

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

VANESSA SILVA DE LIMA

**BLENDAS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS DE PHBV/PLA COM  
FERTILIZANTE NPK E ARGILA BENTONITA PARA A LIBERAÇÃO  
CONTROLADA**

PORTO ALEGRE  
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

VANESSA SILVA DE LIMA

**BLENDAS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS DE PHBV/PLA COM  
FERTILIZANTE NPK E ARGILA BENTONITA PARA A LIBERAÇÃO  
CONTROLADA**

Trabalho de conclusão apresentado  
junto à atividade de ensino “Projeto  
Tecnológico” do Curso de Química  
Industrial, como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Químico Industrial.  
Profa Raquel Santos Mauler

PORTO ALEGRE  
2018

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Salete e Vandir, pois sem eles este  
trabalho e muitos dos meus sonhos não se  
realizariam.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço ao meu pai Vandir e minha mãe Salete, pelo apoio incondicional desde sempre, por todo o amor, carinho, dedicação e compreensão durante toda a minha vida, vocês são meus maiores exemplos, a vocês minha eterna gratidão.

Meus mais sinceros agradecimentos a minha orientadora professora Raquel Santos Mauler por todo o ensinamento transmitido, pela paciência e auxílio durante os últimos meses.

Agradeço ao mestre Tales da Silva Daitx pelo imenso auxílio na parte experimental e por todo o conhecimento compartilhado sobre os mais variados assuntos.

A minha irmã Patricia, que apesar de toda a distância física, sempre se fez presente, obrigado por tudo queridinha, tu fazes parte dessa conquista.

Aos colegas Ana Paula Zanatta e Casiano Dhein que estiveram comigo durante toda a jornada da graduação, muito obrigada pela parceria.

Aos colegas de laboratório do K212 por todos os momentos compartilhados, sejam eles de diversão, brincadeiras ou ensinamentos.

Ao CNPq e a Capes por concessão da bolsa e apoio financeiro.

A todos que de alguma maneira colaboraram para este sonho tornar-se realidade, meus mais sinceros muito obrigado.

*“Nada na vida é para ser temido,  
apenas sim para ser entendido. “*

(Marie Curie)

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de fertilizantes utilizando blendas poliméricas de poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) e poli(ácido-lático) (PLA) como matriz, através de processamento no estado fundido. Foram preparados sistemas contendo diferentes razões de PHBV/PLA onde foram incorporados fertilizante NPK e fertilizante junto a nanopartículas de argila bentonita. Os sistemas foram avaliados quanto sua degradação termomecânica, estabilidade térmica, grau de cristalinidade, temperaturas de fusão e cristalização, resistência a tração, biodegradação em solo e teste de liberação controlada. A estabilidade termomecânica das blendas poliméricas foi reduzida pela incorporação de NPK e estabilizada quando adicionada argila. As cargas e os diferentes percentuais de cada polímero, não afetou a estabilidade térmica dos sistemas. Os filmes apresentaram menor grau de cristalinidade para as amostras com maior teor de PLA. A temperatura de fusão não teve alteração significativa quando foram incorporados o fertilizante e a argila. Entretanto a resistência mecânica foi diretamente afetada pela adição das cargas. As amostras com os maiores percentuais de PHBV apresentaram significativa perda de massa depois de transcorridos 90 dias do ensaio de biodegradação. A incorporação de NPK e NPK/Bent alterou diretamente o processo de degradação. O ensaio de liberação controlada mostrou uma maior degradação hidrolítica para as amostras com maior concentração de PLA, e essas liberam uma maior quantidade de compostos ativos. Quanto mais cargas são adicionadas aos sistemas, maior é a probabilidade de falhas estruturais, conseqüentemente uma maior taxa de liberação é observada.

**Palavras-chave:** Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato). Poli(ácido-lático). Blendas poliméricas biodegradáveis. Liberação controlada. Fertilizantes.

## ABSTRACT

The aim of this work is to develop control release systems of fertilizers using poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and poly(lactic acid) (PLA) blends as matrix through melting processing. Systems were prepared containing different PHBV/PLA ratios and NPK fertilizer was incorporated and NPK fertilizer with nanoparticles of bentonite. The systems were evaluated by its thermomechanical degradation, thermal stability, degree of crystallinity, melting and crystallization temperatures, tensile strength, soil biodegradation and controlled release test. The thermomechanical stability of polymer blends was reduced by the incorporation of NPK and stabilized when added clay. The fillers and the different percentages of each polymer did not affect the thermal stability of the systems. The films presented lower degree of crystallinity for the samples with higher PLA content. The melting temperature did not change significantly when the fertilizer and the clay were incorporated. However, the mechanical strength was directly affected by the addition of the fillers. Samples with the highest percentages of PHBV presented significant loss of mass after 90 days of the biodegradation test. The incorporation of NPK and NPK/bentonite directly altered the degradation process. The controlled release test showed higher hydrolytic degradation for samples with higher PLA concentration, and these released a greater amount of active compounds. The more filler were added to the systems, the greater the probability of structural failure, consequently a higher release rate is observed.

**Keywords:** Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). Poly(lactic acid). Polymer blends. Biodegradable polymers blends. Controlled release. Fertilizers.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis .....	17
Figura 2 - Estrutura química do poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato), onde x representa o hidroxi-butirato e y o hidroxi-valerato.....	20
Figura 3 - Estrutura química do poli(ácido-lático).....	21
Figura 4 - Estrutura cristalina da argila montmorilonita, onde d é a distância basal, C são os cátions intercambiáveis, T são as folhas tetraédricas e O são as folhas octaédricas .....	22
Figura 5 - Curvas de torque vs. tempo para as amostras (a) PHBV/PLA, (b) incorporadas com NPK e (c) com NPK/Bent, processadas à 180°C a 50 rpm durante 5 minutos.....	38
Figura 6 - Curvas de torque vs. tempo para as amostras com razão 50/50 PHBV/PLA com Diferentes cargas. ....	39
Figura 7 - Curvas de TGA e DTG vs. Temperatura obtidas para os diferentes sistemas: (a) blendas poliméricas; (b) blendas poliméricas com NPK; (c) blendas poliméricas com NPK e Bent.....	41
Figura 8 - Curvas de TGA e DTG vs. Temperatura obtidas para os sistemas PHBV50/PLA50 com as diferentes cargas.....	43
Figura 9 - Curvas de aquecimento para os sistemas obtidos: (a) blendas; (b) blendas/NPK; (c) blendas/NPK/Bent .....	45
Figura 10 - Curvas de resfriamento para os sistemas obtidos: (a) blendas; (b) blendas/NPK; (c) blendas/NPK/Bent.....	46
Figura 11 - Módulo de elasticidade e tensão máxima para os diferentes sistemas obtidos, sendo (a) blendas puras, (b) blendas/NPK e (c) blendas/NPK/Bent.....	48
Figura 12 - Imagens comparativas dos filmes do ensaio de biodegradação em solo no tempo zero e após 90 dias para os diferentes sistemas. ....	52
Figura 13 - MEV dos filmes (a) PHBV50/PLA50, (b) PHBV50/PLA50 90 dias, (c) PHBV50/PLA50/NPK, (d) PHBV50/PLA50/NPK 90 dias, (e) PHBV50/PLA50/NPK/Bent e (f) PHBV50/PLA50/NPK/Bent 90 dias. ....	54
Figura 14 - Gráfico comparativo do percentual de compostos ativos liberados, (a) blendas/NPK e (b) blendas/NPK/Bent.....	57

Figura 15 - MEV das blendas (a) PHBV50/PLA50, (b) PHBV50/PLA50 28 dias, (c) PHBV50/PLA50/NPK, (d) PHBV50/PLA50/NPK 28 dias, (e) PHBV50/PLA50/NPK/Bent e (f) PHBV50/PLA50/NPK/Bent 28 dias. ....58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras e suas respectivas composições. ....	31
Tabela 2 - Amostras com seus torques estabilizados e energia mecânica no tempo de 3 minutos.....	37
Tabela 3 - Resultados de TGA dos sistemas obtidos para as blendas poliméricas e suas respectivas cargas.....	40
Tabela 4 - Resultados obtidos a partir do DSC para os diferentes sistemas. ....	44
Tabela 5 - Resultados obtidos no ensaio de tração para os diferentes sistemas.....	47
Tabela 6 - Variação percentual de massa das amostras submetidas a biodegradação em solo natural.....	50
Tabela 7: Valores de condutividade iônica obtidos no ensaio de liberação controlada. ....	55
Tabela 8 - Percentual de princípios ativos liberados nos sistemas obtidos.....	56
Tabela 9 - Custo das matérias-primas. ....	59
Tabela 10 - Custo da produção dos filmes.....	59

## LISTA DE SIGLAS

Bent - bentonita

DMA - análise dinâmico-mecânica

DSC - calorimetria exploratória diferencial

DTG - derivada da perda de massa em função da temperatura

HB - hidroxibutirato

HV - hidroxivalerato

MEV - microscopia eletrônica de varredura

$M_t$  - liberação de compostos no tempo  $t$

NPK - fertilizante composto por sais de nitrogênio, fósforo e potássio

PCNs – nanocompósitos de polímero/argila

PHAs - polihidroxialcanoatos

PHB - poli (3-hidroxibutirato)

PHBV - poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)

PLA - poli(ácido láctico)

$T_{5\%}$  - temperatura inicial de degradação

$T_c$  - temperatura de cristalização

$T_{cc}$  - temperatura de cristalização a frio

$T_g$  - temperatura de transição vítrea

TGA - análise termogravimétrica

$T_m$  - temperatura de fusão

$T_p$  - temperatura de máxima taxa de degradação

$X_c$  - grau de cristalinidade

$\Delta H_{cc}$  - entalpia de cristalização a frio

$\Delta H_m$  - entalpia de fusão

$\Delta H_m^\circ$  - entalpia padrão de fusão

## SUMÁRIO

<b>1. APRESENTAÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2. ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>15</b>
2.1. <i>BLENDAS POLIMÉRICAS</i> .....	15
2.2. <i>BLENDAS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS</i> .....	16
2.3. <i>POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-3-HIDROXIVALERATO) (PHBV)</i> .....	19
2.4. <i>POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA)</i> .....	20
2.5. <i>ARGILA BENTONITA</i> .....	21
2.6. <i>FERTILIZANTES</i> .....	22
2.7. <i>LIBERAÇÃO CONTROLADA</i> .....	23
<b>3. SITUAÇÃO ATUAL</b> .....	<b>25</b>
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	<b>28</b>
4.1. <i>OBJETIVO GERAL</i> .....	28
4.2. <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i> .....	28
<b>5. PROPOSTA TECNOLÓGICA</b> .....	<b>29</b>
<b>6. METODOLOGIA</b> .....	<b>30</b>
6.1. <i>MATERIAIS</i> .....	30
6.2. <i>PROCESSAMENTO DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS</i> .....	30
6.3. <i>CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS</i> .....	31
6.3.1. Torque.....	31
6.3.2. Análise termogravimétrica (TGA).....	32
6.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	32
6.3.4. Resistência à tração.....	33
6.4. <i>BIODEGRADABILIDADE EM SOLO</i> .....	33
6.4.1. Análise de biodegradação em solo.....	33
6.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34
6.5. <i>ESTUDO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA</i> .....	35
6.5.1. Liberação controlada em água.....	35
6.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>37</b>
7.1. <i>CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS</i> .....	37

7.1.1.	Torque .....	37
7.1.2.	Análise termogravimétrica (TGA) .....	40
7.1.3.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	43
7.1.4.	Resistência à tração .....	46
<b>7.2.</b>	<b>BIODEGRADABILIDADE EM SOLO .....</b>	<b>50</b>
7.2.1.	Análise de biodegradação em solo .....	50
7.2.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	53
<b>7.3.</b>	<b>ESTUDO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA .....</b>	<b>55</b>
7.3.1.	Liberação controlada em água .....	55
7.3.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	57
<b>7.4.</b>	<b>ANÁLISE DE CUSTOS.....</b>	<b>59</b>
<b>8.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>61</b>
<b>9.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>63</b>

## 1. APRESENTAÇÃO

As práticas agrícolas são muito importantes para a população mundial, pois são responsáveis pela demanda de alimentos. Entretanto um aumento maciço da população colocou enormes cargas sobre as produções agrônômicas que precisam ser reforçadas com os mesmos recursos limitados de terra e água. Isso resultou em um aumento significativo no uso de fertilizantes.

Os fertilizantes mais utilizados são os de compostos inorgânicos formulados em concentrações adequadas e as combinações fornecem três macronutrientes principais: nitrogênio, fósforo e potássio (N, P e K) para várias culturas e condições de crescimento. No entanto, cerca de 40-70% de nitrogênio, 80-90% de fósforo e 50-70% de potássio dos fertilizantes aplicados são perdidos para o meio e não podem ser absorvidos pelas plantas, causando não apenas perdas substanciais na economia e nos recursos, mas também uma grave poluição ambiental.

A crescente demanda por fertilizantes e a necessidade urgente de um uso mais eficiente desses materiais levaram ao desenvolvimento de fertilizantes de liberação controlada ou lenta. Além do fornecimento contínuo e regular dos nutrientes necessários para o desenvolvimento das plantas, esses fertilizantes também exigem uma menor frequência de aplicação. Logo reduzem as perdas dos nutrientes por lixiviação e volatilização, e conseqüentemente tem menor custo de produção e contribuem para redução da poluição ambiental.

Dentre os mais utilizados sistemas de liberação controlada estão os sólidos inorgânicos e os sistemas poliméricos. Os sistemas a base de sólidos inorgânicos são enriquecidos com os compostos de interesse e então misturados junto ao solo para aplicação. Já os sistemas poliméricos, podem tanto receber a adição dos agroquímicos como aditivos na mistura ou serem utilizados para o encapsulamento dos fertilizantes. Os polímeros biodegradáveis são de grande interesse nesta área, pois tem como vantagem a degradação por microrganismos, assim liberando os princípios ativos com maior controle e sem causar grandes impactos ambientais. Entre as principais matrizes poliméricas utilizadas para essa finalidade podemos citar o poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) e o poli(ácido láctico) (PLA), além de serem biodegradáveis são termoplásticos, o que facilita o processamento e a produção em larga escala.

Entretanto, os princípios ativos presentes nos agroquímicos podem interagir de maneira destrutiva com os grupos funcionais dos polímeros durante o processamento, fazendo com que o material perca suas propriedades e assim influenciando diretamente na taxa de liberação. De maneira a diminuir esse efeito, temos como alternativa a inserção de nanopartículas inorgânicas, que devido a sua estrutura lamelar, podem garantir um controle maior na liberação dos agroquímicos além de reforçar as propriedades mecânicas das misturas.

Este trabalho visa o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de fertilizantes utilizando blendas poliméricas de PHBV e PLA como matriz, através de processamento no estado fundido, de forma a minimizar os danos causados pelo uso excessivo de agroquímicos.

## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1. BLENDA POLIMÉRICAS

Polímeros são macromoléculas compostas por muitas unidades de repetição, denominadas meros, de elevado peso molecular. Podem ser de origem natural como a seda, celulose, etc., ou sintéticos, como o polipropileno, poli(tereftalato de etileno), polietileno, policloreto de vinila, etc.<sup>1</sup> Os materiais poliméricos, em geral, possuem alta resistência específica, excelente estabilidade química, propriedades de isolamento elétrico e boa processabilidade. Essas características fazem com que esses materiais sejam amplamente aplicados nas áreas de eletrônica, biomédicas, energéticas e indústrias de fabricação nas últimas décadas.<sup>2</sup>

Porém, os polímeros possuem algumas limitações em certas propriedades, o que por consequência restringe sua aplicabilidade. Devido à grande utilização desses materiais em diversas áreas e a necessidade do desenvolvimento de materiais poliméricos com propriedades aprimoradas, muitas pesquisas foram realizadas. Essa pesquisas visam obter novos materiais sem a necessidade de modificações nas condições operacionais dos reatores de polimerização, neste contexto, surgiram as blendas poliméricas.<sup>3</sup>

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros ou copolímeros, sem que haja a necessidade de reações químicas entre eles.<sup>4</sup> Entre as principais vantagens de utilizar as blendas poliméricas podemos destacar: 1) tecnológica: as blendas possuem a capacidade de combinar as propriedades de diferentes componentes de modo a obter excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas, proporcionando desempenho desejável para o produto final, e 2) financeira: blendas poliméricas são importantes materiais que se destacam pela ampla faixa de razão custo/benefício, pois o custo de desenvolvimento de uma blenda é menor que o custo de desenvolvimento de um “novo” polímero.<sup>5,6</sup>

Logo, as blendas poliméricas constituem a melhor resposta tecnológica para gerar "novos" materiais poliméricos comerciais de alto desempenho, a partir de polímeros atualmente disponíveis no mercado, e são alternativas para a obtenção de materiais com propriedades que, em geral, não são encontradas em um único polímero.<sup>3</sup> Diante disso, as blendas poliméricas são utilizadas amplamente nas mais

variadas aplicações industriais, como automotiva, aeronáutica, eletrônica, de embalagens, etc.<sup>7</sup>

## **2.2. BLENDS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS**

A maioria dos polímeros é extremamente durável e apresenta um sério problema ambiental, especialmente nos centros urbanos. Uma opção para o gerenciamento de resíduos plásticos é o uso de produtos biodegradáveis.<sup>8</sup> Esses polímeros são uma solução potencial para os problemas de resíduos associados com polímeros de commodities, como polipropileno, polietileno, poli(etileno tereftalato) e poliestireno.<sup>9</sup>

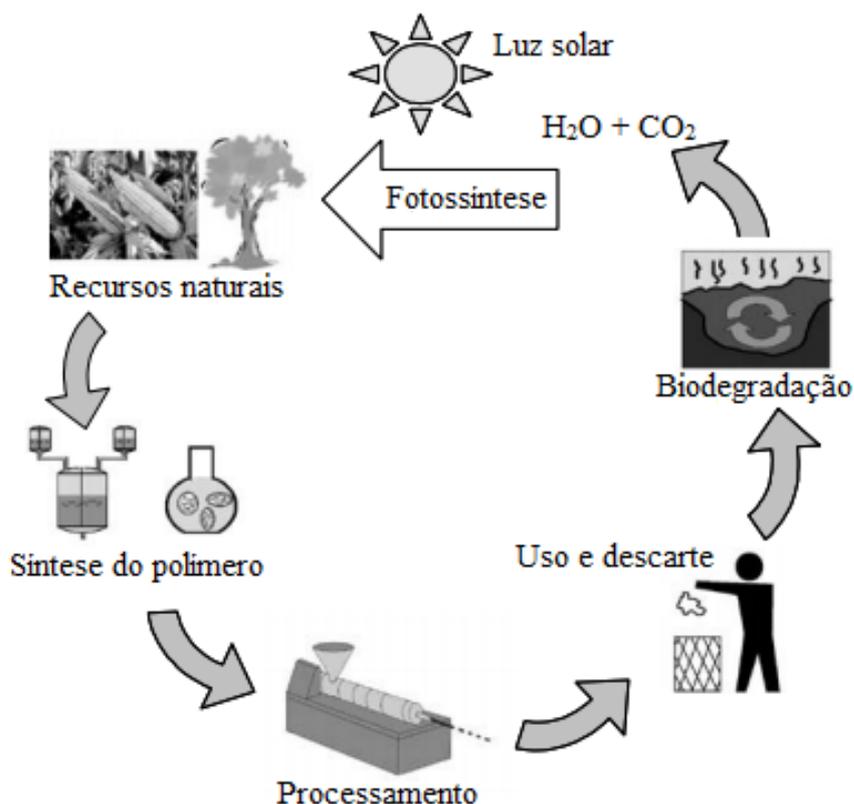
O termo “biopolímeros” é geralmente entendido como polímeros biodegradáveis, ou seja, polímeros capazes de se decomporem em moléculas simples encontradas no meio ambiente, como dióxido de carbono e água, compostos inorgânicos ou biomassa, sob a ação enzimática de microrganismos, em um período definido de tempo.<sup>10</sup> Entretanto, é necessário considerar reações anaeróbias, como fatores ambientais (oxidação, hidrólise), físicos (fotodegradação), que também podem alterar o polímero antes e durante a biodegradação. Estes fatores produzem um efeito sinérgico, resultando eventualmente na fragmentação do polímero devido à destruição das suas macromoléculas e à sua conversão em compostos de baixo peso molecular.<sup>11</sup> O ciclo de vida de polímeros biodegradáveis é representado esquematicamente na Figura 1.

