1 vez na página 27.
- Alhulaybi, Z.; D., I.; Comprehensive kinetic study of PET pyrolysis using TGA. *Polymers*. 2023, 15(3010). doi: <https://doi.org/10.3390/polym15143010>. Citado 1 vez na página 67.
- Avérous, L.; Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C - Polymer Reviews*. 2004, C44(3), 231-274. doi: <https://doi.org/10.1081/MC-200029326>. Citado 1 vez na página 33.
- Bernhard, A.M.; D., P.; Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition byproducts biuret, cyanuric acid and melamine over anatase TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, 129-137. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.013>. Citado 1 vez na página 66.
- Bhandari, G.; An Overview of Agrochemicals and Their Effects on Environment in Nepal. *Applied Ecology and Environmental Sciences*. 2014, 2(2), 66-73. doi: <https://doi.org/10.12691/aees-2-2-5>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 43.
- Bianchi, S.; França, D.; Faez, R.; Anionic and cationic cellulose nanofibrils as a macronutrient-carrying vehicle. *Cellulose*. 2024, 31, 1053–1070. doi: <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05662-2>. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 63.
- Capponi, S.; Alvarez, F.; Račko, D.; Free Volume in a PVME Polymer–Water Solution. *Macromolecules*. 2020, 53. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00472>. Citado 2 vezes nas páginas 72 e 89.
- Çaykara, T.; Demirci, S.; Preparation and Characterization of Blend Films of Poly(Vinyl Alcohol) and Sodium Alginate. *Journal of Macromolecular Science*. 2007, 43(7), 1113-1121. doi: <https://doi.org/10.1080/10601320600740389>. Citado 1 vez na página 31.
- Chen, L.; Xie, Z.; Zhuang, X.; Chen, X.; Jing, X.; Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(L-lactide). *Carbohydrate Polymers*. 2008, 72, 342–348. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.09.003>. Citado 3 vezes nas páginas 51, 63 e 75.
- Chen, X.; Guo, L.; Du, X.; Chen, P.; Ji, Y.; Hao, H.; Xu, X.; Investigation of glycerol concentration on corn starch morphologies and gelatinization behaviours during heat

treatment. *Carbohydrate Polymers*. 2017, 56–64. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.062>. Citado 4 vezes nas páginas 37, 49, 73 e 89.

Chen, Z.; Hay, J.; Jenkins, M.; FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate). *European Polymer Journal*. 2012, 1586-1610. doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.06.006>. Citado 1 vez na página 113.

Correa, A.C.; Carmona, V.B.; Simão, J.A.; Mattoso, L.H.; Marconcini, J.M.; Biodegradable blends of urea plasticized thermoplastic starch (UTPS) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL): Morphological, rheological, thermal and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*. 2017, 167, 177-184. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.051>. Citado 1 vez na página 66.

Cota-Arriola, O.; Cortez-Rocha, M.O.; Burgos-Hernández, A.; Ezquerro-Brauer, J.M.; Plascencia-Jatomea, M.; Controlled release matrices and micro/nanoparticles of chitosan with antimicrobial potential: development of new strategies for microbial control in agriculture. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2013, 93(7), 1525-1536. doi: <https://doi.org/10.1002/jsfa.6060>. Citado 1 vez na página 29.

Cunha, A.G.; Gandini, A.; Turning polysaccharides into hydrophobic Materials: a Critical Review. Part 2. Hemicelluloses, Chitin/chitosan, Starch, Pectin and Alginates. *Cellulose*. 2010, 17, 1045-1065. doi: <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9435-5>. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.

Daitx, T.S.; *Obtenção e Caracterização de Sistemas Poliméricos Biodegradáveis de Poli(hidroxi-butilato) (PHB) Utilizados na Liberação Controlada de Fertilizantes do Tipo NPK*; Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 83.

Daitx, T.; Carli, L.; Mauler, R.; *Brasil Patente Nº BR1020150164548*. 2015. Citado 1 vez na página 45.

Daitx, T.; de Lima, V.; Gryczak, M.; Petzhold, C.L.; Carli, L.; Mauler, R.; Poly(hydroxybutyrate)-based systems behavior on the controlled release of NPK fertilizers. *Polymers Advanced Technologies*. 2020, 1-9. doi: <https://doi.org/10.1002/pat.4985>. Citado 1 vez na página 29.

Daitx, T.; Giovanela, M.; Carli, L.; Mauler, R.; Biodegradable polymer/clay systems for highly controlled release of NPK fertilizer. *Polymers Advanced Technologies*. 2019, 30, 631-639. doi: <https://doi.org/10.1002/pat.4499>. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 74.

Du, B.; Yang, R.; Xie, X.M.; Investigation of Hydrolysis in Poly(ethylene terephthalate) by FTIR-ATR. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2014, 230-235. doi: <https://doi.org/10.1007/s10118-014-1372-6>. Citado 1 vez na página 115.

Esmaeili, M.; Pircheraghi, G.; Bagheri, R.; Optimizing the mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co-plasticization by sorbitol and glycerol. *Polymer International*. 2017, 66(6), 809-819. doi: <https://doi.org/10.1002/pi.5319>. Citado 1 vez na página 66.

Fageria, N.K.; dos Santos, A.B.; Moraes, M.F.; Influence of Urea and Ammonium Sulfate on Soil Acidity Indices in Lowland Rice Production. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2010, 1565-1575. doi: <https://doi.org/10.1080/00103624.2010.485237>. Citado 1 vez na página 43.

Farahnaky, A.; Saberi, B.; Majzoobi, M.; Effect of Glycerol on Physical and Mechanical Properties of Wheat Starch Edible Films. *Journal of Texture Studies*. 2013, 44(3), 176–186. doi: <https://doi.org/10.1111/jtxs.12007>. Citado 1 vez na página 48.

Gerling, E.; Schneider, D.E.; Gryczak, M.; Petzhold, C.L.; Daitx, T.S.; Hydrogel Based on Starch and Poly(Ethylene Terephthalate) Recycling Products for the Slow Release of Urea. *Polymers for Advanced Technologies*. 2025, 1-11. doi: <https://doi.org/10.1002/pat.70105>. Citado 4 vezes nas páginas 36, 39, 40 e 62.

Ioakeimidis, C.; Fotopoulou, K.N.; Karapanagioti, H.K.; Geraga, M.; Zeri, C.; Papathanassiou, E.; Papatheodorou, G.; The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach. *Scientific Reports*. 2016. doi: <https://doi.org/10.1038/srep23501>. Citado 1 vez na página 31.

ISO; ISO 11269-2:2012 - Soil quality - Determination of the effects of pollutants on soil flora. Part 2: Effects of contaminated soil on the emergence and early growth of higher plants; International Organization for Standardization: Geneva, 2012. Citado 1 vez na página 53.

Kareem, S.A.; Dere, I.; Gungula, D.T.; Andrew, F.P.; Saddiq, A.M.; Adebayo, E.F.; Patrick, D.O.; Synthesis and Characterization of Slow-Release Fertilizer Hydrogel Based on Hydroxy Propyl Methyl Cellulose, Polyvinyl Alcohol, Glycerol and Blended Paper. *Gels*. 2021, 262. doi: <https://doi.org/10.3390/gels7040262>. Citado 1 vez na página 105.

Liu, H.; Xie, F.; Yu, L.; Chen, L.; Li, L.; Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*. 2009, 34, 1348-1368. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.07.001>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 40.

Ltd, S.C.; Tabei, N.; Saitou, N.; Endo, K.; Osaka, *Japão Patente Nº US6358295B1*. 2002. Citado 1 vez na página 44.

M, J.J.; N, R.A.; Thermogravimetric evolved gas analysis of urea and urea solutions with nickel alumina catalyst. *Thermochimica Acta*. 2013, 565, 39-45. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.04.034>. Citado 1 vez na página 70.

Majeed, Z.; Mansor, N.; Ajab, Z.; Man, Z.; Lignin macromolecule's implication in slowing the biodegradability of urea-crosslinked starch films applied as slow-release fertilizer. *Starch*. 2017, 69(11-12), 1-30. doi: <https://doi.org/10.1002/star.201600362>. Citado 1 vez na página 70.

Market Intelligence Service; *Public Summary: Medium-Term Fertilizer Outlook 2021 - 2025*; International Fertilizer Association: Paris, 2021. Citado 1 vez na página 44.

Merck KGaA; *Merck - Produtos*. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt> (Acesso em 09/2023). Citado 1 vez na página 47.

Miguel, O.D.; *Blendas de amido termoplástico e polietileno graftizado (enxertado)*; Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo: São Carlos, 2014. Citado 6 vezes nas páginas 32, 33, 35 e 83.

Mondal, M.I.; *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series - Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels*; Springer Nature Switzerland: Cham, 2019. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-77830-3>. Citado 1 vez na página 31.

Odian, G.; *Principles of Polymerization*; John Wiley & Sons: Hoboken, 2004. Citado 1 vez na página 39.

OECD; *208: Terrestrial Plant Test: Seedling Test: Seedlings Emergence and Seedling Growth Test. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2*; OECD Publishing: Paris, 2006. doi: <https://doi.org/10.1787/9789264070066-en>. Citado 1 vez na página 53.

Ojogbo, E.; Blanchard, R.; Mekonnen, T.; Hydrophobic and Melt Processable Starch-Laurate Esters: Synthesis, Structure–Property Correlations. *Journal of Polymer Science*. 2018, 56(23), 2611-2622. doi: <https://doi.org/10.1002/pola.29237>. Citado 1 vez na página 67.

Oladosu, Y.; Rafii, M.Y.; Arolu, F.; Chukwu, S.C.; Salisu, M.A.; Fagbohun, I.K.; Haliru, B.S.; Superabsorbent Polymer Hydrogels for Sustainable Agriculture: A Review. *Horticulturae*. 2022, 7, 605. doi: <https://doi.org/10.3390/horticulturae8070605>. Citado 1 vez na página 40.

Park, R.; Sridhar, V.; Park, H.; Taguchi method for optimization of reaction conditions in microwave glycolysis of waste PET. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2019, 22, 664-672. doi: <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00958-7>. Citado 6 vezes nas páginas 36, 37 e 59.

Puoci, F.; Iemma, F.; Spizzirri, U.G.; Cirillo, G.; Curcio, M.; Picci, N.; Polymer in Agriculture: a Review. *American Journal of Agriculture and Biological Sciences*. 2018, 3(1), 299-314. doi: <https://doi.org/10.3844/ajabssp.2008.299.314>. Citado 6 vezes nas páginas 27 e 31.

Purnomo, C.W.; Saputra, H. In *Controlled Release Fertilizers for Sustainable Agriculture*; Editora Indefinida: Cidade Indefinida, 2020, p. 95-110. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819555-0.00006-6>. Citado 3 vezes na página 44.

Rahman, M.F.; Islam, J.M.; Hassan, M.M.; Ahsan, S.M.; Development of Urea Crosslinked Thin Film for Biomedical Application. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2013, 62, 695-699. doi: <https://doi.org/10.1080/00914037.2013.769228>. Citado 1 vez na página 70.

Ramli, R.A.; Slow release fertilizer hydrogels: a review. *Polymer Chemistry*. 2019, 10, 6073. doi: <https://doi.org/10.1039/c9py01036j>. Citado 4 vezes nas páginas 29 e 30.

Ratnayake, W.S.; Jackson, D.S. In *Advances in Food and Nutrition Research*; 2008, Vol 55, p. 221-268. doi: [https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(08\)00405-1](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(08)00405-1). Citado 1 vez na página 34.

Saravanan, A.; Saravanan, P.K.; Degradation of toxic agrochemicals and pharmaceutical pollutants: Effective and alternative approaches toward photocatalysis. *Environmental Pollution*. 2022, (118844), 298. Citado 3 vezes na página 27.

Schindler, D.W.; Vallentyne, J.R.; *The Algal Bowl - Overfertilization of the Worlds Freshwaters and Estuaries*; University of Alberta Press: Edmonton, 2021. Citado 1 vez na página 28.

Schneider, D.E.; Simioni, T.M.; Petzhold, C.L.; Daitx, T.S.; Synthesis of new sustainable polyester-type hydrogels from chemical recycled poly(ethylene terephthalate) products applied on the removal of indigo carmine dye. *Journal of Applied Polymer Science*. 2024, 1-14. doi: <https://doi.org/10.1002/app.55672>. Citado 8 vezes nas páginas 37, 38, 48, 59 e 67.

Soares, E.P.; *Fungos amazônicos com potencial para degradação de polietileno tereftalato - PET*; Dissertação de Mestrado - Universidade do Estado do Amazonas: Manaus, 2012. Citado 1 vez na página 32.

Tako, M.; Structural Principles of Polysaccharide Gels. *Journal of Applied Glycoscience*. 2000, 47(1), 49-53. doi: <https://doi.org/10.5458/jag.47.49>. Citado 2 vezes na página 34.

Tako, M.; Tamaki, Y.; Teruya, T.; Takeda, Y.; The Principles of Starch Gelatinization and Retrogradation. *Food and Nutrition Sciences*. 2014, 5, 280-291. doi: <https://doi.org/10.4236/fns.2014.53035>. Citado 8 vezes nas páginas 31, 33, 35, 43 e 84.

Tarique, J.; Sapuan, S.M.; Khalina, A.; Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (Maranta). *Nature Scientific Reports*. 2021. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93094-y>. Citado 1 vez na página 68.

Tashiro, T.; Antibacterial and Bacterium Adsorbing Macromolecules. *Macro-molecular Materials and Engineering*. 2001, 286(2), 63-87. doi: [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20010201\)286:2%3C63::AID-MAME63%3E3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20010201)286:2%3C63::AID-MAME63%3E3.0.CO;2-H). Citado 1 vez na página 27.

Tilman, D.; Cassman, K.G.; Matson, P.A.; Naylor, R.; Polasky, S.; Agricultural Sustainability and Intensive Production Practices. *Nature*. 2002, 418, 671-677. doi: <https://doi.org/10.1038/nature01014>. Citado 1 vez na página 41.

Vejan, P.; Khadiran, T.; Abdullah, R.; Ahmad, N.; Controlled release fertilizer: A review on developments, applications and potential in agriculture. *Journal of Controlled Release*. 2021, 339, 321-334. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.10.003>. Citado 9 vezes nas páginas 28, 29 e 41.

Wang, S.; Chao, C.; Huang, S.; Yu, J. In *Starch Structure, Functionality and Application in Foods*; Wang, S.; Chao, C.; Huang, S.; Yu, J. (Eds.); Springer: Singapura, 2020, p. 77-120. Citado 2 vezes nas páginas 71 e 73.

