

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTEBAN GERLING

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDA POLIMÉRICAS À BASE DE AMIDO E  
SUBPRODUTOS DA RECICLAGEM DO PET PARA A LIBERAÇÃO LENTA DE  
FERTILIZANTES**

Porto Alegre

2022

ESTEBAN GERLING

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDS POLIMÉRICAS À BASE DE AMIDO E  
SUBPRODUTOS DA RECICLAGEM DO PET PARA A LIBERAÇÃO LENTA DE  
FERTILIZANTES**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico – QUI” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Tales da Silva Daitx

Porto Alegre

2022

### CIP - Catalogação na Publicação

Gerling, Esteban

Desenvolvimento de blendas poliméricas à base de amido e subprodutos da reciclagem do PET para a liberação lenta de fertilizantes / Esteban Gerling. -- 2022.

78 f.

Orientador: Tales da Silva Daitx.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Reciclagem química. 2. Ureia. 3. Sustentabilidade. 4. Hidrogel. 5. Segurança alimentar. I. Daitx, Tales da Silva, orient. II. Título.

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

ESTEBAN GERLING

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDA POLIMÉRICAS À BASE DE AMIDO E  
SUBPRODUTOS DA RECICLAGEM DO PET PARA A LIBERAÇÃO LENTA DE  
FERTILIZANTES**

PROJETO TECNOLÓGICO

Aprovado pela banca examinadora em 03 de outubro de 2022.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Tales da Silva Daitx

Orientador

---

Prof. Dr. Douglas Gamba

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Jessie Sobieski da Costa

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## **AGRADECIMENTOS**

À minha esposa amada, Ester Riedner Figini Gerling, por todo apoio e inspiração para que me fosse possível alcançar sucesso nos estudos e na vida profissional.

Ao meu professor orientador Doutor Tales da Silva Daitx, por toda sua dedicação, sabedoria, excelente didática demonstrando como aplicar os conhecimentos de química e pela oportunidade que me deu de aprimorar meus conhecimentos na ciência através deste trabalho.

À minha colega de laboratório, mestranda em química Daniela Eduarda Schneider, por estar sempre disposta a ajudar, por me ensinar diversas técnicas experimentais e pelo grande apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu colega de laboratório, pós-doutorando Marcelo Gryczak, pela sua colaboração e ensinamentos na área da biologia e da química.

Às colegas do K206, Juliana, Bibiana e Natacha, pela cooperação no laboratório.

Aos meus familiares Claudete Guillard, Rogério Gerling, Vivian Gerling, Susan Gerling da Silva, Samuel Gerling Cará, Gabriel Gerling Leite, Tiago de Vargas Cará, Tiago Leite da Silva, Isoldi Riedner, Henrique Riedner Figini e Adriano Roberto da Luz Figini, todos que me apoiaram de alguma forma para que chegasse até aqui nesta jornada.

*“A ciência está longe de ser um instrumento perfeito de conhecimento. É apenas o melhor que temos.”*

Carl Sagan, em *O mundo assombrado pelos demônios*

## RESUMO

O presente Projeto Tecnológico tem como objetivo o desenvolvimento de blendas poliméricas à base de amido e compostos derivados da reação de despolimerização do PET com glicerol em micro-ondas, sendo incorporada também ureia. Foi realizada a despolimerização do PET em micro-ondas com glicerol a 250 °C, em tempos de 5, 15 e 30 minutos, gerando produtos distintos. A caracterização estrutural dos produtos de despolimerização do PET pelas análises RMN <sup>1</sup>H e FTIR-ATR, demonstraram que ocorreu a despolimerização do PET com o glicerol na reação de micro-ondas, sendo o melhor tempo de reação de 30 minutos. A preparação das blendas de amido e subprodutos derivados do PET ocorreu por processamento em solução, pelo método *solvent casting*, com a gelatinização da suspensão formando filmes. Foram obtidas formulações de blendas com diferentes proporções de amido/derivado de PET e ureia para determinar o produto com melhores características de maleabilidade, absorção de água e liberação lenta de ureia. A caracterização térmica das blendas poliméricas foi realizada pelas análises de TGA e DSC. As blendas foram eficientemente produzidas, ocorrendo aprimoramento da estabilidade térmica e estrutural através do aumento das reticulações, com a ureia atuando também como plastificante em certas concentrações. O filme avaliado com as melhores propriedades térmicas e estruturais foi a blenda contendo 65% de derivado de PET, 35% de amido e massa de ureia de 10% em relação à massa de amido. Pelas análises de absorção de água foi possível verificar que a blenda forma um hidrogel com capacidade de absorver água cerca de 350% de sua massa. Por meio de espectroscopia UV-Vis em tempos de exposição de 1 a 14 dias foi possível verificar que o dispositivo pode atuar na liberação lenta de ureia quando exposto à água, sendo que a liberação ocorre em duas fases, uma inicial em que, no primeiro dia, ocorre o efeito de lixiviação da ureia superficial, e uma posterior em que ocorre a difusão parcial da ureia no hidrogel efetuando a liberação de forma lenta. Análise de influência no crescimento e balanço de biomassa por meio do estudo de germinação em sementes de milho, desenvolvimento radicular de cebola e análise toxicológica em sistemas aquosos através do uso de *Artemia salina* estão em curso com o objetivo de determinar a sua eficiência em plantios e sua toxicidade no meio ambiente.