De acordo com Bordes, Pollet e Avérous<sup>12</sup> os biopolímeros são divididos em quatro grupos, dependendo do processo de produção e das suas fontes. A primeira classe são os polímeros extraídos diretamente da biomassa, por exemplo, polissacarídeos, proteínas e lipídios. O segundo tipo são os materiais poliméricos obtidos por produção microbiana, o que pode ser exemplificado pelos polihidroxicanoatos. O terceiro tipo consiste em polímeros sintetizados quimicamente utilizando monômeros obtidos a partir de recursos agrícolas, por exemplo, poli(ácido láctico). Polímeros cujos monômeros são obtidos por síntese química a partir de recursos fósseis, são o quarto tipo, e são exemplificados com as policaprolactonas e as poliesteramidas.

Os biopolímeros apresentam certas vantagens além de sua biodegradabilidade, possuem em geral, boa biocompatibilidade e baixa toxicidade.<sup>12</sup>

Até o momento, as aplicações para polímeros biodegradáveis cresceram e incluem principalmente áreas agrícolas, biomédicas e embalagens de alimentos.<sup>13</sup>

Figura 1 - Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis



Fonte: Adaptado de Mohanty, Misra e Drzal, 2005.<sup>14</sup>

Porém, esses materiais possuem algumas limitações. Suas propriedades são frequentemente inferiores, ou pelo menos não correspondem à expectativa e ainda são muito caros em comparação com os polímeros de commodities. O alto custo de alguns biopolímeros, em comparação com os materiais poliméricos tradicionais, não se deve aos custos da matéria-prima para a síntese de biopolímeros, mas principalmente ao baixo volume de produção.<sup>14</sup> Como consequência, os biopolímeros devem ser frequentemente modificados para atender às expectativas do mercado. Para utilizar seus potenciais e penetrar em novos mercados, o desempenho dos biopolímeros deve ser aumentado consideravelmente. Logo, a modificação desses materiais está no foco da pesquisa científica. Em contraste com o desenvolvimento de novos materiais poliméricos e novas rotas de polimerização, a blenda é um método relativamente barato e rápido para adaptar as propriedades dos polímeros.<sup>15</sup>

Entre os principais biopolímeros estudados estão o PHBV e o PLA. Ferreira, Zavaglia e Duek<sup>16</sup> avaliaram blendas de PLA/PHBV obtidas por mistura em solução, onde os polímeros foram dissolvidos separadamente em diclorometano e agitados para dissolução completa. As composições finais das misturas de PLA/PHBV foram 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 e 0/100 (m/m), as quais foram agitadas até completa homogeneização, vertidas em placa de vidro onde o solvente foi evaporado e as blendas foram obtidas. A análise de DMA mostrou dois valores distintos de temperatura de transição vítrea para todas as blendas, esta é uma indicação da imiscibilidade das misturas. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que as blendas apresentam uma morfologia porosa com aumento de PLA na mistura, no entanto, não foi observada separação de fases. O ensaio de tração mostrou que a tensão na carga máxima e os valores de módulo de armazenamento para as misturas estão entre os valores dos polímeros puros. Uma grande variação na deformação para as amostras foi notada. O PLA puro possui características vítreas, mas apresenta elasticidade com a adição de PHBV na mistura.

Outro estudo foi realizado a partir da mistura no estado fundido, visando avaliar as propriedades mecânicas, Nanda, Misra e Mohanty<sup>17</sup> fabricaram blendas poliméricas biodegradáveis de PLA/PHBV em três diferentes proporções (30/70, 40/60 e 50/50 (m/m)) em um micro misturador de dupla rosca seguido de moldagem por injeção. A incorporação do PLA à fase do PHBV melhorou a força e o módulo, tanto o de tração como o de flexão, das misturas. A análise térmica revelou que, com o aumento do teor de PHBV na mistura, a temperatura de transição vítrea do PLA é diminuída e foi observada uma redução significativa na temperatura de cristalização do PLA. A análise de DMA mostrou uma melhoria no módulo de armazenamento e módulo de perda com aumento no teor de PLA na mistura. O pico de  $\tan \delta$  do PLA foi deslocado em direção a temperatura mais baixa, o que ocorre devido ao aumento da mobilidade do PLA. As duas diferentes fases apareceram como uma fase única através da microscopia eletrônica de varredura da superfície fraturada das amostras. Uma vez que os polímeros utilizados são de fontes renováveis e biodegradáveis, dá uma indicação do uso potencial no lugar de polímeros à base de petróleo com a vantagem adicional de serem ambientalmente corretos.

### 2.3. POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-3-HIDROXIVALERATO) (PHBV)

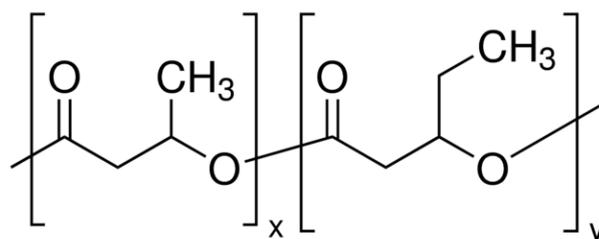
O campo de polímeros termoplásticos é ampliado pelo crescente estudo de polímeros biodegradáveis e de base biológica. Uma opção promissora é o grupo dos polihidroxicanoatos (PHAs). PHAs são uma família de poliésteres hidrofóbicos sintetizados por microrganismos com compostos intracelulares de armazenamento de carbono e reservas de energia em bactérias como *Ralstonia eutropha* (*Baculus megaterium*, *Alcaligenes eutrophus*), *Azotobacter chroococcum*, etc.<sup>17</sup> Hoje em dia, mais de 150 diferentes tipos de PHAs são conhecidos.<sup>18</sup> Poli(3-hidroxitirato) (PHB) é o PHA mais estudado, entretanto sua baixa processabilidade e alta fragilidade, limitam seu uso.<sup>19</sup>

Para solucionar a limitação do PHB, pesquisadores desenvolveram copolímeros, como o poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxicvalerato) (PHBV), cuja estrutura está representada na Figura 2. Dependendo da porcentagem de hidroxitirato (HB) e hidroxicvalerato (HV), diferentes propriedades de PHBV podem ser obtidas.<sup>20</sup> A adição de hidroxicvalerato às cadeias poliméricas de PHB pode melhorar a ductilidade e processabilidade do polímero. O PHBV pode ser processado por técnicas convencionais como extrusão, injeção ou moldagem por compressão.<sup>19</sup> Além disso, o PHBV possui uma estrutura cristalina menor em comparação com O PHB e, portanto, apresenta melhor comportamento de degradação.<sup>21</sup>

As propriedades do PHBV fazem com que ele tenha diversas aplicações como bioplásticos, engenharia de tecidos, curativos, próteses temporárias, liberação controlada/lenta de medicamentos, entre outras. Devido a sua não toxicidade e por apresentar boa compatibilidade com tecidos e sangue, o PHBV é muito utilizado na área biomédica.<sup>22</sup>

Entretanto o uso do PHBV é ainda bastante limitado, o que se deve ao alto preço e propriedades materiais inferiores comparadas aos polímeros commodities tradicionais, incluindo baixa resistência/tenacidade e suscetibilidade à degradação molecular via hidrólise em altas temperaturas de processamento.<sup>23</sup>

Figura 2 - Estrutura química do poli(3-hidroxiobutirato-co-3-hidroxi valerato), onde x representa o hidroxiobutirato e y o hidroxi valerato.



#### 2.4. POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA)

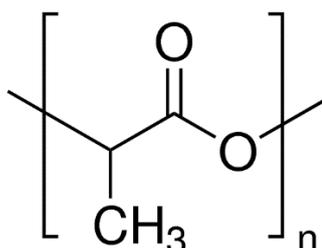
O poli(ácido láctico) (PLA) é um dos biopolímeros mais promissores capaz de substituir os polímeros derivados do petróleo, como polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno) e poliestireno.<sup>10</sup> O PLA é um poliéster termoplástico alifático linear derivado do ácido láctico proveniente da fermentação bacteriana de hidratos de carbono de recursos renováveis, como açúcar, milho, batata, cana, beterraba.<sup>24,25</sup> A estrutura do PLA está representada na Figura 3.

A síntese do PLA pode seguir três rotas principais. A primeira é a polimerização por condensação que produz um polímero frágil e de baixo peso molecular. A segunda é via condensação azeotrópica desidratada do ácido láctico. O terceiro e principal processo é a polimerização por abertura de anel (ROP) do lactídeo para obter PLA de alto peso molecular.<sup>26,27</sup>

O PLA apresenta propriedades mecânicas semelhantes às dos polímeros provenientes de fontes fósseis, especialmente, elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, boa processabilidade e propriedade de barreira moderada.<sup>28</sup> O PLA, devido a boa biocompatibilidade e ao elevado custo, foi usado inicialmente no campo biomédico para aplicações em engenharia de tecidos, dispositivos para administração de medicamentos e curativos<sup>29</sup>. Com o avanço de novas tecnologias e menores custos de processamento, o PLA está sendo usado em outras áreas como embalagens, têxteis e materiais compósitos.<sup>30</sup>

No entanto, o baixo alongamento na ruptura, alto módulo e baixa tenacidade limitam a aplicabilidade do PLA.<sup>31,32</sup> Porém, muitas pesquisas têm sido direcionadas para superar essas limitações, como a incorporação de aditivos e plastificantes, copolimerização e blendas poliméricas para aprimorar as propriedades do PLA.<sup>10</sup>

Figura 3 - Estrutura química do poli(ácido-lático).



## 2.5. ARGILA BENTONITA

Um material compósito é a combinação de dois ou mais materiais multifásicos, onde as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e devem estar separadas por uma interface distinta. Geralmente, a matriz é uma fase contínua e envolve completamente a outra, a fase dispersa. As propriedades dos materiais compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes e das suas quantidades relativas, sendo assim, os compósitos surgiram como uma alternativa para melhorar propriedades específicas dos materiais ou modificá-las.<sup>33</sup>

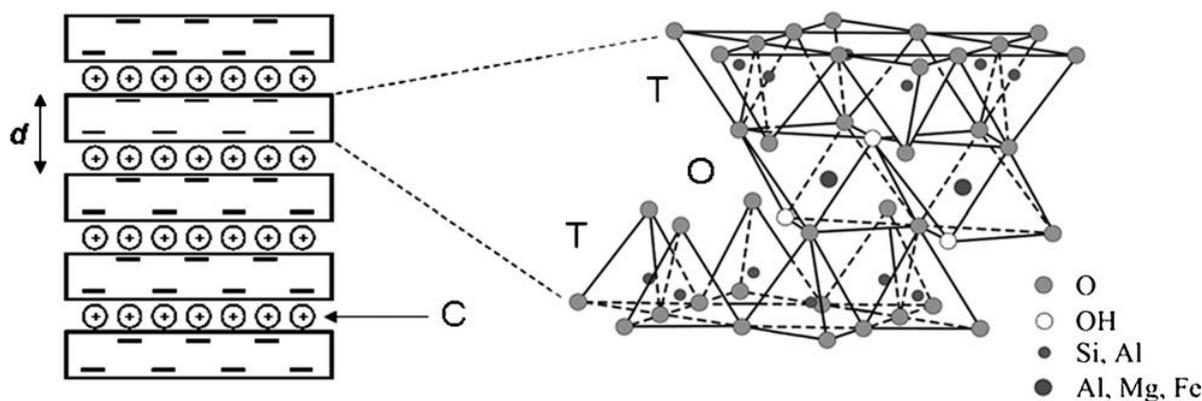
Os nanocompósitos são materiais modificados da mesma forma do que os compósitos, no entanto, os nanocompósitos contêm pelo menos um dos componentes do reforço ou carga de dimensões nanométricas. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, orgânica/orgânica, ou, ainda, inorgânica/orgânica, de propriedades mais diferenciadas.<sup>34</sup> A nanotecnologia tem sido amplamente utilizada em áreas como pesquisa de medicamentos, química de materiais e meio ambiente, informação e comunicação, indústria pesada, têxteis, cosméticos e energia.

A argila foi introduzida no campo da nanotecnologia como um novo tipo de carga para produzir nanocompósitos de polímero-argila (PCNs).<sup>35</sup> Um tipo de argila amplamente utilizado, a bentonita (Bent) é um mineral inorgânico de baixo custo e abundante na natureza.<sup>36</sup> A bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico, formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água.<sup>34,37</sup>

A montmorilonita é um filossilicato lamelar do tipo 2:1 (2 tetraedros de silício: 1 octaedro de alumínio), conforme ilustrado na Figura 4, de fórmula geral  $[\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ , onde M é um cátion monovalente e x o grau de substituição isomórfica, que varia entre 0,5 e 1,3. Em relação à sua microestrutura, a lamela

apresenta um diâmetro aproximado entre 100 a 200 nm e 1 nm de espessura. Estes argilominerais, em geral, caracterizam-se por apresentar partículas muito finas, alta capacidade de troca catiônica, elevada área superficial e inchamento quando em presença de água. Nessas argilas, as superfícies das camadas estão disponíveis para hidratação e troca de cátions.<sup>34</sup>

Figura 4 - Estrutura cristalina da argila montmorilonita, onde  $d$  é a distância basal, C são os cátions intercambiáveis, T são as folhas tetraédricas e O são as folhas octaédricas



## 2.6. FERTILIZANTES

Os fertilizantes estão definidos na legislação brasileira através do Decreto 86.955, de 18 de fevereiro de 1982 como “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas”. Têm como função repor ao solo os elementos retirados em cada colheita, com a finalidade de manter ou mesmo ampliar o seu potencial produtivo. Sua participação é fundamental para o aumento do rendimento físico da agricultura, isto é, sua produtividade.<sup>38</sup>

Os fertilizantes são geralmente aplicados através do solo, para absorção pelas raízes das plantas, ou pela alimentação foliar, para absorção através das folhas. Fertilizantes convencionais são compostos inorgânicos formulados em concentrações adequadas e as combinações fornecem três macronutrientes principais: nitrogênio, fósforo e potássio (NPK) para várias culturas e condições de crescimento. O nitrogênio promove o crescimento das folhas e forma proteínas e clorofila. O fósforo contribui para o desenvolvimento das raízes, flores e frutos. O potássio é responsável para o crescimento do caule e raízes e a síntese de proteínas.<sup>39</sup>

Nas últimas décadas, a produção de alimentos aumentou devido ao crescimento da população. Segundo a Organização das Nações Unidas para

Alimentação e Agricultura (FAO), a produção de alimentos precisará aumentar em 70% para abastecer uma população de nove bilhões de pessoas em 2050.<sup>40</sup> Diante disso, tornou-se necessário o uso excessivo de fertilizantes.

