

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

TALES DA SILVA DAITX

**UTILIZAÇÃO DE POLI(HIDROXIBUTIRATO) (PHB) NA LIBERAÇÃO  
CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS**

Porto Alegre, 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

TALES DA SILVA DAITX

**UTILIZAÇÃO DE POLI(HIDROXIBUTIRATO) (PHB) NA LIBERAÇÃO  
CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Raquel Santos Mauler

Orientador

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Larissa Nardini Carli

Co-orientador

Porto Alegre, 2013.

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

## AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

À Profa. Dra. Fernanda Chiarello Stedile pelas análises de RBS e pelo suporte na análise dos resultados.

Aos técnicos e professores responsáveis pelos laboratórios de graduação da físico-química pelo empréstimo do condutivímetro para realização dos experimentos.

Ao professor Cesar Liberato Petzhold e a aluna Janaína M. Perez pelo empréstimo do solo simulado e estufa para as análises de biodegradação.

Ao colega Renan Demori pelo auxílio com as imagens de Microscopia Ótica.

Ao Instituto de Química e a UFRGS pela infraestrutura oferecida.

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e apoio financeiro.

A todos os colegas e amigos do Laboratório K-212 pelas discussões e por todo auxílio prestado na realização deste trabalho.

Aos amigos, Fabrício Celso, Gustavo P. O. Gonçalves e Laís D. Ferreira pelas conversas, amizade e companheirismo em todo este tempo.

Ao grande amigo Hugo M. Tiggemann pelos inúmeros ensinamentos de eletrônica, mecânica e experimentos nada convencionais.

A minha família, em especial a minha dinda Delvéria L. Silva, Franco L. Cezimbra e Flávio Cezimbra pelo acolhimento e apoio durante esse período da minha vida.

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

A todos que colaboraram, direta ou indiretamente, na minha formação e produção deste trabalho.

“A mente que se abre a uma ideia,  
jamais voltará ao seu tamanho original”.  
(Albert Einstein)

## RESUMO

Sistemas poliméricos vêm ganhando destaque nos estudos de liberação controlada de compostos ativos. Estes sistemas liberam o composto ativo quando e onde se faz necessário com um nível de concentração suficiente para gerar o efeito esperado, apresentando vantagens sobre os produtos convencionais, pois minimizam os efeitos de superdosagem e poluição ambiental. A utilização de polímeros biodegradáveis para essa aplicação vem atraindo a atenção de pesquisadores devido as suas propriedades de degradação e em função da biocompatibilidade e capacidade de dissolução no interior dos organismos. O presente trabalho visa o desenvolvimento de sistemas poliméricos de poli(hidroxitirato) (PHB) que possam servir como controladores de liberação de agroquímicos do tipo NPK – compostos por sais de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) – de forma a minimizar os impactos ambientais decorrentes da utilização dos mesmos. Foram preparados dois tipos de sistema para o estudo, um contendo uma interação direta entre o polímero e o composto ativo, e outro onde o NPK foi incorporado em uma nanopartícula. A obtenção dos diferentes sistemas foi realizada em um misturador interno no estado fundido. Esses sistemas foram então avaliados quanto as suas propriedades físicas e químicas através de análises térmicas, dinâmico-mecânicas e quanto à eficiência na redução da taxa de liberação e biodegradação. O encapsulamento do agroquímico pela matriz se mostrou bastante eficaz, ocorrendo uma grande redução no teor liberado em ambos os sistemas estudados, sendo que diferentes perfis de liberação foram obtidos dependendo da interface de contato com o polímero. As diferentes propriedades obtidas nos dois sistemas indicam que a presença do agroquímico em contato direto com a matriz leva a uma degradação do polímero afetando suas propriedades. Possivelmente, durante o processamento os componentes do NPK interagem com a estrutura molecular do PHB. Já no sistema em que a nanopartícula está em contato com a matriz, os compostos se encontram entre as lamelas da mesma, ocorrendo uma manutenção de suas propriedades. A taxa com que os componentes são liberados está diretamente ligada às propriedades dos diferentes sistemas. O sistema que possui um maior teor de degradação apresenta um menor controle sobre a liberação dos compostos. Possivelmente, as propriedades dinâmico-mecânicas auxiliam para que esses componentes se fixem melhor a matriz, havendo assim uma relação entre propriedades e taxa de liberação. A biodegradação do material em solo ocorreu independente do sistema. Num primeiro momento o material é colonizado por microrganismos e após esse período ocorre o consumo da matriz, indicando que o componente pode ser liberado com maior controle.

**Palavras-chave:** Poli(hidroxibutirato); agroquímicos; nanopartículas; liberação controlada, biodegradação.

## LISTA DE ABREVIATURAS

BNT – bentonita

CHN – análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

DMA – análise dinâmico-mecânica

DSC – calorimetria exploratória diferencial

$E'$  – módulo de armazenamento

mBNT – bentonita modificada com NPK

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MMT – montmorilonita

MO – microscopia ótica

NPK – agroquímico composto por sais de nitrogênio, fósforo e potássio

PHA – poli(hidroxialcanoato)

PHB – poli(hidroxibutirato)

PHBV – poli(hidroxibutirato-*co*-hidroxivalerato)

RBS – espectroscopia de retroespalhamento Rutherford

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

$T_c$  – temperatura de cristalização

$T_g$  – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

$T_m$  – temperatura de fusão

$T_p$  – temperatura máxima de degradação

$X_c$  – grau de cristalinidade

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1.</b> Determinação de energia de íons retroespalhados. ....	23
<b>Equação 2.</b> Determinação do fator cinemático. ....	23
<b>Equação 3.</b> Determinação de proporção entre elementos. ....	24
<b>Equação 4.</b> Quantificação do teor de incorporação. ....	24
<b>Equação 5.</b> Determinação de energia mecânica específica. ....	24
<b>Equação 6.</b> Determinação do grau de cristalinidade. ....	25

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Classificação dos polímeros biodegradáveis conforme o método de síntese. ....	16
<b>Figura 2.</b> Estrutura molecular do PHB e PHB no interior de bactérias. ....	17
<b>Figura 3.</b> Esquema estrutural da argila montmorilonita. ....	19
<b>Figura 4.</b> Esquema simplificado do experimento de RBS. ....	23
<b>Figura 5.</b> Espectros de RBS das amostras (a) BNT e (b) mBNT. ....	29
<b>Figura 6.</b> Curvas de torque em função do tempo dos sistemas (a) PHB/NPK e (b) PHB/mBNT. ....	31
<b>Figura 7.</b> Curvas de fusão do segundo aquecimento dos sistemas (a) PHB/NPK e (b) PHB/mBNT. ....	34
<b>Figura 8.</b> Curvas de TGA e DTG dos sistemas (a) PHB/NPK e (b) PHB/mBNT. ....	35
<b>Figura 9.</b> Curvas de módulo de armazenamento obtidas por DMA dos sistemas (a) PHB/NPK e (b) PHB/mBNT. ....	37
<b>Figura 10.</b> Curvas de $\tan \delta$ obtidas por DMA dos sistemas (a) PHB/NPK e (b) PHB/mBNT. ....	38
<b>Figura 11.</b> Curvas de condutividade iônica em função do tempo dos sistemas (a) PHB/5% NPK, (b) PHB/10% NPK e (c) PHB/20% NPK. ....	40
<b>Figura 12.</b> Curvas de condutividade iônica em função do tempo dos sistemas (a) PHB/3% mBNT, (b) PHB/5% mBNT e (c) PHB/15% mBNT. ....	42
<b>Figura 13.</b> Micrografias de MEV dos sistemas (a) PHB, (b) PHB 240 h, (c) PHB/5% NPK, (d) PHB/5% NPK 240 h, (e) PHB/15% mBNT e (f) PHB/15% mBNT 240 h. ....	45
<b>Figura 14.</b> Imagens das amostras (a) PHB, (b) PHB/5%NPK e (c) PHB/15% mBNT nos diferentes tempos de ensaio. ....	47
<b>Figura 15.</b> Imagens ampliadas das amostras (a) PHB, (b) PHB/5% NPK e (c) PHB/15% mBNT nos diferentes tempos de ensaio. ....	48
<b>Figura 16.</b> Curvas de fusão do segundo aquecimento da amostra de (a) PHB no tempo inicial e das regiões (b) transparente e (c) clara da amostra de PHB após 60 dias de ensaio. ....	49

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Resultado da análise elementar de CHN para as amostras de argila. ....	27
<b>Tabela 2.</b> Resultado da análise de fotometria de chama para as amostras de argila. ....	28
<b>Tabela 3.</b> Valores de energia dos possíveis elementos das amostras de argila com $E_0 = 2,0$ MeV. ....	28
<b>Tabela 4.</b> Resultado da análise de RBS para as amostras de argila. ....	30
<b>Tabela 5.</b> Torque estabilizado e energia mecânica total dos sistemas. ....	32
<b>Tabela 6.</b> Resultados de DSC e TGA dos sistemas PHB/NPK e PHB/mBNT. ....	33
<b>Tabela 7.</b> Temperaturas de transição vítrea e área sob da curva de $\tan \delta$ dos sistemas PHB/NPK e PHB/mBNT. ....	38
<b>Tabela 8.</b> Percentual de redução no teor de compostos ativos liberados. ....	40
<b>Tabela 9.</b> Percentual de compostos ativos liberados em cada sistema analisado. ....	44

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.</b> .....	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS.</b> .....	<b>14</b>
2.1. Objetivo Geral. ....	14
2.2. Objetivos Específicos. ....	14
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.</b> .....	<b>15</b>
3.1. Biopolímeros. ....	15
<b>3.1.1. Poli(hidroxibutirato) (PHB).</b> .....	<b>16</b>
3.2. Nanocompósitos. ....	18
<b>3.2.1. Bentonita (BNT).</b> .....	<b>18</b>
3.3. Agroquímicos. ....	19
3.4. Sistemas de liberação controlada. ....	20
<b>4. DESENVOLVIMENTO.</b> .....	<b>22</b>
4.1. Materiais. ....	22
4.2. Modificação e caracterização da nanopartícula. ....	22
4.3. Processamento e caracterização dos sistemas poliméricos. ....	24
4.4. Estudo de liberação controlada. ....	25
4.5. Biodegradação em solo. ....	26
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.</b> .....	<b>27</b>
5.1. Modificação e caracterização da nanopartícula. ....	27
5.2. Caracterização dos sistemas poliméricos. ....	30
5.3. Estudo de liberação controlada. ....	40
5.4. Biodegradação em solo. ....	46
<b>6. CONCLUSÃO.</b> .....	<b>50</b>

**7. PERSPECTIVAS. .... 52**

**REFERÊNCIAS. .... 53**

## 1. INTRODUÇÃO

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

Atualmente, o Brasil é o maior consumidor de agroquímicos do mundo, porém cerca de 50 a 70% de todo agroquímico utilizado sofre perdas através de escoamento para solos, rios e lençol freático, por exemplo. Para suprir o composto que é perdido, são realizadas aplicações em grandes escalas. Essas aplicações descontroladas são prejudiciais tanto para a planta que recebe uma carga excessiva em um curto período de tempo quanto para todo o ecossistema, gerando um grande desequilíbrio ambiental.

Distintos sistemas que realizam liberação controlada desses compostos são pesquisados atualmente. Dentre os mais utilizados, estão os sólidos inorgânicos que são enriquecidos e misturados junto ao solo, e os sistemas poliméricos que recebem a adição dos agroquímicos como aditivo. Os sistemas poliméricos biodegradáveis apresentam como vantagem a degradação através da ação de microrganismos, liberando assim o princípio ativo com maior controle. Uma das matrizes que mais chamam a atenção dos pesquisadores para essa finalidade é o poli(hidroxibutirato) (PHB), pois além de ser biodegradável, é um termoplástico, permitindo assim a produção de suportes de agroquímicos em grande escala.

Devido as estruturas desses polímeros possuírem grupos funcionais bastante reativos, muitas vezes os agroquímicos podem interagir de maneira destrutiva durante o processamento, dificultando assim sua aplicação. Como alternativa para esse problema a inserção de nanopartículas inorgânicas, além de garantir um maior controle na taxa de liberação também podem atuar como reforço nas propriedades da matriz. Além de uma melhor interação, o agroquímico inserido na nanopartícula não terá mais uma interação direta com o polímero.

Com o presente trabalho, pretende-se desenvolver sistemas poliméricos biodegradáveis aplicados à área agroindustrial, visando um controle sobre o teor de agroquímico liberado, de forma a minimizar os impactos ambientais decorrentes da utilização dos mesmos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

O objetivo do trabalho é o desenvolvimento de sistemas poliméricos biodegradáveis à base de poli(hidroxibutirato) através de processamento no estado fundido que possam servir como controladores na liberação de agroquímicos de forma a minimizar os impactos ambientais decorrentes da utilização dos mesmos.

### 2.2. Objetivos Específicos

- realizar a modificação química da nanopartícula bentonita (BNT) utilizando o agroquímico;
- realizar o processamento de diferentes sistemas controladores de liberação: PHB/NPK e PHB/BNT modificada (m-BNT);
- avaliar as propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos diferentes sistemas e a sua influência na liberação dos compostos ativos;
- realizar estudos de liberação controlada para avaliação da eficiência no controle da liberação dos compostos ativos;
- avaliar a influência destes sistemas na degradação do polímero.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

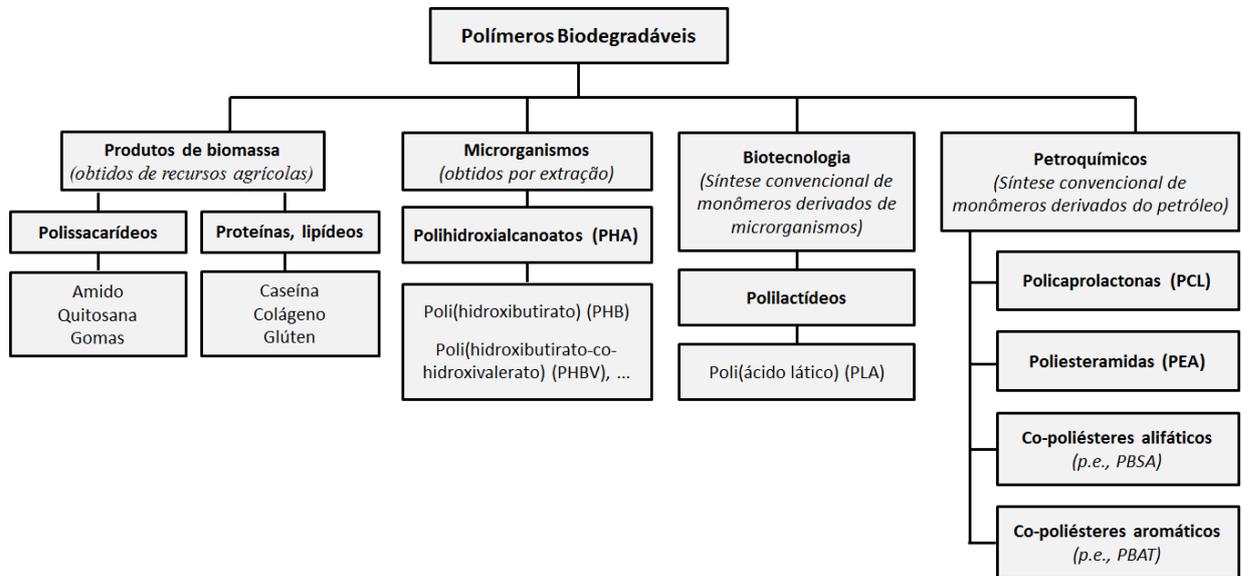
Neste capítulo serão apresentados os principais aspectos teóricos referentes ao PHB quanto às suas características em relação às aplicações existentes e a formação dos sistemas de liberação controlada. Também serão abordados os diferentes sistemas existentes para tal aplicação e como a junção de ambos pode influenciar na liberação, reduzindo as perdas e, conseqüentemente, a contaminação do meio ambiente.