Wang, X.-L.; Yang, K.-K.; Wang, Y.-Z.; Properties of Starch Blends with Biodegradable Polymers. *Journal of Macromolecular Science*. 2003, 43(3), 385-409. doi: <https://doi.org/10.1081/MC-120023911>. Citado 1 vez na página 30.

Xiao, Z.L.; Wang, Q.; Guoyuan, J.Z.; *Pequim, China Patente Nº CN102477171A*. 2010. Citado 1 vez na página 44.

Zheng, T.; Liang, Y., Ye, S.; He, Z.; Superabsorbent hydrogels as carriers for the controlled-release of urea: Experiments and a mathematical model describing the release rate. *Biosystems Engineering*. 2009, 102, 44-50. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2008.09.027>. Citado 1 vez na página 75.

## ANEXO I - MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) DOS DIFERENTES DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS

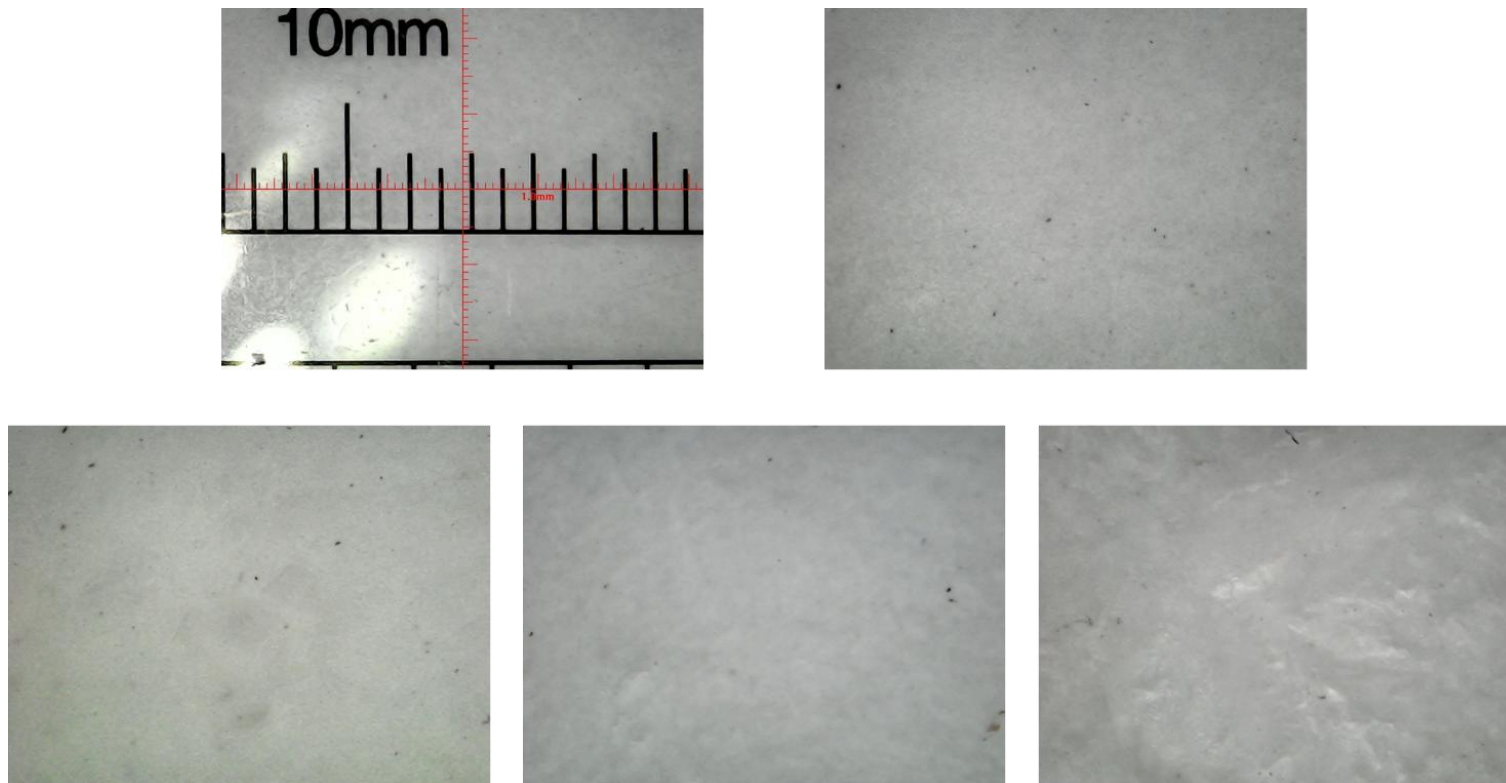


Figura A1 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos antes da exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70D30-0U, P-S70D30-5U, P-S70D30-10U, P-S70D30-15U. Demonstram a superfície homogênea, contínua e com aparência compacta.

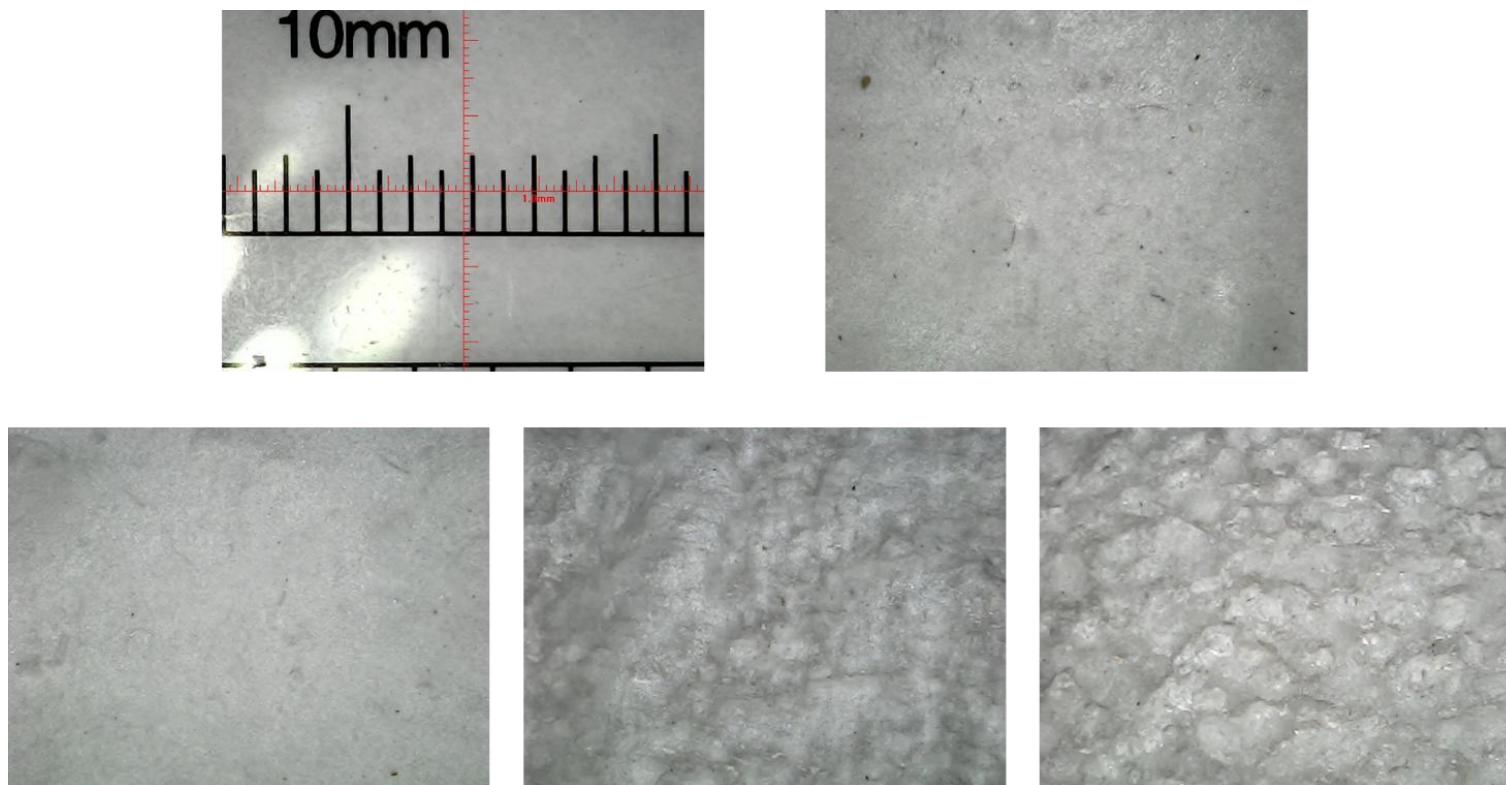


Figura A2 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos antes da exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70G30-0U, P-S70G30-5U, P-S70G30-10U, P-S70G30-15U. Demonstram a superfície homogênea, contínua e com aparência compacta.

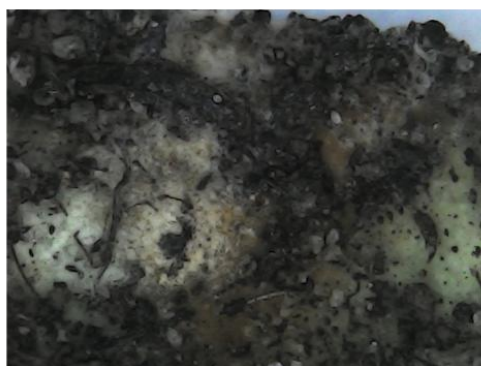
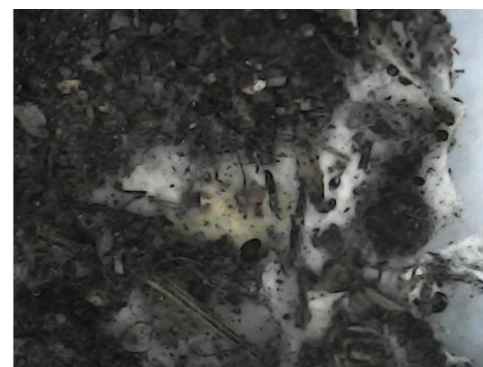
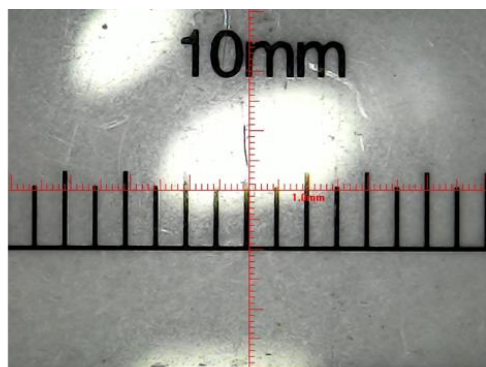


Figura A3 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos com 10 dias de exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70D30-0U, P-S70D30-5U, P-S70D30-10U, P-S70D30-15U. É possível notar alterações evidentes nas superfícies, presença de partículas de solo aderidas e escurecimento generalizado de todas as amostras.

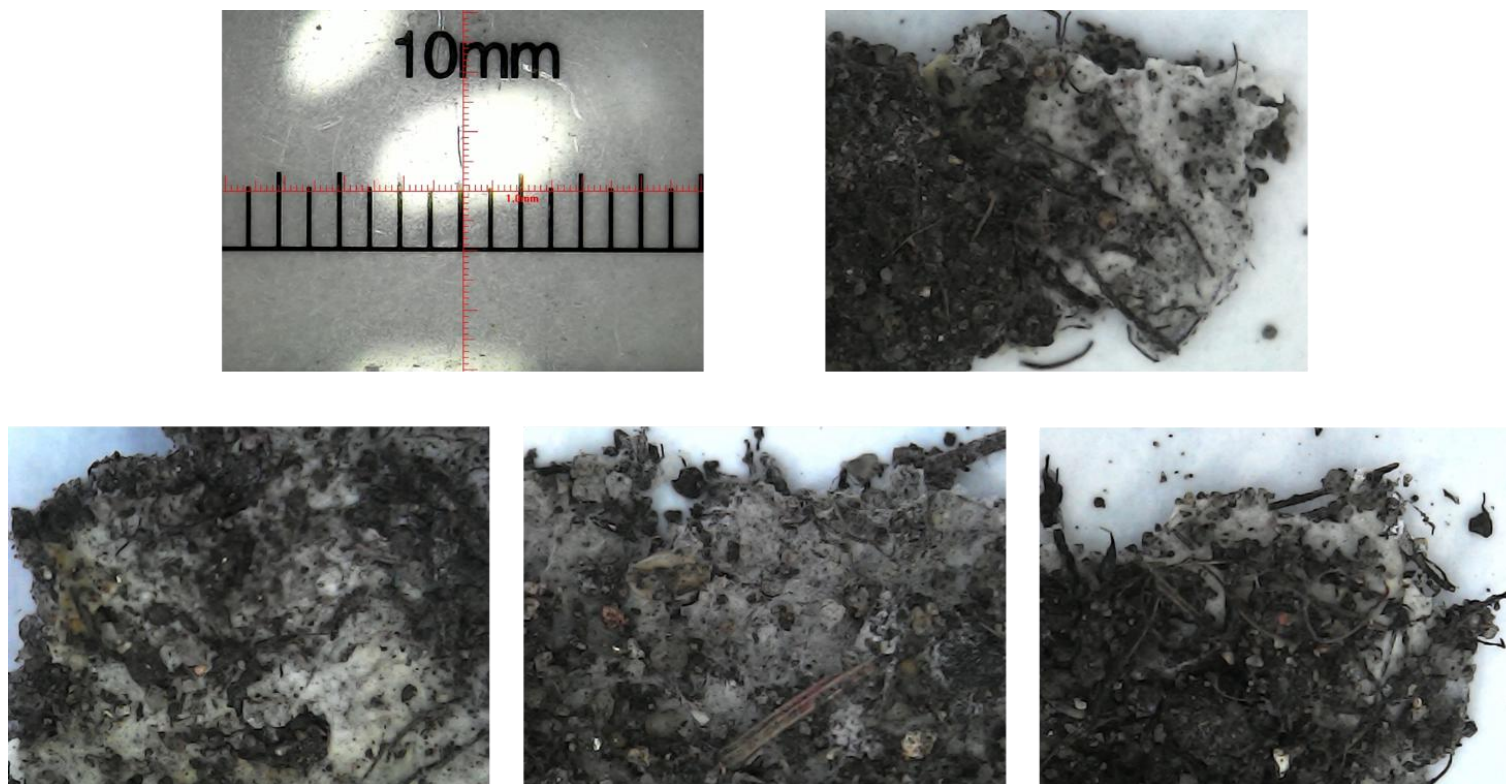


Figura A4 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos com 10 dias de exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70G30-0U, P-S70G30-5U, P-S70G30-10U, P-S70G30-15U. É possível notar alterações evidentes nas superfícies, presença de partículas de solo aderidas e escurecimento generalizado de todas as amostras.