No entanto, cerca de 40-70% dos fertilizantes aplicados são perdidos para o meio ambiente através de volatilização, erosão e lixiviação, conseqüentemente não são absorvidos pelas plantas, o que ocasiona grandes perdas econômicas e um grave problema ambiental.<sup>41</sup> A quantidade perdida varia muito, dependendo da cultura, método de aplicação, tipo de fertilizante, fatores do solo e fatores ambientais.<sup>42</sup>

Entre os principais danos causados pelo fertilizante convencionais estão a eutrofização e toxicidade da água, a poluição das águas subterrâneas, a poluição do ar, a degradação da qualidade do solo e até a mudança dos ecossistemas. As substâncias tóxicas se acumularam nos vegetais e conseqüentemente causam efeitos negativos em humanos e animais, levantando questões sobre a sustentabilidade da agricultura moderna.<sup>43,44</sup>

Uma alternativa para reduzir efetivamente a perda de agroquímicos e minimizar a contaminação do meio ambiente vem sendo desenvolvida através de sistemas de liberação controlada. Estes sistemas realizam a liberação de um composto ativo com uma taxa mais lenta do que o componente puro, reduzindo os problemas ocasionado pela sua utilização excessiva.<sup>45,46</sup>

## **2.7. LIBERAÇÃO CONTROLADA**

Tem aumentado o interesse de sistemas poliméricos nos estudos de liberação controlada de compostos ativos, principalmente fármacos e agroquímicos. Esses sistemas têm como principal objetivo reduzir a superdosagem, recorrente em formulações convencionais.<sup>45,47</sup>

Atualmente os sistemas de liberação controlada de fármacos são os mais utilizados. Há uma grande variedade de formulações dedicadas à liberação controlada de fármaco e também variadas propriedades físicas que influenciam a liberação do fármaco a partir dessas formulações.<sup>48,49</sup> A administração controlada de fármacos tem com o objetivo manter, em níveis terapêuticos, a concentração do fármaco por um maior período de tempo, promover maior adesão ao tratamento, aumentar os intervalos de administração, reduzir os efeitos colaterais, dentre outras vantagens.<sup>50</sup>

Na área agroindustrial também tem crescido o interesse por sistemas de liberação controlada. Segundo Trenkel,<sup>51</sup> fertilizantes de liberação controlada podem ser definidos como aqueles que contém um nutriente vegetal em uma forma que sua disponibilidade seja prolongada para absorção e uso após a aplicação, ou seja, estende sua disponibilidade para a planta por um período significativamente maior de tempo.

De acordo com o Comitê Europeu de Normalização (CEN), uma liberação lenta satisfatória deve seguir três critérios: a) no máximo 15% dos componentes devem ser liberados em até 24 horas; b) em 28 dias, o teor de liberação dos componentes não pode ultrapassar 75%; c) no mínimo 75% dos componentes devem ser liberados no tempo indicado.<sup>52</sup>

O uso desses materiais alternativos na agricultura aumentou devido à necessidade de melhorar os sistemas de produção com aumento de produtividade, redução de custos e diminuição dos danos ambientais.<sup>40</sup> Adicionalmente, estes materiais podem ser utilizados como condicionadores do solo, pois melhoram a disponibilidade de água. As principais vantagens do seu uso são: o fornecimento regular e contínuo de nutrientes para as plantas, menor frequência de aplicações, redução de perdas de nutrientes devido à lixiviação, imobilização e volatilização, eliminação de danos causados a raízes pela alta concentração de sais, entre outros.<sup>53</sup>

### 3. SITUAÇÃO ATUAL

Entre os sistemas de liberação controlada mais utilizados na agricultura estão os sólidos inorgânicos e as matrizes poliméricas. Para os sistemas à base de sólidos inorgânicos geralmente são utilizadas argila com estrutura lamelar e zeólitas, onde o fertilizante é ligado covalentemente ou adsorvido entre as lamelas. As matrizes poliméricas são divididas em dois grupos, sendo o primeiro sistema onde os agroquímicos são revestidos por membranas protetora, e no segundo os agroquímicos estão uniformemente dispersos na matriz.<sup>45</sup>

Segundo Lateef *et al.*,<sup>54</sup> a grande vantagem da utilização de zeólitas em sistemas de liberação controlada de agroquímicos deve-se, principalmente, a capacidade de retenção de nutrientes do solo, o que leva a uma maior disponibilidade de nutrientes para as plantas por um longo período de tempo. A desvantagem associada ao uso desses fertilizantes está relacionada com a sua incapacidade de carregar os cátions em quantidades consideráveis, devido a sua estrutura porosa. Para este propósito, vários estudos têm sido realizados, onde visam modificar a sua estrutura, para aumentar tanto a capacidade de absorção de cátions, quanto de absorção de ânions.

Para fertilizantes com argila, como a montmorilonita, a adição de silicatos em camadas é uma alternativa promissora para aumentar a capacidade de adsorção para água e ativos agroquímicos entre suas lamelas, o que melhora a estabilidade química das moléculas ativas e proporciona um melhor controle sobre a cinética de sua liberação durante a aplicação. O uso de argilominerais é justificado devido à pronta disponibilidade, baixo custo e por serem ambientalmente corretos, o que os torna interessantes para aplicações na agricultura.<sup>40,55</sup>

Os fertilizantes revestidos ou encapsulados por polímeros formam uma camada protetora em torno do fertilizante solúvel e assim controlam a penetração de água e, conseqüentemente, a taxa de dissolução e liberação dos nutrientes.<sup>56</sup> Os principais problemas na produção de fertilizantes revestidos com membranas poliméricas são a escolha do material de revestimento e o processo de revestimento aplicado, já que a taxa de componentes ativos liberados depende da sua permeabilidade.<sup>57</sup>

De acordo com Wang *et al.*,<sup>58</sup> sistemas onde o fertilizante está disperso na matriz polimérica também apresentam propriedades de liberação lenta dos compostos ativos no solo. A vantagem da utilização desses sistemas deve-se a capacidade de

reter quantidades consideráveis de água no solo, o que beneficia o desenvolvimento de diferentes culturas.

Diversos sistemas apresentam eficácia em liberação de compostos ativos presentes nos fertilizantes. Todavia, esses sistemas são obtidos por solução, o que limita a sua produção em grande escala, restringido sua aplicabilidade.

Foi realizada uma pesquisa dos artigos publicados através do Web of Science, utilizando como base de dados a principal coleção do Web of Science e como tópicos “controlled release” e “fertilizer”. Refinando a pesquisa apenas para artigos e para as áreas de pesquisa de agricultura, química e ciência dos polímeros foram encontrados 911 trabalhos desde 2008. Com os mesmos campos, apenas acrescentando nos tópicos “melt processing” foram encontrados apenas 7 artigos publicados.

Ainda no Web of Science foi realizada a pesquisa de patentes depositadas, desde 2008, utilizando como base de dados o Derwent Innovations Index e como tópicos “controlled release” e “fertilizer”. Refinando busca a para agricultura, química e ciência de polímeros foram encontradas um total de 60 patentes. Com os campos de pesquisa semelhantes acrescentando somente o tópico “melt processing” foi encontrada apenas uma patente. Esse fato mostra que existem poucas metodologias desenvolvidas para sistemas de liberação controlada de fertilizantes obtidos através do processamento estado fundido, e que é uma área de pesquisa muito promissora e que tem muito a ser explorada.

Entre os principais sistemas de liberação controlada de agroquímicos obtidos por solução destacam-se algumas patentes. Entre elas podemos citar WO2013158620/“Nanotechnology system for agricultural applications”<sup>59</sup> que obteve um sistema de nanopartículas impregnadas com agroquímico, que se torna interessante por sua ampla gama de aplicação, como por exemplo revestimento, pulverização, dispersão entre outros. Agroquímicos revestidos por polímeros são descritos nas patentes WO200748730/“Nanoparticulate active ingrediente formulations”<sup>60</sup> e WO200793232/“Agrochemical nanoparticulate active ingrediente formulations”,<sup>61</sup> onde o princípio ativo fica no núcleo envolto por uma camada polimérica.

Além da patente encontrada no banco de dados do Web of Science foram encontradas mais duas patentes para sistemas de liberação controlada de fertilizantes obtidos através do estado fundido. A primeira é PI0900962-0 A2/ “Blendas poliméricas

biodegradáveis e processo de liberação controlada de princípios ativos”<sup>62</sup> que utiliza isolado de proteína de soja, poli(ácido lático) e plastificante e é obtida por injeção no estado fundido. A segunda é BR1020150164548/”Processo para o preparo de sistemas poliméricos biodegradáveis aplicados à liberação controlada de agroquímicos e produtos”<sup>63</sup> que tem como matriz poli(hidroxibutirato) e nanopartículas inorgânicas.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1. OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem como principal objetivo desenvolver blendas poliméricas biodegradáveis de PHBV e PLA incorporadas com fertilizante NPK e argila bentonita para aplicação em sistemas de liberação controlada obtidos através do processamento no estado fundido.

### **4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar as blendas poliméricas obtidas através de processamento no estado fundido, utilizando fertilizante NPK e argila bentonita como carga;
- Avaliar propriedades química, físico-química e físicas dos sistemas poliméricos obtidos;
- Estudar as blendas poliméricas obtidas quanto a biodegradação em solo;
- Avaliar os sistemas quanto a liberação de compostos ativos;
- Traçar um perfil de atuação dos sistemas desenvolvidos.

## 5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta deste trabalho é a obtenção de sistemas de liberação controlada de fertilizantes a partir de blendas poliméricas biodegradáveis de PHBV/PLA através do processamento no estado fundido, utilizando argila bentonita como carga.

Poucos trabalhos com sistema de liberação controlada são obtidos por mistura mecânica. Calabria *et al.*<sup>64</sup> incorporou fertilizantes em blendas de isolado de proteína de soja e poli(ácido lático) obtidas via processo de injeção no estado fundido, utilizando triacetina como plastificante. Esse sistema apresentou bons resultados de liberação controlada apenas nos 5 dias iniciais do experimento. Após esse período, o material liberou uma quantidade de compostos ativos muito semelhante ao NPK puro, o que é atribuído a rápida dissolução dos sais próximos a superfície do material, a qual é porosa.

A principal vantagem apresentada por esse sistema é sua elevada resistência mecânica, o que conseqüentemente aumenta a sua aplicabilidade. O material apresentou taxa de biodegradação em solo simulado semelhante a matriz polimérica, indicando que o fertilizante não altera o mecanismo de degradação.

Daitx, Mauler e Carli<sup>63</sup> desenvolveram um sistema de liberação controlada onde, primeiramente, o fertilizante é incorporado na argila bentonita e, posteriormente, é processado no estado fundido com poli(hidroxitirato) (PHB). Esse sistema apresentou uma redução de 96% dos compostos ativos liberados em 24 horas, e 92% em 240 horas, quando comparado com o fertilizante puro, o que é explicado pela estrutura lamelar da argila que protege o NPK, fazendo com que seja liberado mais lentamente.

Todavia, as propriedades mecânicas desse sistema se mostraram semelhantes às do PHB puro, onde era esperado que a adição de nanopartículas inorgânicas reforçassem essas propriedades. Além disso, a incorporação do fertilizante na argila ocorre através de troca catiônica, sendo esse processo realizado em solução, o que restringe o sistema para a sua produção em larga escala.

Assim, nessa proposta pretende-se eliminar a etapa de incorporação do NPK previamente na bentonita fazendo a incorporação *in situ* do NPK durante o processamento e, conseqüentemente, melhorando as propriedades mecânicas e de liberação controlada.

## 6. METODOLOGIA

### 6.1. MATERIAIS

Para a obtenção das blendas poliméricas foram utilizados os seguintes materiais:

- Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV), fornecido pela Ningbo Tianan Biologic Material Co., Ltd. com massa molar de  $450,000 \text{ g mol}^{-1}$  e um teor de valerato de 3,4 mol% determinado por RMN- $^1\text{H}$ ;
- Poli(ácido láctico) (PLA) fornecido pela PURAC por com massa molar entre  $140,000$  e  $200,000 \text{ g mol}^{-1}$ ;
- Fertilizante do tipo NPK com código NPK 10:10:10, fornecido pela BioFlora®, em grânulos compostos por 10% em massa de nitrogênio total sob a forma de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10% em massa de sais contendo fósforo sob a forma de  $[\text{3Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{7CaSO}_4]$  e  $10\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , e 10% em massa de sais de potássio sob a forma de  $\text{KCl}$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;
- Argila bentonita comercializada sob o código Argel T, fornecida pela Bentonit União Nordeste Ltda., composta predominantemente por montmorilonita na forma sódica ( $\text{Mt}^-\text{Na}^+$ ).

### 6.2. PROCESSAMENTO DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS

Todos os materiais utilizados foram previamente secos em estufa a vácuo a  $80^\circ\text{C}$  por 24 h antes do uso. O NPK foi triturado em moinho Analytical Mill 4301-00 Cole-Parmer Instrument Co. antes do processamento, os materiais foram misturados anteriormente a mistura mecânica. O processamento foi realizado em um misturador interno do tipo Haake Rheomix 600p, à temperatura de  $180^\circ\text{C}$  e velocidade de 50 rpm durante 5 minutos

Foram preparados sistemas contendo diferentes razões de PHBV/PLA (100/0; 75/25; 50/50; 25/75; 0/100) onde foram incorporados fertilizante do tipo NPK (5% em massa) e nanopartículas de argila bentonita (Bent) (30% em massa) juntamente com 5% de NPK. As diferentes misturas obtidas estão dispostas na Tabela 1.

Depois de processadas, todas as blendas foram moldadas na forma de filmes planos em uma prensa hidráulica Carver Monarch 3710 a  $190^\circ\text{C}$  por 1 minuto utilizando uma pressão de 5 MPa durante 30 segundos para posterior caracterização dos sistemas obtidos.

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras e suas respectivas composições.

Amostra	PHBV (%)	PLA (%)	NPK (%)	Bent (%)
PHBV	100	-	-	-
PHBV75/PLA25	75	25	-	-
PHBV50/PLA50	50	50	-	-
PHBV25/PLA75	25	75	-	-
PLA	-	100	-	-
PHBV/NPK	95	-	5	-
PHBV75/PLA25/NPK	71,25	23,75	5	-
PHBV50/PLA50/NPK	45	45	5	-
PHBV25/PLA75/NPK	23,75	71,25	5	-
PLA/NPK	-	95	5	-
PHBV/NPK/Bent	65	-	5	30
PHBV75/PLA25/NPK/Bent	48,75	16,25	5	30
PHBV50/PLA50/NPK/Bent	32,5	32,5	5	30
PHBV25/PLA75/NPK/Bent	16,25	48,75	5	30
PLA/NPK/Bent	-	65	5	30

### 6.3. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENIDAS

#### 6.3.1. Torque

Os reômetros de torque, como o Haake, Brabender, etc., são reômetros multifuncionais e modulares amplamente utilizados no processamento de polímeros. Com o registro do torque variando em função do tempo, ele pode fornecer informações quantitativas sobre o comportamento do fluxo de misturas de polímeros, mudanças estruturais durante o processamento e a influência de vários aditivos em novas formulações.<sup>65</sup>

Os dados de reometria de torque foram tomados simultaneamente a realização das misturas. Os mesmos foram utilizados para determinar o torque estabilizado ao fim do processo e a energia mecânica ( $E_M$ ) da mistura. A energia mecânica ( $E_M$ ) em  $\text{kJ kg}^{-1}$  das blendas foi calculada a partir da seguinte equação:

$$E_M = \left( \frac{N}{M} \right) \times S$$

Onde N é a velocidade de rotação em  $\text{rad s}^{-1}$ , M é a massa da amostra em kg e S é o torque estabilizado no tempo de 3 minutos.

### 6.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)

Através da análise termogravimétrica (TGA), onde a variação de massa da amostra é medida em função da temperatura, é possível determinar a estabilidade e decomposição térmica das blendas. A primeira derivada da curva de perda de massa (DTG) mostra os picos da variação da massa em relação ao tempo em função da temperatura.<sup>66</sup>

A análise foi realizada em um equipamento TA Instruments Q 50. As amostras, cerca de 10 mg, foram aquecidas a uma taxa de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até a temperatura de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio. O resíduo a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , juntamente com as temperaturas características de degradação  $T_{5\%}$  e  $T_p$ , que são a temperatura inicial de decomposição para 5% de perda de massa e a temperatura de máxima taxa de degradação, respectivamente, obtidas a partir do pico da DTG, ( $T_p\text{PHBV}$  e  $T_p\text{PLA}$ ), foram determinadas para cada polímeros.

### 6.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede o fluxo de calor em função da temperatura da amostra com relação a um material de referência. As variações de energia permitem medir quantitativamente as transições que ocorrem na amostra e observar em que temperatura elas ocorrem.<sup>66</sup>

A análise foi realizada um equipamento TA Instruments Q 20, calibrado com índio. Em torno de 5,0 mg de amostra foi aquecida de  $25$  a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , e resfriadas com esta mesma taxa até a temperatura de  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio. Através do DSC, foi observado temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), entalpia de cristalização a frio ( $\Delta H_{cc}$ ), temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ). As medidas de fusão foram avaliadas no primeiro ciclo de aquecimento para analisar o

comportamento dos filmes após o processamento, pois serão aplicados com essas características. As medidas de cristalinidade no primeiro resfriamento. O  $X_c$  foi determinado a partir da equação abaixo:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{(w \times \Delta H_{mPHBV}^\circ) + (y \times \Delta H_{mPLA}^\circ)} \times 100$$

Onde,  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra ( $J g^{-1}$ ),  $\Delta H_{cc}$  é a entalpia de cristalização a frio ( $J g^{-1}$ ),  $w$  e  $y$  são a fração em massa de PHBV e PLA na amostra, respectivamente, e  $\Delta H_m^\circ$  é a entalpia de fusão do polímero puro com 100% de cristalinidade (para PHB,  $\Delta H_m^\circ = 146 J g^{-1}$  e para o PLA  $\Delta H_m^\circ = 93,7 J g^{-1}$ ).<sup>67</sup>

#### 6.3.4. Resistência à tração

Através do ensaio de tração é possível determinar a resistência mecânica dos materiais. Neste ensaio, é aplicada uma força longitudinal crescente nos corpos de provas até que se observe a ruptura, e neste intervalo de tempo são medidas as variações no comprimento e a força necessário para provocar essa variação. A partir da força aplicada e do alongamento do material se constrói um gráfico de tensão x deformação.