#### 3.1. Biopolímeros

Diferentes definições são utilizadas para classificação dos biopolímeros. Alguns autores os descrevem como materiais poliméricos obtidos a partir de microrganismos ou de fontes renováveis (BRITO, G. F. et al., 2011) enquanto outras fontes indicam que biopolímeros são os materiais que apresentam biodegradação (LENZ, R. W.; MARCHESSAULT, R. H., 2005). De uma forma geral, esses materiais representam uma alternativa para o consumo de polímeros originários de recursos fósseis. Em sua maioria, além de serem produzidos a partir de fontes alternativas, necessitam de um menor gasto energético para sua obtenção, apresentam baixa toxicidade para o meio ambiente e podem apresentar biodegradabilidade (BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L., 2009).

Os polímeros biodegradáveis são definidos como materiais poliméricos em que sua degradação resulta principalmente da ação de microrganismos. Durante a degradação são gerados basicamente  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e biomassa em condições aeróbias, podendo formar  $\text{CH}_4$  em condições anaeróbias (ZHANG, J.; MUNGARA, P.; JANE, J., 2001; LENZ, R. W.; MARCHESSAULT, R. H., 2005). Dependendo do método de síntese em que são obtidos, podem ainda ser classificados como polímeros obtidos a partir de biomassa, de microrganismos, de monômeros provenientes de biomassa e de monômeros obtidos de processos petroquímicos, conforme apresentado na Figura 1 (BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L., 2009).

**Figura 1.** Classificação dos polímeros biodegradáveis conforme o método de síntese.

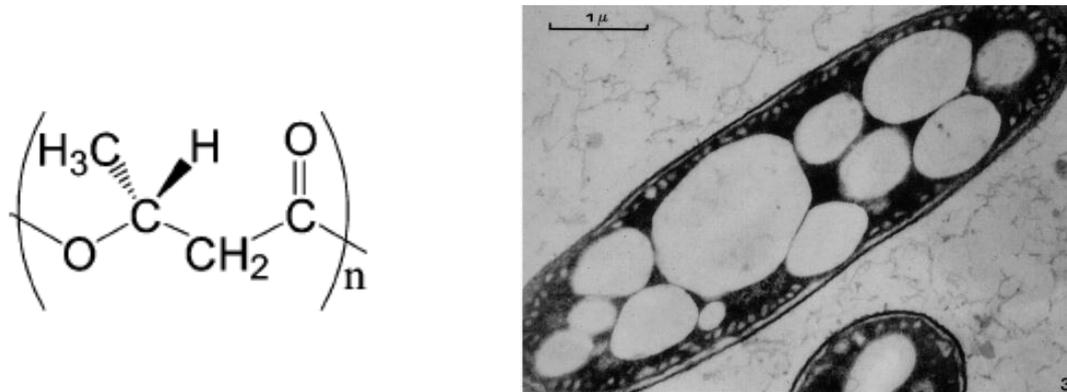


Fonte: Adaptado de BORDES, 2009.

### 3.1.1 Poli(hidroxibutirato) (PHB)

Uma das classes de biopolímeros mais importantes é a dos poli(hidroxialcanoatos) (PHA). Estes poliésteres são sintetizados através de microrganismos que utilizam fontes de carbono como reserva de energia. Os substratos sintetizados acumulam-se em cerca de 30 a 80% de sua massa celular seca, onde dependendo da fonte de carbono utilizada e do metabolismo do microrganismo, diferentes polímeros podem ser obtidos (BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L., 2009). Existem mais de 150 diferentes tipos de copoliésteres, onde o PHB é o principal polímero da família dos PHA (Figura 2) (SILVA, L. R. et al., 2007).

**Figura 2.** Estrutura molecular do PHB e PHB no interior de bactérias.



Fonte: LENZ, 2005.

Uma das características que faz do PHB um dos polímeros mais estudados atualmente é o fato de, além de ser proveniente de fonte renovável, é biodegradável. A biodegradação consiste em um processo de decomposição ou modificação química e física, causada pela ação de microrganismos sob certas condições de temperatura e umidade, entre outras. O processo de biodegradação ocorre através da colonização da superfície do material, formando biofilmes que provocam mudanças estruturais, morfológicas ou mecânicas na matriz polimérica. A biodegradação pode ser também facilitada através da incidência de luz e/ou umidade, se o mesmo apresentar cadeias hidrolisáveis ou oxidáveis (FLEMMING, H.-C.; RIDGWAY, H., 1991, p. 103-117).

O PHB é um poliéster altamente cristalino (aproximadamente 50% de cristalinidade), possuindo elevada temperatura de fusão ( $T_m = 173-180\text{ }^\circ\text{C}$ ), comparado a outros poliésteres biodegradáveis, e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) próxima a  $5\text{ }^\circ\text{C}$ . É um polímero que pode ser processado por técnicas convencionais, tais como extrusão, injeção e moldagem por compressão. No entanto, é frágil e instável a temperaturas próximas à temperatura de fusão, o que dificulta sua utilização em grande escala (LIU, Q.-S. et al., 2009; MAITI, P.; BATT, C. A.; GIANNELIS, E. P., 2007).

As soluções propostas para melhoria das propriedades do PHB consistem na copolimerização, formação de blendas, e incorporação de cargas em escala micrométrica ou nanométrica.

### 3.2 Nanocompósitos

Os nanocompósitos de PHB mais apresentados na literatura utilizam argilas lamelares em escala nanométrica. Uma das cargas mais utilizadas é a montmorilonita (MMT) e o tipo de processo utilizado para a incorporação dessas cargas pode ser tanto em solução quanto no estado fundido (BRUZAUD, S.; BOURMAUD, A., 2007; BOTANA, A. et al., 2010).

Através da inserção das cargas, propriedades distintas podem ser obtidas sendo que um dos fatores mais determinantes para a mudança de propriedades é a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. Para que se tenha uma boa dispersão é necessário que a carga tenha uma afinidade com a matriz, pois assim poderá apresentar uma melhor dispersão entre as cadeias (CHOI, W. M. et al., 2003). Além disso, a morfologia pode influenciar a cristalização do polímero e, assim, as características e propriedades finais do material (RAY, S. S.; OKAMOTO, M.; 2003).

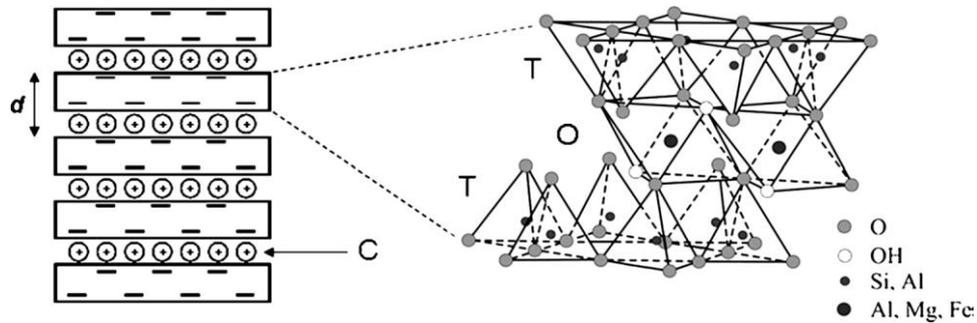
Além de conferir melhores propriedades ao material, a utilização de nanopartículas pode servir como uma proteção da matriz quando se faz necessária a utilização de algum aditivo. Devido a uma pequena interação entre a matriz e o aditivo, ou mesmo ao fato de o aditivo ser agressivo a matriz, a incorporação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

#### 3.2.1 Bentonita (BNT)

Bentonitas são misturas de diferentes tipos de argilas formadas a partir de rochas ígneas em ambientes alcalinos com circulação restrita de água. São compostas principalmente por argilas do tipo montmorilonita (MMT) que correspondem a até 90 % de sua composição total (SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C., 2008).

A MMT é um tipo de filossilicato de forma lamelar composto por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, as quais se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas. As suas folhas possuem 1 nm de espessura e dimensões laterais de 30 nm a diversos  $\mu\text{m}$ , formando galerias onde estão presentes cátions trocáveis como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Li}^+$ , que podem ser utilizados na modificação das mesmas (RAY, S. S.; OKAMOTO, M.; 2003), conforme Figura 3.

**Figura 3.** Esquema estrutural da argila montmorilonita.



Fonte: BORDES, 2009.

A presença desses cátions trocáveis confere a montmorilonita uma alta gama de aplicações. A possibilidade de incorporar na estrutura da argila diferentes grupos químicos faz com que estas sejam aplicadas em diferentes áreas. Atualmente, além da utilização em materiais poliméricos, são empregadas em áreas como a de liberação controlada de compostos ativos e suporte de catalisadores (TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A., 2009; MITSUDOME, T. et al., 2008).

### 3.3. Agroquímicos

Atualmente os agroquímicos representam uma grande parcela da economia mundial. A crescente demanda por alimentos e a busca por produtos com melhor qualidade elevam a importância desses componentes.

Os agroquímicos podem ser classificados em duas categorias distintas: a dos agrotóxicos, que são agentes químicos utilizados para controle de pragas, e dos fertilizantes, que atuam no suprimento de algum nutriente essencial para o desenvolvimento da planta (McKINLAY, R. et al., 2012, p. 181-206).

Dentre os fertilizantes mais empregados estão os do tipo NPK, constituídos por sais de nitrogênio, fósforo e potássio. Esses componentes são de grande importância no crescimento das plantas, atuando em todo o seu desenvolvimento. O nitrogênio é um dos principais componentes das proteínas vegetais, agindo principalmente na realização da fotossíntese. O fósforo atua no crescimento de raízes e multiplicação das células, sendo o componente principal para maturação e formação de frutos, por exemplo. Já o potássio atua como controlador de água, sendo essencial para o seu equilíbrio (PESSARAKLI, M., 2001).

Apesar da grande importância, a relação com o meio ambiente é um grande desafio, pois cerca de 50 a 70% de todo agroquímico aplicado sofre perdas. Entre os processos de perda que ocorrem após a aplicação de agroquímicos nas áreas de plantio, a aplicação inadequada, o escoamento superficial e a lixiviação merecem destaque quanto à relação com o meio ambiente (SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F., 2013; ARMENTA, S. et al., 2005). A aplicação inadequada pode ocasionar danos à saúde, contaminando animais e outros organismos dependentes do meio. O escoamento superficial favorece a contaminação de águas superficiais pela adsorção dos agroquímicos às partículas do solo erodido ou por meio de solubilização no solo. A lixiviação provoca o deslocamento vertical dos compostos através do solo, podendo contaminar águas subterrâneas (MARTINI, L. F. D. et al., 2012).

Procurando um aumento na efetividade, produtores realizam aplicações com superdosagens, o que gera um forte impacto ambiental. Uma alternativa para minimizar a perda de agroquímicos e reduzir a contaminação do meio ambiente vem sendo desenvolvida através de sistemas de liberação controlada (CALABRIA, L. et al., 2012).

#### 3.4. Sistemas de liberação controlada

Sistemas poliméricos vêm ganhando destaque nos estudos de liberação controlada de compostos ativos, como fármacos e agroquímicos. Estes sistemas liberam um composto ativo quando e onde se faz necessário em um nível de concentração suficiente para gerar o efeito esperado (DUNN, R. L., 1991, p. 11-23.; SAVENKOVA, L. et al., 2002). Eles apresentam vantagens sobre os produtos convencionais, pois minimizam os efeitos de superdosagem.

Os sistemas de liberação controlada mais utilizados atualmente são os aplicados na administração de fármacos. A baixa solubilidade de um fármaco, bem como suas propriedades físico-químicas e elevada toxicidade, podem ser prejudiciais ao organismo e limitam sua aplicação (HONG, S.-J. et al., 2010). Os sistemas que administram a liberação das drogas prolongam o tempo de liberação do composto e atuam diretamente no sítio em que se faz necessária sua aplicação, tornando assim o efeito mais eficaz com menores danos ao organismo (NAM, J.-P. et al., 2013).

Outro sistema de liberação controlada de grande importância é o aplicado à área agroindustrial. Esses sistemas são normalmente compostos por sólidos inorgânicos ou matrizes poliméricas e minimizam a quantidade do princípio ativo aplicado (MEIER, M. M., 2004). Nos sistemas à base de sólidos inorgânicos normalmente são empregadas argilas do tipo lamelar, onde as moléculas do agroquímico são adsorvidas ou ligadas covalentemente

entre as lamelas da mesma. Esse tipo de sistema melhora a estabilidade química do composto proporcionando um controle sobre a cinética de liberação, porém problemas com lixiviação podem fazer com que ocorram perdas por escoamento (TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A., 2009).

Já os sistemas à base de matrizes poliméricas podem ser divididos em duas categorias distintas (DUBEY, S.; JHELUM, V.; PATANJALI, P. K., 2011). A primeira são os sistemas onde o agroquímico é revestido por membranas que servem apenas como proteção, já que o sistema é aplicado diretamente ao solo. No segundo tipo de sistema, os agroquímicos são dispersos uniformemente na matriz, fazendo que se tenha uma maior possibilidade de aplicações como a produção de estruturas fixas para suporte das plantas. Nesse tipo de sistema a partir de matrizes poliméricas, a liberação também pode ser realizada com velocidade controlada, garantindo assim que a concentração seja mantida em níveis eficientes por um maior período de tempo e com redução significativa de toxicidade (KUMBAR, S.; DAVE, A.; AMINABHAVI, T., 2003).

Em função das características individuais dos componentes utilizados na liberação controlada de agroquímicos, sua combinação pode trazer resultados significativos no teor de componentes liberados. A ação conjunta das duas espécies além de contribuir para melhores características de processamento do polímero pode aumentar a eficiência de redução no teor de componentes liberados.

## 4. DESENVOLVIMENTO

### 4.1. Materiais

Para o desenvolvimento do trabalho foi utilizado como base o poli(hidroxibutirato) (PHB) fornecido por Biomer Biopolyesters (Biomer<sup>®</sup> P226). O agroquímico utilizado foi o NPK, fornecido por Bioflora, sendo composto por nitrogênio (N total – 10%), fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 10%) e potássio (K<sub>2</sub>O – 10%). A nanopartícula utilizada é a argila bentonita (BNT), fornecida por Bentonit União Nordeste Ind. e Com. Ltda., composta predominantemente por montmorilonita na forma sódica (MMT-Na<sup>+</sup>).

### 4.2. Modificação e caracterização da nanopartícula

Para a modificação, 5g de argila foram dispersos em 150 mL de água deionizada, enquanto que 5 g de NPK foram solubilizados em 50 mL de água deionizada acidificada com 1,5 mL de HCl 6M. Após um período de 2 h, as duas soluções foram misturadas e então a solução resultante foi agitada a 600 rpm durante 24 h. Posteriormente, a argila foi filtrada, lavada com água deionizada e seca em estufa a vácuo a 70 °C até massa constante. A nanopartícula modificada foi caracterizada através de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), fotometria de chama e espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) para quantificação dos elementos incorporados na argila.

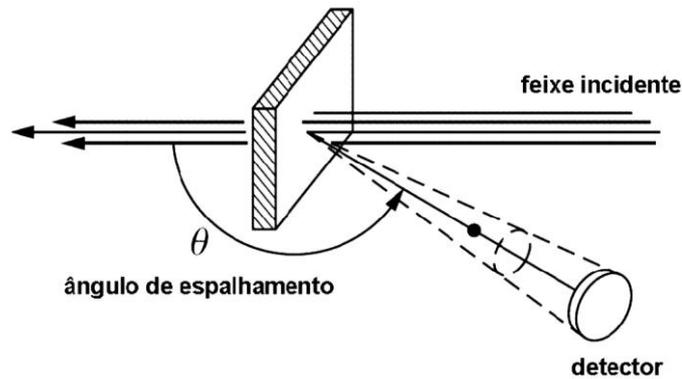
Para realização da análise elementar de CHN, a amostra foi previamente seca e então analisada em um equipamento Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer para determinação do percentual total de nitrogênio presente na amostra.

Para realização da análise de fotometria de chama, a amostra foi previamente tratada para dissolução dos componentes. Primeiramente, uma solução ácida contendo a amostra foi sonicada por aproximadamente 20 min e após centrifugada a 6000 rpm durante 15 min. A análise foi realizada em um fotômetro de chama Micronal B462, onde com o auxílio de uma curva analítica feita com soluções padrão de potássio, foi determinado o percentual de potássio presente na amostra.