**Palavras-chave:** reciclagem química; ureia; sustentabilidade; hidrogel; segurança alimentar.

## ABSTRACT

The present work aims are to develop polymeric blends based on starch and compound derived from the microwave depolymerization reaction of PET with glycerol, also incorporating urea. The microwave depolymerization reaction was carried out at 250 °C, in times of 5, 15 and 30 minutes, generating different products. The structural characterization of PET depolymerization products by  $H^1$  NMR and FTIR-ATR analysis showed that PET depolymerization with glycerol occurred in the microwave reaction, with the best reaction time being 30 minutes. The preparation of starch blends and by-products derived from PET occurred by processing in solution, by the solvent casting method, with the gelatinization of the suspension forming films. Blends were formulated with different proportions of starch/PET derivative and urea to determine the product with the best characteristics of malleability, water absorption and slow release of urea. The thermal characterization of the polymeric blends was performed by TGA and DSC analysis. The blends were efficiently obtained, improving the thermal and structural stability through the increase of crosslinks, with urea also acting as a crosslinker in certain concentrations. The film evaluated with the best thermal and structural properties was the blend containing 65% PET derivative, 35% starch and 10% urea mass in relation to the starch mass. Through the analysis of water absorption, it was possible to verify that the blend forms a hydrogel with the capacity to absorb water about 350% of its mass. Through UV-Vis spectroscopy at exposure times of 1 to 14 days, it was possible to verify that the device can act on the slow-release of urea when exposed to water, and the release occurs in two phases, an initial phase in which, in the first day, the effect of leaching the surface urea occurs, and a later one, in which the partial diffusion of urea in the hydrogel occurs, causing a slow-release rate. Analysis of influence on growth and biomass balance through the study of germination in corn seeds, onion root development and toxicological analysis in aqueous systems through the use of *Artemia salina* are in progress with the objective of determining its efficiency in crops and its toxicity in the environment.

**Keywords:** chemical recycling; urea; sustainability; hydrogel; food security.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação de diferentes tipos de FLs de acordo com os diferentes parâmetros.	22
Figura 2 – Estruturas de polímeros naturais e polímeros sintéticos biodegradáveis frequentemente empregados em blendas poliméricas para aplicações agrícolas. ....	24
Figura 3 – Estrutura do polímero natural linear amilose, componente do amido, evidenciando a unidade repetitiva. ....	25
Figura 4 – Estrutura do polímero natural ramificado amilopectina, componente do amido, evidenciando a unidade repetitiva. ....	26
Figura 5 – Ligações de hidrogênio de forma tetraédrica na água no estado sólido. As linhas pontilhadas estão representando as ligações de hidrogênio.....	27
Figura 6 – Representação da rede tridimensional envolvida no processo de gelatinização do amido em uma solução aquosa. As linhas pontilhadas em vermelho estão representando as ligações de hidrogênio. AI (amilose), AP (cadeias pequenas de amilopectina).....	28
Figura 7 – Esquema da reação de hidrólise do PET com etileno glicol via catálise de acetato de zinco. ....	29
Figura 8 – Classificação dos diferentes tipos de fertilizantes orgânicos e inorgânicos mais empregados na agricultura atual. ....	32
Figura 9 – Fórmula estrutural da molécula de ureia.....	33
Figura 10 – Fertilizantes do tipo NPK produzidos pelo método em matriz e aplicados no cultivo cana de açúcar na Indonésia. ....	36
Figura 11 – Pedacos purificados de PET pós-consumo com dimensões de aproximadamente 5 mm <sup>2</sup> .....	37
Figura 12 – Diagrama do processo de preparação das blendas à base de amido e dPET.....	38
Figura 13 – Reação entre dimetilaminobenzaldeído e ureia empregada na determinação de ureia via espectrofotometria UV-Vis.....	43