O ensaio foi realizado em uma máquina EMIC DL 10000 com célula de carga de 500N. No experimento, sete exemplares de cada amostra, medindo 3 x 0,7 cm, foram utilizados onde foram determinadas as médias do modulo de elasticidade (MPa) e a tensão máxima (MPa) e os seus desvios padrões calculados.

### 6.4. BIODEGRADABILIDADE EM SOLO

#### 6.4.1. Análise de biodegradação em solo

A biodegradação de materiais poliméricos corresponde à capacidade de ser quimicamente transformado pela ação de microrganismos (fungos, bactérias ou algas) presentes no meio onde o material vai ser degradado, em determinadas condições de umidade, temperatura e ambiente químico. A biodegradação se reflete em mudanças nas propriedades desses materiais.<sup>68</sup>

O ensaio de biodegradação em solo foi realizado utilizando um solo real fértil, visando estudar o comportamento das amostras em meio natural, de área florestal não cultivada, representativo da cidade de Porto Alegre, região sul do Brasil, que caracteriza-se por um clima subtropical úmido, com uma precipitação média anual de 1397 mm e temperatura média anual de 19,5 °C. Este solo apresentou 8% de umidade.

Os corpos de prova para os ensaios de biodegradação, com dimensões de 2,5 x 2,5 cm, foram obtidos a partir dos filmes moldados por compressão. Três corpos de prova de cada amostra foram enterrados em recipientes separados e mantidos a temperatura de 25 °C e umidade relativa de 90%. Após cada 15 dias de ensaio, até 90 dias, os corpos de prova foram retirados e secos e o grau de biodegradação dos corpos de prova foi determinado através de diferença de massa.

#### **6.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é amplamente utilizada para investigar a superfície de materiais. A técnica consiste em um feixe de elétrons que incide na amostra por linhas sucessivas e transmite o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O feixe é guiado para varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular, através de um sistema de bobinas de deflexão. O sinal de imagem resultante é devido a interação do feixe incidente com a superfície da amostra.<sup>69</sup>

A morfologia das misturas após 90 dias de ensaio de biodegradação foram analisadas por MEV. Para fins comparativos também foram avaliadas as amostras que não sofreram processo de biodegradação. A técnica foi realizada utilizando um microscópio JEOL JSM-6060, operando a uma tensão de 10 kV do Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS. Para aumentar a condutividade elétrica, as amostras foram recobertas com ouro.

## 6.5. ESTUDO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

### 6.5.1. Liberação controlada em água

A liberação dos componentes do NPK em meio aquoso se dá pela liberação iônica dos princípios ativos. De modo a determinar a eficiência dos sistemas de liberação controlada, uma análise de condutimetria foi usada para avaliar os íons liberados. A condutimetria é uma técnica eletroanalítica que se fundamenta na medida da condutividade elétrica das soluções iônicas. A condutividade depende da concentração, das cargas e da mobilidade dos íons presentes na solução. Entretanto, não é uma análise qualitativa, pois é determinada a condutividade da solução, não sendo possível especificar os íons presentes.

A avaliação da liberação controlada do fertilizante foi analisada através de medidas em triplicata de condutividade iônica baseada em métodos descritos na literatura,<sup>70</sup> em um condutímetro da marca Íon modelo DDS-12DW. Em um tubo Falcon de 50 mL foram colocados 0,5 g de amostra e 45 mL de água deionizada. De 7 em 7 dias, 10 mL da solução foram removidos para a realização das medidas de condutividade e 10 mL de água deionizada foram adicionados na solução para completar o volume inicial. Todas as amostras foram analisadas na temperatura de 21 °C e em triplicata. O período de realização do ensaio foi de 28 dias devido as limitações da técnica utilizada. Para fins de comparação, amostras com quantidades proporcionais das blendas puras, NPK e Bent também foram analisadas. O teor de fertilizantes liberados no ensaio foi calculado através da equação abaixo:

$$T_L = \frac{V_A \sum_{i=1}^{n-1} C_i + V_0 C_n}{V_0 C_T} \times 100$$

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

### **6.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A morfologia das blendas após 28 dias do ensaio de liberação controlada foi analisada por microscopia eletrônica de varredura conforme citado anteriormente no item 6.4.2. Com o propósito de comparação também foram avaliadas as amostras no tempo zero.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENIDAS

#### 7.1.1. Torque

Para avaliar a estabilidade termomecânica das amostras foram analisadas as curvas de torque obtidas durante o processamento. Os valores correspondentes ao torque estabilizado e a energia mecânica no tempo de 3 minutos de mistura das diferentes amostras processadas estão apresentados na Tabela 2. As curvas de torque vs. tempo para as blendas, blendas/NPK e blendas/NPK/Bent são mostradas na Figura 5, e as curvas de torque vs. tempo das amostras com razão PHBV/PLA 50/50 incorporadas com NPK e Bent estão representadas na Figura 6.

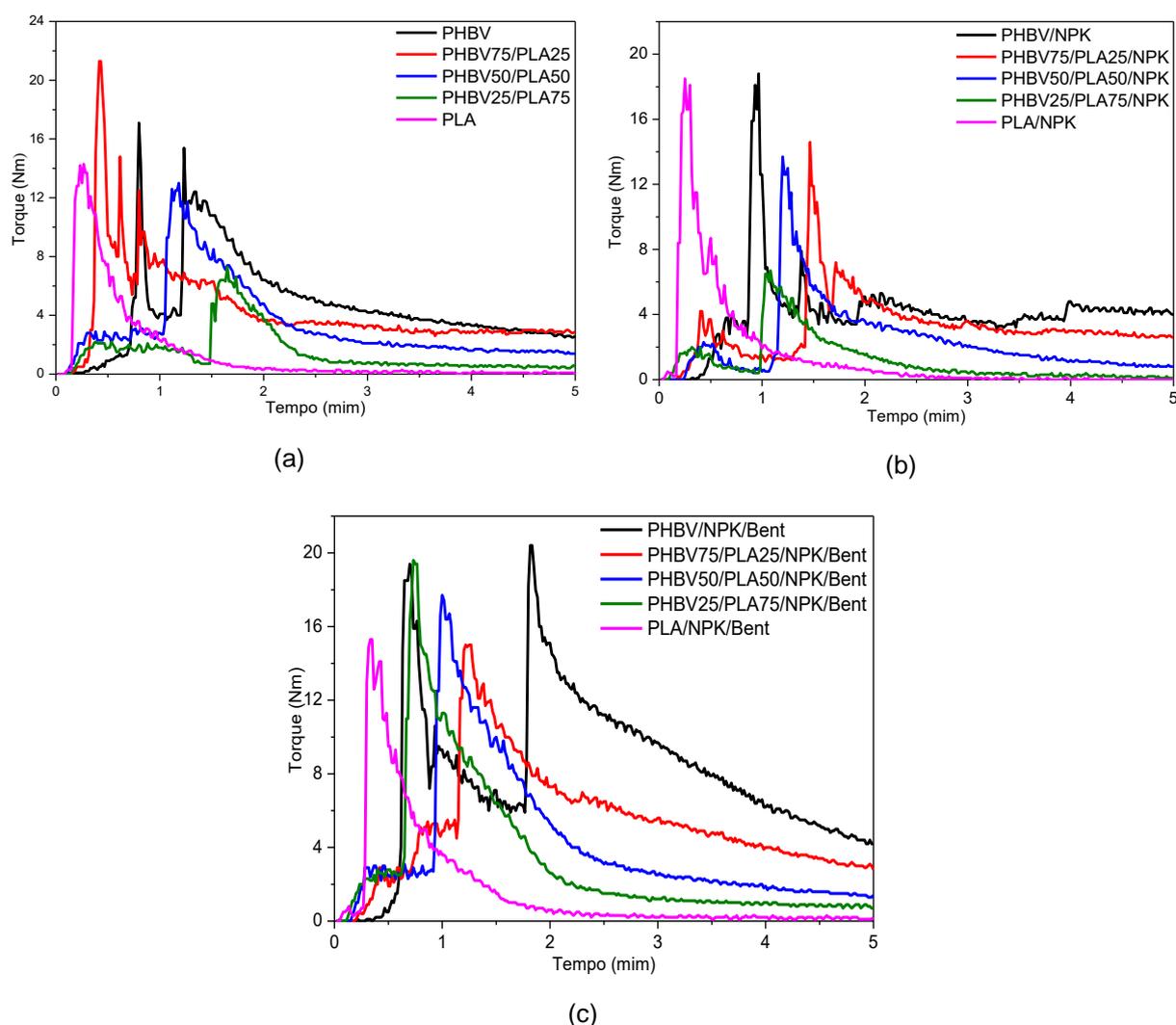
Tabela 2 - Amostras com seus torques estabilizados e energia mecânica no tempo de 3 minutos.

Amostra	Torque estabilizado (Nm)	Energia mecânica (kJ.kg <sup>-1</sup> )
PHBV	2,6	440,9
PHBV75/PLA25	2,9	343,5
PHBV50/PLA50	1,4	221,0
PHBV25/PLA75	0,5	86,9
PLA	0,0	22,0
PHBV/NPK	4,0	360,0
PHBV75/PLA25/NPK	2,6	360,0
PHBV50/PLA50/NPK	0,8	200,5
PHBV25/PLA75/NPK	0,1	39,9
PLA/NPK	0,0	11,0
PHBV/NPK/Bent	4,2	831,7
PHBV75/PLA25/NPK/Bent	2,8	482,7
PHBV50/PLA50/NPK/Bent	1,6	215,5
PHBV25/PLA75/NPK/Bent	0,7	103,4
PLA/NPK/Bent	0,2	17,2

Após a alimentação, o valor do torque diminuiu gradualmente com o tempo. Esta queda do torque ocorre devido a diminuição natural de viscosidade ocasionada pela fusão do material, porém quando ela acontece em maior proporção, existe uma

indicação de degradação ou cisão das cadeias dos polímeros com o tempo. Se o tempo de residência *in situ* desses polímeros for aumentado, as propriedades desses materiais serão afetadas negativamente.<sup>17</sup> Através da Tabela 2 e da Figura 5 é possível observar que os diferentes teores de PHBV e PLA nas amostras apresentam um comportamento distinto durante o processamento. As amostras com PHBV possuem maior torque máximo, maior torque estabilizado e uma energia mecânica mais elevada, devido ao PHBV apresentar maior massa molar, flexibilidade, estabilidade termomecânica e processabilidade.<sup>71</sup>

Figura 5 - Curvas de torque vs. tempo para as amostras (a) PHBV/PLA, (b) incorporadas com NPK e (c) com NPK/Bent, processadas à 180°C a 50 rpm durante 5 minutos.

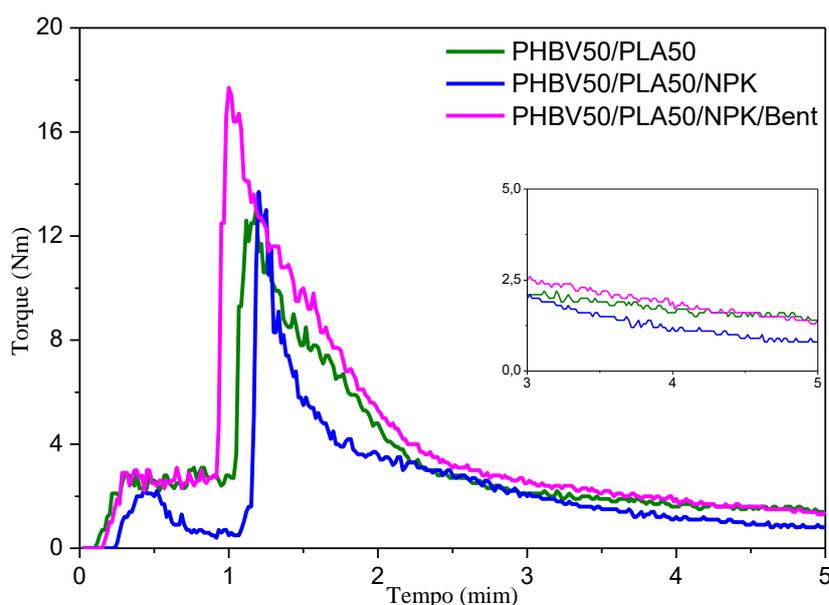


Conforme diminui o teor de PHBV nas blendas, tanto o torque quanto a energia mecânica também diminuem. Quando são analisadas as amostras apenas com PLA

é possível observar que essas possuem um torque estabilizado muito próximo a zero e um valor de energia mecânica muito inferior as blendas com PHBV, isso pode ser atribuído ao fato do PLA utilizado para esses sistemas já estar em processo de degradação, ter uma massa molar menor que o PHBV e à baixa resistência à fusão do PLA.<sup>67</sup>

É possível notar diferentes características de processamento para as diferentes cargas utilizadas. Quando comparamos as blendas puras com as blendas/NPK, através da Tabela 2 e da Figura 6, é possível notar uma diminuição tanto no torque quanto na energia mecânica para as blendas/NPK. A interação direta entre os polímeros e os princípios ativos do fertilizante levam a degradação da matriz e, conseqüentemente diminuindo a estabilidade termomecânica. Com relação as amostras que tiveram a incorporação da argila na matriz, não houve alteração significativa no torque, no entanto a energia mecânica é superior. As blendas/NPK/Bent possuem maior resistência à fusão<sup>72</sup> do que as blendas puras, devido a estrutura lamelar da argila que protege os polímeros dos princípios ativos do NPK, evitando a degradação térmica e conferindo-lhe melhor estabilidade termomecânica.

Figura 6 - Curvas de torque vs. tempo para as amostras com razão 50/50 PHBV/PLA com Diferentes cargas.



### 7.1.2. Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico dos sistemas obtidos foi avaliado através de TGA. Os valores de temperatura de degradação de 5% da massa ( $T_{5\%}$ ), temperatura de degradação máxima ( $T_p$ ) e percentual de resíduo a 600 °C estão contidos na Tabela 3. As curvas de perda de massa e DTG vs. temperatura para os diferentes sistemas obtidos são apresentadas na Figura 7 e as curvas de perda de massa e DTG vs. temperatura para as amostras com razão PHBV/PLA 50/50 incorporadas de NPK e Bent estão representadas na Figura 8.

Tabela 3 - Resultados de TGA dos sistemas obtidos para as blendas poliméricas e suas respectivas cargas.

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	$T_p$ PHBV (°C)	$T_p$ PLA (°C)	Resíduo (%)
PHBV	272	303	-	1
PHBV75/PLA25	289	311	355	0
PHBV50/PLA50	289	309	373	0
PHBV25/PLA75	289	306	375	0
PLA	311	-	375	0
PHBV/NPK	284	309	-	2
PHBV75/PLA25/NPK	281	303	336/368	2
PHBV50/PLA50/NPK	284	303	370	2
PHBV25/PLA75/NPK	298	308	376	2
PLA/NPK	314	-	374	2
PHBV/NPK/Bent	-	305	-	33
PHBV75/PLA25/NPK/Bent	280	305	367	22
PHBV50/PLA50/NPK/Bent	281	303	370	21
PHBV25/PLA75/NPK/Bent	285	306	378	21
PLA/NPK/Bent	315	-	382	13

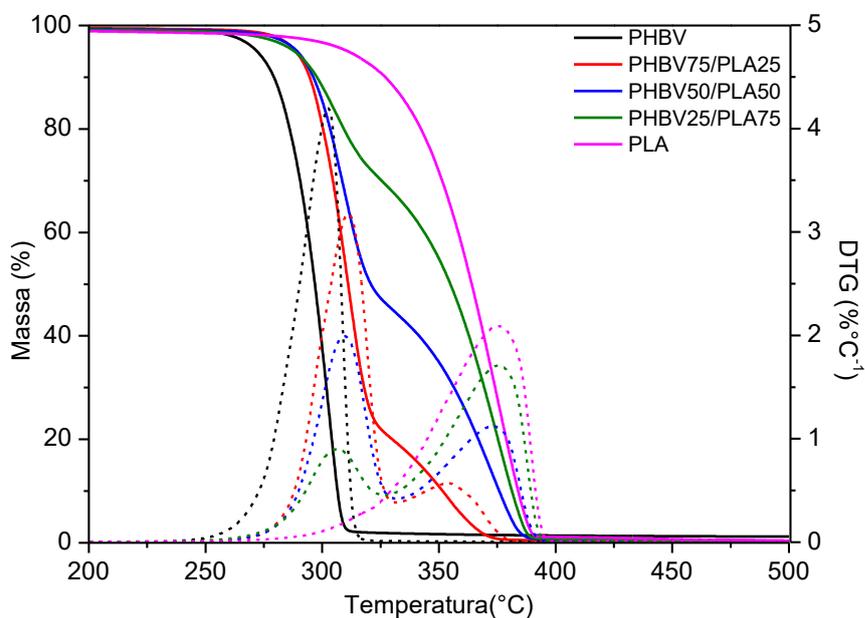
É possível observar que a perda de 5% de massa ( $T_{5\%}$ ) para a amostra de PHBV puro ocorre em 272 °C enquanto que para a amostra de PLA esse fenômeno ocorre em 311 °C, indicando que o PLA é mais estável termicamente do que o PHBV. A diferença na temperatura de degradação térmica do PHBV e PLA deve-se a diferença em sua estrutura. O PHBV e o PLA se degradam termicamente para produzir cadeias poliméricas terminadas com grupos carboxila e vinila, e os grupos terminais

carboxílicos podem catalisar a reação de hidrólise. A degradação do PLA ocorre pela clivagem da cadeia principal para formação de um oligômero cíclico, lactídeo e monóxido de carbono como produtos. A degradação térmica em PHBV segue uma cisão de cadeia aleatória em grupos éster, envolvendo um processo de eliminação de hidrogênio- $\beta$  para formar olefinas e oligômeros substituídos.<sup>17,73</sup>

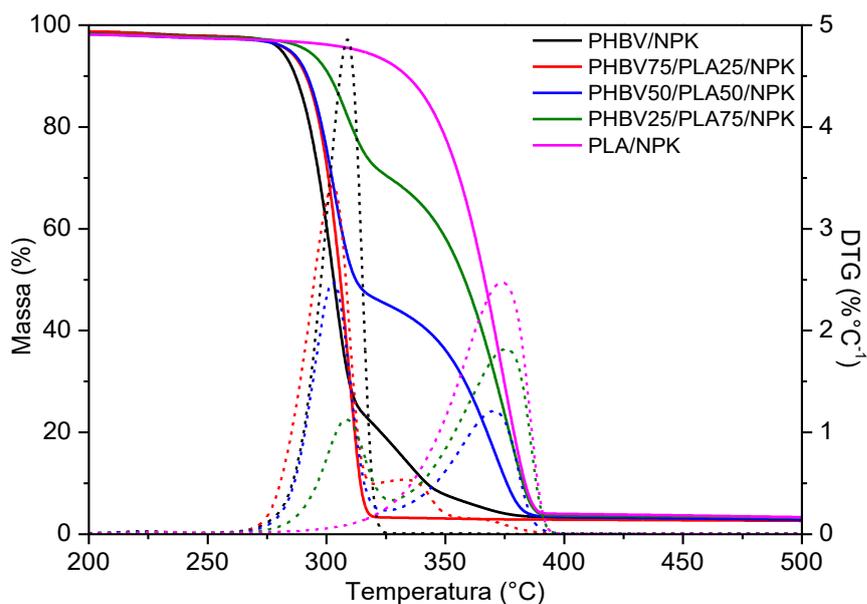
Com relação ao teor de cada polímero nas blendas é observado uma pequena variação para  $T_{5\%}$ . Quanto maior é o percentual de PLA na blenda, um leve aumento na temperatura de perda de 5% de massa é notado e, conseqüentemente, isso confere uma maior estabilidade para essa blenda.