Para realização da análise de espectroscopia de RBS, a amostra foi previamente seca e então prensada em forma de pastilha. A análise foi realizada em um acelerador HVEE Tandetron do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. Foi gerado um feixe de íons de He<sup>+</sup> com energia de 2,0 MeV, com diâmetro de feixe de 1-2 mm e

densidade de corrente de  $10 \text{ nA cm}^{-2}$ . Os detectores, polarizados a 20 V, foram posicionados a  $165^\circ$  e  $-165^\circ$  com relação ao feixe incidente, conforme esquema da Figura 4.

**Figura 4.** Esquema simplificado do experimento de RBS.



Fonte: LOPES, 2012.

Os sinais detectados foram processados por um analisador multicanal e classificados conforme a amplitude, gerando um espectro que apresenta a relação entre o número de contagens de íons retroespalhados pela energia em que eles são detectados. Para determinação da energia referente a cada elemento encontrado, foi realizada uma calibração através de amostras padrão. A determinação das energias foi realizada através da Equação 1:

$$E = E_0 \times K \quad (1)$$

Onde  $E$  é a energia final da partícula incidente,  $E_0$  é a energia inicial da partícula incidente e  $K$  é o fator cinemático calculado pela Equação 2:

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

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

O espectro das amostras permite obter uma proporção entre os elementos detectados, indicando a quantidade de fósforo presente através da Equação 3:

$$\frac{Y_A}{Y_B} \propto \left(\frac{Z_A}{Z_B}\right)^2 \quad (3)$$

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

Com os resultados obtidos nas análises de cada elemento, foi determinada a quantidade de cada composto presente na amostra. Conforme descrito por Yuan et al. (YUAN, P. et al., 2008), através da Equação 4 é possível obter tal informação:

$$I_x = \frac{X\% \cdot MW}{M_x} \quad (4)$$

Onde  $I_x$  é o teor de sais incorporados,  $X\%$  é o teor do elemento obtido na análise, subtraído do teor presente na argila BNT,  $MW$  é a massa molar do respectivo composto e  $M_x$  é a massa molar do elemento  $x$ .

#### 4.3. Processamento e caracterização dos sistemas poliméricos

Todos os materiais utilizados foram previamente secos em estufa a vácuo a 80°C por 6 h. As diferentes formulações foram preparadas por processamento no estado fundido em um misturador interno Haake Rheomix 600p, à temperatura de 165°C e velocidade de 100 rpm durante 5 minutos. Para os sistemas PHB/NPK foram utilizadas proporções de 5, 10 e 20% de NPK em massa. Os sistemas PHB/mBNT foram obtidos com proporções de 3, 5 e 15% em massa de argila modificada onde a amostra contendo 15% mBNT possui a mesma proporção de compostos ativos que a amostra com 5% NPK, conforme será discutido no item 5.1.

A energia mecânica dos sistemas foi calculada a partir da curva de torque em função do tempo, utilizando a Equação 5:

$$E_M = \left(\frac{N}{M}\right) \cdot S \quad (5)$$

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

As amostras obtidas foram prensadas na forma de filmes em uma prensa hidráulica Carver Monarch 3710 a 190 °C por 4 min utilizando uma pressão de 3 lbf durante 30 s para posterior caracterização.

Para a caracterização dos sistemas foram realizados estudos do comportamento térmico, através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) e das propriedades termomecânicas através de análise dinâmico-mecânica (DMA).

As características de cristalização e fusão foram analisadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando um equipamento TA Instruments DSC Q-20. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio. As amostras foram aquecidas de 30 a 200 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, e resfriadas a esta mesma taxa. As medidas foram realizadas no primeiro resfriamento e no segundo ciclo de aquecimento. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi determinado a partir da Equação 6:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^o} \cdot 100 \quad (6)$$

Onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão da amostra (J g<sup>-1</sup>),  $w$  é a fração em massa de PHB na amostra,  $\Delta H_m^o$  é a entalpia de fusão do polímero puro com 100% de cristalinidade (para PHB,  $\Delta H_m^o = 146 \text{ J g}^{-1}$  (GOGOLEWSKI, S. et al., 1993).

A estabilidade térmica dos materiais foi determinada por TGA. A análise foi realizada em um equipamento TA Instrument Q50. A amostra foi submetida a aquecimento até 700°C a uma taxa de 20°C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio.

As propriedades dinâmico-mecânicas foram determinadas por DMA, em um equipamento TA Instrument QA800 operando no modo “*tension film*”, utilizando uma amplitude de 0,1% e uma frequência de 1 Hz. As amostras foram analisadas em um intervalo de temperatura de -30 °C até 120 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.4. Estudo de liberação controlada

A avaliação da liberação controlada do agroquímico foi analisada através de condutometria utilizando um equipamento Digimed DM-31. Para cada sistema, 250 mg de composto foram colocados em 200 mL de água deionizada e sob agitação magnética. Durante 240 h, sua condutividade iônica foi medida periodicamente (CALABRIA, L. et al., 2012). Também foram avaliadas, para fins de comparação, as amostras com quantidades

proporcionais de NPK, mBNT e PHB puros. Todas as análises foram realizadas a temperatura ambiente em duplicata. A morfologia dos sistemas antes e após o ensaio de liberação controlada também foi examinada por MEV em um microscópio JEOL JSM-6060, operando a uma voltagem de 10 kV. As amostras foram previamente recobertas com ouro, de modo a aumentar a condutividade elétrica.

#### 4.5. Biodegradação em solo

A análise de biodegradação em solo simulado foi realizada conforme a norma ASTM G160-03.

O solo simulado foi preparado através de uma mistura simples de terra com baixo teor argiloso e estrume de cavalo. A mistura foi maturada durante três meses para crescimento dos microrganismos encontrados naturalmente no solo e que são responsáveis pelo processo de biodegradação (GOMEZ, J. G. C.; NETTO, C. L. B., 2001, p. 219-248).

Os testes de biodegradação em solo foram realizados para as amostras de PHB puro e as que apresentam o teor de NPK comparáveis: PHB/5% NPK e PHB/15% mBNT. Os filmes foram cortados com dimensões de 4 x 4 cm e enterrados em recipientes contendo o solo. Após intervalos de 30, 60 e 90 dias, as amostras foram lavadas, secas e pesadas para analisar a influência do sistema na degradação do material. Após a realização dos testes, as amostras foram avaliadas por DSC nas mesmas condições descritas anteriormente e por microscopia ótica (MO) em um microscópio Olympus SZx16, operando a temperatura ambiente.

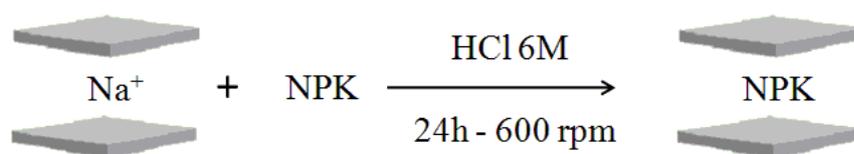
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais deste trabalho serão discutidos em três partes: primeiramente será apresentada a modificação da argila, avaliando a quantidade de agroquímico incorporado nas nanopartículas. Em seguida, serão analisados os diferentes sistemas quanto as suas propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e sua morfologia, avaliando a interação dos aditivos na matriz. Posteriormente, será avaliado o efeito de cada sistema na liberação controlada do agroquímico e na biodegradação do material em solo.

### 5.1. Modificação e caracterização da nanopartícula

A modificação da nanopartícula ocorreu através de um mecanismo de troca catiônica, conforme Esquema 1 (ROUSSEAU, D. D. J. et al., 2010; MORTON, J. D.; SEMRAU, J. D.; HAYES, K. F., 2001). Primeiramente, os cátions  $\text{Na}^+$  são retirados em solução, ocorrendo posterior inserção dos componentes do NPK. A acidificação da solução tem papel fundamental na modificação, pois além de garantir que todos os componentes do NPK sejam solúveis, a presença dos íons  $\text{H}^+$  faz com que as eventuais espécies neutras fiquem na forma catiônica entre as lamelas da argila (MITSUDOME, T. et al., 2008).

**Esquema 1.** Processo de modificação da BNT através de troca catiônica.



A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos na análise elementar de CHN para as amostras de BNT e mBNT.

**Tabela 1.** Resultado da análise elementar de CHN para as amostras de argila.

Amostra	% em massa		
	C	H	N
BNT	0,17	1,05	0
mBNT	2,07	1,62	1,22

Através desta análise, foi possível verificar a incorporação dos componentes nitrogenados na amostra modificada. De acordo com o fornecedor, a proporção total dos compostos nitrogenados é desconhecida, portanto o emprego da Equação 4 não permite o cálculo exato do teor de compostos nitrogenados incorporados à argila modificada.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos na análise de fotometria de chama para as amostras de BNT e mBNT.

**Tabela 2.** Resultado da análise de fotometria de chama para as amostras de argila.

Amostra	% em massa	
	K	Teor de K
BNT	0	-
mBNT	1,41	3,4

A análise de fotometria de chama evidenciou a incorporação do componente potássico na amostra modificada. Utilizando o percentual de potássio em massa de amostra e utilizando a Equação 4, foi possível quantificar o teor do composto incorporado à argila.

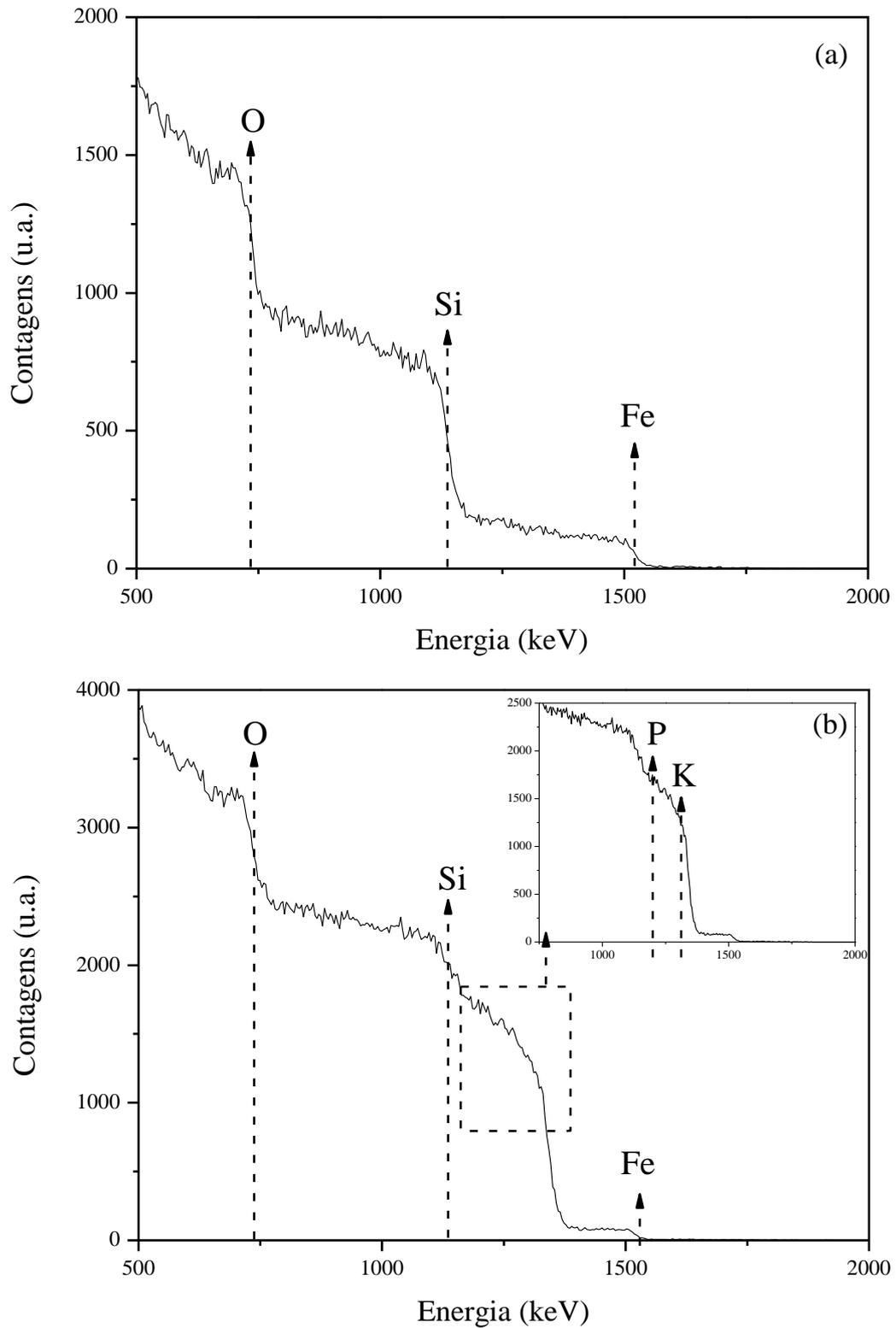
A análise de espectroscopia de RBS foi utilizada para quantificar a incorporação do composto fosforado na argila. Primeiramente, foram obtidas as energias para os prováveis elementos presentes nas amostras para posterior determinação da proporção entre os mesmos, conforme apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores de energia dos possíveis elementos das amostras de argila com  $E_0 = 2,0$  MeV.

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

A Figura 5 apresenta os resultados de espectroscopia de RBS para as amostras de BNT e mBNT.

**Figura 5.** Espectros de RBS das amostras (a) BNT e (b) mBNT.



O espectro da amostra BNT mostra três elementos básicos em sua composição: oxigênio, silício e ferro onde o não aparecimento do elemento alumínio pode ser atribuído a sua proximidade em energia ao silício. Através da Equação 3, foi possível encontrar uma proporção entre os elementos mostrados no espectro de O:Si:Fe (54:18:1).

O espectro da amostra mBNT apresentou os mesmos elementos estruturais da argila encontrados anteriormente. Além disso, foi possível observar o aparecimento de picos relativos aos elementos fósforo e potássio, indicando a inserção dos mesmos na argila. Através da Equação 3, foram determinadas as proporções entre os elementos encontrados no espectro O:Si:P:K:Fe (100:25:15:25:1). Baseando-se no teor de potássio encontrado na análise de fotometria de chama, foi calculado o teor do componente fosfórico incorporado através da Equação 4.