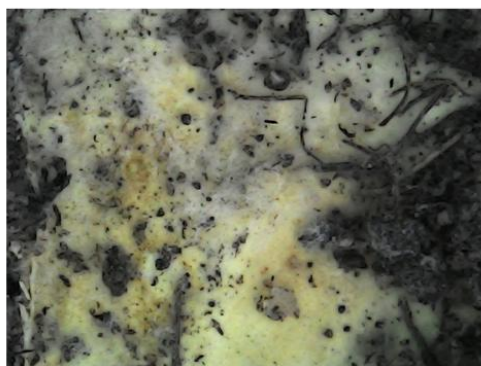
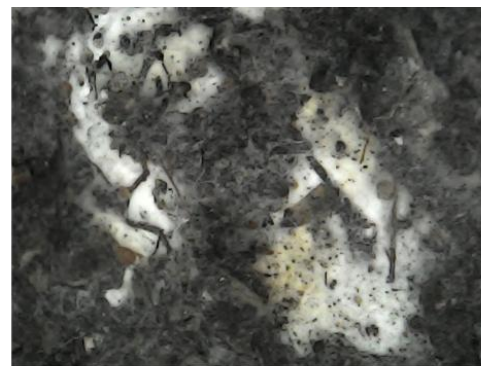
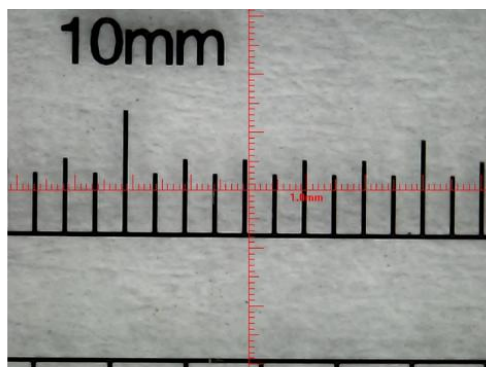


Figura A5 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos com 15 dias de exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70D30-0U, P-S70D30-5U, P-S70D30-10U, P-S70D30-15U. É possível notar alterações evidentes nas superfícies, presença de partículas de solo aderidas e escurecimento generalizado de todas as amostras.

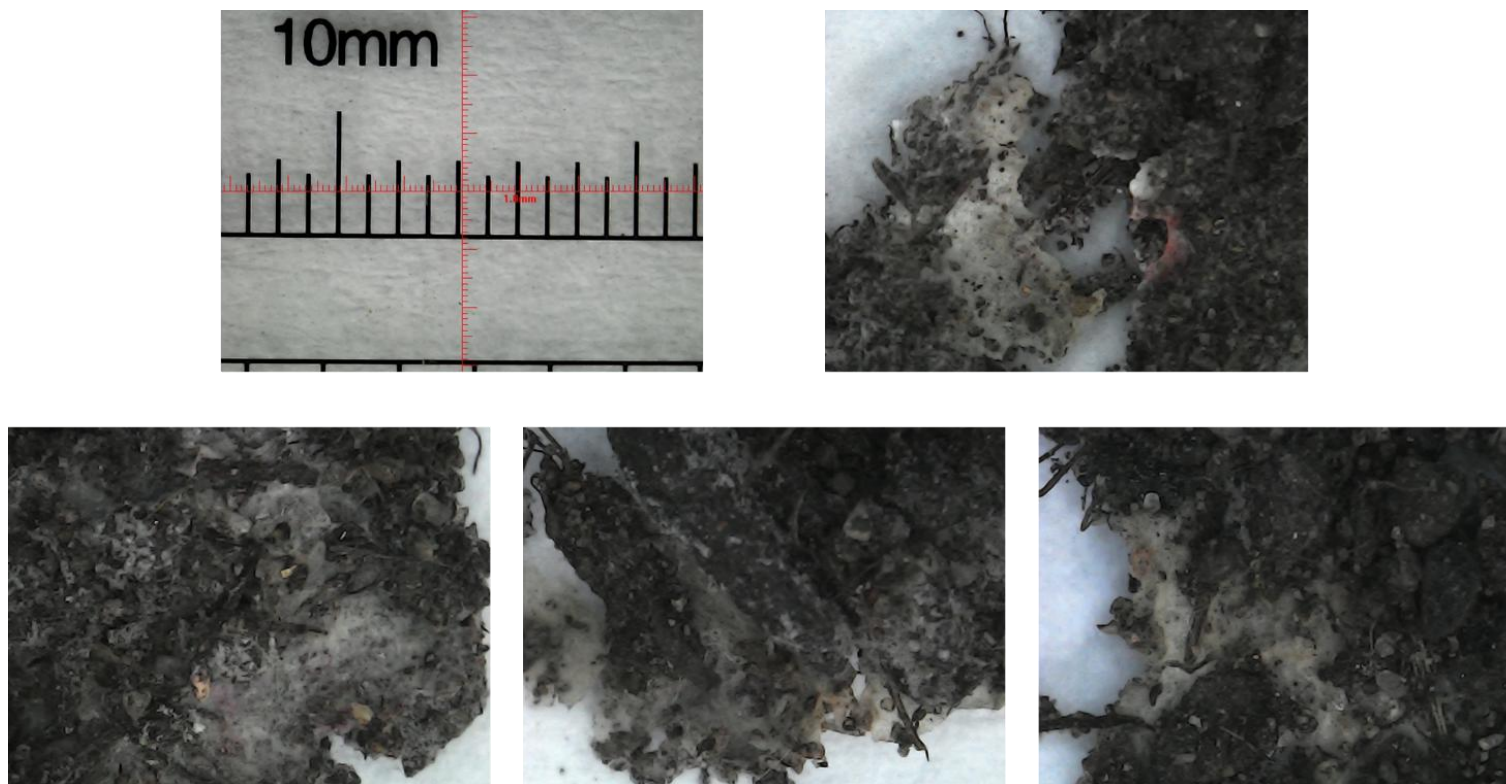


Figura A6 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos com 15 dias de exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70G30-0U, P-S70G30-5U, P-S70G30-10U, P-S70G30-15U. É possível notar alterações evidentes nas superfícies, presença de partículas de solo aderidas e escurecimento generalizado de todas as amostras.

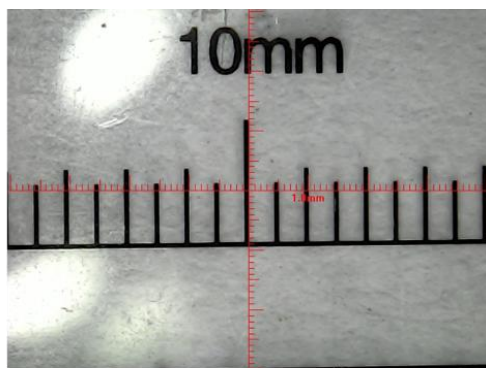


Figura A7 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos com 20 dias de exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70D30-0U, P-S70D30-5U, P-S70D30-10U, P-S70D30-15U. É possível notar alterações evidentes nas superfícies, presença de partículas de solo aderidas e escurecimento generalizado de todas as amostras.

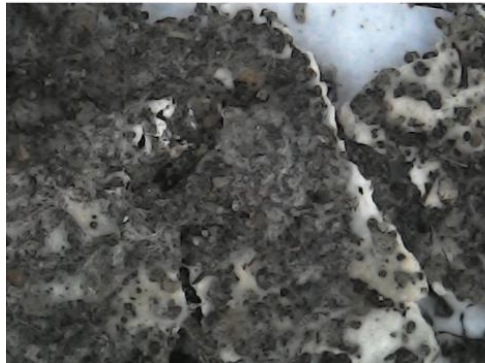
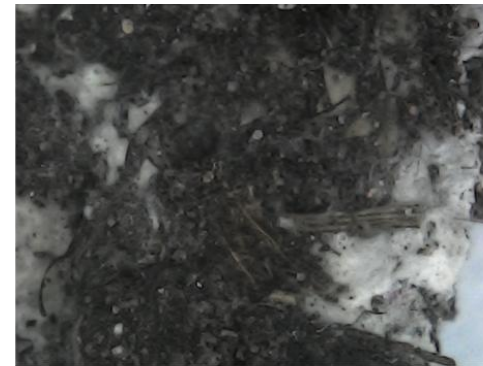
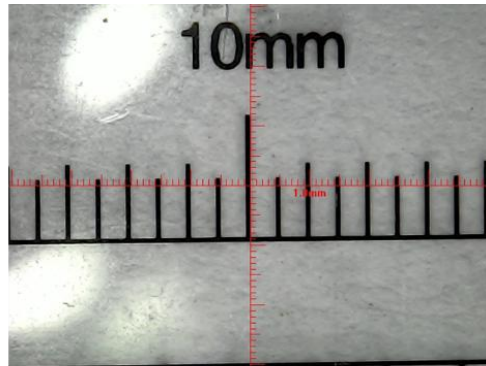


Figura A8 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos com 20 dias de exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70G30-0U, P-S70G30-5U, P-S70G30-10U, P-S70G30-15U. É possível notar alterações evidentes nas superfícies, presença de partículas de solo aderidas e escurecimento generalizado de todas as amostras.

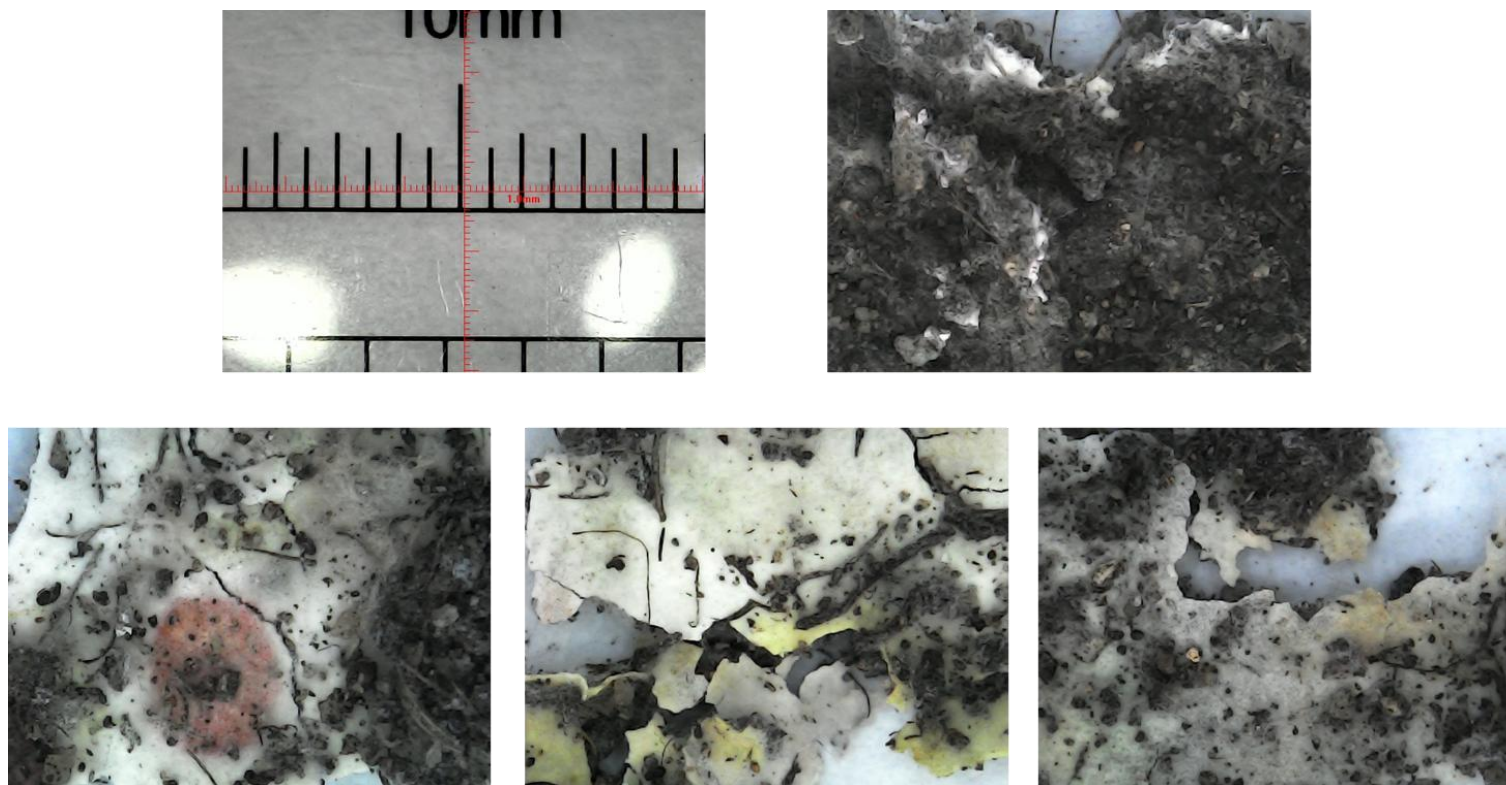


Figura A9 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos com 25 dias de exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70D30-0U, P-S70D30-5U, P-S70D30-10U, P-S70D30-15U. É possível notar alterações evidentes nas superfícies, presença de partículas de solo aderidas e escurecimento generalizado de todas as amostras.

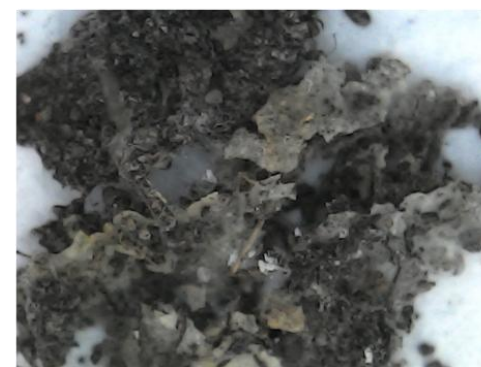
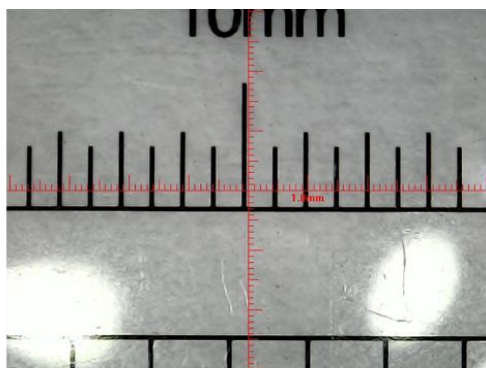


Figura A10 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos com 25 dias de exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70G30-0U, P-S70G30-5U, P-S70G30-10U, P-S70G30-15U. É possível notar alterações evidentes nas superfícies, presença de partículas de solo aderidas e escurecimento generalizado de todas as amostras.