Quando são avaliadas as temperaturas de degradação máxima das amostras é possível observar que a do PHBV ocorre em 303 °C e a do PLA em 375 °C. Isso é atribuído a maior estabilidade térmica do PLA. Com relação aos diferentes teores de cada polímero e a adição das cargas nas amostras não é observado uma variação significativa na  $T_p$ .

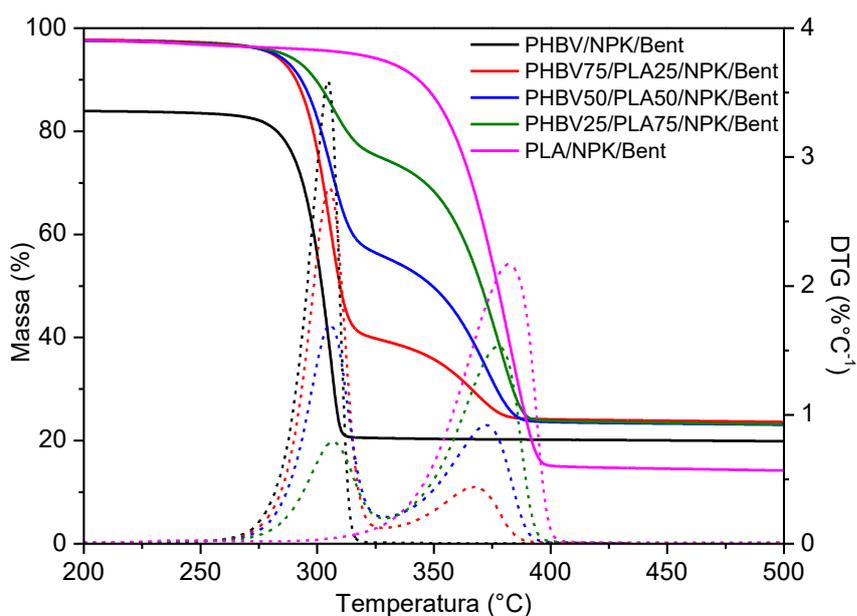
Figura 7 - Curvas de TGA e DTG vs. Temperatura obtidas para os diferentes sistemas: (a) blendas poliméricas; (b) blendas poliméricas com NPK; (c) blendas poliméricas com NPK e Bent



(a)



(b)



(c)

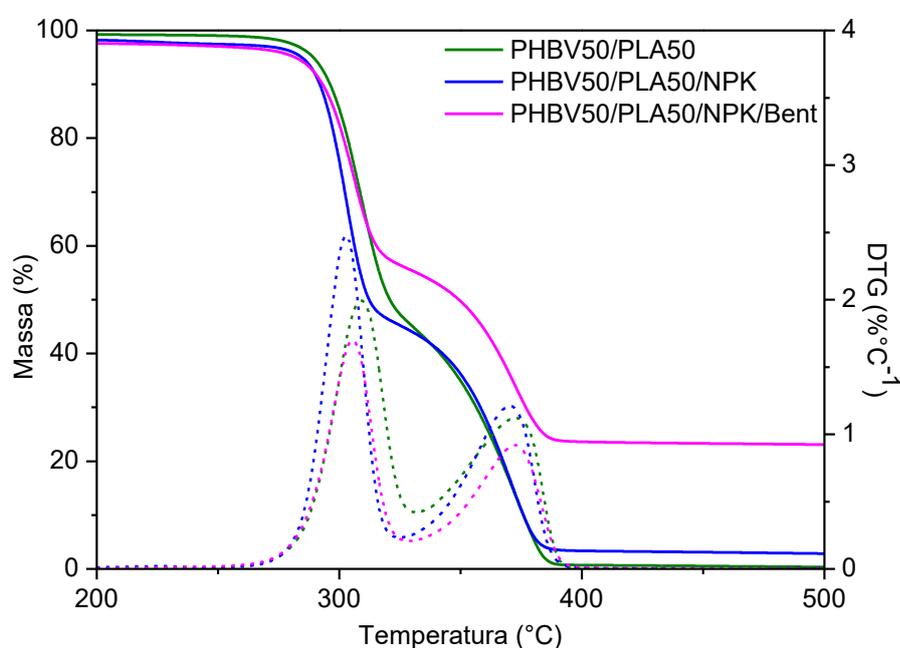
Através das curvas de DTG é possível observar que a degradação térmica para as blendas ocorre em dois estágios. A primeira degradação térmica, que ocorre em temperaturas mais baixas, entre 303 e 309 °C, está associada a degradação do PHBV, enquanto o segundo estágio, entre 355 e 375 °C, é devido a degradação do PLA.

Quando comparamos as diferentes cargas adicionadas aos sistemas, através da Figura 8, nota-se que ambas cargas apresentam um comportamento semelhante ao das blendas. A presença de fertilizante e argila não altera significativamente a

temperatura de degradação dos sistemas. Logo, a estabilidade térmica das blendas é pouco afetada pela adição de cargas.

O percentual de resíduo aumenta conforme aumenta a quantidade de carga nas amostras e ficam próximos aos valores teóricos incorporados. Quando é observada uma leve variação nesses valores, podemos atribuir aos compostos presentes tanto no fertilizante quanto na argila e ao fato da mistura não ser totalmente homogênea.

Figura 8 - Curvas de TGA e DTG vs. Temperatura obtidas para os sistemas PHBV50/PLA50 com as diferentes cargas.



### 7.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada para verificar a influência dos componentes nas características de cristalização e fusão dos diferentes sistemas. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos na análise. Os termogramas de aquecimento para as amostras são representados na Figura 9, enquanto a Figura 10 apresenta as curvas de resfriamento.

A temperatura de transição vítrea é visualizada apenas para amostras com maior percentual de PLA, variando entre 59 e 60 °C e esse valor é concordante ao encontrado na literatura.<sup>25</sup> Embora a adição de cargas leve a um aumento natural da

$T_g$ , nestas misturas tal variação não foi observada. Já para as amostras com maior teor de PHBV, não é possível observar o pico referente a  $T_g$ . Possivelmente, tal comportamento pode ser ocasionado pela taxa de aquecimento na qual a análise foi realizada.

Na Tabela 4 e na Figura 9 é possível observar que as amostras que contêm apenas PLA são as que apresentam  $T_{cc}$  superiores a 90 °C. A amostra contendo PHBV puro não apresenta a característica de cristalização a frio. Para as misturas de PHBV/PLA sem carga, somente a amostra que contém 75% de PLA apresenta  $T_{cc}$ . Quando são adicionadas as cargas, tanto do fertilizante quanto do fertilizante e da argila, todas passam a exibir  $T_{cc}$ , sendo essas muito próximas, variando entre 85 e 89 °C. Essa pequena diminuição da  $T_{cc}$  pode ser atribuída a degradação da matriz pelo NPK e ao efeito de nucleação ocasionado pela argila.<sup>74</sup>

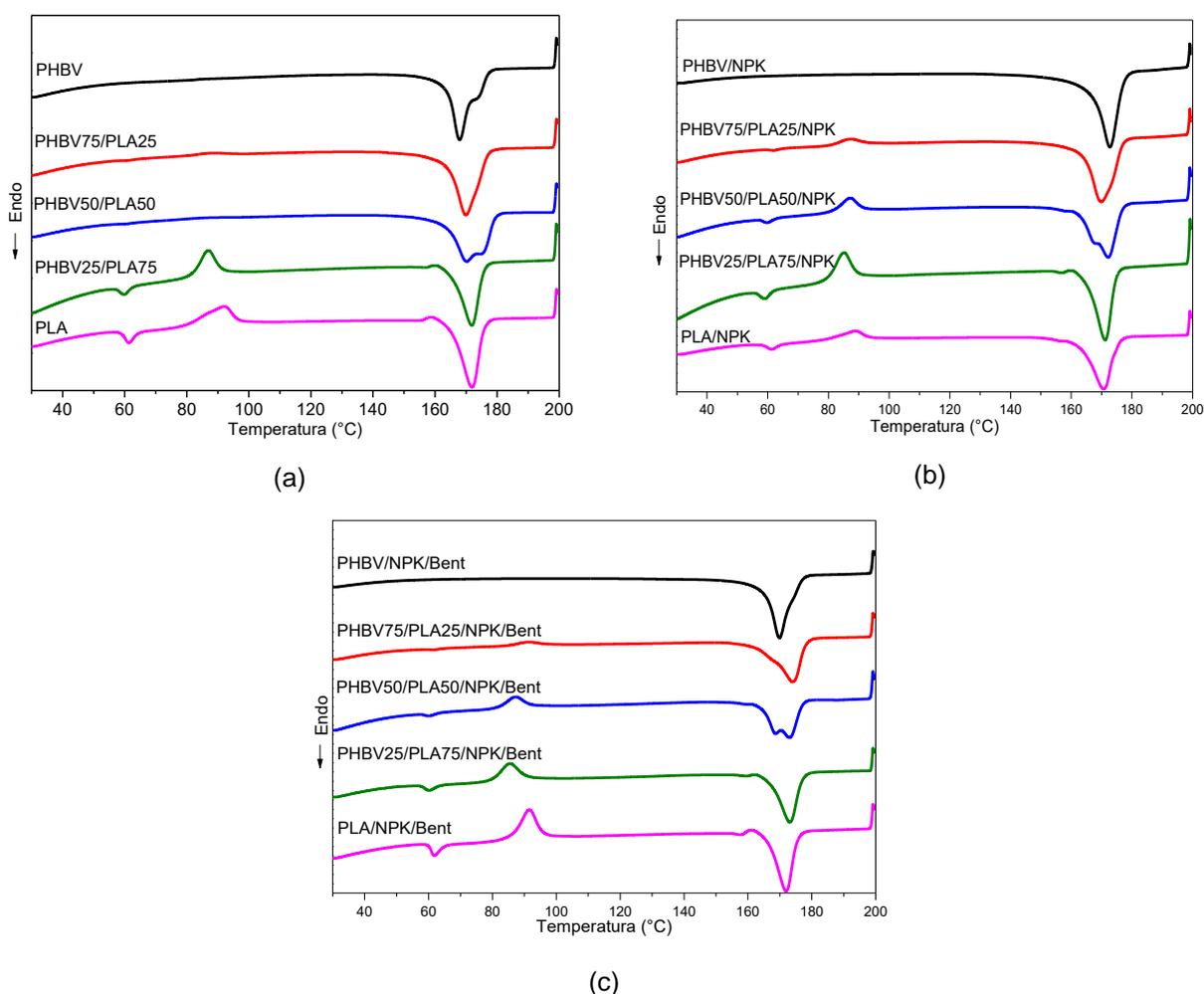
Tabela 4 - Resultados obtidos a partir do DSC para os diferentes sistemas.

Amostra	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)
PHBV	-	-	168/174	117	57
PHBV75/PLA25	-	-	170	81	-
PHBV50/PLA50	-	-	170/176	82	-
PHBV25/PLA75	60	87	172	89	-
PLA	62	92	172	106	41
PHBV/NPK	-	-	173	86	74
PHBV75/PLA25/NPK	-	87	170	76	-
PHBV50/PLA50/NPK	60	87	167/172	73	-
PHBV25/PLA75/NPK	59	85	171	86	-
PLA/NPK	61	90	171	109	66
PHBV/NPK/Bent	-	-	170	101	78
PHBV75/PLA25/NPK/Bent	-	89	174	98	-
PHBV50/PLA50/NPK/Bent	-	87	168/173	96	-
PHBV25/PLA75/NPK/Bent	60	85	173	92	-
PLA/NPK/Bent	62	91	172	110	38

As características de fusão foram analisadas utilizando o primeiro aquecimento, de modo a analisar as propriedades do material da maneira como ele será aplicado.

Com relação ao teor de PHBV/PLA, as temperaturas de fusão estão muito próximas, variando entre 167 e 176 °C. As amostras PHBV50/PLA50, PHBV50/PLA50/NPK e PHBV/50/PLA50/NPK/Bent apresentam dois picos de fusão, correspondentes aos polímeros puros. Para todas as formulações, a adição de cargas não altera significativamente a  $T_m$  das blendas.

Figura 9 - Curvas de aquecimento para os sistemas obtidos: (a) blendas; (b) blendas/NPK; (c) blendas/NPK/Bent

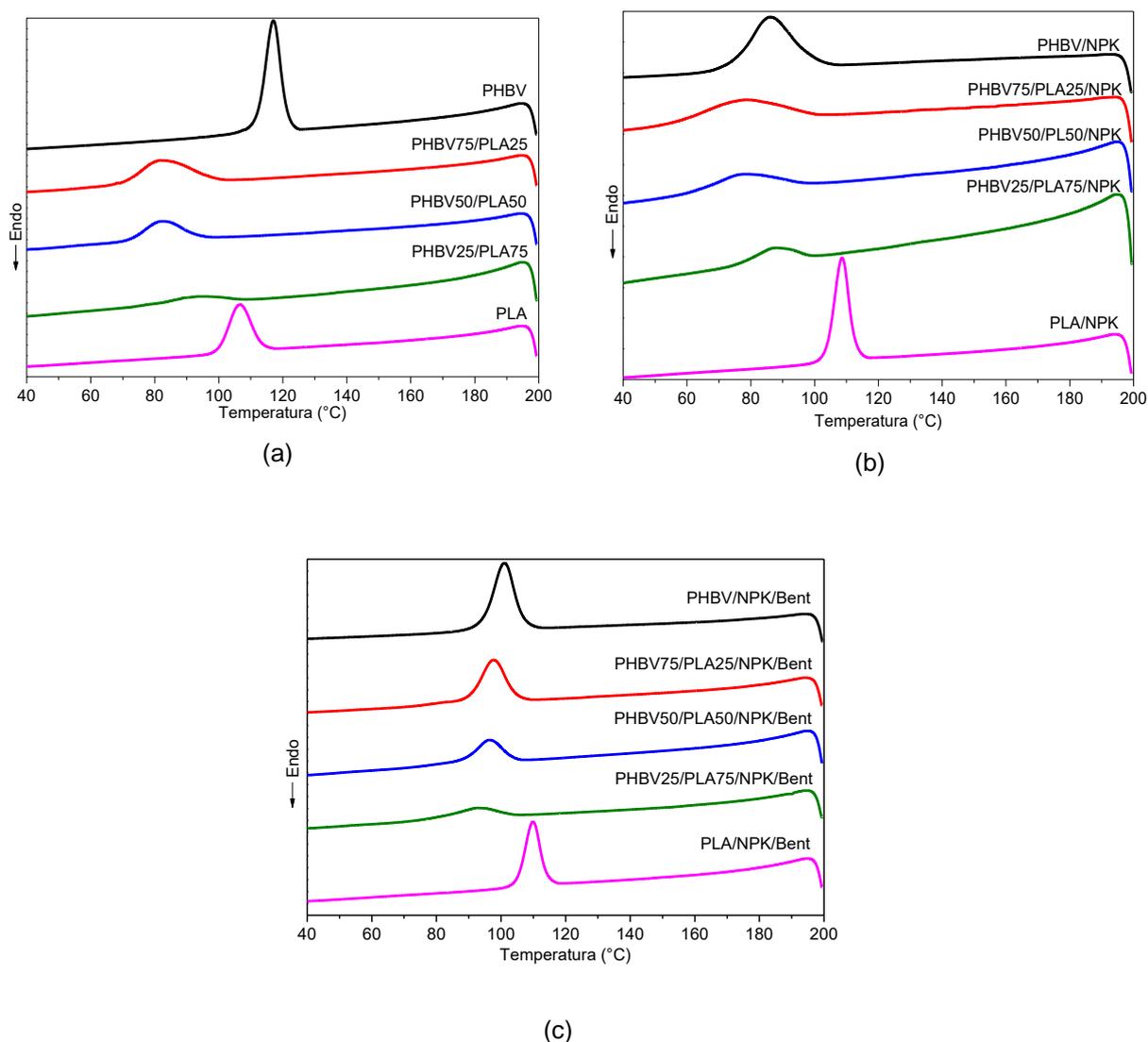


As características de cristalização podem ser discutidas através da Figura 10. É possível observar que os polímeros puros apresentam  $T_c$  mais elevadas quando comparadas com as blendas. Com relação a adição das cargas, o NPK diminui os valores de  $T_c$  e a adição de NPK/Bent ocasiona um pequeno aumento nas  $T_c$ , possivelmente devido a degradação dos grupos funcionais dos polímeros e aos efeitos de nucleação da nanopartícula, respectivamente. Essas variações indicam que os

diferentes percentuais de cada polímero e a incorporação das cargas fazem com que o processo de cristalização seja alterado.