**Tabela 4.** Resultado da análise de RBS para as amostras de argila.

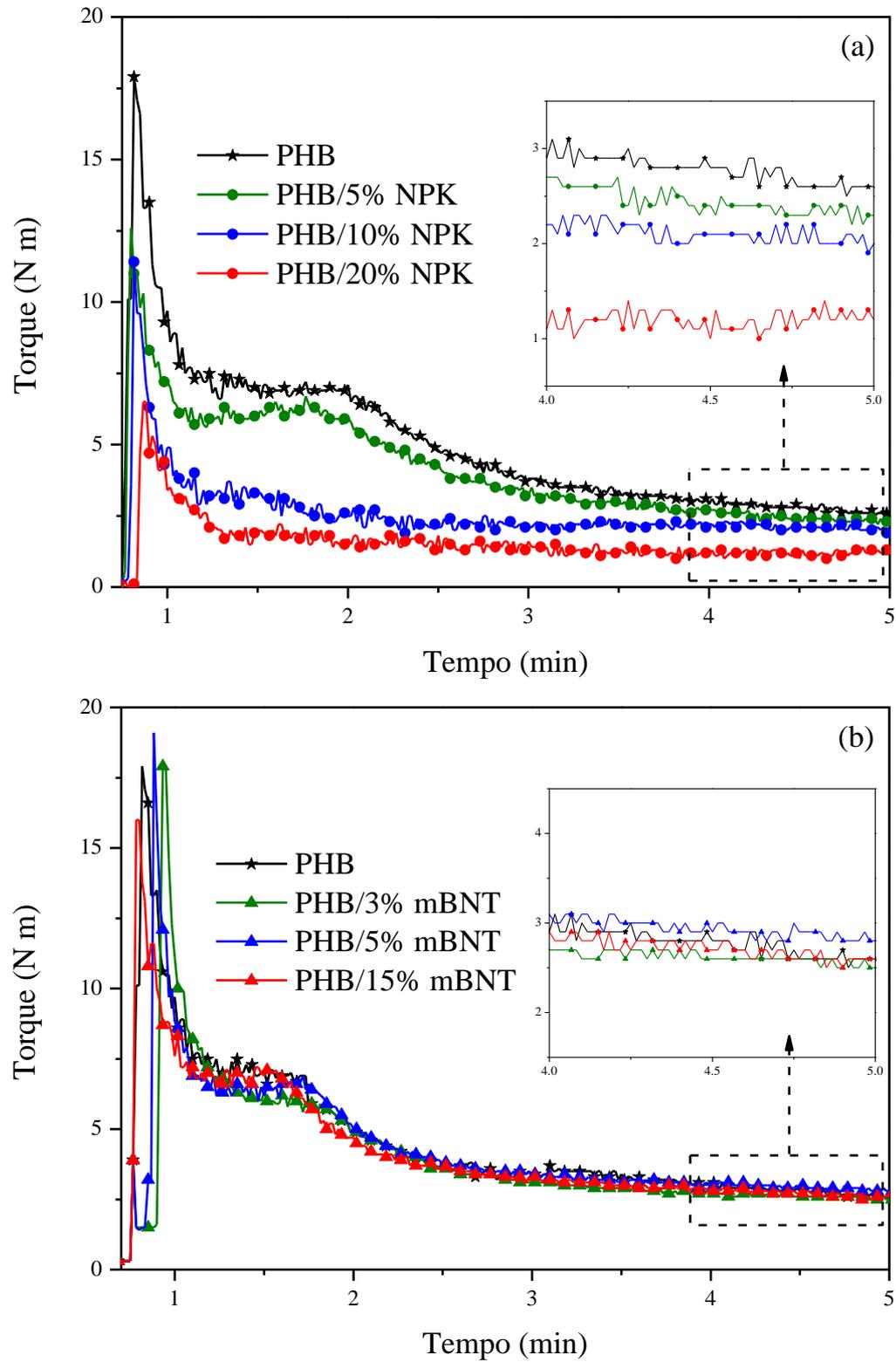
Amostra	% em massa	
	P	Teor de P
BNT	0	-
mBNT	0,85	3,2

Através dos resultados obtidos para os elementos encontrados na argila modificada, pode-se verificar que a argila modificada mBNT possui aproximadamente de 3,2 a 3,4% em massa dos componentes potássicos e fosfóricos. Para as posteriores análises, foi considerado um teor de incorporação de compostos nitrogenados similar ao encontrado para os outros componentes.

## 5.2. Caracterização dos sistemas poliméricos

A Figura 6 apresenta as curvas de torque em função do tempo de processamento das amostras no misturador interno. Os valores correspondentes ao torque estabilizado e a energia mecânica total dos sistemas são apresentados na Tabela 5.

**Figura 6.** Curvas de torque em função do tempo dos sistemas (a) PHB/NPK e (b) PHB/mBNT.



**Tabela 5.** Torque estabilizado e energia mecânica total dos sistemas.

<b>Sistema</b>	<b>Torque estabilizado (Nm)</b>	<b>Energia mecânica (kJ kg<sup>-1</sup>)</b>
PHB	2,6	544
PHB/5% NPK	2,2	460
PHB/10% NPK	2,0	418
PHB/20% NPK	1,2	251
PHB/3% mBNT	2,5	523
PHB/5% mBNT	2,7	565
PHB/15% mBNT	2,5	523

É possível observar que os sistemas PHB/NPK possuem comportamento distinto do polímero puro durante o processamento. A interação direta entre o PHB e os princípios ativos do NPK gera a degradação da matriz fazendo com que se tenha uma redução de até aproximadamente 50% do torque e conseqüente diminuição da energia mecânica. Comportamento semelhante também foi observado em trabalhos de Hablot et al. (HABLOT, E. et al., 2008) e Bordes et al. (BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L., 2009), onde a interação de sais de amônio quaternários com o PHB e PHBV diminuíram a viscosidade do meio devido à degradação da matriz.

Nos sistemas PHB/mBNT, os componentes ativos do NPK se encontram entre as lamelas da argila e assim não entram em contato direto com o PHB durante o processamento. Essa diferente interface entre o polímero e a carga faz com que não ocorra degradação da matriz proveniente do ataque químico dos componentes ativos de maneira significativa. Os resultados de torque e energia mecânica corroboram para este fato através da manutenção de seus valores.

A Tabela 6 apresenta os resultados de DSC e TGA dos sistemas obtidos.

**Tabela 6.** Resultados de DSC e TGA dos sistemas PHB/NPK e PHB/mBNT.

<b>Sistema</b>	<b>T<sub>c</sub></b> (°C)	<b>T<sub>m</sub></b> (°C)	<b>X<sub>c</sub></b> (%)	<b>T<sub>5%</sub></b> (°C)	<b>T<sub>p</sub></b> (°C)	<b>Resíduo* (%)</b>
PHB	116	158/168	44	268	313	1,7
PHB/5% NPK	108	150/161	50	221	304	4,8
PHB/10% NPK	111	152/163	50	218	299	8,1
PHB/20% NPK	109	151/162	51	223	297	11,0
PHB/3% mBNT	114	155/166	47	242	315	2,4
PHB/5% mBNT	114	156/166	48	269	313	6,7
PHB/15% mBNT	114	156/166	47	261	313	16,8

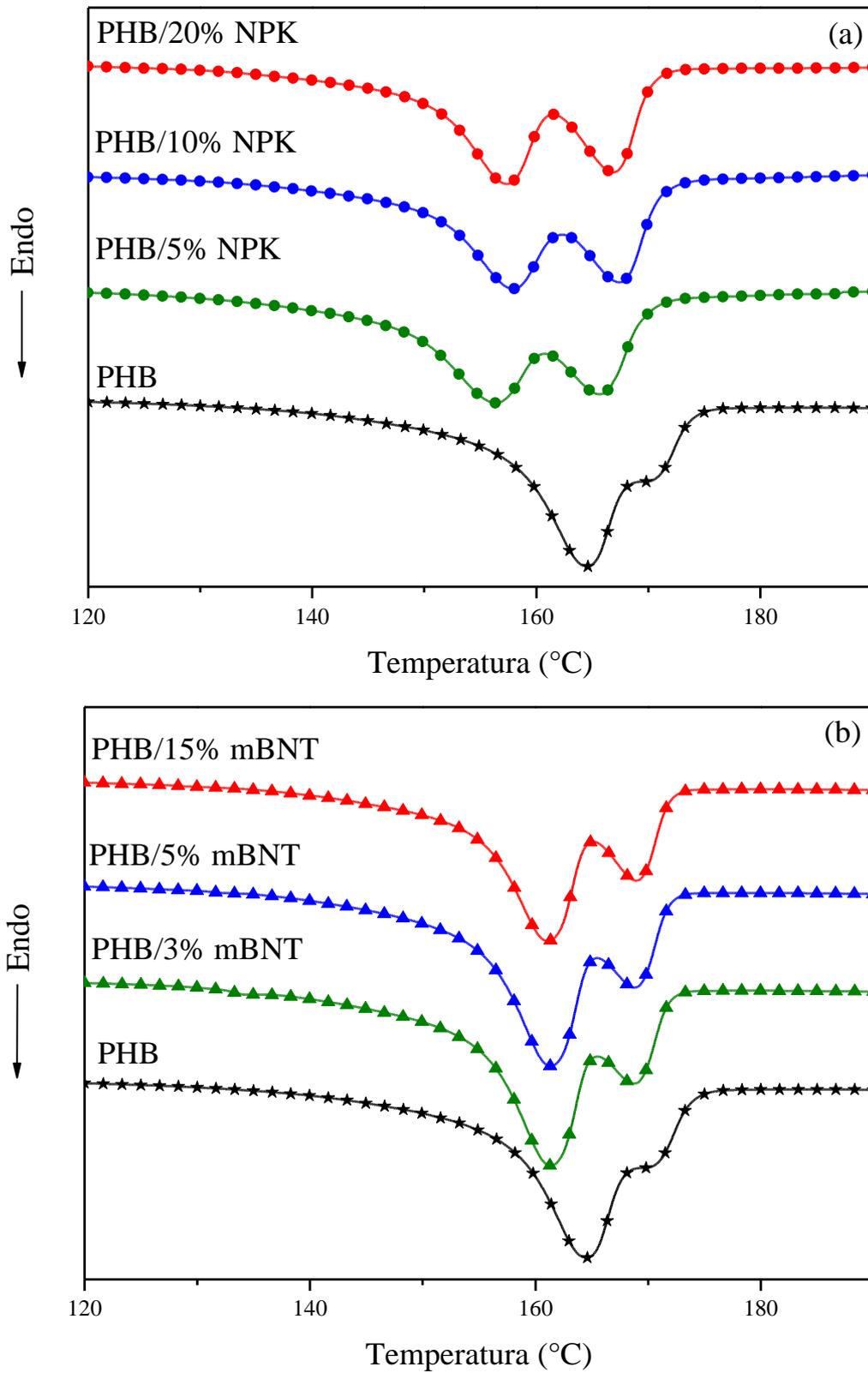
\* determinado a partir das curvas de TGA como teor de resíduo restante em 600 °C.

Nos sistemas com NPK puro, o início do processo de nucleação do polímero foi dificultado, visto que houve redução nos valores de T<sub>c</sub>. Com a adição de mBNT não foi observado variação nos valores de T<sub>c</sub>, indicando que o sistema não interfere no processo de nucleação.

Em relação à fusão, os sistemas apresentaram comportamentos semelhantes, porém distintos em relação ao polímero puro. Conforme a Tabela 6 e Figura 7, os sistemas PHB/NPK apresentaram menores valores de T<sub>m</sub>, com o aparecimento de picos duplos indicativos da presença de cristalitos menores (de menor massa molar) que fundem a temperaturas mais baixas (LUO, S.; GRUBB, D. T.; NETRAVALI, A. N., 2002). Provavelmente, a degradação da matriz durante o processamento levou à formação destas estruturas com uma maior distribuição de tamanhos. Assim, os cristalitos fundem em temperaturas diferentes, levando ao aparecimento de picos duplos na curva de DSC.

Os sistemas PHB/mBNT apresentaram uma manutenção nos valores de T<sub>m</sub> em comparação ao polímero puro. Pode-se afirmar que as nanopartículas minimizam a degradação da matriz pela ação do NPK. Apesar de apresentarem pouca interferência no processo de fusão, as nanopartículas geram cristais com uma maior distribuição de tamanhos, levando ao aparecimento de picos duplos.

**Figura 7.** Curvas de fusão do segundo aquecimento dos sistemas (a) PHB/NPK e (b) PHB/mBNT.

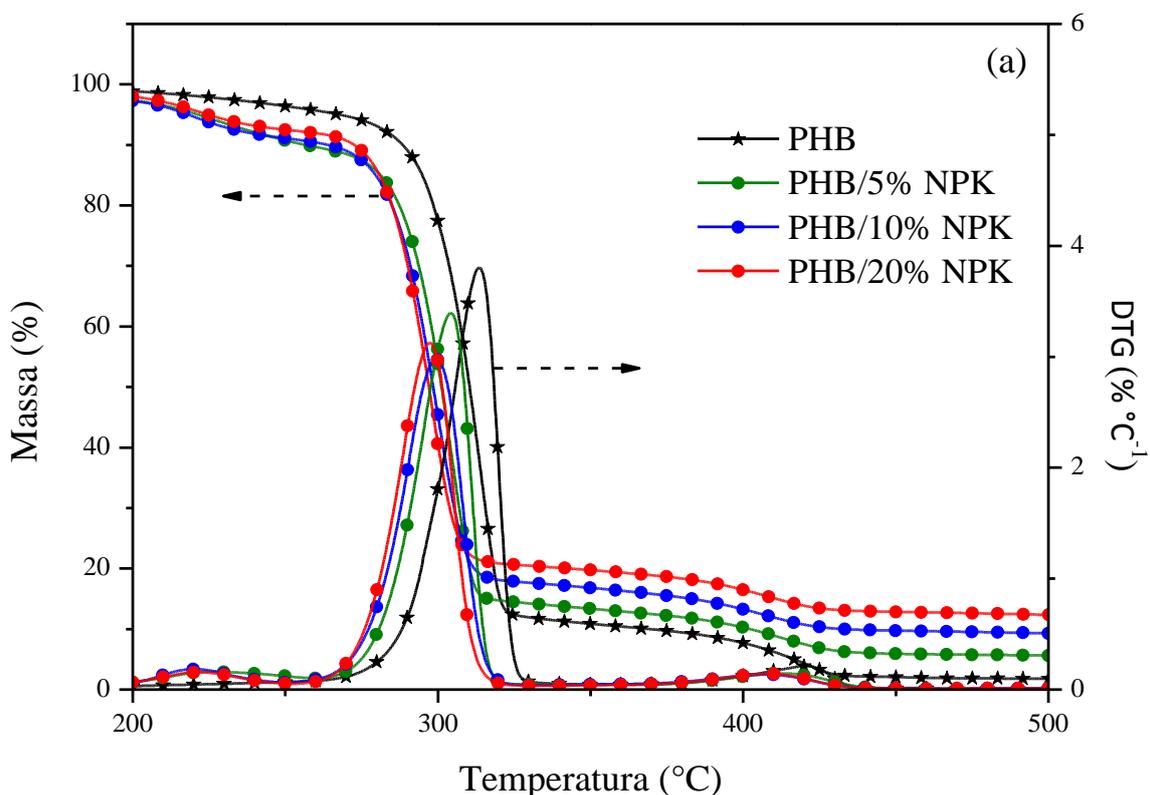


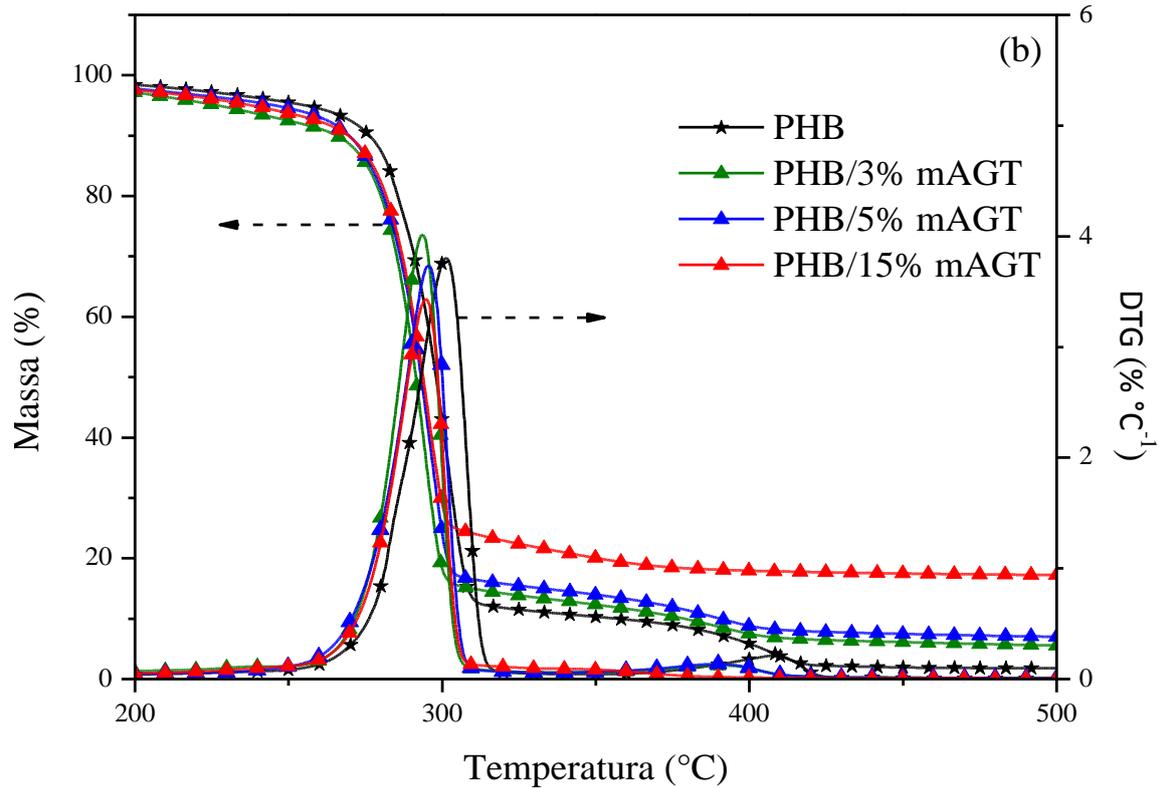
Em ambos os tipos de sistema, mesmo com a presença de cristalitos de diferentes tamanhos, os graus de cristalinidade ( $X_c$ ) ficaram próximos ou levemente superiores ao do polímero puro.