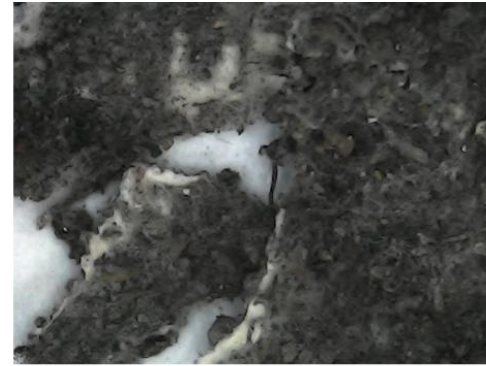
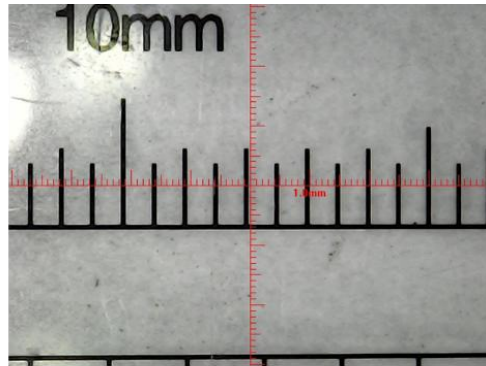


Figura A11 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos com 30 dias de exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70D30-0U, P-S70D30-5U, P-S70D30-10U, P-S70D30-15U. É possível notar alterações evidentes nas superfícies, presença de partículas de solo aderidas e escurecimento generalizado de todas as amostras.

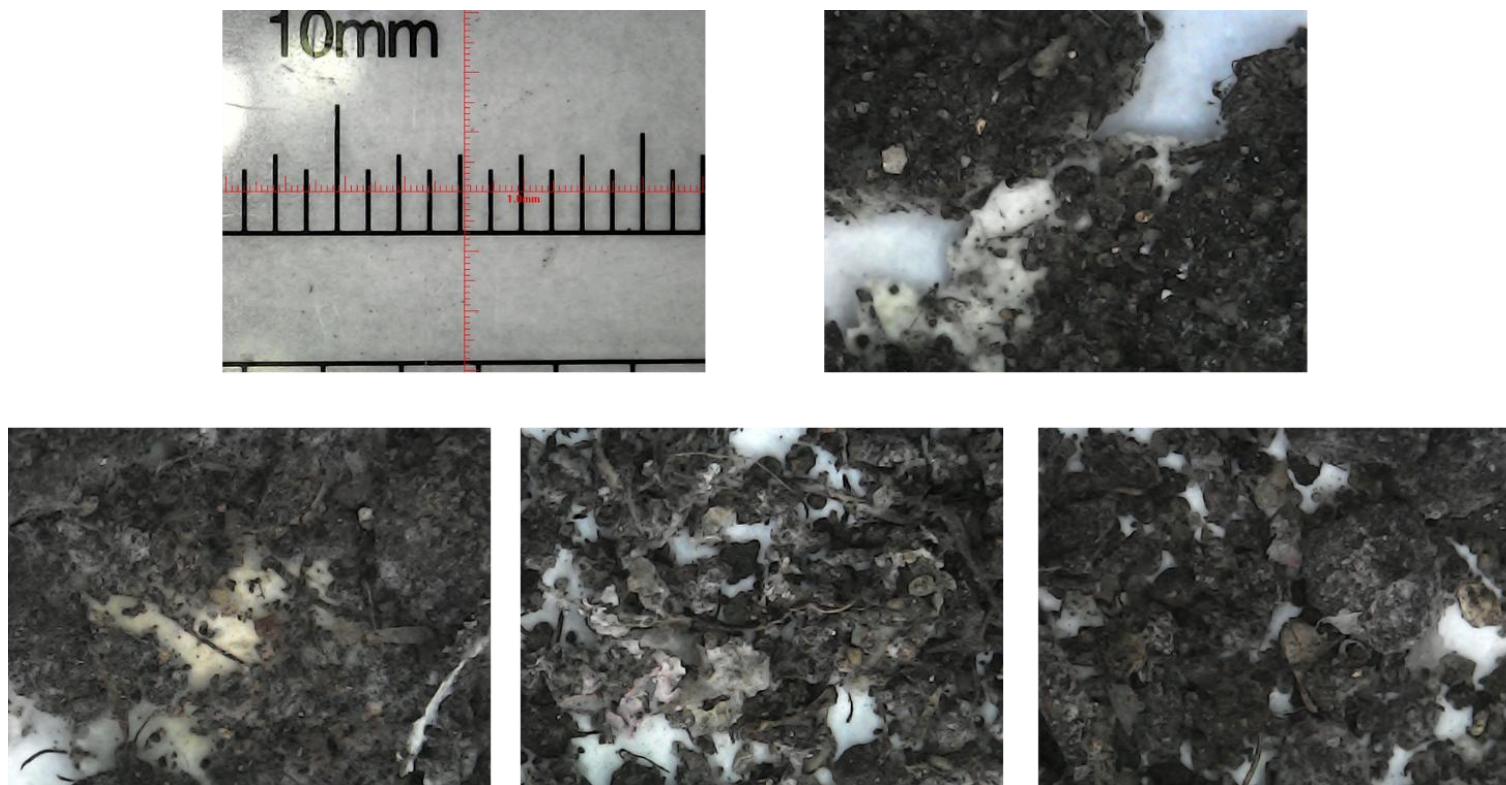


Figura A12 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos com 30 dias de exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70G30-0U, P-S70G30-5U, P-S70G30-10U, P-S70G30-15U. É possível notar alterações evidentes nas superfícies, presença de partículas de solo aderidas e escurecimento generalizado de todas as amostras.

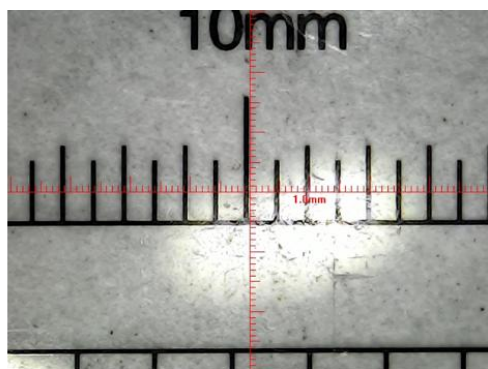


Figura A13 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos com 35 dias de exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70D30-0U, P-S70D30-5U, P-S70D30-10U, P-S70D30-15U. É possível notar alterações evidentes nas superfícies, presença de partículas de solo aderidas e escurecimento generalizado de todas as amostras.

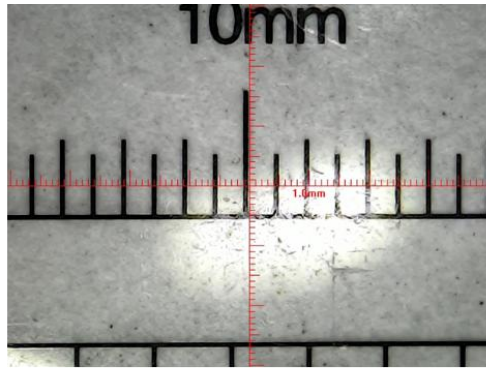


Figura A14 – Micrografias de microscopia óptica dos dispositivos com 35 dias de exposição ao solo. De cima para baixo e da esquerda para a direita: Calibração, P-S70G30-0U, P-S70G30-5U, P-S70G30-10U, P-S70G30-15U. É possível notar alterações evidentes nas superfícies, presença de partículas de solo aderidas e escurecimento generalizado de todas as amostras.

## ANEXO II - MICROGRAFIAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS DIFERENTES DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS

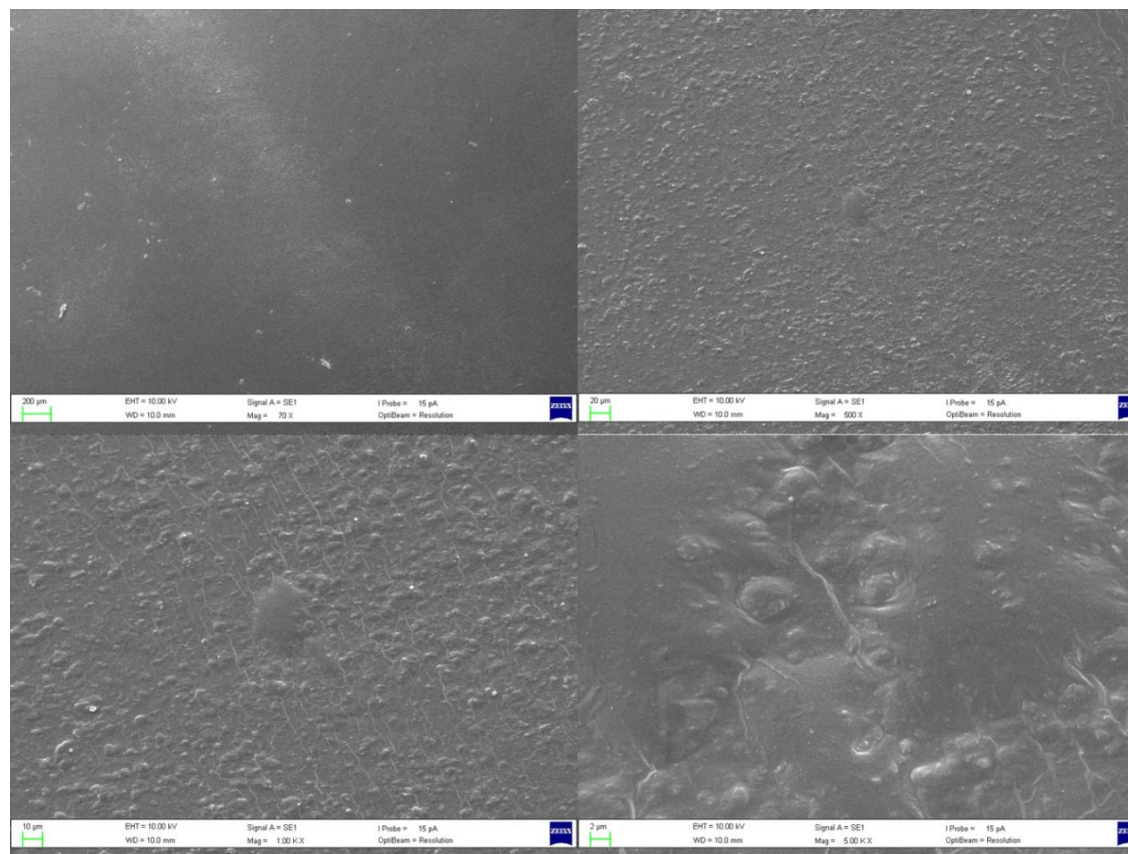


Figura A15 – Micrografias de MEV da amostra P-S70D30-0U antes da exposição ao solo. Imagens obtidas com aumento de 70×, 500×, 1000× e 5000×, respectivamente, mostrando a rede polimérica em nível microestrutural.

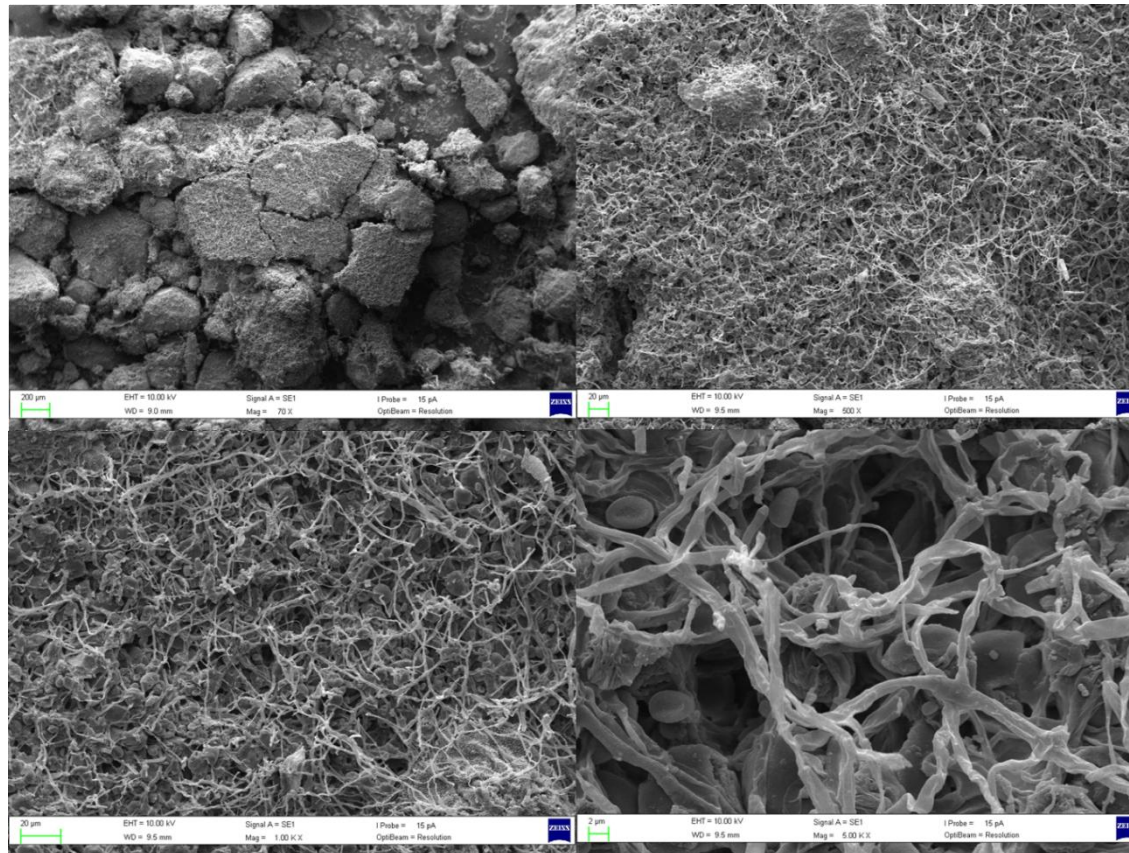


Figura A16 – Micrografias de MEV da amostra P-S70D30-0U com 10 dias de exposição ao solo. Imagens obtidas com aumento de 70×, 500×, 1000× e 5000×, respectivamente, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural.