O grau de cristalização não pode ser calculado para as blendas, pois o pico de fusão se sobrepõe e não podem revelar a informação respectiva para cada um dos dois componentes. Para o PLA, com relação ao PHBV, é observado uma diminuição no  $X_c$ , devido a  $T_{cc}$ , característica do PLA.

Figura 10 - Curvas de resfriamento para os sistemas obtidos: (a) blendas; (b) blendas/NPK; (c) blendas/NPK/Bent.



#### 7.1.4. Resistência à tração

O ensaio de resistência a tração foi realizado para avaliar as propriedades mecânicas das misturas. A Tabela 5 e a Figura 11 apresentam os valores do módulo

de elasticidade e a tensão máxima na ruptura para as misturas. A amostra PLA/NPK não apresenta valores para essa análise devido a sua fragilidade, elas quebravam com a pressão das garras do equipamento.

Tabela 5 - Resultados obtidos no ensaio de tração para os diferentes sistemas.

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão máxima (MPa)
PHBV	526,72 ± 85,67	31,93 ± 2,49
PHBV75/PLA25	566,39 ± 91,18	27,78 ± 6,60
PHBV50/PLA50	757,07 ± 75,87	38,66 ± 7,26
PHBV25/PLA75	707,13 ± 69,07	28,76 ± 6,29
PLA	562,60 ± 75,27	21,73 ± 5,41
PHBV/NPK	460,56 ± 36,47	32,10 ± 2,07
PHBV75/PLA25/NPK	511,27 ± 55,37	21,91 ± 5,40
PHBV50/PLA50/NPK	751,53 ± 108,96	19,26 ± 4,16
PHBV25/PLA75/NPK	405,59 ± 103,96	8,13 ± 3,35
PLA/NPK	Filme frágil*	Filme frágil*
PHBV/NPK/Bent	887,10 ± 300,75	24,39 ± 2,73
PHBV75/PLA25/NPK/Bent	856,90 ± 237,15	16,77 ± 3,82
PHBV50/PLA50/NPK/Bent	562,57 ± 113,08	16,62 ± 3,48
PHBV25/PLA75/NPK/Bent	535,76 ± 65,10	14,07 ± 3,26
PLA/NPK/Bent	316,33 ± 165,68	10,94 ± 3,30

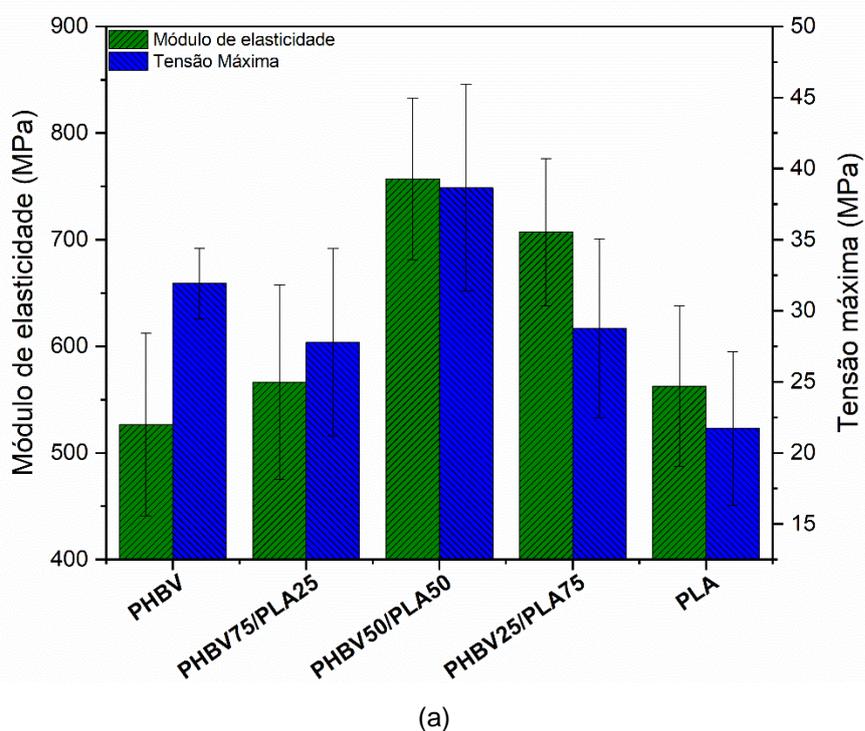
\*Não foi possível realizar o ensaio.

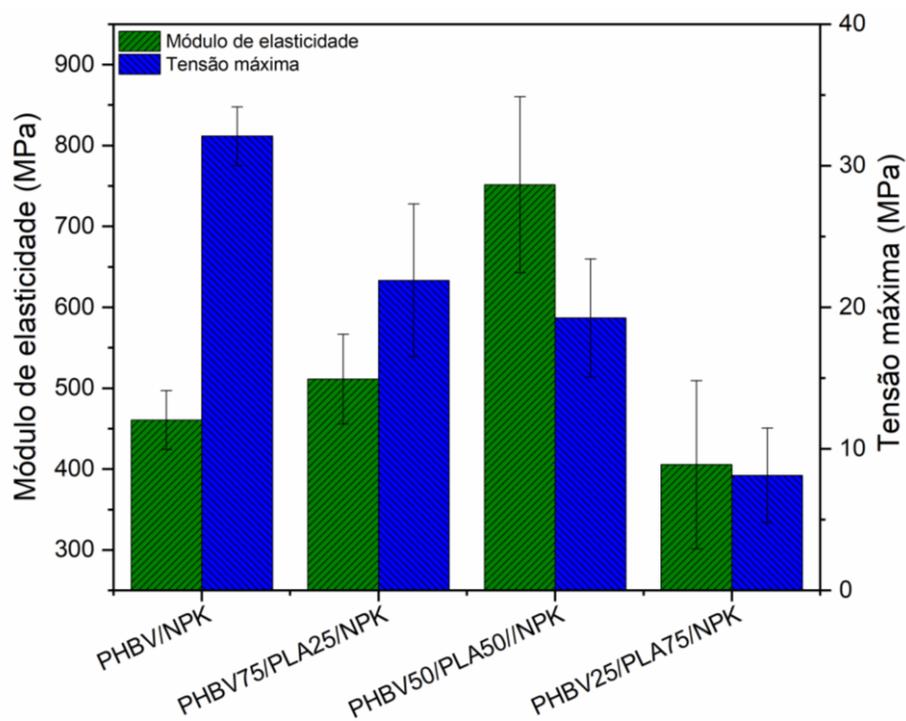
Quando são analisados os módulos de elasticidade das blendas e das blendas/NPK é constatado um comportamento semelhante. As amostras com apenas PHBV ou PLA apresentam os menores valores enquanto as blendas 50/50 apresentam os maiores valores. Isso demonstra que as blendas têm sua rigidez aumentada quando comparadas com os polímeros puros. Para as amostras que contém fertilizante, o módulo de elasticidade é menor quando comparado com os das blendas, possivelmente devido a degradação nos polímeros ocasionada pelo NPK durante o processamento. Para as amostras blendas/NPK/Bent, ocorre uma diminuição significativa no módulo de elasticidade quando é aumentado o teor de PLA, mostrando que a argila reforça as propriedades mecânica do PHBV e tem uma

tendência de redução para o PLA. Possivelmente, isso se deve ao fato da fase de PLA apresentar uma menor massa molecular e, conseqüentemente, menores propriedades em relação ao PHBV.

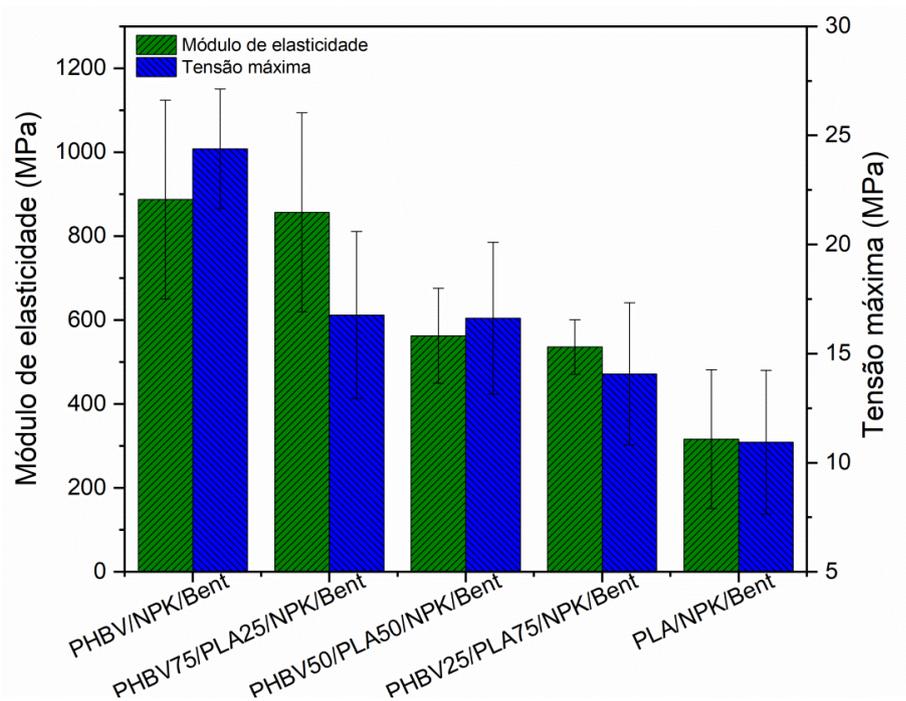
Quanto a tensão máxima, nota-se uma diminuição quando são adicionadas as cargas, comparativamente as blendas puras. Possivelmente, isso ocorre pela maior probabilidade de o filme romper onde encontra-se a carga devido a pontos de tensão. Com relação aos diferentes teores de cada polímero nas amostras, há uma tendência de maior resistência para o maior percentual de PHBV. Logo, as cargas interagem mais destrutivamente com o PLA do que com PHBV. O maior grau de degradação da matriz de PLA em comparação com o PHBV, possivelmente ocorre devido as diferentes massas moleculares das matrizes, o que torna os grupos funcionais do PLA mais disponíveis a ação do fertilizante.

Figura 11 - Módulo de elasticidade e tensão máxima para os diferentes sistemas obtidos, sendo (a) blendas puras, (b) blendas/NPK e (c) blendas/NPK/Bent.





(b)



(c)

## 7.2. BIODEGRADABILIDADE EM SOLO

### 7.2.1. Análise de biodegradação em solo

O ensaio de biodegradação foi realizado para determinar a velocidade com que as cadeias são consumidas e para avaliar a influência do percentual de cada polímero e das cargas no processo. A Tabela 6 apresenta a variação de massa dos sistemas submetidos ao ensaio de biodegradação em um período de 90 dias. A Figura 12 mostra as imagens dos filmes no tempo antes e após o processo de biodegradação.

Tabela 6 - Variação percentual de massa das amostras submetidas a biodegradação em solo natural.

Amostra	Tempo (dias)					
	15	30	45	60	75	90
	Massa (%)					
PHBV	0,50	-0,75	-4,71	-3,09	-4,36	-4,99
PHBV75/PLA25	0,27	0,03	-0,65	-1,25	-1,72	-1,56
PHBV50/PLA50	0,49	0,44	-0,48	-0,55	-0,47	-0,43
PHBV25/PLA75	0,44	0,85	0,64	0,35	0,54	0,25
PLA	0,47	0,88	0,80	0,88	0,44	0,67
PHBV/NPK	-1,38	-8,92	-12,41	-8,58	-11,93	-6,55
PHBV75/PLA25/NPK	1,42	2,47	-2,23	-2,67	-1,06	-0,94
PHBV50/PLA50/NPK	1,45	-0,46	-2,28	-1,62	-1,41	-2,80
PHBV25/PLA75/NPK	1,80	1,46	-1,54	-1,55	1,78	-2,78
PLA/NPK	-0,09	2,07	-2,61	1,92	3,13	1,53
PHBV/NPK/Bent	-0,95	-15,05	-20,27	-22,74	-34,32	-22,67
PHBV75/PLA25/NPK/Bent	2,66	7,95	-2,24	-3,47	-26,54	-21,25
PHBV50/PLA50/NPK/Bent	2,18	1,26	-1,15	-1,19	-3,87	-3,21
PHBV25/PLA75/NPK/Bent	2,41	4,38	-0,53	0,07	-2,46	-4,32
PLA/NPK/Bent	0,31	2,81	-1,07	-0,11	-1,62	-3,64

Durante os primeiros 15 dias do ensaio de biodegradação, a grande maioria das amostras apresentou um aumento de massa. Esse ganho de massa é atribuído à adesão e ao crescimento das colônias de microrganismos, fungos e bactérias nos filmes.<sup>75</sup>

A partir de 30 dias, as amostras PHBV/NPK e PHBV/NPK/Bent apresentaram significativa perda de massa e seus filmes tornaram-se frágeis e quebradiços, enquanto os demais filmes continuavam a aumentar sua massa

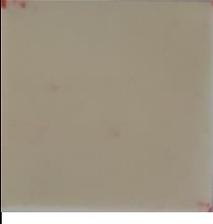
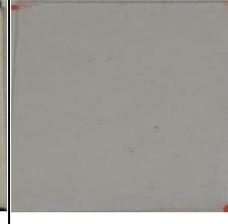
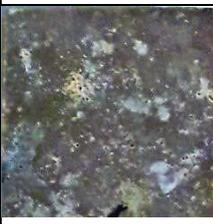
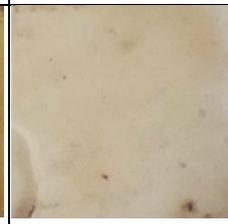
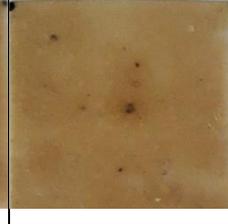
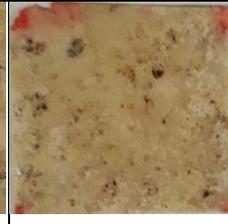
Transcorridos 45 dias de biodegradação, grande parte das amostras exibiram perda de massa. Apenas PHBV25/PLA75 e PLA aumentaram a massa. Essa taxa de biodegradação mais lenta para o PLA é devido ao processo ocorrer em duas etapas, hidrólise e consumo dos oligômeros.<sup>76</sup> A perda de massa observada nos filmes de PLA com carga é atribuída a falhas estruturais do material, que os torna quebradiços e frágeis.

Após 60 dias até o fim do ensaio, as amostras continuaram aumentando a taxa de biodegradação. Logo, com maior tempo de ensaio, os filmes ficavam mais fragilizados, apresentavam falhas e regiões mais claras.

Quando avaliamos a influência do teor de cada polímero no percentual de biodegradação, observamos que esse processo ocorre mais rapidamente no PHBV que no PLA. A biodegradação mais lenta deve-se ao fato do PLA sofrer hidrólise primeiro diminuindo o seu peso molecular e, depois, os oligômeros de baixo peso molecular é que são consumidos por microrganismos.<sup>77</sup> O PHBV é diretamente consumido por microrganismos, não sendo necessária a produção de oligômeros de baixo peso molecular, sendo assim, sua biodegradação ocorre com uma taxa mais rápida.<sup>78</sup>

Comparando as blendas em relação às cargas, a maior taxa de biodegradação com o NPK pode ser atribuída a menor massa molar dos polímeros devido a interação com os princípios ativos do fertilizante durante o processamento. Quando comparamos com NPK/Bent, a maior perda de massa é devido ao alto teor de argila nos filmes, ou seja, a argila está sendo perdida para o meio.

Figura 12 - Imagens comparativas dos filmes do ensaio de biodegradação em solo no tempo zero e após 90 dias para os diferentes sistemas.

		PHBV	PHBV75/ PLA25	PHBV50/ PLA50	PHBV25/ PLA75	PLA
Blendas	Tempo zero					
	90 dias					
Blendas/NPK	Tempo zero					
	90 dias					
Blendas/NPK/Bent	Tempo zero					
	90 dias					

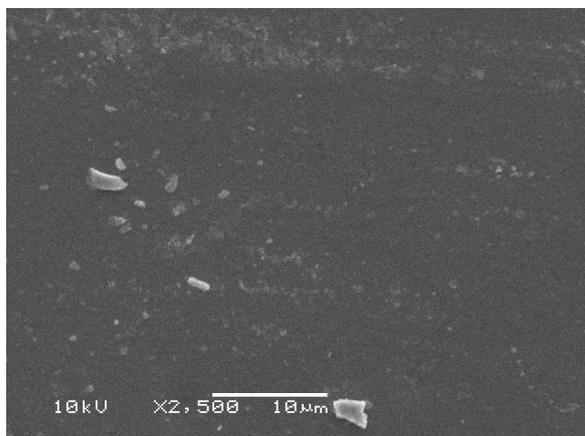
### 7.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para maior entendimento da análise de biodegradação em solo foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a morfologia das amostras 50/50 antes e após a biodegradação. As micrografias são apresentadas na Figura 13.