Em relação à estabilidade térmica, os resultados da Tabela 6 e Figura 8 indicaram uma diminuição nas temperaturas características de degradação dos sistemas PHB/NPK, enquanto que os sistemas PHB/mBNT não sofreram variação. A presença de NPK em contato direto com a matriz reduziu a temperatura inicial de degradação ( $T_{5\%}$ ) em até 50 °C, e a temperatura máxima de degradação ( $T_p$ ) em 16 °C. É possível que os componentes presentes no NPK, principalmente os nitrogenados, tenham interagido de maneira destrutiva com o PHB durante o processamento, resultando assim em uma menor estabilidade térmica (CARLI, L. N. et al., 2014)

Os sistemas PHB/mBNT apresentaram uma pequena diminuição na temperatura inicial de degradação, não ocorrendo variação nos valores de temperatura máxima de degradação, comparados com o polímero puro. Este comportamento pode ser atribuído aos componentes do NPK estarem entre as lamelas da argila e assim durante o processamento não tenham interagido diretamente com a matriz, não levando a sua degradação.

**Figura 8.** Curvas de TGA e DTG dos sistemas (a) PHB/NPK e (b) PHB/mBNT.



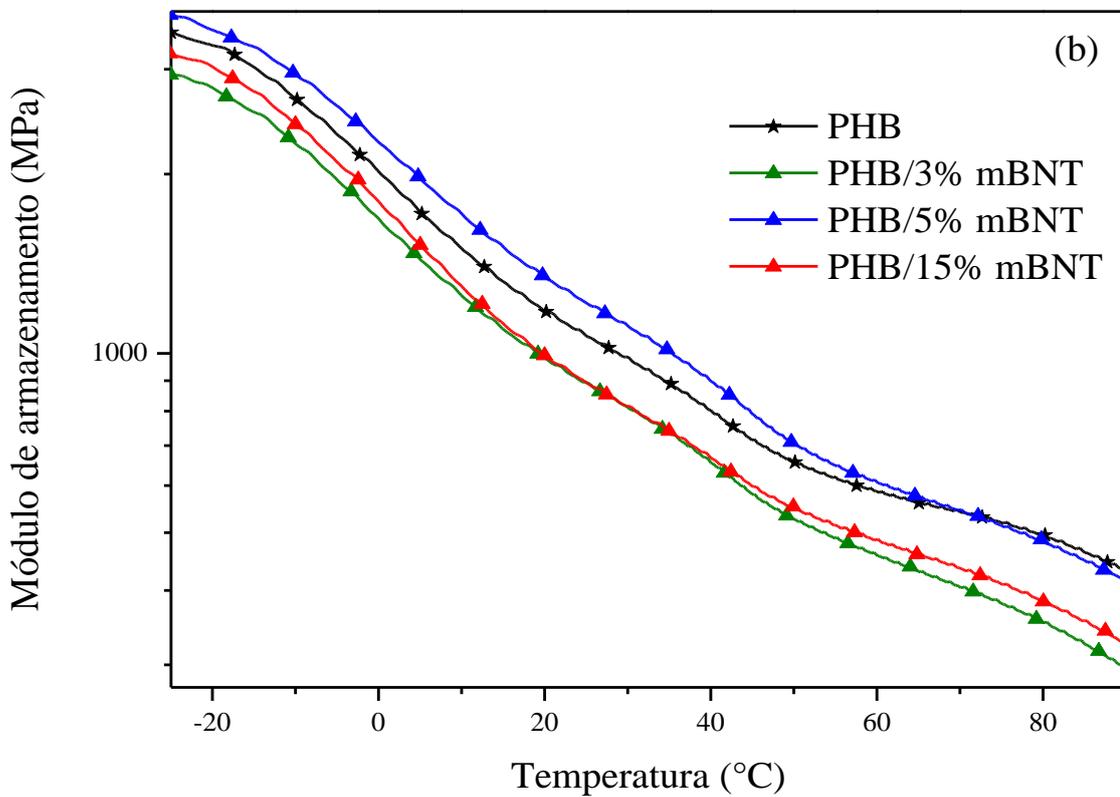
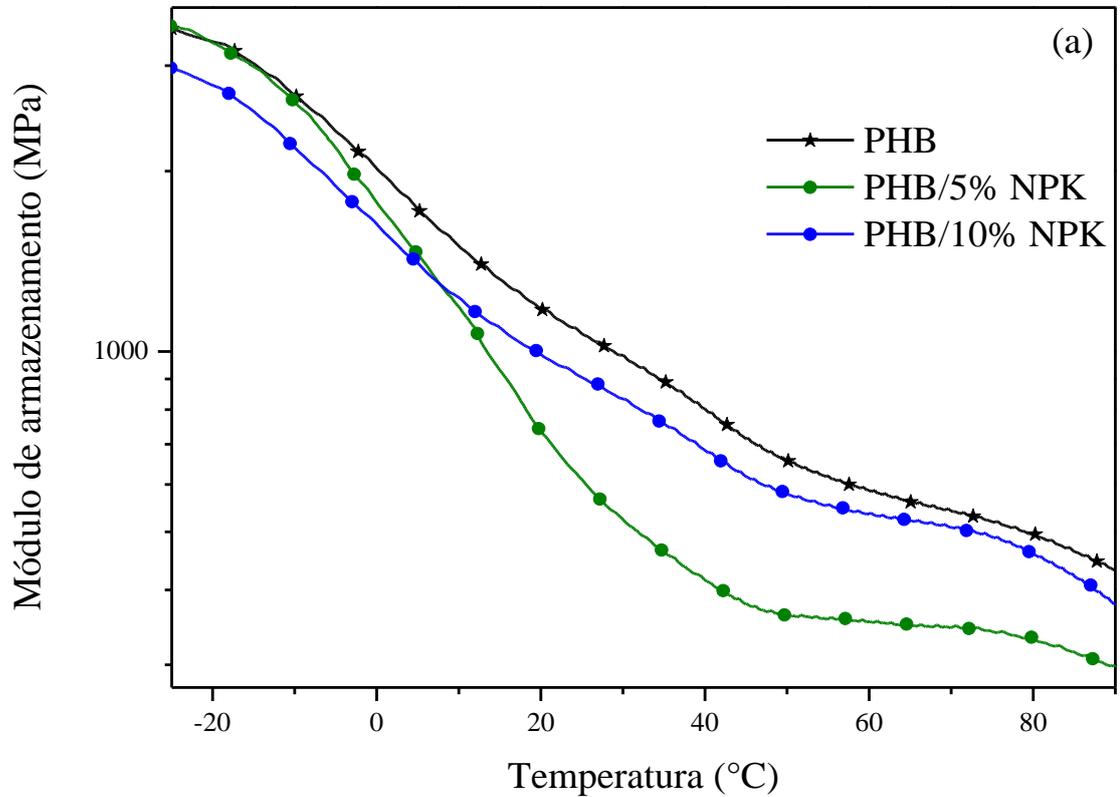


A análise de DMA foi utilizada para avaliar as propriedades dinâmico-mecânicas dos diferentes sistemas. A Figura 9 apresenta os resultados de módulo de armazenamento ( $E'$ ).

Nos sistemas PHB/NPK é possível observar uma redução do valor de  $E'$  com o aumento da temperatura. Esta redução se torna mais acentuada na região de transição vítrea com o acréscimo de NPK. Possivelmente devido à degradação da matriz durante o processamento, as cadeias com menor massa apresentam um empacotamento menos efetivo com consequente redução de  $E'$ . Também é possível observar que, com o aumento da quantidade de NPK incorporado, o módulo inicial de armazenamento apresenta maiores perdas.

Para os sistemas PHB/mBNT também é observada a redução de  $E'$  com o aumento da temperatura, porém não é observado uma redução acentuada na região de transição vítrea, o que pode ser um indício da melhor interação entre a argila modificada e a matriz.

**Figura 9.** Curvas de módulo de armazenamento obtidas por DMA dos sistemas (a) PHB/NPK e (b) PHB/mBNT.

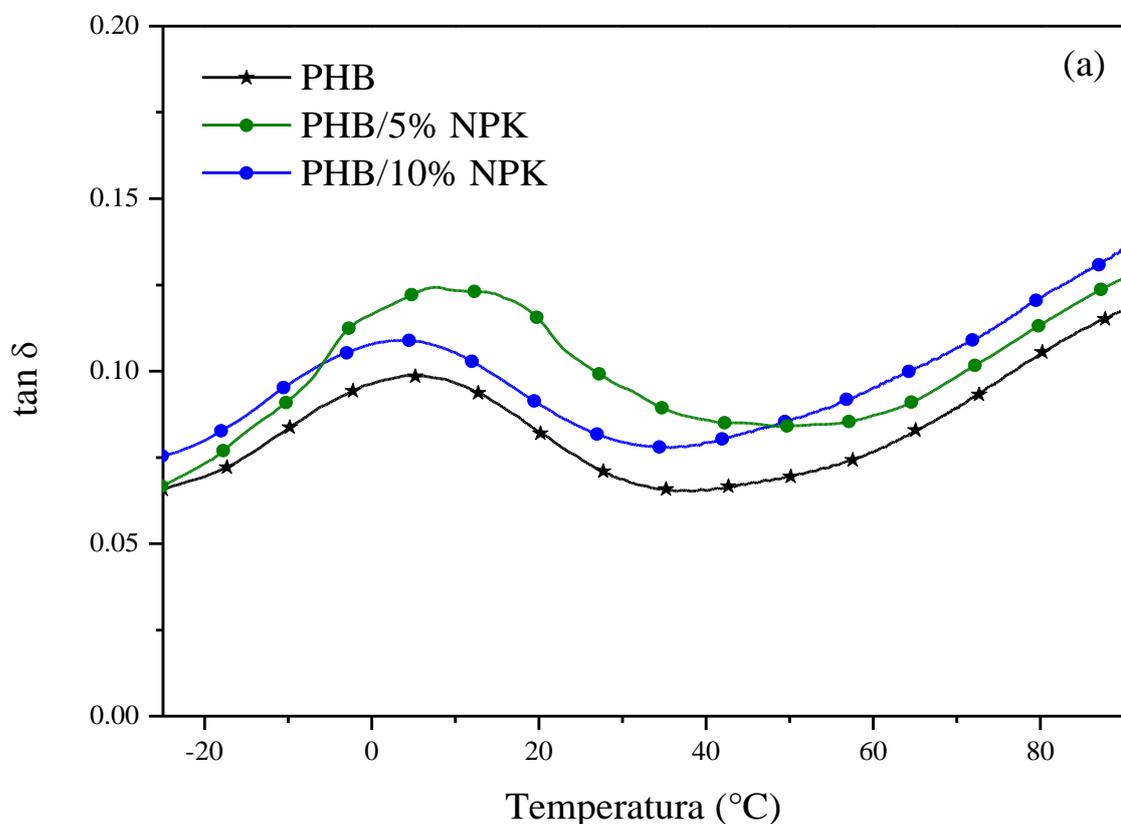


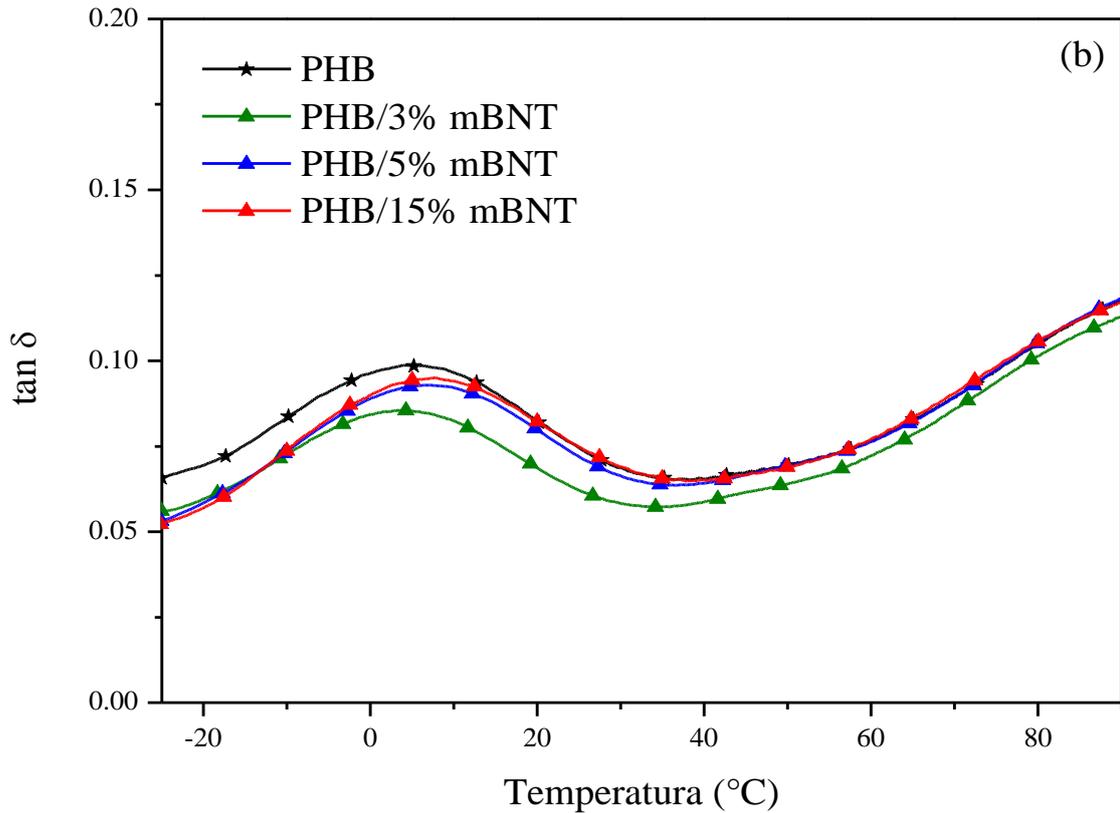
A Tabela 7 apresenta os valores de  $T_g$  e das áreas sob a curva de  $\tan \delta$ , que indicam a capacidade de absorção e dissipação de energia dos diferentes sistemas (JAVADI, A. et al., 2010). As curvas de  $\tan \delta$ , a partir da qual foi determinado o valor da  $T_g$  de cada sistema analisado, são apresentadas na Figura 10.

**Tabela 7.** Temperaturas de transição vítrea e área sob da curva de  $\tan \delta$  dos sistemas PHB/NPK e PHB/mBNT.

Sistema	$T_g$ (°C)	Área sob a curva de $\tan \delta$
PHB	3,9	13,4574
PHB/5% NPK	12,1	11,4838
PHB/10% NPK	4,3	9,3775
PHB/3% mBNT	3,9	11,0755
PHB/5% mBNT	7,1	14,4136
PHB/15% mBNT	7,4	14,4395

**Figura 10.** Curvas de  $\tan \delta$  obtidas por DMA dos sistemas (a) PHB/NPK e (b) PHB/mBNT.





Para os sistemas PHB/NPK, é possível observar um aumento da  $T_g$ , que indica uma menor mobilidade das cadeias. Através da diminuição da área abaixo da curva de  $\tan \delta$ , observa-se que o sistema possui uma menor habilidade em absorver e dissipar energia (ZHAO, H. et al., 2013) em relação ao polímero puro, onde com o aumento da quantidade de NPK incorporada ocorre um maior decréscimo da capacidade de amortecimento do material.

Para os sistemas PHB/mBNT, além da menor mobilidade das cadeias evidenciada pelo aumento de  $T_g$ , existe uma variação da área sob a  $\tan \delta$  muito pequena, sendo possível afirmar que a argila modificada possui uma maior afinidade com o PHB. Esta maior afinidade faz com que seja possível a incorporação dos princípios ativos sem que as propriedades do material sejam prejudicadas em demasia.