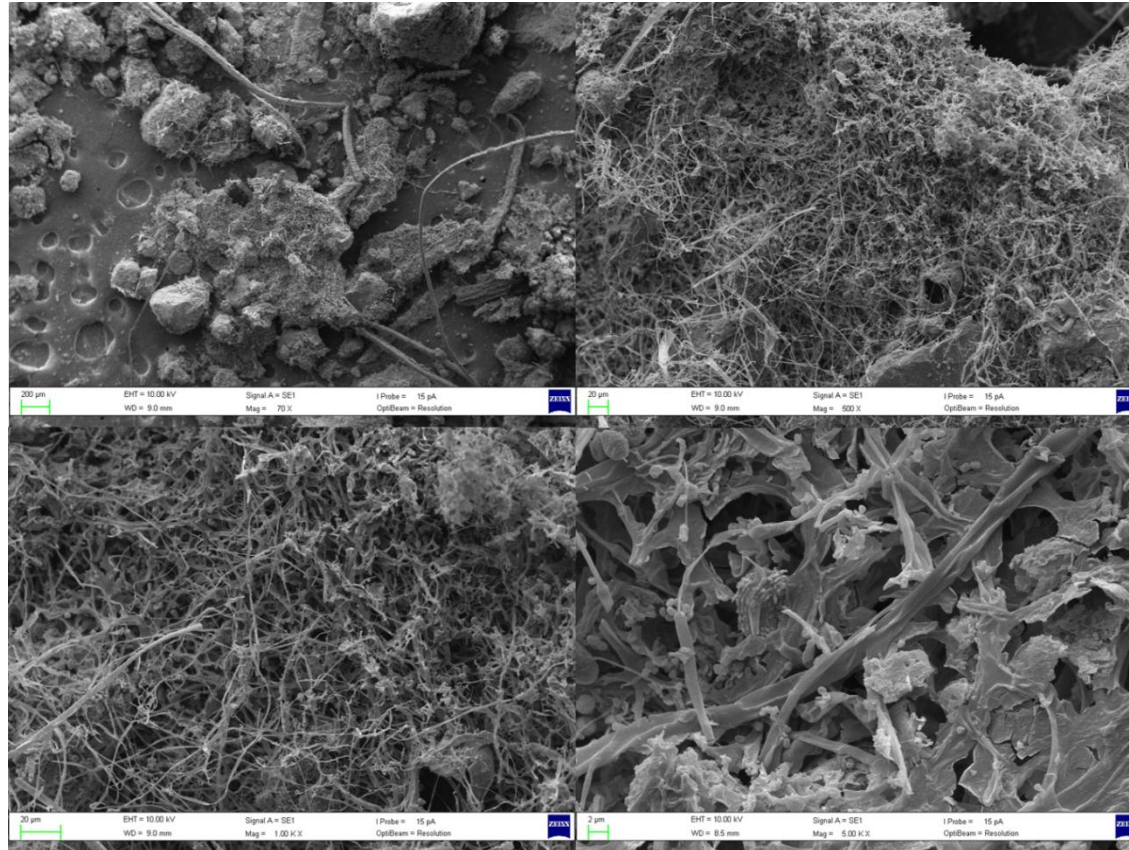


Figura A17 – Micrografias de MEV da amostra P-S70D30-0U com 35 dias de exposição ao solo. Imagens obtidas com aumento de 70×, 500×, 1000× e 5000×, respectivamente, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural.

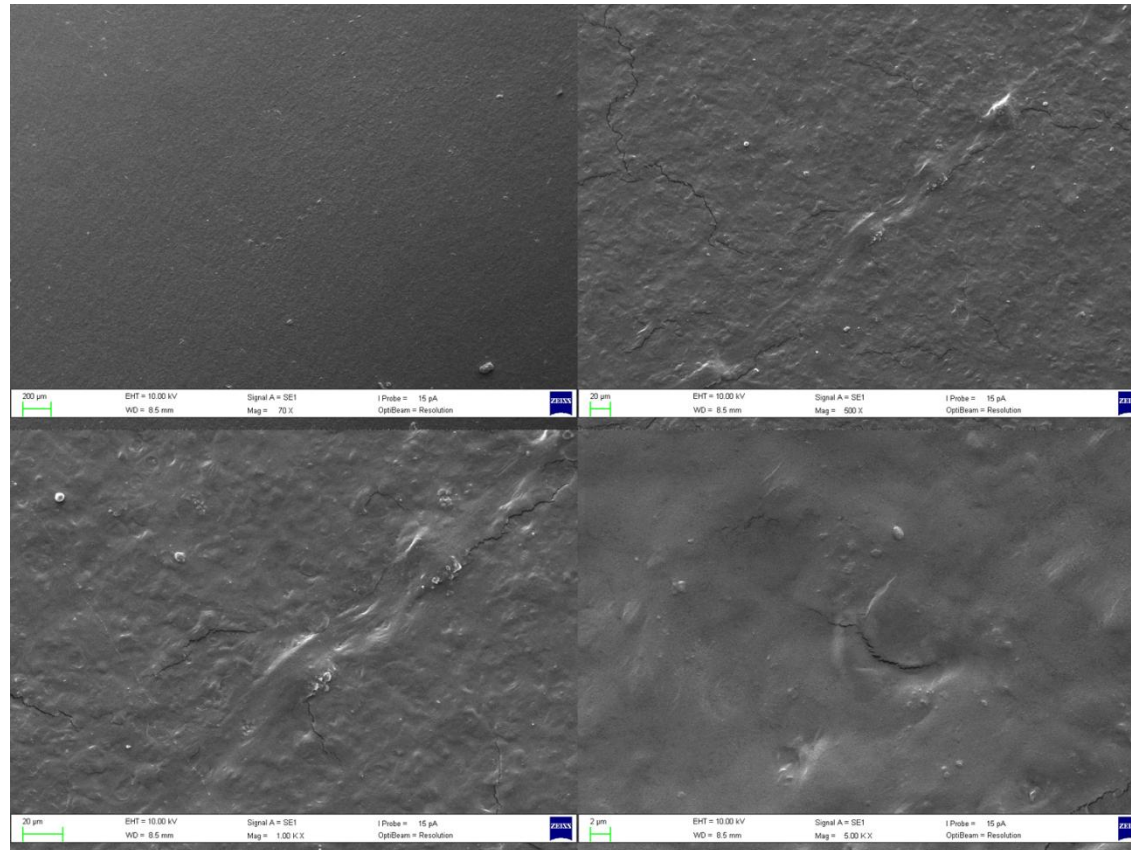


Figura A18 – Micrografias de MEV da amostra P-S70D30-5U antes da exposição ao solo. Imagens obtidas com aumento de 70×, 500×, 1000× e 5000×, respectivamente, mostrando a rede polimérica em nível microestrutural.

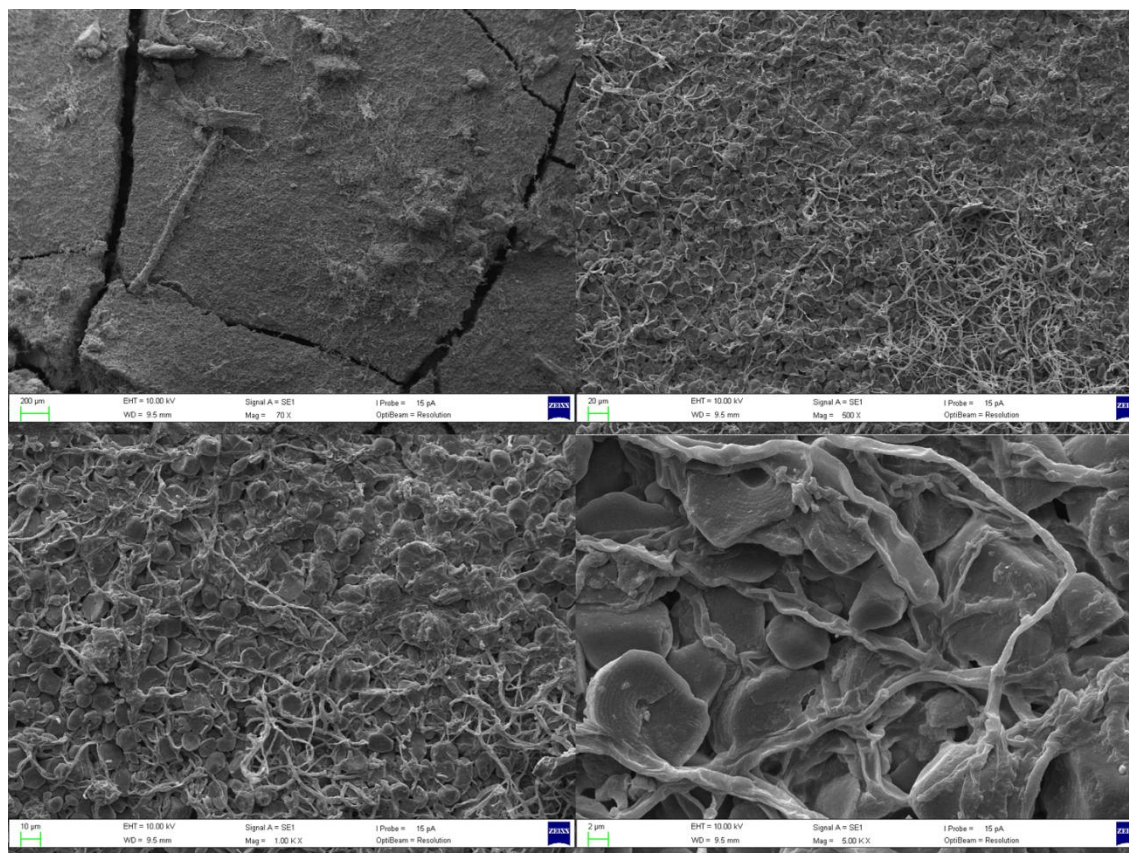


Figura A19 – Micrografias de MEV da amostra P-S70D30-5U com 10 dias de exposição ao solo. Imagens obtidas com aumento de 70 $\times$ , 500 $\times$ , 1000 $\times$  e 5000 $\times$ , respectivamente, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural.

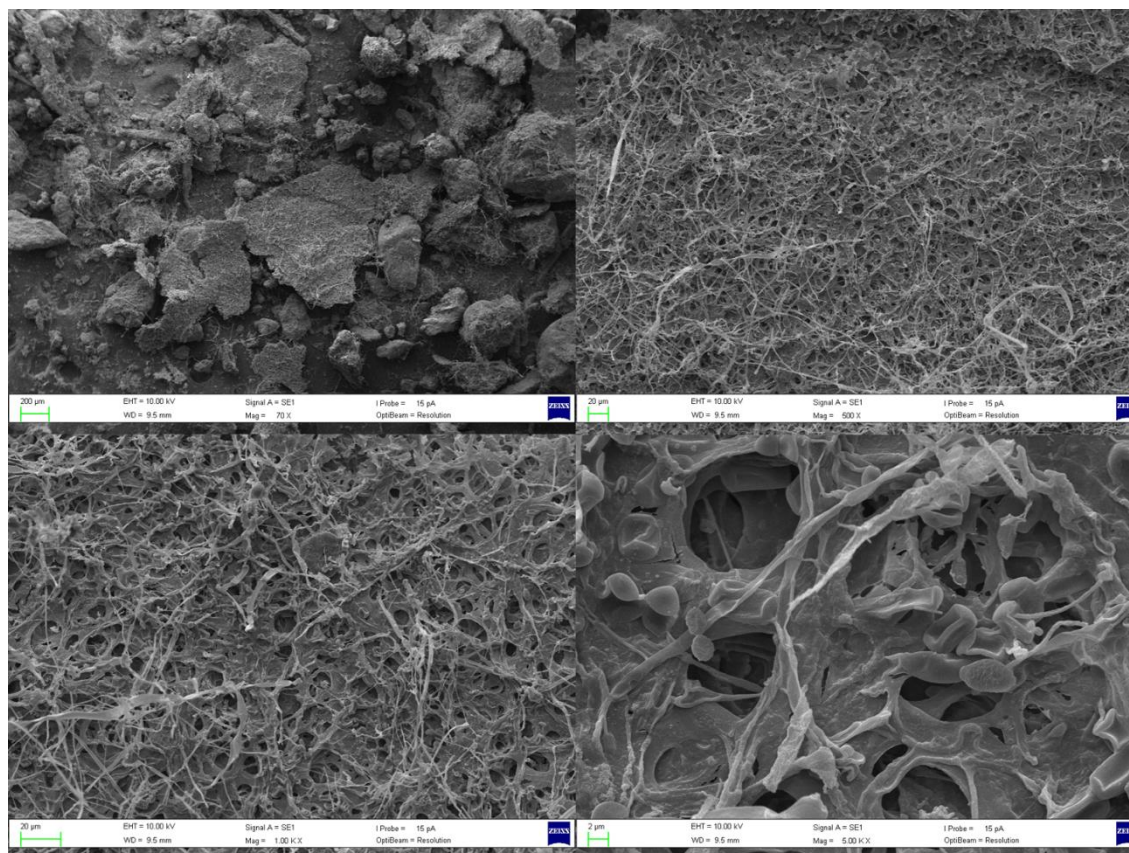


Figura A20 – Micrografias de MEV da amostra P-S70D30-5U com 35 dias de exposição ao solo. Imagens obtidas com aumento de 70×, 500×, 1000× e 5000×, respectivamente, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural.