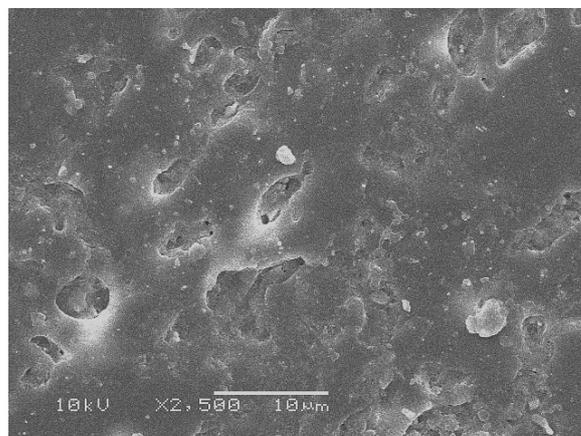
A blenda PHBV50/PLA50 apresenta uma estrutura mais homogênea quando comparada com os sistemas que tiveram NPK e NPK/Bent incorporados. Essa maior homogeneidade pode estar relacionada com a maior organização estrutural dessa amostra, que conseqüentemente terá uma menor taxa de biodegradação, pois os microrganismos consomem primeiramente a região amorfa dos filmes.

Comparando os sistemas que sofreram o processo de biodegradação, é perceptível que todos foram bastante afetados pela ação dos microrganismos. Entretanto, é possível observar que a amostra PHBV50/PLA50/NPK/Bent é a com maior degradação, que ocorre em camadas na superfície e no interior do filme. O que confirma os resultados de perda de massa mostrados na Tabela 6, comprovando a influência das cargas no processo de biodegradação. Para o filme com adição de NPK, é visível uma maior degradação na superfície, e no interior do filme isso é menos acentuado. Para a blenda pura é observada a estrutura menos degradada, pois sem a incorporação de cargas, existem menores falhas estruturais e, conseqüentemente, uma maior resistência ao ataque de microrganismos.

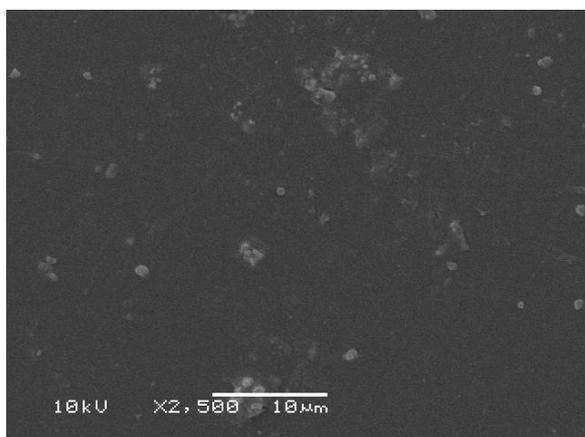
Figura 13 - MEV dos filmes (a) PHBV50/PLA50, (b) PHBV50/PLA50 90 dias, (c) PHBV50/PLA50/NPK, (d) PHBV50/PLA50/NPK 90 dias, (e) PHBV50/PLA50/NPK/Bent e (f) PHBV50/PLA50/NPK/Bent 90 dias.



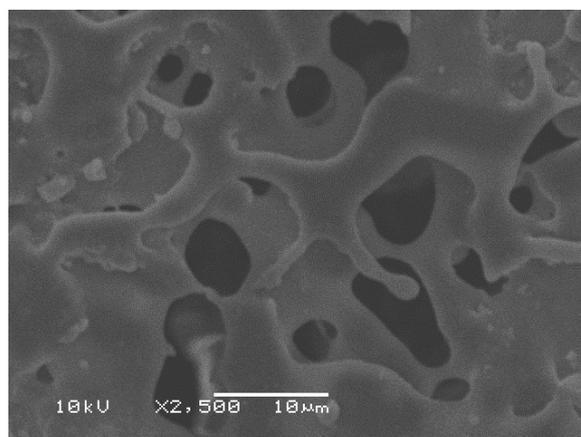
(a)



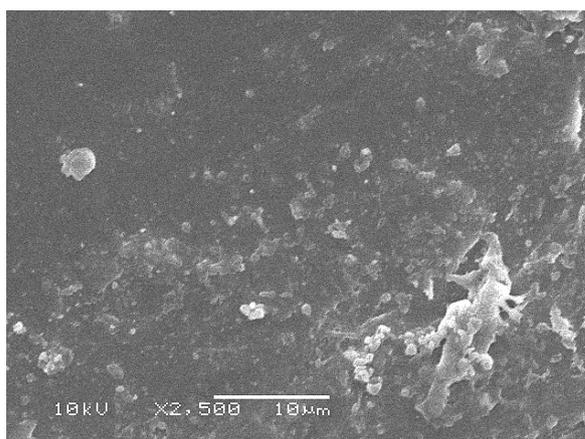
(b)



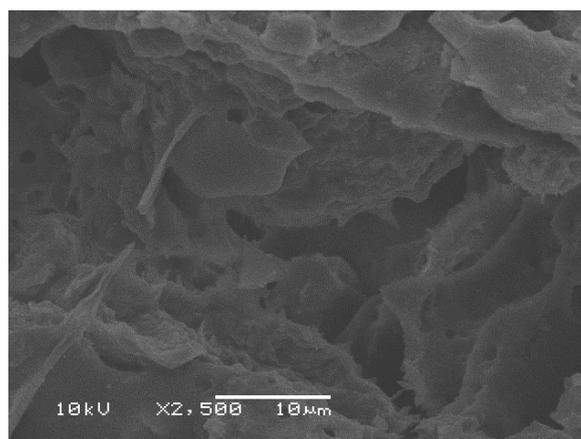
(c)



(d)



(e)



(f)

### 7.3. ESTUDO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

#### 7.3.1. Liberação controlada em água

Para avaliar a quantidade de compostos liberados, foi realizado o ensaio de liberação controlada em água, através de medidas de condutividade iônica, os valores das médias de condutividade estão contidos na Tabela 7. A Tabela 8 e Figura 14 apresentam os percentuais de princípios ativos liberados nos diferentes sistemas após 28 dias de ensaio.

Tabela 7: Valores de condutividade iônica obtidos no ensaio de liberação controlada.

Amostra	Tempo (dias)			
	7	14	21	28
Condutividade iônica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )				
NPK	5475,0	3450,0	2845,0	2390,0
PHBV	10,56	12,78	10,78	10,38
PHBV75/PLA25	12,38	8,35	8,97	8,15
PHBV50/PLA50	11,25	7,58	8,07	7,23
PHBV25/PLA75	14,34	8,77	8,26	7,49
PLA	14,83	7,45	9,16	7,18
PHBV/NPK	327,0	210,8	166,0	138,8
PHBV75/PLA25/NPK	306,3	209,4	185,1	164,5
PHBV50/PLA50/NPK	418,0	242,7	213,7	179,8
PHBV25/PLA75/NPK	370,7	208,6	189,8	167,7
PLA/NPK	422,0	250,3	205,2	185,6
PHBV/NPK/Bent	332,0	237,3	213,2	229,2
PHBV75/PLA25/NPK/Bent	415,0	269,3	232,3	222,0
PHBV50/PLA50/NPK/Bent	418,0	283,0	246,0	239,0
PHBV25/PLA75/NPK/Bent	517,0	344,0	294,0	271,3
PLA/NPK/Bent	549,3	320,7	268,7	234,7

Todas as amostras puras apresentaram medidas de condutividade devido aos íons presentes na água, sendo este valor normalizado para um valor de condutividade nula.

Através da Tabela 7 é possível notar que todos os sistemas apresentam um perfil semelhante, onde é observado continuamente a redução da condutividade iônica. Inicialmente, são obtidos os maiores valores de condutividade iônica. Após, 14 dias ocorre uma redução significativa da condutividade iônica. Após 21 dias a redução da condutividade iônica ocorre mais lentamente até o final do experimento.

Tabela 8 - Percentual de princípios ativos liberados nos sistemas obtidos.

Amostra	Teor liberado (%)
PHBV	1,00
PHBV75/PLA25	0,30
PHBV50/PLA50	0,00
PHBV25/PLA75	0,11
PLA	0,00
PHBV/NPK	26,68 ± 7,31
PHBV75/PLA25/NPK	31,29 ± 1,61
PHBV50/PLA50/NPK	34,54 ± 4,25
PHBV25/PLA75/NPK	32,13 ± 1,55
PLA/NPK	35,62 ± 1,06
PHBV/NPK/Bent	43,20 ± 11,87
PHBV75/PLA25/NPK/Bent	42,23 ± 2,61
PHBV50/PLA50/NPK/Bent	45,35 ± 0,91
PHBV25/PLA/NPK/Bent	51,66 ± 0,78
PLA/NPK/Bent	45,09 ± 1,20

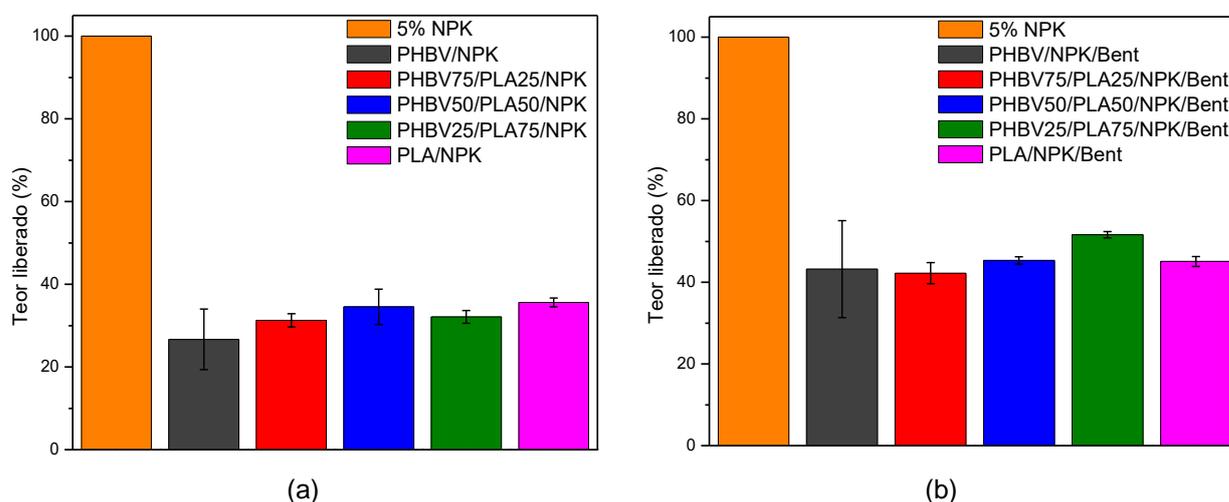
Conforme observado na Tabela 8 valores significativos dos princípios ativos liberados são observados para as amostras com NPK e NPK/Bent. Com relação aos diferentes percentuais dos polímeros nos filmes, é observada uma tendência a maior liberação para amostras com maior concentração de PLA. Isso propõe que o PLA sofre uma maior degradação hidrolítica do que o PHBV, ocasionando uma maior liberação de fertilizantes.

Com relação as cargas, os filmes com NPK/Bent apresentam maior taxa de liberação. Isso é atribuído ao alto teor de carga, fazendo com que as amostras apresentem mais falhas e, conseqüentemente, a liberação ocorra mais rapidamente.

Logo, pode-se afirmar que o NPK não incorporou na estrutura lamelar da argila durante o processamento.

Diferente do NPK puro, conforme observado através da Figura 14, os sistemas poliméricos obtidos atuam liberando os compostos gradativamente. O mecanismo de liberação ocorre primeiramente nas regiões amorfas dos filmes, onde há maior probabilidade de reações de hidrólise a ao intumescimento, fazendo com que os compostos sejam difundidos em diferentes tempos das cadeias. Os sistemas estudados reduzem entre 50 e 70% a liberação dos componentes, indicando que atuam como controladores de liberação de compostos.

Figura 14 - Gráfico comparativo do percentual de compostos ativos liberados, (a) blendas/NPK e (b) blendas/NPK/Bent.

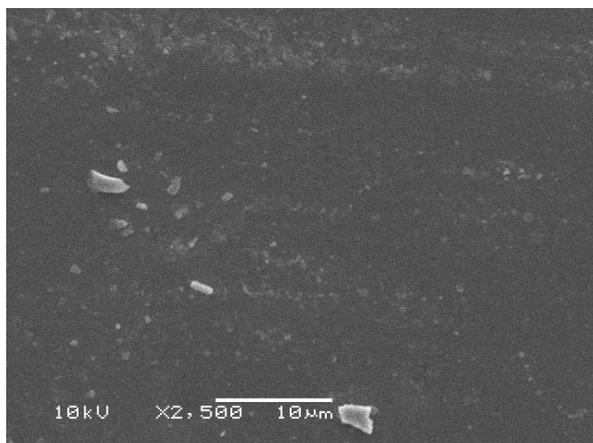


As blendas obtidas se mostram mais eficientes quando comparadas com os sistemas onde o agroquímico é revestido por polímeros<sup>79</sup>. Isso deve-se ao fato que em sistemas de revestimento a película protetora do agroquímico pode se romper e, conseqüentemente, todo o princípio ativo será liberado para o meio.

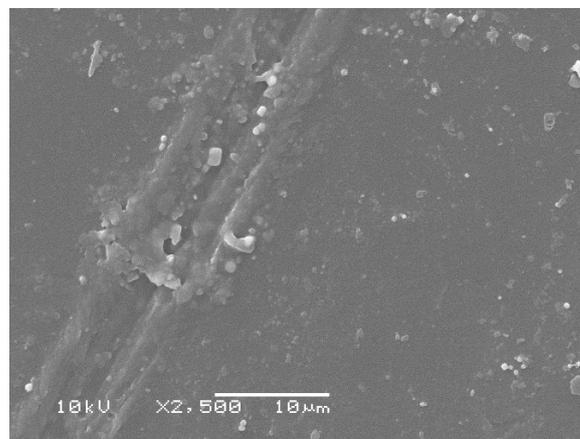
### 7.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos filmes foi avaliada de modo a observar a relação da estrutura com o percentual de compostos liberados. A Figura 15 apresenta as micrografias de MEV para as amostras 50/50 no tempo zero e após 28 dias do ensaio de liberação controlada.

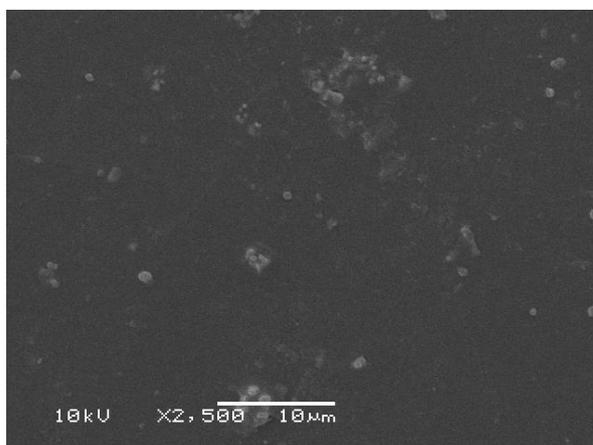
Figura 15 - MEV das blendas (a) PHBV50/PLA50, (b) PHBV50/PLA50 28 dias, (c) PHBV50/PLA50/NPK, (d) PHBV50/PLA50/NPK 28 dias, (e) PHBV50/PLA50/NPK/Bent e (f) PHBV50/PLA50/NPK/Bent 28 dias.



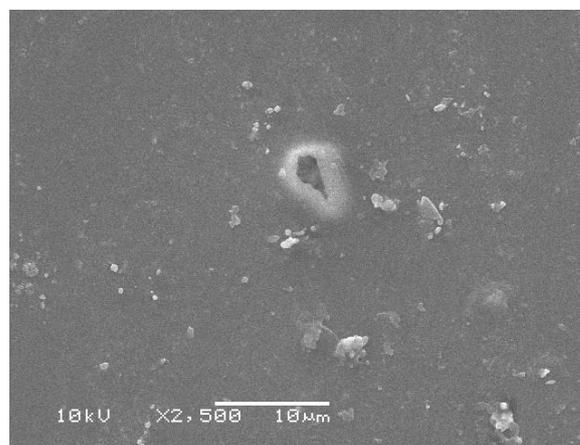
(a)



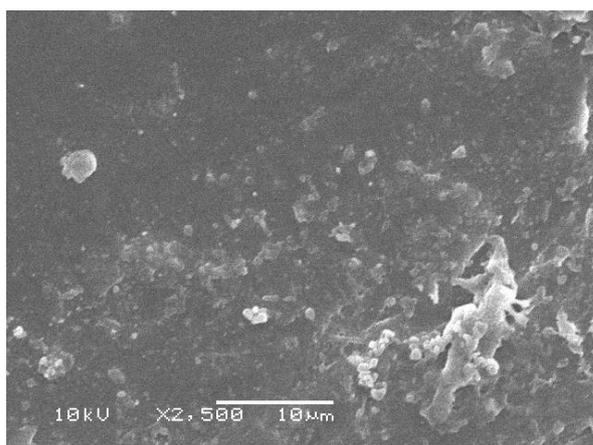
(b)



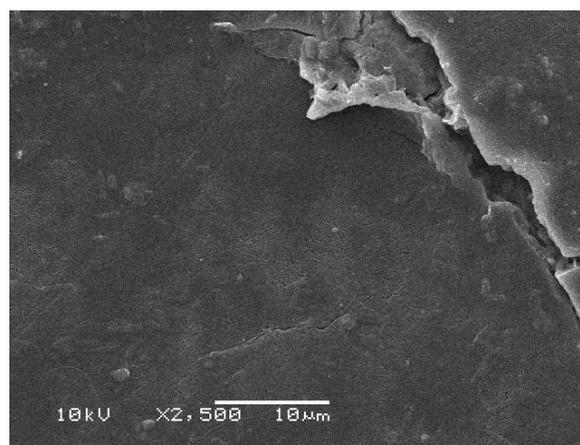
(c)



(d)



(e)



(f)

É possível observar que a morfologia de todas as amostras foi influenciada pelo processo de liberação controlada. As imagens de MEV corroboram com os dados apresentados na Tabela 7. Nota-se que o filme que apresenta mais falha em sua estrutura é o que tem incorporado NPK/Bent, fazendo com que o seu teor de compostos liberados seja maior. A amostra com NPK, também apresenta falhas estruturais, entretanto, essas são menores comparadas com NPK/Bent e, conseqüentemente, apresentam menor percentual de compostos ativos liberados. A mudança na morfologia da blenda PHBV50/PLA50 deve-se a degradação hidrolítica e ao intumescimento pela ação da água.