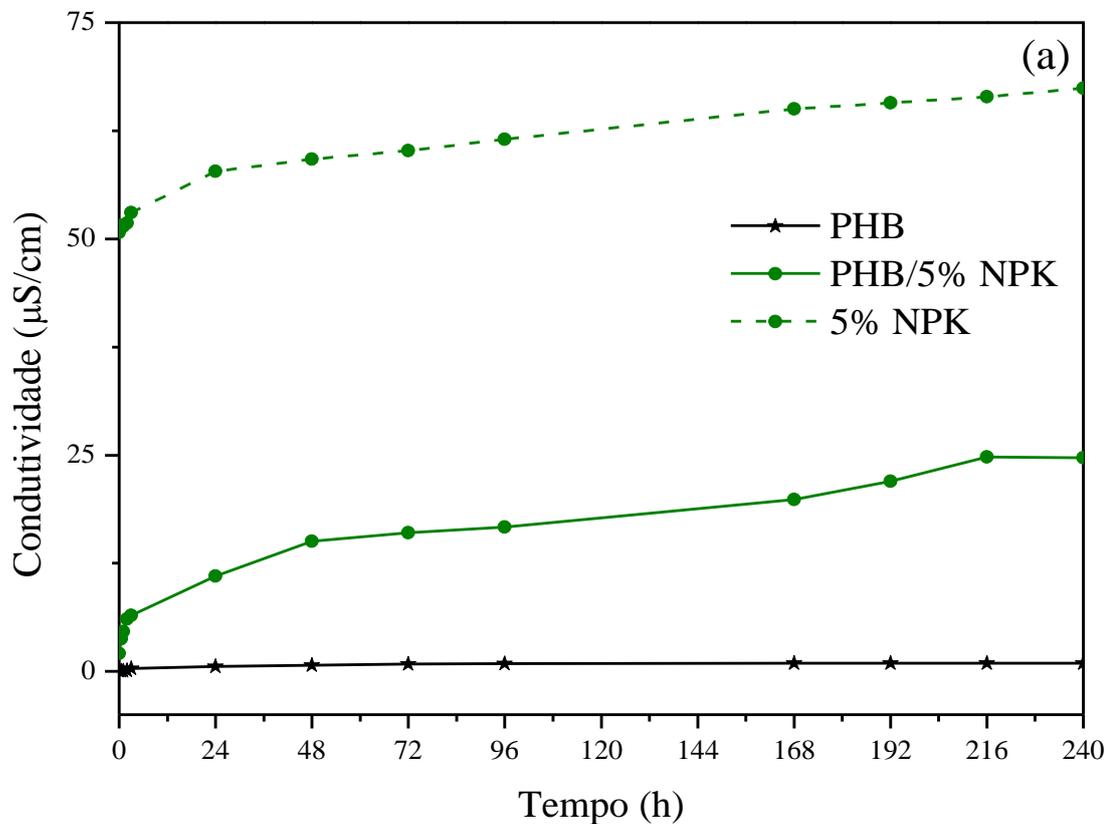
### 5.3. Estudo de liberação controlada

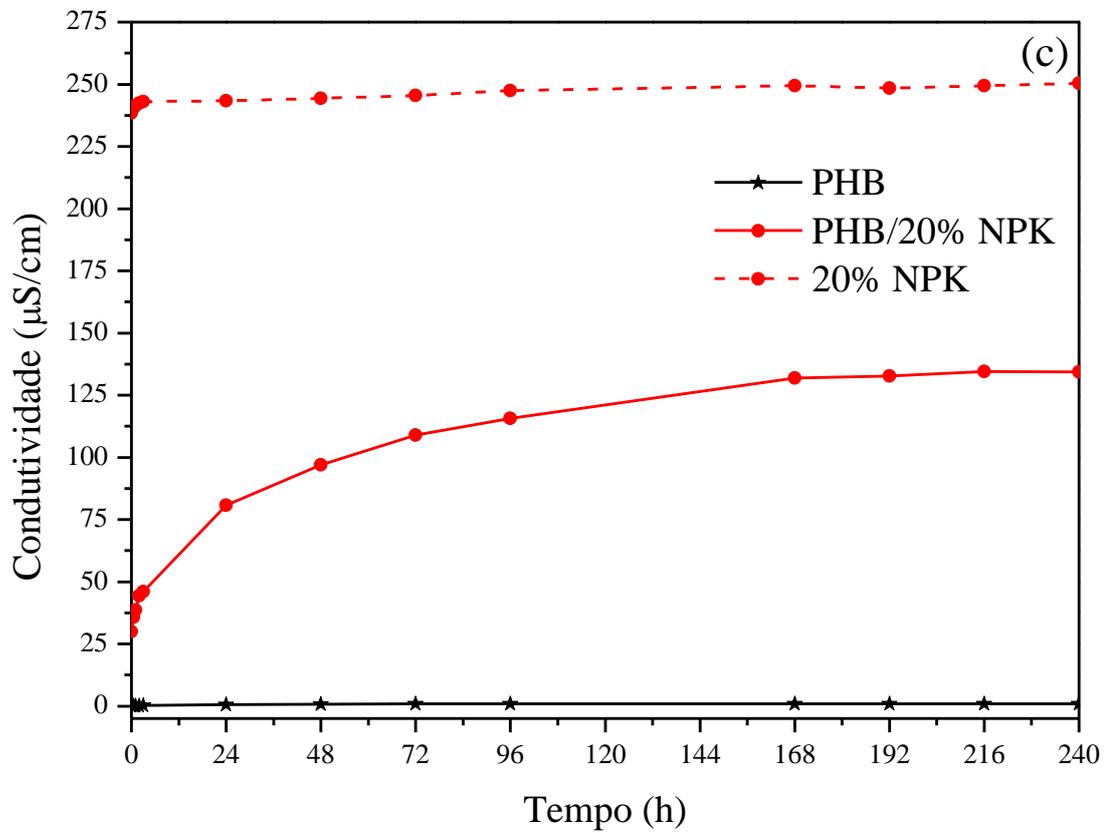
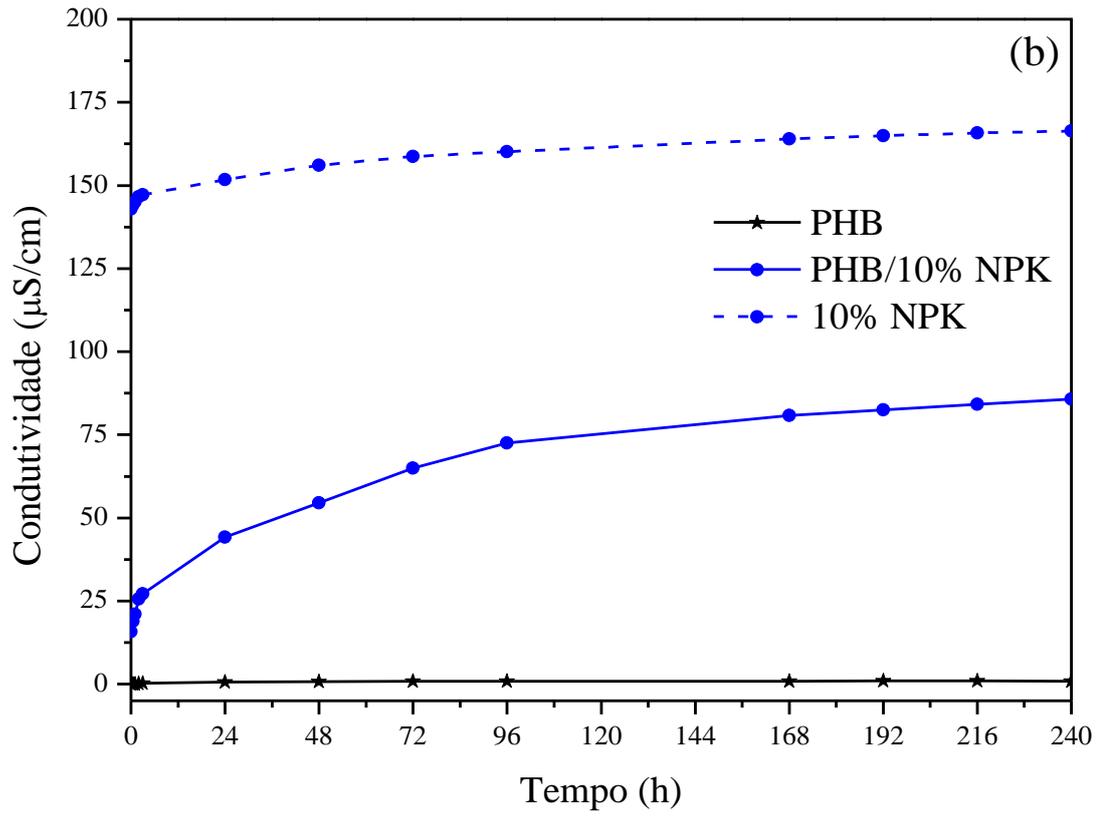
A Tabela 8 apresenta o percentual de redução no teor de compostos ativos liberados em cada sistema analisado em comparação com o NPK livre. Também é apresentada a Figura 11 com as curvas de condutividade iônica em função do tempo de liberação dos sistemas PHB/NPK e os respectivos teores de NPK livre.

**Tabela 8.** Percentual de redução no teor de compostos ativos liberados.

Sistema	Redução no teor de liberação em 24 h (%)	Redução no teor de liberação em 240 h (%)
PHB/5% NPK	81	63
PHB/10% NPK	71	48
PHB/20% NPK	67	47

**Figura 11.** Curvas de condutividade iônica em função do tempo dos sistemas (a) PHB/5% NPK, (b) PHB/10% NPK e (c) PHB/20% NPK.



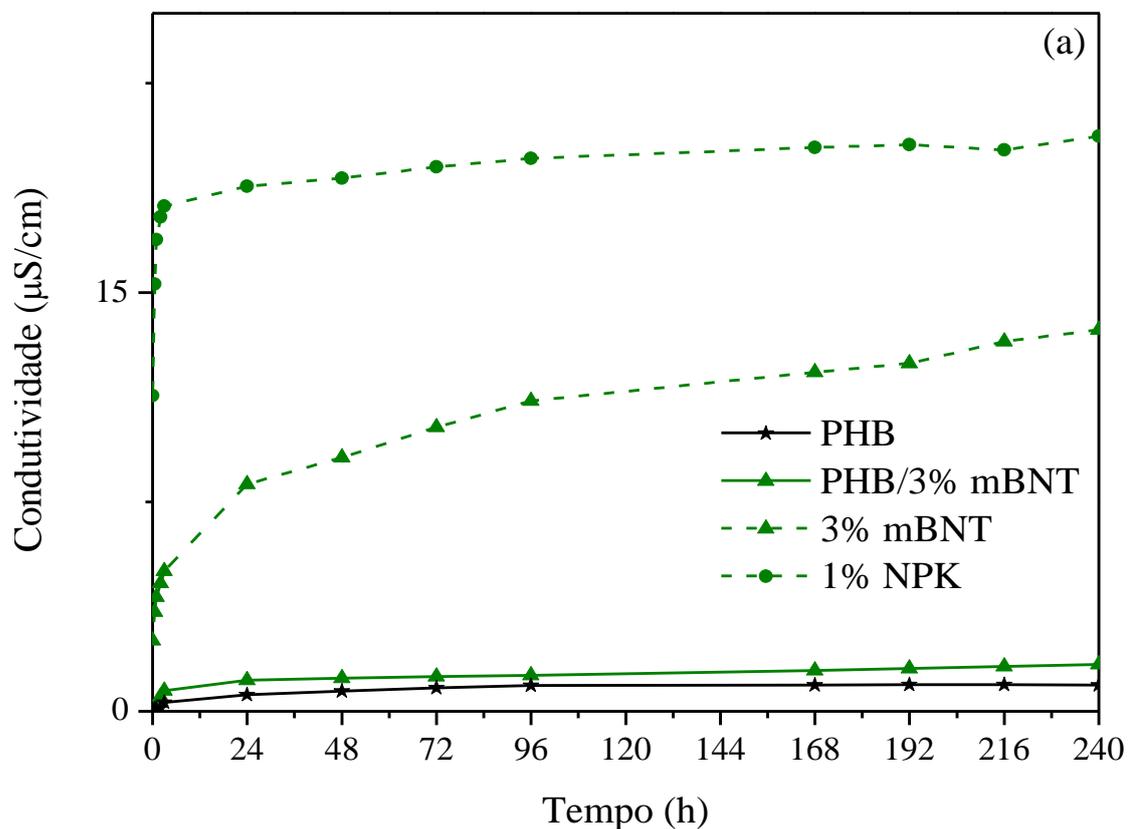


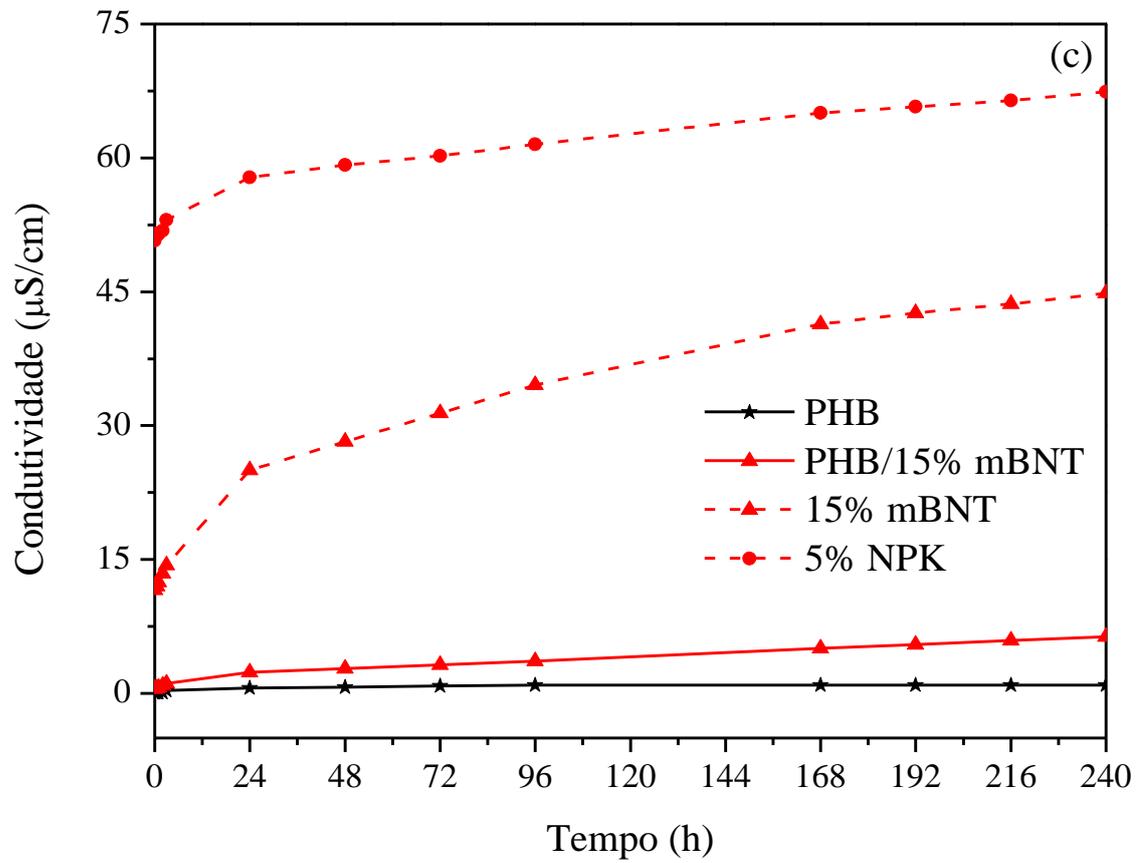
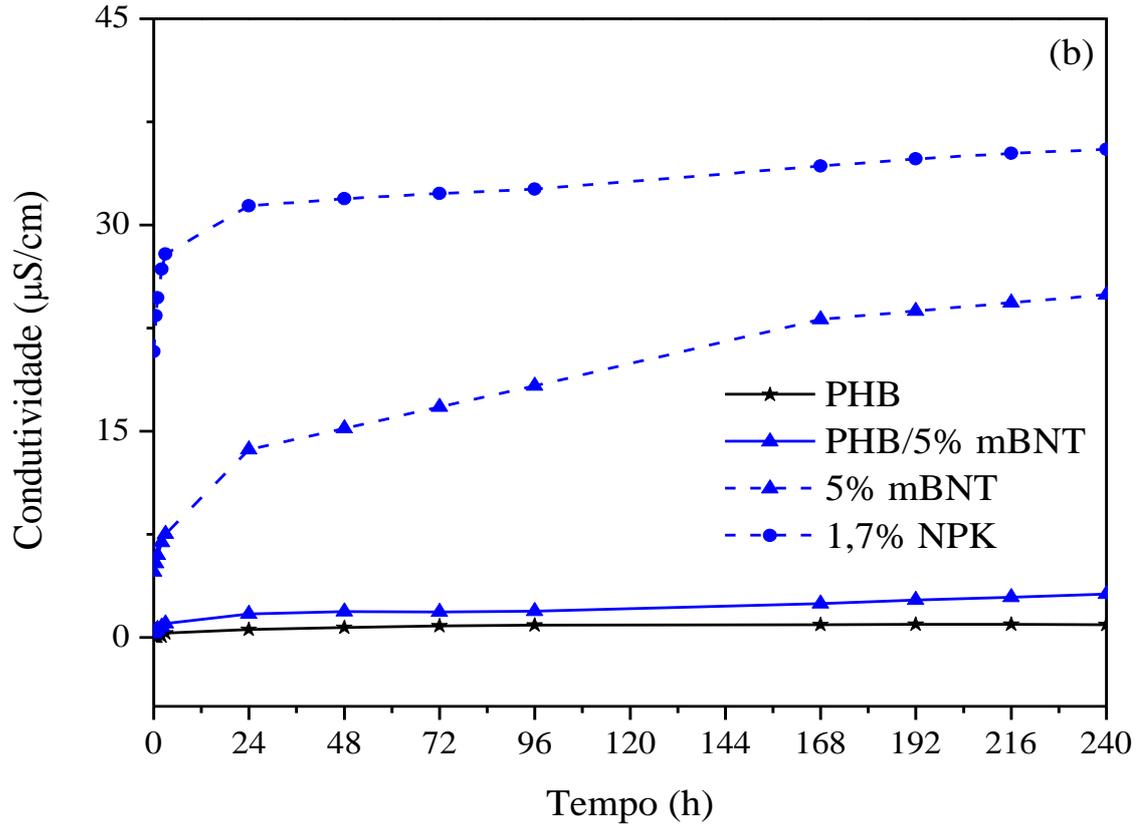
É possível observar que em todas as amostras contendo agroquímico livre houve uma rápida liberação de seus componentes nas primeiras 24 h de análise. Neste período, cerca de 90 % de todo agroquímico liberado durante as 240 h de ensaio já haviam sido lixiviados para o meio.