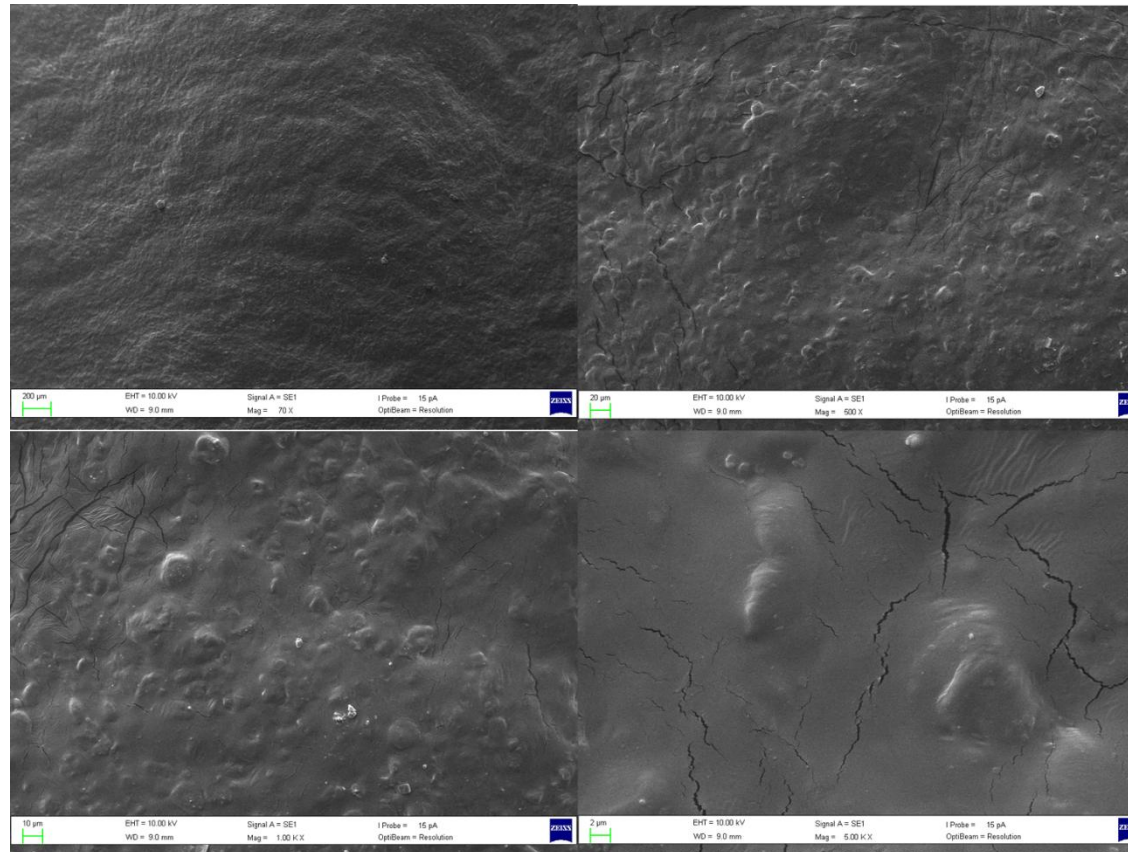


Figura A21 – Micrografias de MEV da amostra P-S70D30-10U antes da exposição ao solo. Imagens obtidas com aumento de 70×, 500×, 1000× e 5000×, respectivamente, mostrando a rede polimérica em nível microestrutural.

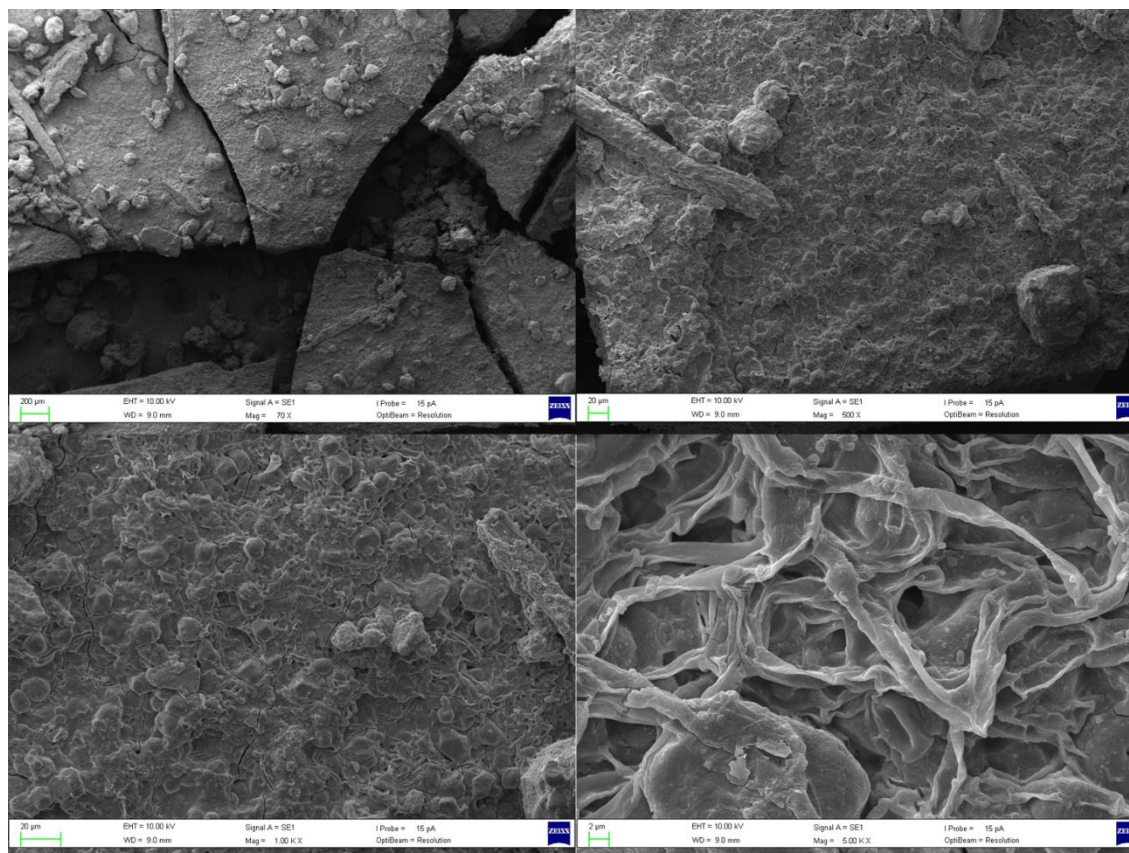


Figura A22 – Micrografias de MEV da amostra P-S70D30-10U com 10 dias de exposição ao solo. Imagens obtidas com aumento de 70×, 500×, 1000× e 5000×, respectivamente, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural.

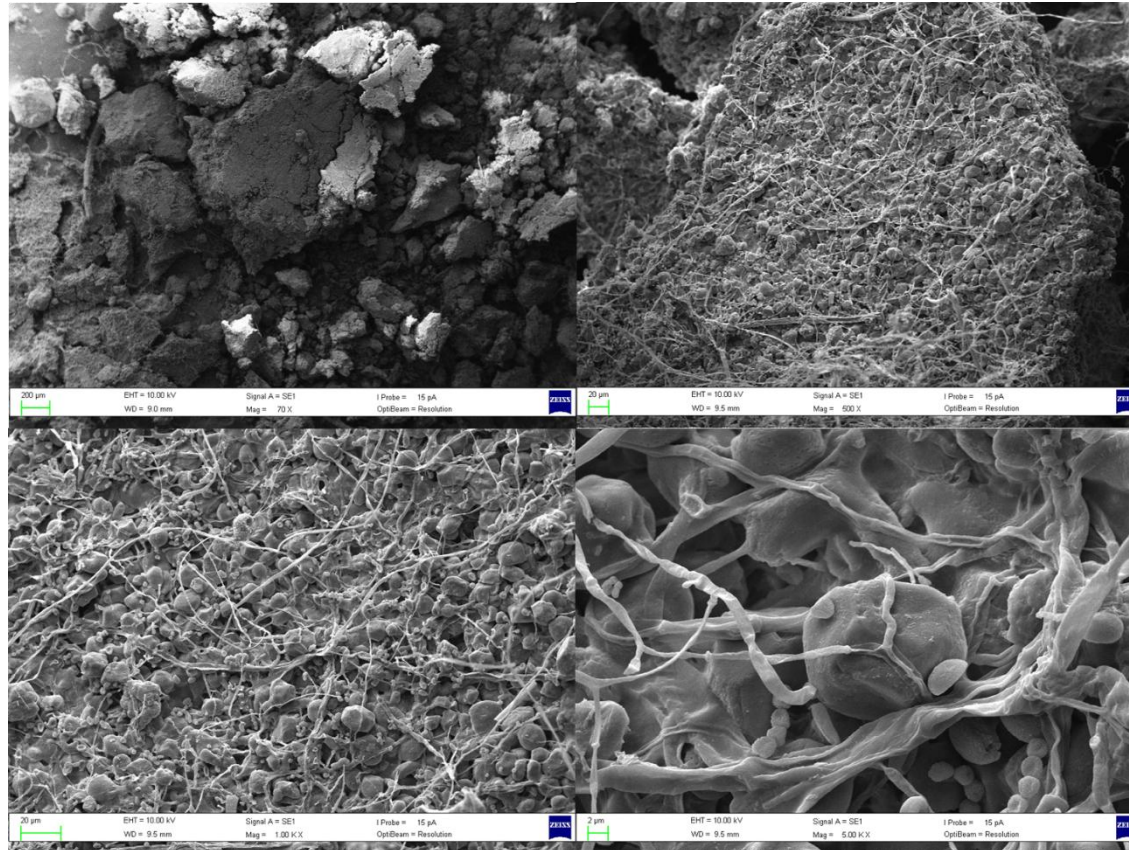


Figura A23 – Micrografias de MEV da amostra P-S70D30-10U com 35 dias de exposição ao solo. Imagens obtidas com aumento de 70×, 500×, 1000× e 5000×, respectivamente, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural.

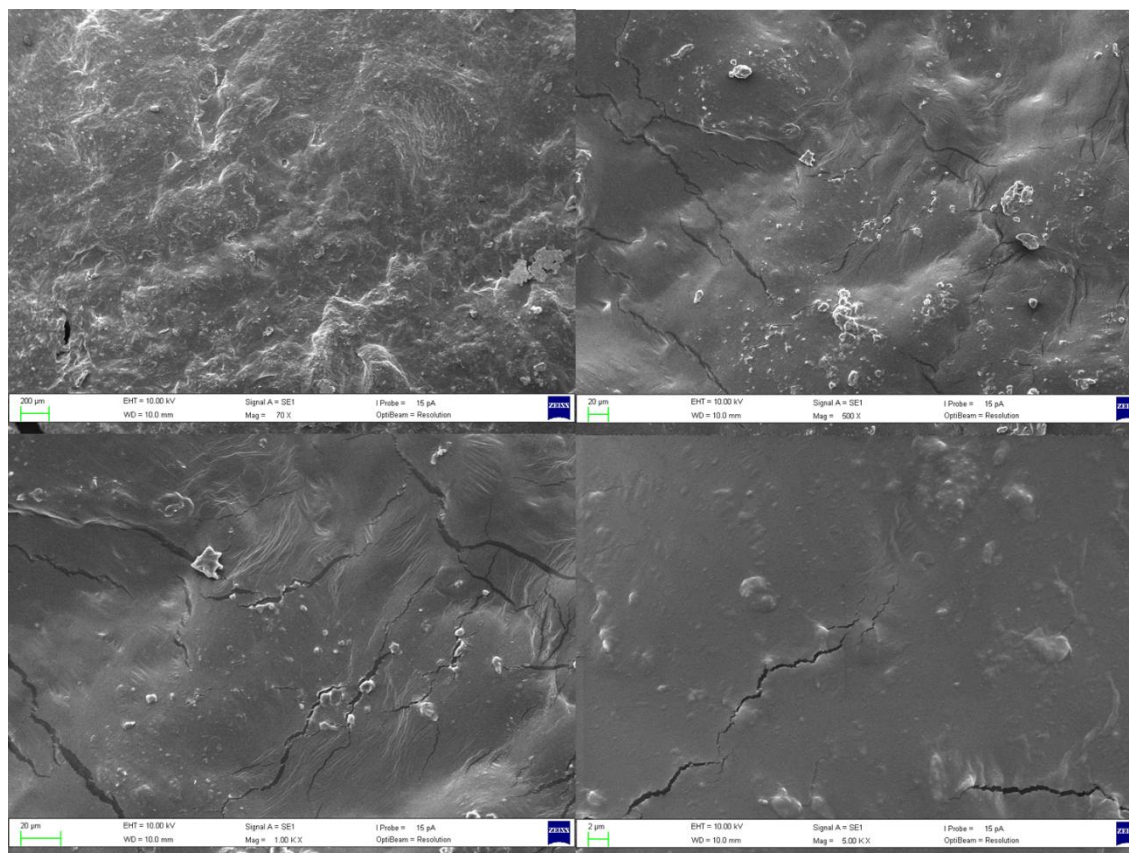


Figura A24 – Micrografias de MEV da amostra P-S70D30-15U antes da exposição ao solo. Imagens obtidas com aumento de 70×, 500×, 1000× e 5000×, respectivamente, mostrando a rede polimérica em nível microestrutural.