#### 7.4. ANÁLISE DE CUSTOS

Para a aplicabilidade dos sistemas na indústria, foi realizada uma análise de custos dos polímeros e das cargas utilizadas para a produção dos filmes. Os valores referentes a cada matéria-prima estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 9 - Custo das matérias-primas.

Matéria-prima	Preço (R\$/kg)
PHBV	14,80
PLA	7,80
NPK	10,70
Bent	16,70

O valor da produção dos filmes dependerá do percentual de cada polímero na matriz e das cargas utilizadas. O cálculo para o custo total, foi baseado na produção de 1 kg de filme das blendas 50/50.

Tabela 10 - Custo da produção dos filmes.

Amostra	PHBV	PLA	NPK	Bent	Total
PHBV50/PLA50	R\$ 7,40	R\$ 3,90	-	-	R\$ 11,30
PHBV50/PLA50/NPK	R\$ 6,66	R\$ 3,51	R\$ 0,54	-	R\$ 10,71
PHBV50/PLA50/NPK/Bent	R\$ 4,81	R\$ 2,54	R\$ 0,54	R\$ 5,01	R\$ 12,90

Sabe-se que ao valor final da produção dos filmes devem ser considerados os gastos operacionais e de manutenção. Também é necessária uma margem de lucro, aumentando, assim, o preço total dos produtos.

O custo de 1 kg de PHBV50/PLA50/NPK não é consideravelmente superior ao valor de 1 kg de fertilizante. Deve-se considerar que a quantidade aplicada de fertilizantes convencionais é bem maior do que fertilizantes de liberação controlada. Sendo assim, o consumidor que optar por fertilizante convencional, além dos gastos com o produto e poderá prejudicar o ambiente de plantio. Além disso, o desenvolvimento esperado das plantas será menor do que quando comparados com os sistemas de liberação controlada. Diante disso, o produto torna-se bastante viável industrialmente.

## 8. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram obtidos diferentes sistemas poliméricos para aplicação na liberação controlada de fertilizantes do tipo NPK utilizando como matriz diferentes razões PHBV/PLA através do processamento no estado fundido. O processamento interferiu nas propriedades das blendas, pois quando é incorporado apenas o fertilizante, o princípio ativo desse, interage diretamente com os polímeros, degradando a matriz. Porém, quando se adiciona a Bent, essa confere uma estabilidade aos sistemas, devido a sua estrutura lamelar proteger os grupamentos funcionais dos polímeros.

A partir das análises térmicas foi observado que as blendas obtidas, são estáveis termicamente. A adição de cargas aos sistemas não ocasiona mudanças significativas nessa estabilidade e a janela de processamento dos materiais não é afetada. Com relação as propriedades mecânicas, tanto as cargas quanto os diferentes percentuais de cada polímero afetam diretamente as propriedades.

O ensaio de biodegradação mostrou um comportamento já descrito na literatura, onde as amostras que apresentaram maior perda de massa são as que têm maior percentual de PHBV. Para ambos os sistemas uma maior degradação também é observada e pode ser atribuída às falhas estruturais ocasionadas pela adição das cargas. As amostras com NPK apresentam maior perda de massa devido à massa molar do polímero ser afetada durante o processamento, e com relação à NPK/Bent, a maior perda de massa pode estar relacionada ao alto percentual de argila nos filmes.

O estudo de liberação controlada dos componentes ativos mostrou que o NPK puro libera todos seus componentes logo no início do ensaio. Os sistemas produzidos neste trabalho, liberaram os compostos ativos gradualmente. As blendas com maior teor de PLA apresentam uma maior taxa de liberação, atribuída a degradação hidrolítica. Com relação as cargas, foi observado que as amostras com um maior teor de cargas, NPK/Bent, apresentam mais susceptibilidade a falhas estruturais e conseqüentemente liberam mais. Diante disso, é possível afirmar que o NPK não foi incorporado nas lamelas da argila durante o processamento.

Esses resultados indicam grande potencial para a aplicação dos sistemas obtidos como fertilizantes de liberação controlada. Além disso, a biodegradabilidade dos sistemas é muito interessante, pois poderá reduzir danos ambientais. Para cada tipo de cultivo há uma amostra que apresenta maior aplicabilidade. Caso o cultivo

ocorra em um solo mais seco, é recomendado a utilização de PHBV/NPK, pois apresenta boa taxa de degradação em solo. Para um solo mais úmido, a amostra PHBV50/PLA50/NPK é a mais aconselhada, pois o PLA apresenta boa degradação hidrolítica e o PHBV degradação em solo. Em cultivos hidropônicos, as amostras com maior percentual de PLA tornam-se mais interessante, como PLA/NPK. Entretanto é necessário avaliar a necessidade aos diferentes nutrientes de cada planta.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Da Silva Spinacé, M. A. & De Paoli, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Quim. Nova* **28**, 65-72 (2005).
2. Saba, N. & Jawaid, M. A review on thermomechanical properties of polymers and fibers reinforced polymer composites. *J. Ind. Eng. Chem.* **67**, 1-11 (2018)
3. Silva, D F; Luna, C B B; Araújo, E M; Silva, A. L. Blendas poliméricas : conceitos , obtenção e aplicações. *Rev. Eng. e Tecnol.* **8**, 58-77 (2016).
4. Jr, A. R. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **16**, 174-181 (2006).
5. Fernandes, L. L., Freitas, C. A. De, Demarquette, N. R. & Fachine, G. J. M. Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto. *Polímeros* **22**, 61-68 (2012).
6. Ito, E. N., Pessan, L. A. & Jr, E. H. Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **14**, 83-92 (2004).
7. Yang, J., Qi, X., Zhang, N., Huang, T. & Wang, Y. Carbon nanotubes toughened immiscible polymer blends. *Compos. Commun.* **7**, 51-64 (2018).
8. Bucci, D. Z., Tavares, L. B. B. & Sell, I. PHB packaging for the storage of food products. *Polym. Test.* **24**, 564-571 (2005).
9. Sangroniz, A. *et al.* Miscibility and degradation of polymer blends based on biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Polym. Degrad. Stab.* **151**,25-35 (2018).
10. Armentano, I. *et al.* Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1720-1747 (2013).
11. Wang, X., Yang, K. & Wang, Y. Properties of starch blends with biodegradable polymers. *J. Macromol. Sci. Parte C Polym. Rev.* **43**, 385-409 (2003).
12. Bordes, P., Pollet, E. & Avérous, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 125-155 (2009).
13. Guan, Q. & Naguib, H. E. Fabrication and characterization of PLA/PHBV-chitin nanocomposites and their foams. *J. Polym. Environ.* **22**, 119-130 (2014).
14. Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites: an introduction. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

15. Imre, B. & Pukánszky, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *Eur. Polym. J.* **49**, 1215-1233 (2013).
16. Ferreira, B. M. P., Zavaglia, C. A. C. & Duek, E. A. R. Films of PLLA/PHBV: Thermal, morphological, and mechanical characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 2898-2906 (2002).
17. Nanda, M. R., Misra, M. & Mohanty, A. K. The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends. *Macromol. Mater. Eng.* **296**, 719-728 (2011).
18. Jost, V. & Langowski, H. C. Effect of different plasticisers on the mechanical and barrier properties of extruded cast PHBV films. *Eur. Polym. J.* **68**, 302-312 (2015).
19. Öner, M. & İlhan, B. Fabrication of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biocomposites with reinforcement by hydroxyapatite using extrusion processing. *Mater. Sci. Eng. C* **65**, 19-26 (2016).
20. Malmir, S., Montero, B., Rico, M., Barral, L. & Bouza, R. Morphology, thermal and barrier properties of biodegradable films of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) containing cellulose nanocrystals. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **93**, 41-48 (2017).
21. Sankar, D., Chennazhi, K. P., Nair, S. V. & Jayakumar, R. Fabrication of chitin/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) hydrogel scaffold. *Carbohydr. Polym.* **90**, 725-729 (2012).
22. Yu, H. Y. & Qin, Z. Y. Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Carbohydr. Polym.* **101**, 471-478 (2014).
23. Sarasini, F. *et al.* Recycling coffee silverskin in sustainable composites based on a poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) matrix. *Ind. Crops Prod.* **118**, 311-320 (2018).
24. Carrasco, F., Pagès, P., Gámez-Pérez, J., Santana, O. O. & MasPOCH, M. L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 116-125 (2010).
25. Auras R, Lim LT, Selke SEM, Tsuji H. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and application. New Jersey: Jhon Wiley & Sons, Inc; (2010)

26. Avérous, L. Polylactic Acid: synthesis, properties and applications. In: *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. 433-450 (2008).
27. Garlotta, D. A Literature Review of Poly ( Lactic Acid ). *J. Polym. Environ.* **9**, 63-84 (2002).
28. Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M. & Mélo, T. J. A. Biopolímeros , polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* **6**, 127-139 (2011).
29. Farah, S., Anderson, D. G. & Langer, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **107**, 367-392 (2016).
30. Hughes, J., Thomas, R., Byun, Y. & Whiteside, S. Improved flexibility of thermally stable poly-lactic acid (PLA). *Carbohydr. Polym.* **88**, 165-172 (2012).
31. Lemmouchi, Y. *et al.* Plasticization of poly(lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly(d,l-lactide)-b-poly(ethylene glycol) copolymers. *Eur. Polym. J.* **45**, 2839-2848 (2009).
32. Murariu, M. & Dubois, P. PLA composites: From production to properties. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **107**, 17-46 (2016).
33. Callister, Jr., W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução* 7ª edição. LTC Editora, 2008, 704 p.
34. Dornelas, C. B. *et al.* Estudo do processo de intercalação via solução PVP-bentonita: a avaliação da influência do tempo reacional, da proporção de polímero-argila e da massa molar média. *Polímeros* **20**, 275-279 (2010).
35. Pandey, S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *J. Mol. Liq.* **241**, 1091-1113 (2017).
36. Ge, X., Li, M. C., Li, X. X. & Cho, U. R. Effects of silane coupling agents on the properties of bentonite/nitrile butadiene rubber nanocomposites synthesized by a novel green method. *Appl. Clay Sci.* **118**, 265-275 (2015).
37. Silva, A. R. V & Ferreira, H. C. Industriais , Reservas , Produção E Produtores / Fornecedores Nacionais E Internacionais. *Rev. eletrônica Mater. e Process.* **3**, 26-35 (2008).
38. DIAS, V.P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. BNDES

- Setorial, Rio de Janeiro, n. 24, p. 97-138, 2006. Disponível em: <[https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2404.pdf](https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2404.pdf)>. Acesso em: 01 de nov. 2013.
39. Corradini, E., de Moura, M. R. & Mattoso, L. H. C. A preliminary study of the incorporation of NPK fertilizer into chitosan nanoparticles. *Express Polym. Lett.* **4**, 509-515 (2010).
  40. Santos, B. R. Dos, Bacalhau, F. B., Pereira, T. D. S., Souza, C. F. & Faez, R. Chitosan-montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. *Carbohydr. Polym.* **127**, 340-346 (2015).
  41. Wu, L. & Liu, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydr. Polym.* **72**, 240-247 (2008).
  42. Ayoub, A. T. Fertilizers and the environment. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* **55**, 117-121 (1999).
  43. Chen, J. *et al.* Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. *Sci. Total Environ.* **613**, 829–839 (2018).
  44. Savci, S. Investigation of Effect of Chemical Fertilizers on Environment. *APCBEE Procedia* **1**, 287–292 (2012).
  45. DAITX, T. S. Obtenção e caracterização de sistemas poliméricos biodegradáveis de poli(hidroxibutirato) (PHB) utilizados na liberação controlada de fertilizantes. *Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.* (2016).
  46. Tomaszewska, M. & Jarosiewicz, A. Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 4634-4639 (2002).
  47. Torres, J. D. Nanosílica modificada com ácido carboxílico para liberação controlada de herbicidas. *Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília, Brasília.* (2007).
  48. Dash, S.; Murthy, P N.; Nath, L.; Chowdhury, P. Review kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems. *Acta Pol. Pharm.* **67**, 217-223 (2010).
  49. Oliveira, R. B. & Lima, E. M. Polímeros na obtenção de sistemas de liberação de fármacos. *Rev. Eletônica Farmácia* **3**, 29–35 (2006).
  50. Figueiredo, E. C., Cristi, A., Dias, B., Aurélio, M. & Arruda, Z. Impressão

- molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos. *Rev. Bras. Cienc. Farm.* **44**, 361-375 (2008).
51. Trenkel, M.E. *Slow-and controlled-release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture*, IFA, International fertilizer industry association, (2010).
  52. Shaviv, A. Advances in controlled-release fertilizers. **71**, 1-49 (2001).
  53. Messa, L. L., Froes, J. D., Souza, C. F. & Faez, R. Híbridos de quitosana-Argila para encapsulamento e liberação sustentada do fertilizante nitrato de potássio. *Quim. Nova* **39**, 1215-1220 (2016).
  54. Lateef, A. *et al.* Synthesis and characterization of zeolite based nano-composite: An environment friendly slow release fertilizer. *Microporous Mesoporous Mater.* **232**, 174-183 (2016).
  55. Teixeira-Neto, É. & Teixeira-Neto, Â. A. Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products. *Quim. Nova* **32**, 809-817 (2009).
  56. Melo, C. de A. Sistema polimérico a base de turfas e substâncias húmicas para liberação lenta de nutrientes para plantas. *Tese de doutorado. Universidade Estadual Paulista, Araraquara.* (2014).
  57. Trenkel, M. E. Controlled Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture". IFA, Paris, 1997. Disponível em: < <http://www.wnkgroup.com/Controlled-Release%20fertilizer%20in%20Agriculture.pdf>>. Acesso em 28 de out. 2018.
  58. Wang, Y., Liu, M., Ni, B., Xie, L. & Zhang, X. U. Preparation and properties of novel slow-release pk agrochemical formulations based on carboxymethylcellulose-graft-poly(acrylic acid-co-itaconic acid) superabsorbents. *J. Macromol. Sci. Part A* **48**, 806- 815 (2011).
  59. Lommel, S.; A.; Willoughby, J. A.; Guenther, R., *Nanotechnology system for agricultural applications*, WO2013158620.
  60. Martin, I., Auweter, H. & Koltzemburg, S. *Nanoparticulate active ingredient formulations*, WO200748730
  61. Martin, I., Auweter, H. & Koltzemburg, S. *Agrochemical nanoparticulate active ingredient formulations*, WO200793232.
  62. Giacomelli, V., Giacomelli, C., Calabria, L. & Nascimento Filho, I. *Blendas poliméricas biodegradáveis e processo de liberação controlada de princípios*

- ativos. PI09009620.
63. Daitx, T. S., Mauler, R. S., Carli, L. N. *Processo para o preparo de sistemas poliméricos biodegradáveis aplicados à liberação controlada de agroquímicos e produtos*, BR1020150164548.
  64. Calabria, L. *et al.* Soy protein isolate/poly(lactic acid) injection-molded biodegradable blends for slow release of fertilizers. *Ind. Crop. Prod.* **36**, 41-46 (2012).
  65. Cheng, B., Zhou, C., Yu, W. & Sun, X. Evaluation of rheological parameters of polymer melts in torque rheometers. **20**, 811-818 (2001).
  66. Gabbott, P. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell Publishing: Oxford, 2008.
  67. Hufenus, R., Reifler, F. A., Maniura-Weber, K., Spierings, A. & Zinn, M. Biodegradable bicomponent fibers from renewable sources: Melt-spinning of poly(lactic acid) and poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)]. *Macromol. Mater. Eng.* **297**, 75-84 (2012).
  68. De Paoli, M. A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo: Editora Artliber, 2008.
  69. Dedavid, B. A., Gomes, C. I., Machado, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores*, Porto Alegre, 2007 <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf> (2007). Acesso em 02 de nov. 2018,
  70. Rashidzadeh, A. & Olad, A. Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite. *Carbohydr. Polym.* **114**, 269-278 (2014).
  71. He, Y. *et al.* Evaluation of PHBHHx and PHBV/PLA fibers used as medical sutures. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **25**, 561-571 (2014).
  72. Hamid, S. A., Shahadat, M. & Ismail, S. Development of cost effective bentonite adsorbent coating for the removal of organic pollutant. *Appl. Clay Sci.* **149**, 79-86 (2017).
  73. Zembouai, I. *et al.* Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends: thermal stability, flammability and thermo-mechanical behavior. *J. Polym. Environ.* **22**, 131-139 (2014).
  74. Zhao, H., Cui, Z., Wang, X., Turng, L. S. & Peng, X. Processing and

- characterization of solid and microcellular poly(lactic acid)/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) blends and PLA/PHBV/Clay nanocomposites. *Compos. Part B Eng.* **51**, 79-81 (2013).
75. Casarin, S. A., Agnelli, J. A. M. & Rosário, F. Blendas PHB/copoliésteres biodegradáveis – Biodegradação em solo. *Polímeros* **23**, 115-122 (2013).
  76. Tabasi, R. Y. & Ajji, A. Selective degradation of biodegradable blends in simulated laboratory composting. *Polym. Degrad. Stab.* **120**, 435–442 (2015).
  77. Kale, G., Auras, R., Paul, S. & Narayan, R. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. *Polym. Test.* **26**, 1049–1061 (2007).
  78. Mergaert J, Webb A, Anderson C, Wouters A, Swings J. Microbial degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3- hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in soils. *Appl Environ Microbiol.* **59**, 3233–3238 (1993).
  79. Daitx, T. S., Giovanela, M., Carli, L. N. & Mauler, R. S. Biodegradable polymer / clay systems for highly controlled release of NPK fertilizer. *Polym. Adv. Technol.* **29**, 1–9 (2018).