Quando os sistemas PHB/NPK são analisados pode-se observar uma grande redução no teor de compostos liberados. Em comparação ao agroquímico livre, nas primeiras 24 h de análise houve uma redução bastante significativa no teor de liberação. Diferentemente das amostras com NPK livre, a liberação dos compostos acontece gradativamente, onde a partir de aproximadamente 168 h o teor de liberação se torna constante. Ao final das 240 h de ensaio o teor total de redução foi de 47 a 63 %, indicando que o sistema atua como controlador de liberação dos compostos.

A Figura 12 apresenta as curvas de condutividade iônica em função do tempo de liberação dos sistemas PHB/mBNT e os respectivos teores de NPK livre. Também é apresentada a Tabela 9 com o percentual de redução no teor de compostos ativos liberados em cada sistema analisado, em comparação com o NPK livre.

**Figura 12.** Curvas de condutividade iônica em função do tempo dos sistemas (a) PHB/3% mBNT, (b) PHB/5% mBNT e (c) PHB/15% mBNT.





**Tabela 9.** Percentual de compostos ativos liberados em cada sistema analisado.

<b>Sistema</b>	<b>Redução no teor de liberação em 24 h (%)</b>	<b>Redução no teor de liberação em 240 h (%)</b>
3% mBNT	57	34
PHB/3% mBNT	93	92
5% mBNT	56	30
PHB/5% mBNT	94	91
15% mBNT	57	33
PHB/15% mBNT	96	89

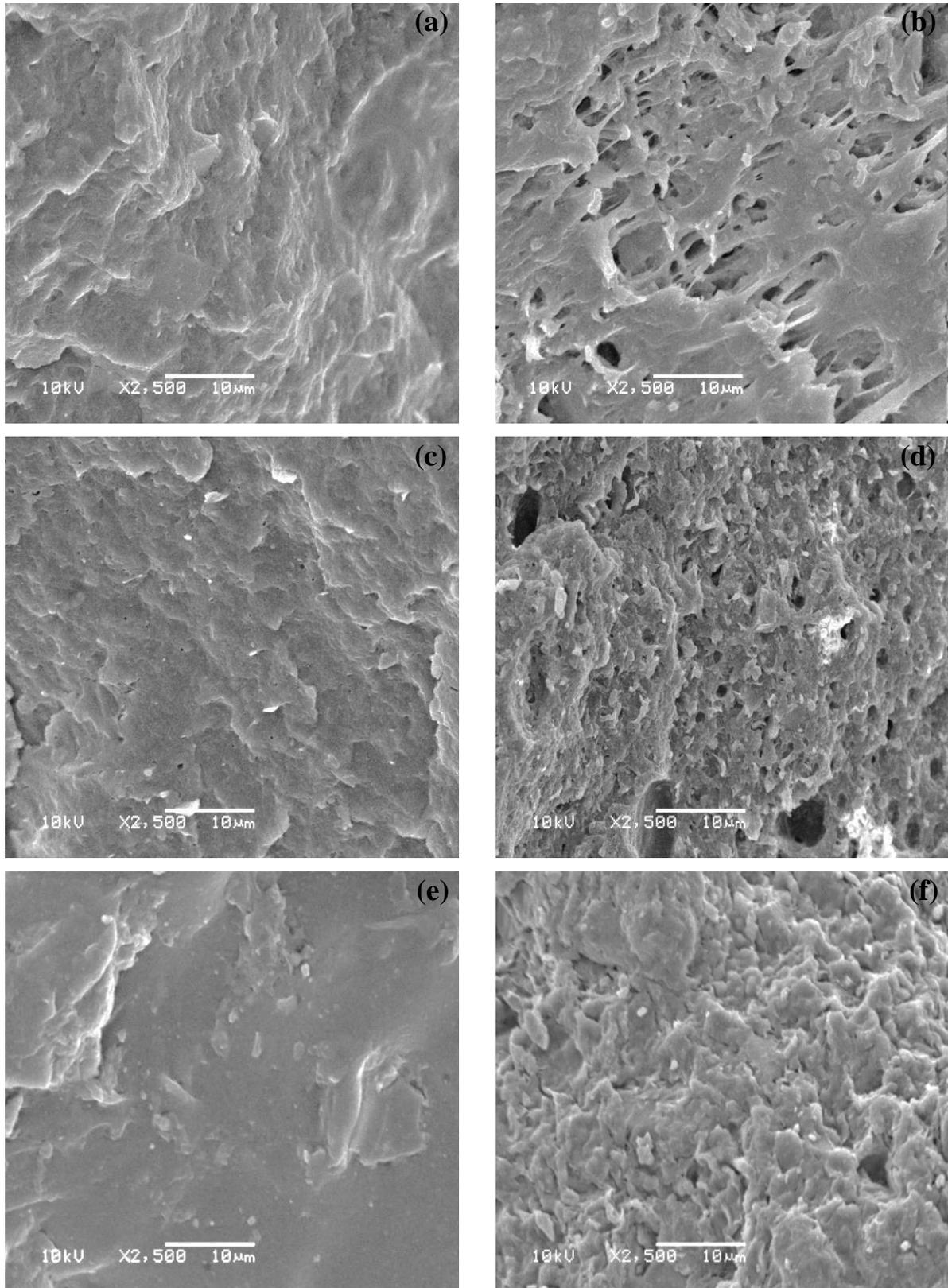
Os sistemas PHB/mBNT se diferenciam dos sistemas PHB/NPK pois apresentam duas espécies capazes de controlar a liberação dos componentes. É possível observar que as espécies mBNT apresentam um controle na liberação próximo a 60 % nas primeiras 24 h de ensaio, reduzindo para aproximadamente 30 % em 240 h.

Para os sistemas PHB/mBNT pode-se observar que o teor de componentes liberados é ainda inferior ao apresentado pela mBNT não incorporada. Devido a melhor interação entre a argila e a matriz de PHB e, conseqüentemente, a menor degradação da mesma, o controle da liberação se tornou muito elevado durante toda a análise. Este tipo de sistema se mostrou muito eficaz, pois além do maior controle na liberação dos agroquímicos, a velocidade com que os componentes são liberados é praticamente constante para todas as formulações obtidas.

Após os ensaios de liberação controlada, a morfologia das amostras PHB, PHB/5% NPK e PHB/15% mBNT foram avaliadas para se estabelecer como cada estrutura interferiu na liberação dos componentes. A Figura 13 apresenta as imagens de MEV dos diferentes sistemas analisados no tempo zero e após 240 h de liberação.

É possível observar que a morfologia de todas as amostras é afetada durante a análise de liberação controlada. A amostra de PHB apresenta uma maior formação de fibrilas, que pode estar relacionada ao inchamento da matriz pela ação da água. Este tipo de consequência em sistemas que contenham o princípio ativo pode facilitar com que o mesmo seja liberado para o meio.

**Figura 13.** Micrografias de MEV dos sistemas (a) PHB, (b) PHB 240 h, (c) PHB/5% NPK, (d) PHB/5% NPK 240 h, (e) PHB/15% mBNT e (f) PHB/15% mBNT 240 h.



Para os sistemas PHB/NPK e PHB/mBNT é possível observar que a estrutura do polímero após a realização dos ensaios está fragilizada. Esta fragilidade, em comparação com as amostras que não foram ensaiadas pode ser um indicativo de que, com a quebra das cadeias, ocorra a liberação dos componentes presos entre elas.

O sistema PHB/NPK, que apresenta um menor controle de liberação em comparação ao sistema PHB/mBNT, possui um maior número de vazios em sua estrutura. Conforme discutido no item 5.2, a maior degradação do PHB durante o processamento deixou a estrutura mais fragilizada fazendo com que a mesma sofresse uma maior interação da água e consequentemente liberasse os componentes com maior rapidez.

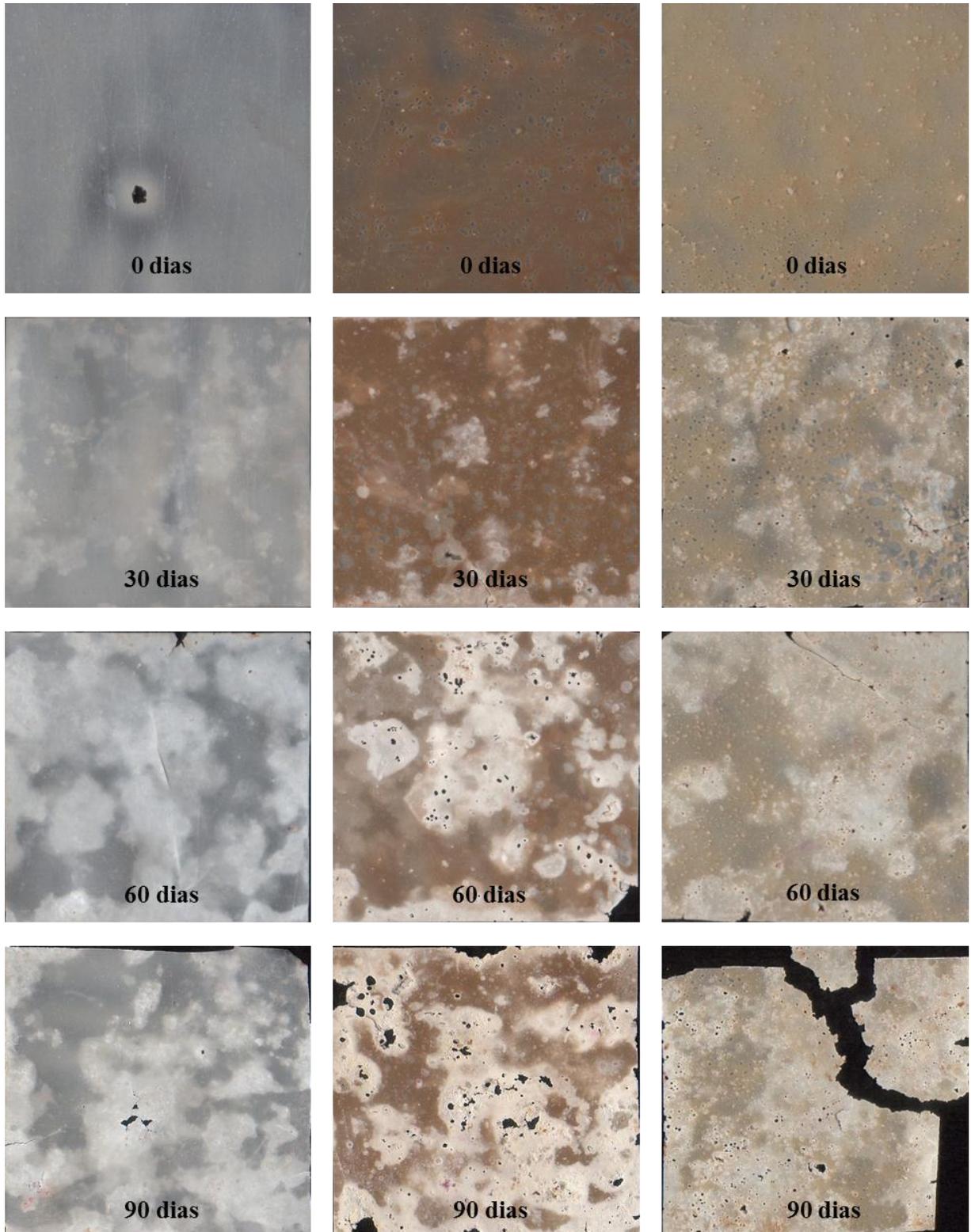
#### 5.4. Biodegradação em solo

As amostras PHB, PHB/5% NPK e PHB/15% mBNT também foram avaliadas quanto as características de biodegradação. A Figura 14 apresenta as imagens de MO nos diferentes tempos de ensaio.

Para todos os sistemas analisados foi possível observar um aumento na massa dos filmes no período de 30 dias. Paralelo a este aumento, ocorreu o surgimento de regiões mais claras que podem estar relacionadas à adesão e crescimento de microrganismos na superfície do material. Após os períodos de 60 e 90 dias, houve um decréscimo na massa dos filmes indicando que o material sofreu perdas por processos bióticos. Também é possível observar um aumento na área das regiões mais claras com um maior número de falhas na estrutura dos filmes (CASARIN, S. A. et al., 2013).