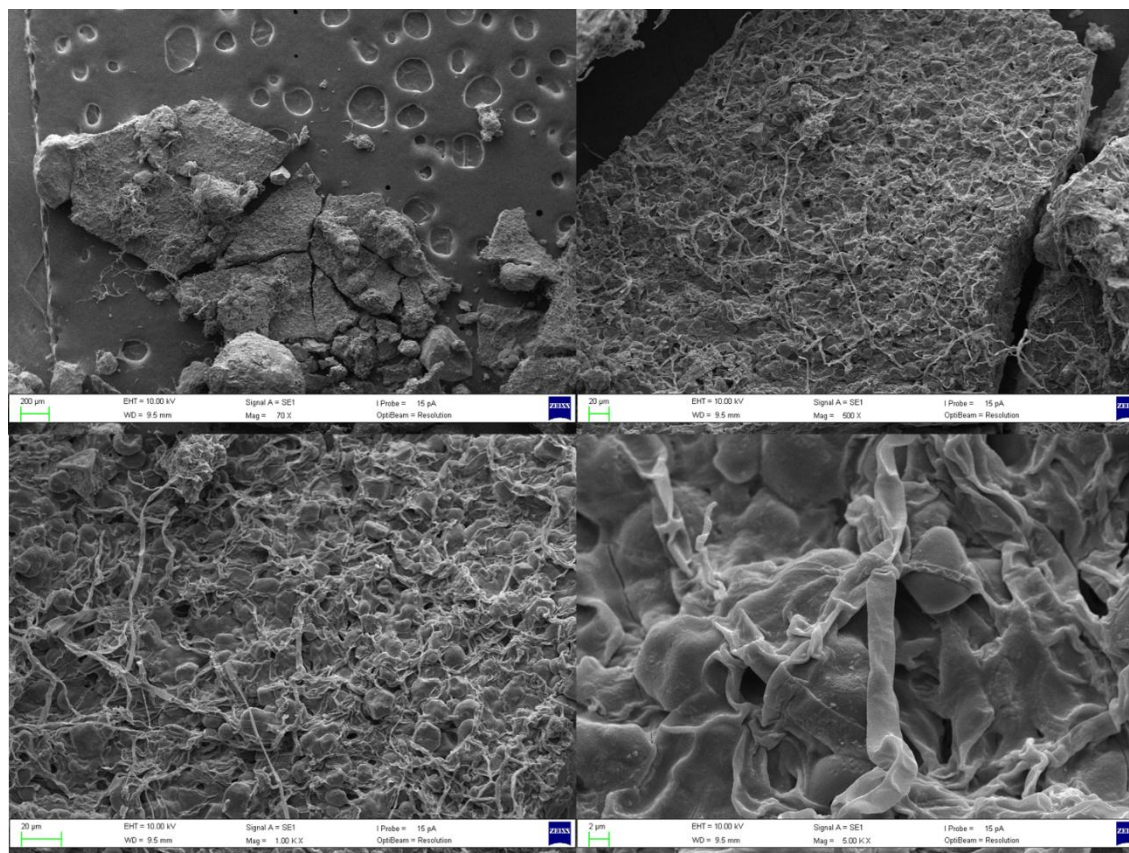


Figura A25 – Micrografias de MEV da amostra P-S70D30-15U com 10 dias de exposição ao solo. Imagens obtidas com aumento de 70×, 500×, 1000× e 5000×, respectivamente, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural.

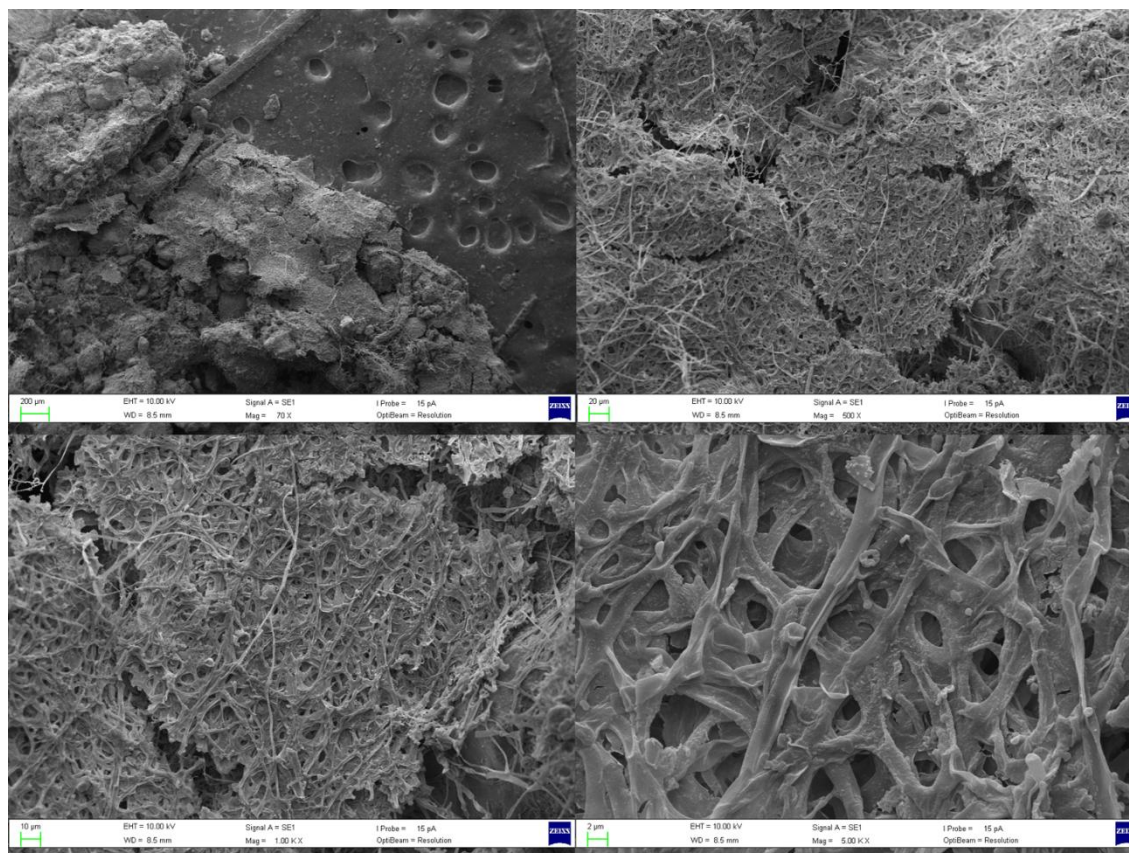


Figura A26 – Micrografias de MEV da amostra P-S70D30-15U com 35 dias de exposição ao solo. Imagens obtidas com aumento de 70×, 500×, 1000× e 5000×, respectivamente, mostrando a degradação da rede polimérica em nível microestrutural.

## ANEXO III - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (FTIR) DOS DIFERENTES DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS

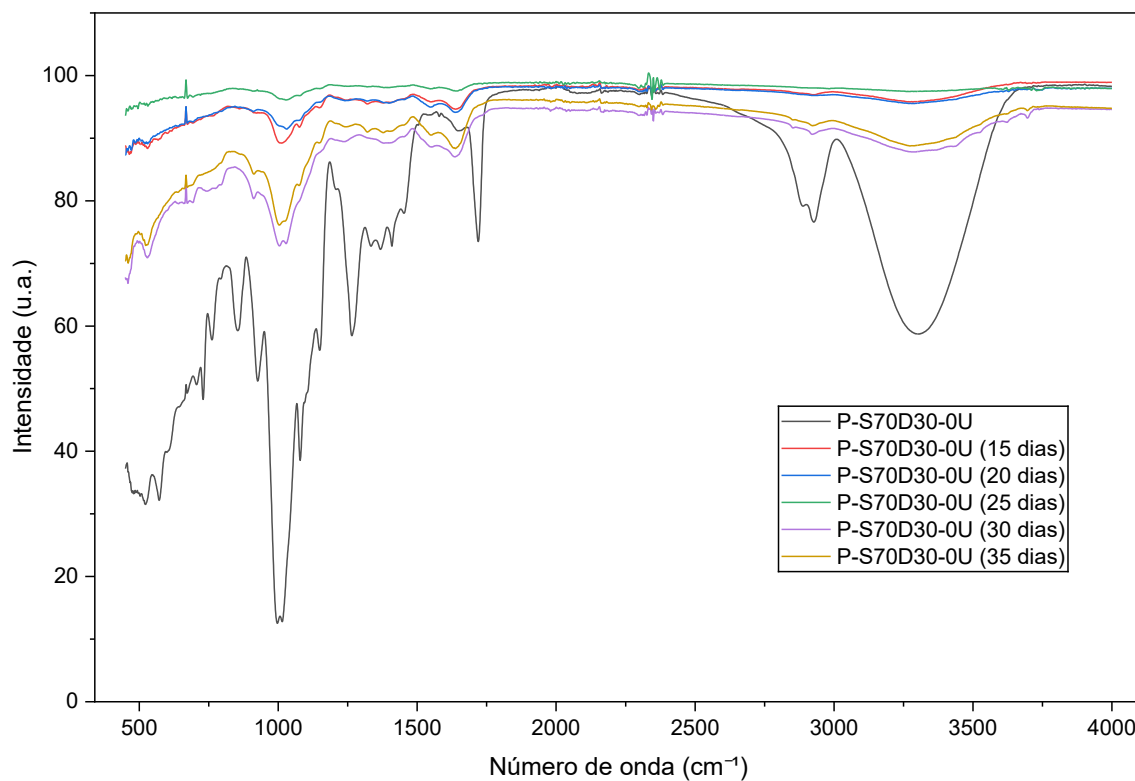


Figura A27 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70D30-0U antes da exposição ao solo (TSD\_D30\_0U) e após 15, 20, 25 30 e 35 dias de exposição ao solo.

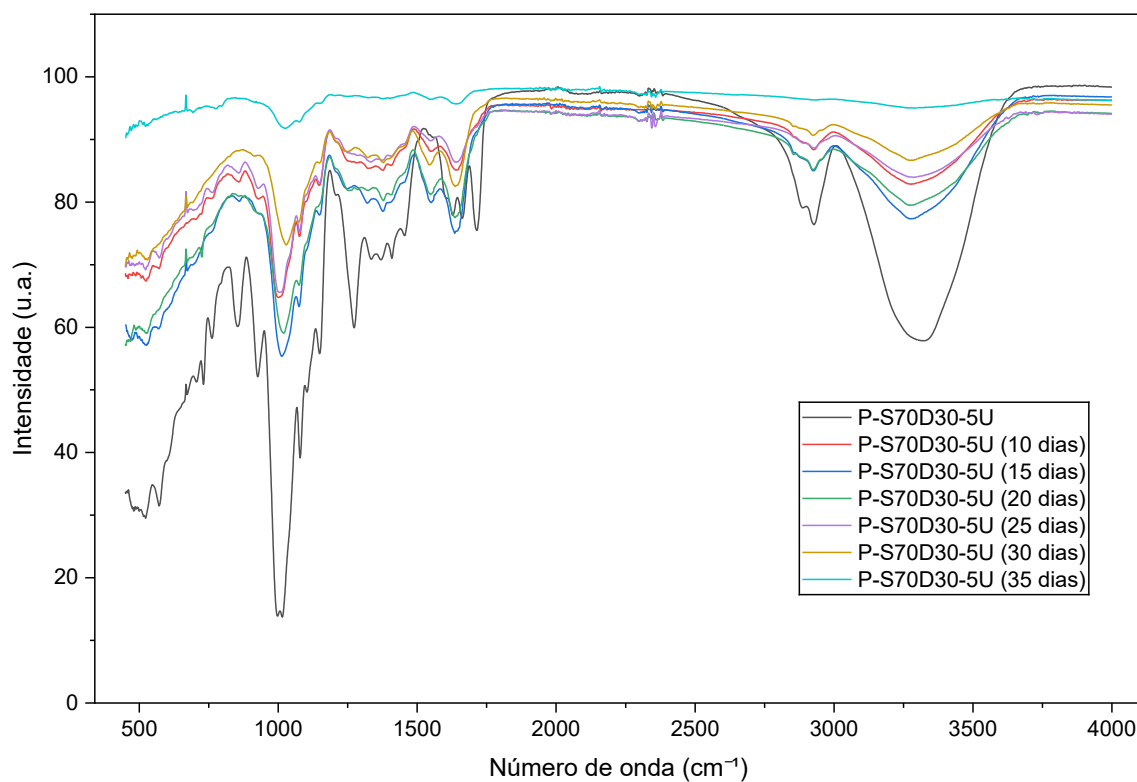


Figura A28 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70D30-5U antes da exposição ao solo (TSD\_D30\_5U) e após 10, 15, 20, 25 30 e 35 dias de exposição ao solo.

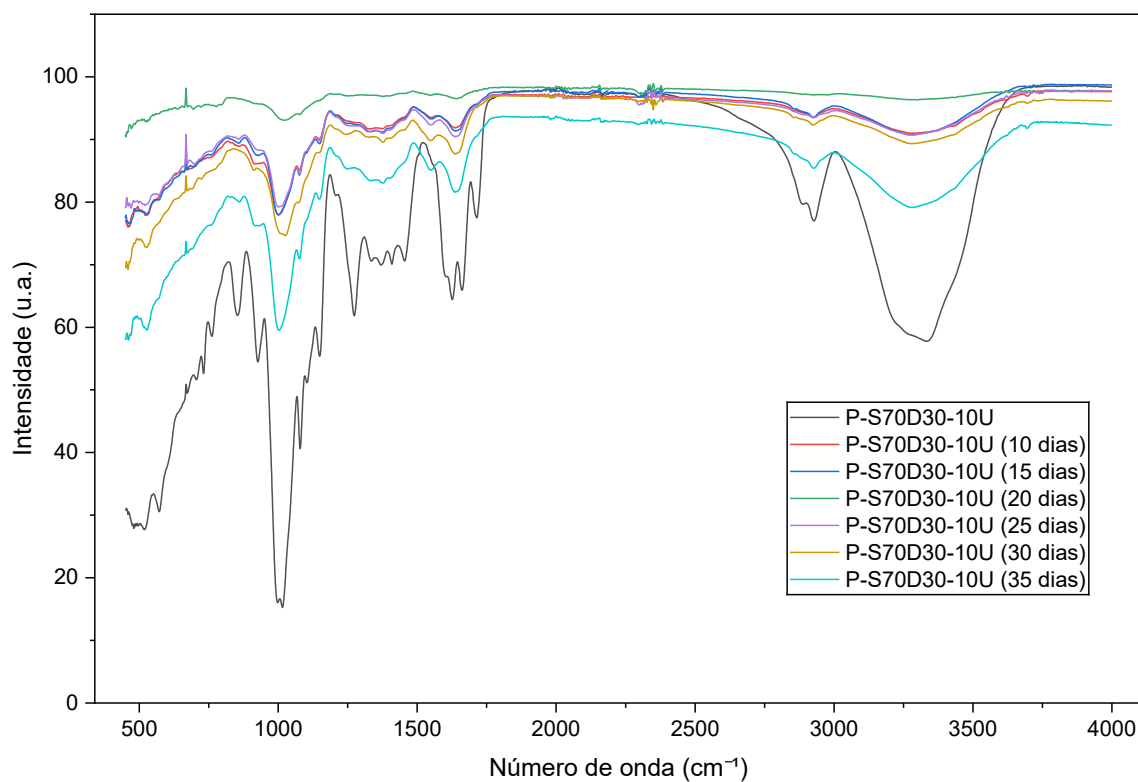


Figura A29 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70D30-10U antes da exposição ao solo (TSD\_D30\_10U) e após 10, 15, 20, 25 30 e 35 dias de exposição ao solo.

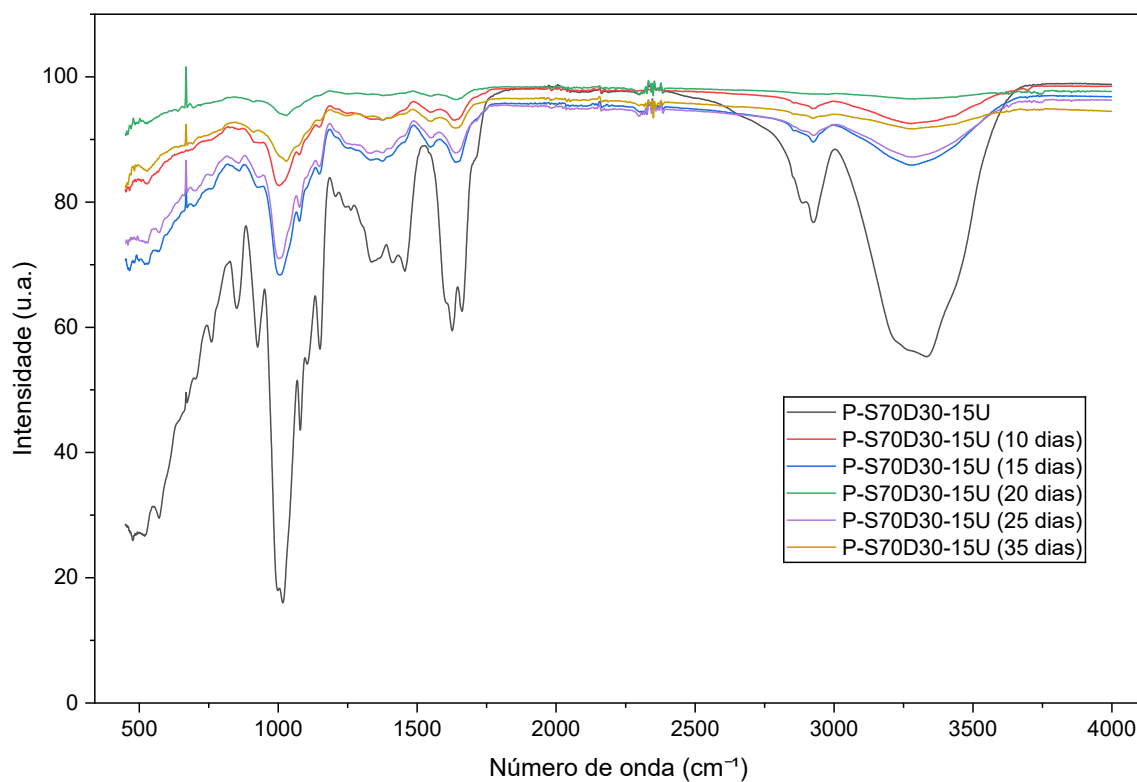


Figura A30 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70D30-15U antes da exposição ao solo (TSD\_D30\_15U) e após 10, 15, 20, 25 e 35 dias de exposição ao solo.

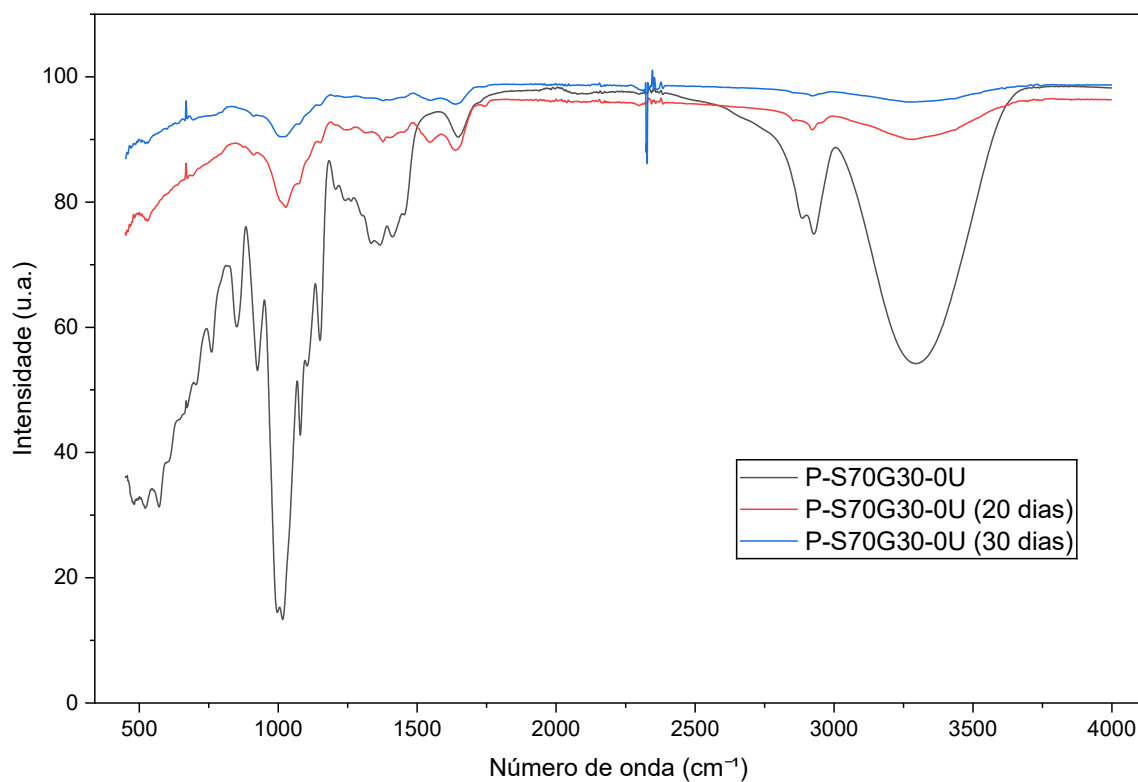


Figura A31 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70G30-0U antes da exposição ao solo (TSD\_G30\_0U) e após 20 e 30 dias de exposição ao solo.

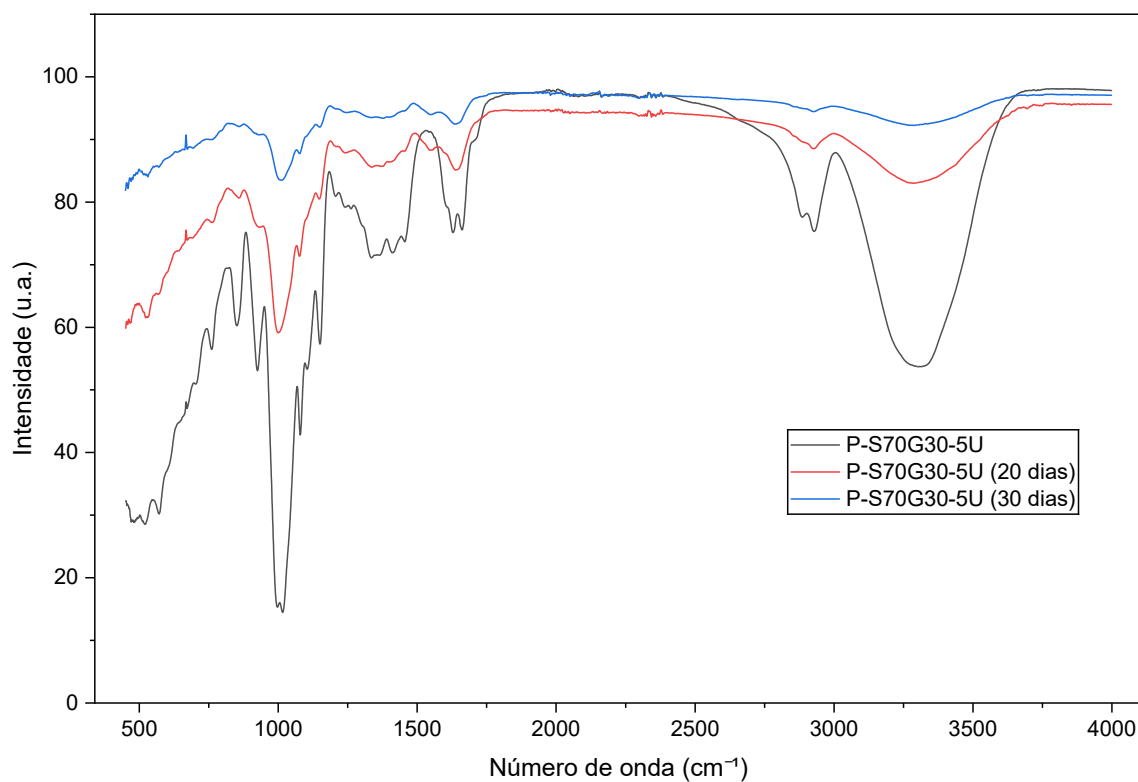


Figura A32 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70G30-5U antes da exposição ao solo (TSD\_G30\_5U) e após 20 e 30 dias de exposição ao solo.

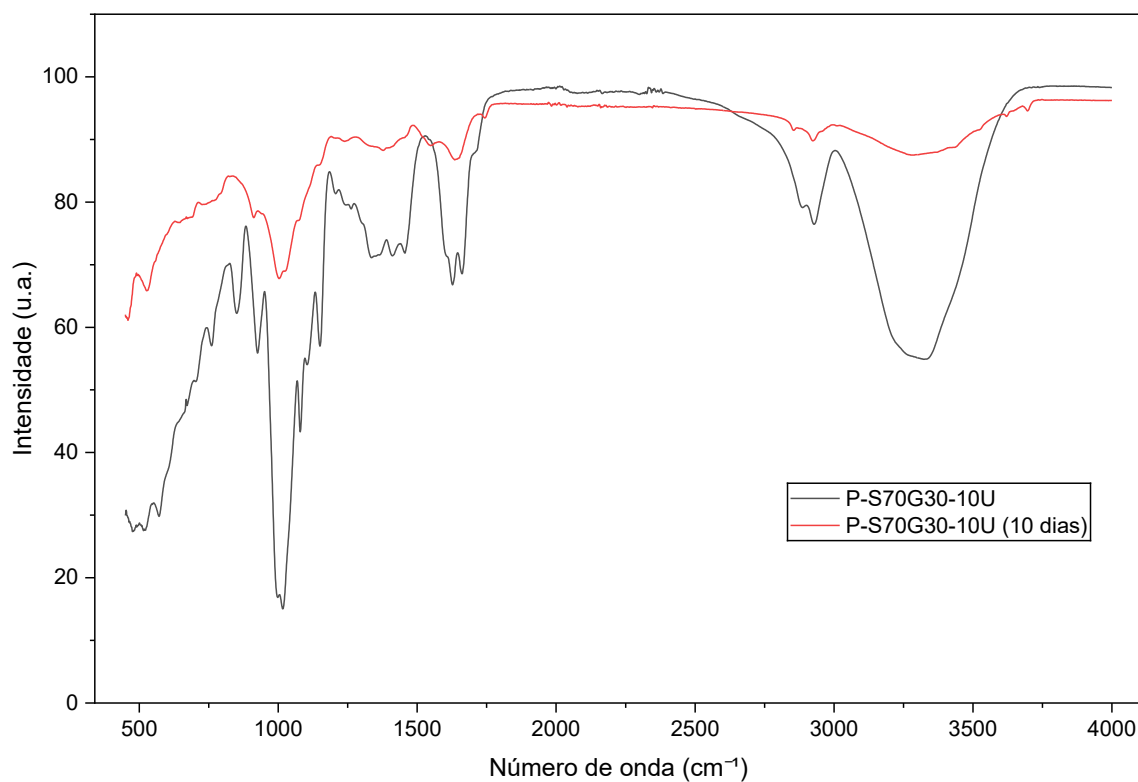


Figura A33 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70G30-10U antes da exposição ao solo (TSD\_G30\_10U) e após 10 dias de exposição ao solo.

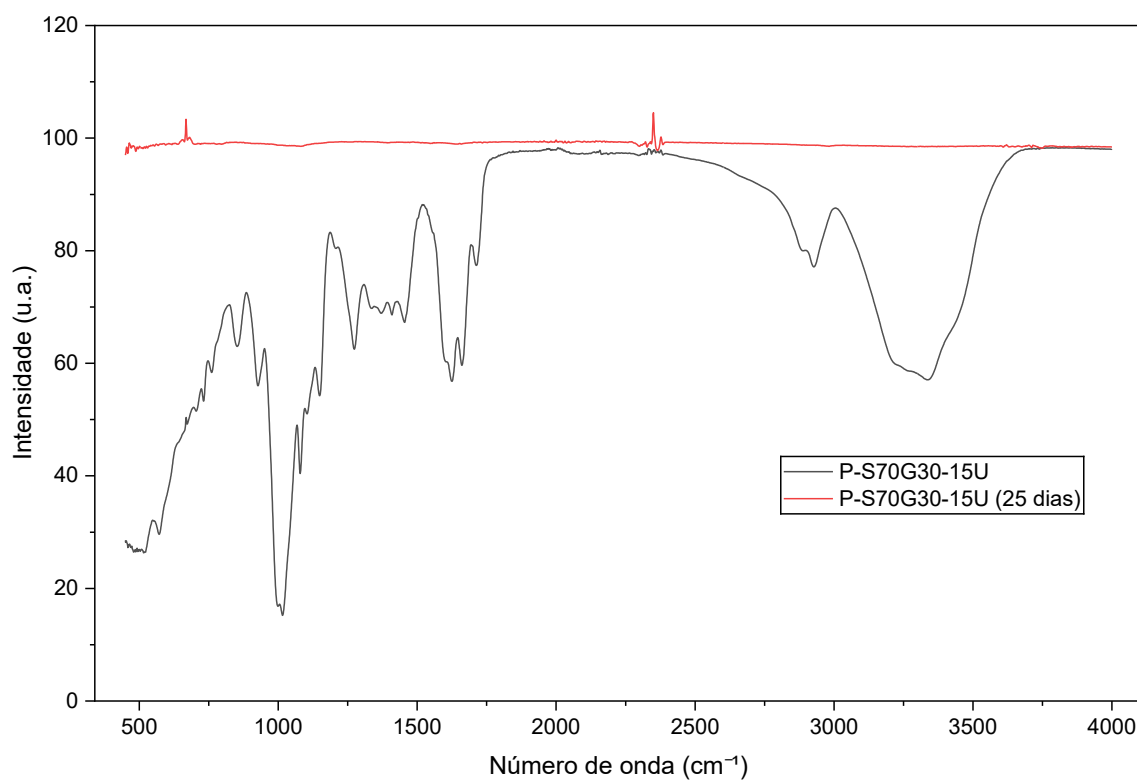


Figura A34 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras P-S70G30-15U antes da exposição ao solo (TSD\_G30\_15U) e após 25 dias de exposição ao solo. Possível falha na obtenção do espectro da amostra com 25 dias.