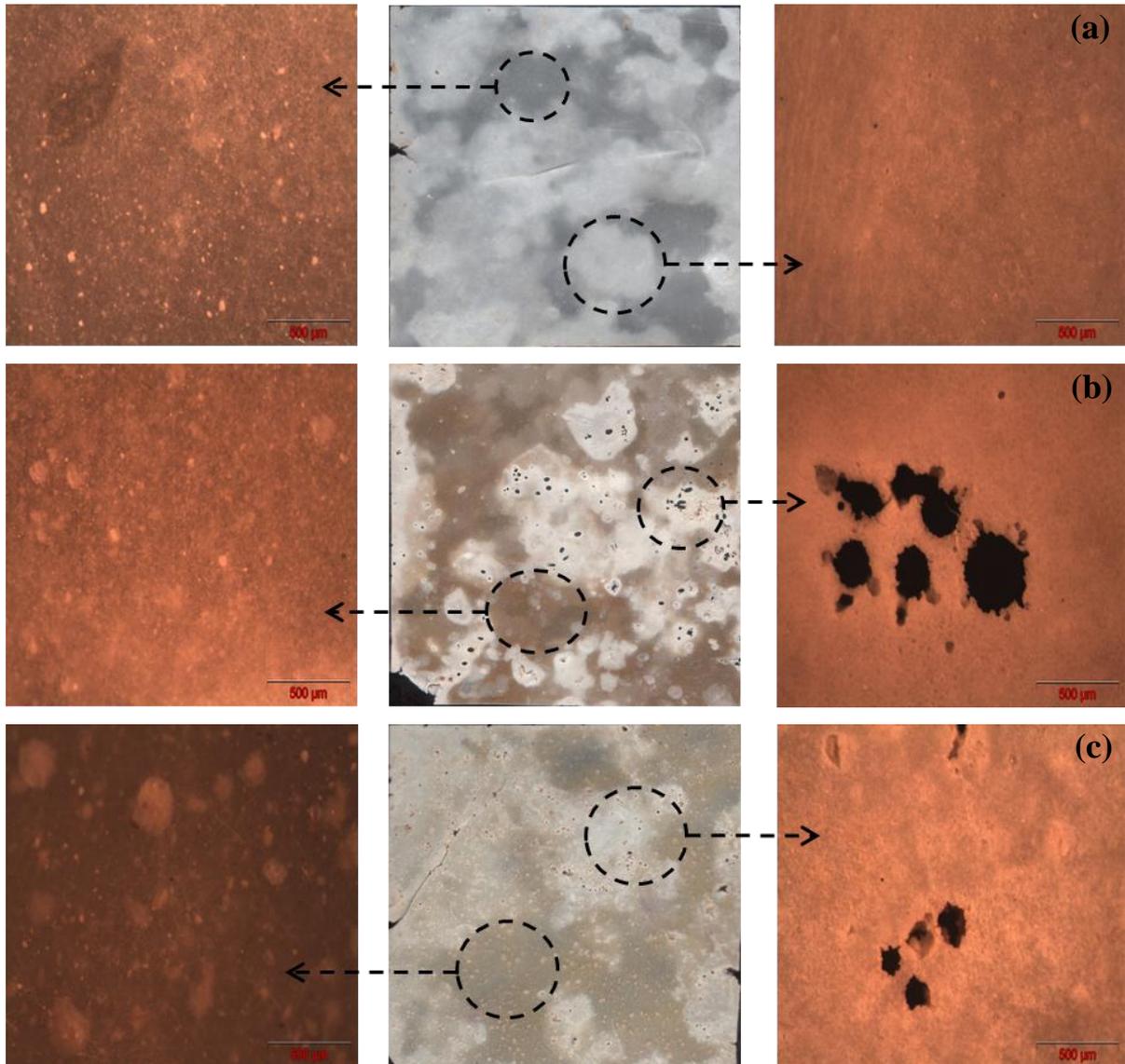
Os filmes de PHB apresentam uma estrutura mais homogênea e sem grandes falhas em comparação aos sistemas contendo o agroquímico. Para estes sistemas pode-se verificar a presença de vazios na estrutura, onde a amostra PHB/5% NPK apresenta mais falhas do que a PHB/15% mBNT. Isto pode ser um indicativo de que a maior degradação da matriz durante o processamento pode ter influência na taxa com que o material é atacado pelos microrganismos, devido a suas propriedades finais serem inferiores aos demais sistemas.

**Figura 14.** Imagens das amostras (a) PHB, (b) PHB/5%NPK e (c) PHB/15% mBNT nos diferentes tempos de ensaio.



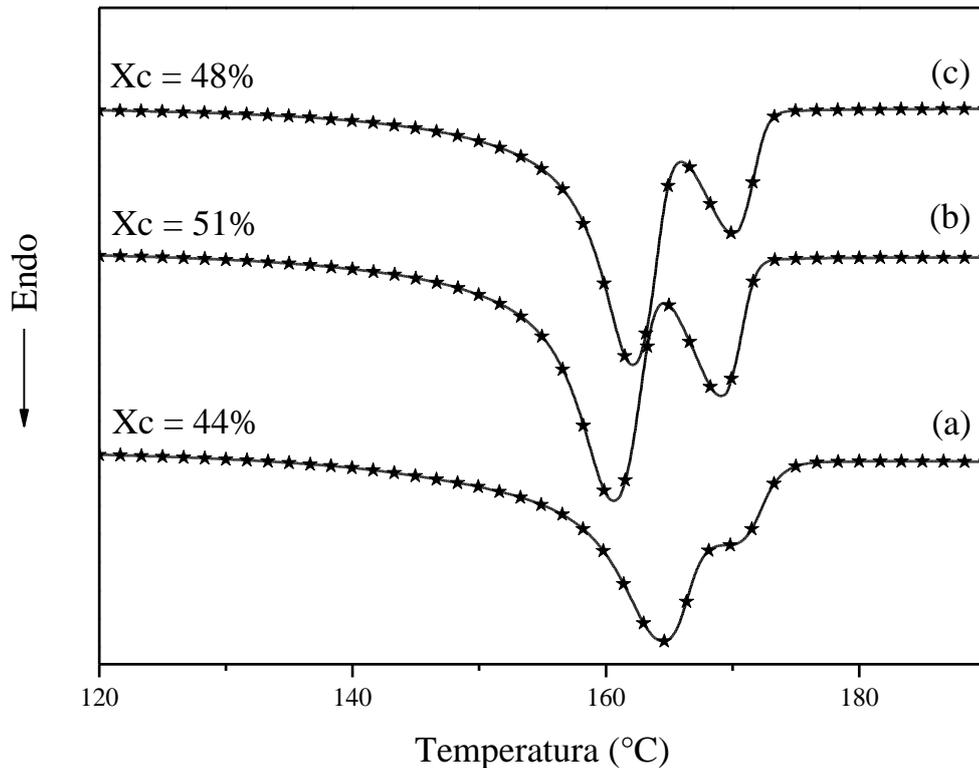
Outra característica apresentada é a de que os vazios se encontram predominantemente nas regiões claras, conforme a Figura 15, o que corrobora com fato dessas regiões serem colonizadas por microrganismos.

**Figura 15.** Imagens ampliadas das amostras (a) PHB, (b) PHB/5%NPK e (c) PHB/15% mBNT no período de 60 dias.



A Figura 16 apresenta o termograma de DSC da amostra de PHB após os 60 dias de ensaio de biodegradação.

**Figura 16.** Curvas de fusão do segundo aquecimento da amostra de (a) PHB no tempo inicial e das regiões (b) transparente e (c) clara da amostra de PHB após 60 dias de ensaio.



Pode ser observado que após o ensaio ocorreu o aparecimento de picos duplos indicativos da presença de cadeias com menor massa molar que fundem a temperaturas mais baixas. Provavelmente, a ação dos microrganismos está levando a degradação gradativa das amostras.

Foi possível verificar também, que nas distintas regiões do filme (transparente e clara) ocorreu um aumento no valor de  $X_c$  indicando que a degradação inicia preferencialmente nas frações amorfas, seguindo então para as demais regiões do material (ARCANA, I. M. et al., 2006).

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram obtidos diferentes sistemas poliméricos para aplicação na liberação controlada de agroquímicos utilizando uma matriz de PHB. Foram produzidos dois tipos de sistemas com diferentes proporções de componentes incorporados, onde o primeiro foi obtido através da mistura do agroquímico NPK diretamente ao polímero no estado fundido. No segundo sistema, primeiramente o NPK foi incorporado na nanopartícula BNT e posteriormente foi misturado ao PHB.

Os sistemas PHB/NPK apresentaram propriedades inferiores as do polímero puro e dos sistemas PHB/mBNT. A presença dos compostos ativos, livres para interação com a matriz, levaram a degradação da mesma durante o processamento. Através das análises térmicas e dinâmico-mecânicas, pode ser observada uma menor estabilidade térmica, e uma diminuição dos módulos de armazenamento e das áreas sob a curva de  $\tan \delta$ , indicando que o sistema possui algumas limitações de obtenção e utilização.

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

O estudo de liberação controlada dos componentes ativos mostrou que o NPK puro leva aproximadamente 24 h para que cerca de 90 % de todos os seus componentes ativos sejam lixiviados. Todos os sistemas poliméricos estudados apresentaram um grande potencial de redução no teor de agroquímicos liberados. Os sistemas PHB/NPK apresentaram uma redução de 67 a 81% no teor de componentes liberados nas primeiras 24 h de ensaio, e 47 a 63 % no período total dos testes. Os sistemas PHB/mBNT, que apresentam duas espécies capazes de atuar no controle da liberação dos componentes, também apresentaram um alto controle na taxa com que os componentes são lixiviados, onde durante todo o ensaio a redução na proporção dos componentes liberados em relação ao NPK puro foi de 89 a 96 %.

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

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

## **7. PERSPECTIVAS**

- Otimização da modificação da nanopartícula para obter um maior teor de incorporação na mesma;
- Desenvolvimento dos sistemas em extrusora de filmes para posterior aplicação e aumento do escopo de agroquímicos e polímeros;
- Análise dos filmes utilizados na biodegradação em solo por MEV para melhor caracterização da morfologia e determinação da presença de microrganismos;
- Análise do solo utilizado nos testes de biodegradação para determinação de elementos totais e quantificação da liberação dos componentes do NPK;
- Utilização dos sistemas no desenvolvimento de plantas para avaliação da aplicabilidade dos mesmos.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G160-03: **Evaluating microbial susceptibility of nonmetallic materials by laboratory soil burial**. West Conshohocken, 1990. 3 p.

ARCANA, I. M. et al. Synthesis of polyblends from polypropylene and poly(R,S)- $\beta$ -hydroxybutyrate, and their characterization. **Polymer International**. Bandung, v. 55, p. 435-440, 2006.

ARMENTA, S. et al. Mid-infrared and Raman spectrometry for quality control of pesticide formulations. **Trends in Analytical Chemistry**. Valencia, v. 24, n. 8, p. 772-782, 2005.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**. Strasbourg, v. 34, p. 125-155, 2009.

BOTANA, A. et al. Effect of modified montmorillonite on biodegradable PHB nanocomposites. **Applied Clay Science**. San Martín, v. 47, n. 3-4, p. 263-270, 2010.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. Campina Grande, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRUZAUD, S.; BOURMAUD, A. Thermal degradation and (nano)mechanical behavior of layered silicate reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites. **Polymer Testing**, Lorient, v. 26, n. 5, p. 652-659, 2007.

CALABRIA, L. et al. Soy protein isolate/poly(lactic acid) injection-molded biodegradable blends for slow release of fertilizers. **Industrial Crops and Products**. Caxias do Sul, v. 36, n. 1, p. 41-46, 2012.

CARLI, L. N. et al. The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. **Applied Clay Science**. Caxias do Sul, DOI. 10.1016/j.clay.2013.11.032, 2014.

CASARIN, S. A. et al. Blendas PHB/copoliésteres biodegradáveis – biodegradação em solo. **Polímeros**. São Carlos, v. 23, n.1, p. 115-122, 2013.

CHOI, W. M. et al. Preparation and characterization of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-organoclay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**. Daejon, v. 90, n. 2, p. 525-529, 2003.

DUBEY, S.; JHELMUM, V.; PATANJALI, P. K. Controlled release agrochemicals formulations: a review. **Journal of Scientific & Industrial Research**. v. 70, n. 2, p. 105-112, 2011.

DUNN, R. L. Polymeric matrices. In: DUNN, R. L.; OTTENBRITE, R. M. **Polymeric Drugs and Drugs Delivery Systems**. Washington: American Chemical Society, 1991. Cap. 2, p. 11-23.

FLEMMING, H.-C.; RIDGWAY, H. Biofilm Control: Conventional and Alternative Approaches. In: FLEMMING, H.-C. et al. **Marine and Industrial Biofouling**. Berlin: Springer, 2009. Cap. 5, p. 103-117.

GOGOLEWSKI, S. et al. The effect of melt-processing on the degradation of selected polyhydroxyacids: polylactides, polyhydroxybutyrate, and polyhydroxybutyrate-co-valerates. **Polymer Degradation and Stability**. Davos, v. 40, p. 313-322, 1993.

GOMEZ, J. G. C.; NETTO, C. L. B. Produção de poliésteres bacterianos. In: LIMA, U. A. **Biotechnologia Industrial: Processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2001. p. 103-117.

HABLOT, E. et al. Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems. **Polymer Degradation and Stability**. Strasbourg, v. 93, p. 413-421, 2008.

HONG, S.-J. et al. Biodegradable polymer droplet for efficient drug delivery using flagellated bacteria. In: IEEE CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY, 10., 2010, Ilsan, p. 1053-1056.

JAVADI, A. et al. Processing and characterization of microcellular PHBV/PBAT blends. **Polymer Engineering and Science**. Milwaukee, v. 50, p. 1440-1448, 2010.

KUMBAR, S.; DAVE, A.; AMINABHAVI, T. Release kinetics and diffusion coefficients of solid and liquid pesticides through interpenetrating polymer network beads of polyacrylamide-g-guar gum with Sodium Alginate. **Journal Applied Polymer Science**. Dharwad, v. 90, n. 2, p. 451-457, 2003.

LENZ, R. W.; MARCHESSAULT, R. H. Bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. **Biomacromolecules**. Montreal, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2005.

LIU, Q.-S. et al. Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability. **Polymer Degradation and Stability**. Shanghai, v. 94, p. 18-24, 2009.

LOPES, L. D. **Cinética de oxidação do SiC e a interface SiO<sub>2</sub>/SiC**. 2012. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

LUO, S.; GRUBB, D. T.; NETRAVALI, A. N. The effect of molecular weight on the lamellar structure, thermal and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerates). **Polymer**. Ithaca, v. 43, p. 4159-4166, 2002.

MAITI, P.; BATT, C. A.; GIANNELIS, E. P. New biodegradable polyhydroxybutyrate/layered silicate nanocomposites. **Biomacromolecules**. Ithaca, v. 8, p. 3393-3400, 2007.

MARTINI, L. F. D. et al. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 42, n. 10, p. 1715-1721, 2012.

McKINLAY, R. et al. Agricultural pesticides and chemical fertilisers. In: PLANT, J. A.; VOULVOULIS, N.; RAGNARSDOTTIR, K. V. **Pollutants, Human Health and the Environment: A Risk Based Approach**. Chichester: Wiley, 2012. Cap. 7, p. 181-206.

MEIER, M. M. **Filmes de acetate de cellulose/poli(caprolactona-triol)**: diagramas de fases, propriedades térmicas, mecânicas e controle de permeação de um fármaco modelo. 2004. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MITSUDOME, T. et al. Reusable montmorillonite-entrapped organocatalyst for asymmetric Diels-Alder reaction. **Tetrahedron Letters**. Osaka, v. 49, p. 5464-5466, 2008.

MORTON, J. D.; SEMRAU, J. D.; HAYES, K. F. An X-ray absorption spectroscopy study of the structure and reversibility of copper adsorbed to montmorillonite clay. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Ann Arbor, v. 65, n. 16, p. 2709-2722, 2001.

NAM, J.-P. et al. Encapsulation of paclitaxel into lauric acid-O-carboxymethyl chitosan-transferrin micelles for hydrophobic drug delivery and site-specific targeted delivery. **International Journal of Pharmaceutics**. Suncheon, v. 457, p. 124-135, 2013.

PESSARAKLI, M. **Handbook of Plant and Crop Physiology**. 2.ed. New York, 2001. 973 p.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**. Nagoya, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

ROUSSEAU, D. D. J. et al. Carboxylate clays: A model study for polypropylene/clay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. Louvain-la-Neuve, v. 95, p. 1194-1204, 2010.

SAVENKOVA, L. et al. PHB-based films as matrices for pesticides. **Process Biochemistry**. Riga, v. 37, p. 719-722, 2002.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. Campina Grande, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.

SILVA, L. R. et al. Produção biotecnológica de poli-hidroxicanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**. São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1732-1743, 2007.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F. Agência Embrapa de Informação e Tecnológica. Disponível em: [www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura\\_e\\_meio\\_ambiente](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente). Acesso em: 13 agosto 2013.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação Química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**. Santo André, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

YUAN, P. et al. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Physics and Chemistry C**. v. 112, p. 15742-15751, 2008.

ZHANG, J.; MUNGARA, P.; JANE, J. Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets. **Polymer**. Ames, v. 42, p. 2569-2578, 2001.

ZHAO, H. et al. Processing and characterization of solid and microcellular poly(lactic acid)/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) blends and PLA/PHBV/Clay nanocomposites. **Composites: Part B**. Guangzhou, v. 51, p. 79-91, 2013.