Figura 14 – Esquema da reação de obtenção do dPET a partir da glicerólise de PET pós-consumo em micro-ondas via catálise de acetato de zinco a 250 °C.....	46
Figura 15 – Espectros de RMN <sup>1</sup> H em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> dos diferentes dPET obtidos via reação de glicerólise. ....	47
Figura 16 – Espectro de infravermelho das amostras de dPET em diferentes tempos de micro-ondas.....	48
Figura 17 – Termogramas de TGA para as blendas de amido e dPET na proporção de 20% e 80%, respectivamente, com os diferentes dPET obtidos nos tempos de reação de 30, 15 e 5 min (Amostras 2, 3 e 4). ....	51
Figura 18 - Termogramas de TGA para as blendas com diferentes proporções de amido e dPET obtido em 30 min de despolimerização (Amostras 2, 5 e 6). ....	52
Figura 19 - Termogramas de TGA para as blendas de amido e dPET na proporção de 35% e 65%, respectivamente, pura (Amostra 5) e contendo diferentes proporções de ureia (Amostras 7, 8 e 9). ....	54
Figura 20 – Termogramas de DSC referentes ao primeiro ciclo de aquecimento da amostra de o amido puro (Amostra 1) e blendas de amido e dPET na proporção de 35% e 65%, respectivamente, sem e com 20% de ureia (Amostras 5 e 9, respectivamente). ....	55
Figura 21 – Absorção de água das blendas de amido e dPET sem e com ureia após 24 h de imersão. ....	57
Figura 22 – Influência do tempo reacional de obtenção do dPET na absorção de água das blendas de amido e dPET. ....	58
Figura 23 – Influência da quantidade de dPET na absorção de água das blendas de amido e dPET. ....	59
Figura 24 – Influência da quantidade de ureia na absorção de água das blendas de amido e dPET. ....	60
Figura 25 – Perfil de liberação de ureia em função do tempo em um ambiente aquoso. ....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados do IFA com estimativa e previsão de crescimento da demanda global de fertilizantes minerais (NPK) de 2018 até 2026. Em milhões de toneladas (Mt).....	35
Tabela 2 – Formulações dos diferentes dispositivos à base de amido e dPET desenvolvidos no projeto.....	39
Tabela 3 – Dados da análise térmica de perda de massa dos filmes de amido, dPET e ureia, informando as temperaturas características de degradação.....	50
Tabela 4 – Dados da curva de calibração para determinação da concentração de ureia nos ensaios de liberação.....	61
Tabela 5 – Custos para a produção das blendas de amido, dPET e ureia desenvolvidas neste Projeto Tecnológico.....	65
Tabela 6 – Custos para produção de 1 Kg de blenda na forma de filmes para cada diferente composição de amido, dPET e ureia. ....	66
Tabela 7 – Custos dos equipamentos utilizados na produção de blendas de amido, dPET e ureia. ....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS

AAc	Ácido Acrílico
AAm	Acrilamida
BPs	Polímeros Biodegradáveis
BPU	<i>Bio-based Polyurethane</i> (poliuretano de origem vegetal)
BDHPT	Tereftalato de bis(2,3-di-hidroxi-propila)
BHET	Tereftalato de bis(2-hidroxietila)
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
dPET	Derivado de PET rico em (tereftalato de bis(2,3-dihidroxi-propila) )
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Termogravimetria Derivada
FLs	Dispositivos de Liberação
FLC	Fertilizantes de Liberação Controlada
FLL	Fertilizantes de Liberação Lenta
FTIR-ATR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada
IFA	Associação Internacional de Fertilizantes
NPK	Fertilizante Composto por Sais de Nitrogênio, Fósforo e Potássio
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PHA	Poli(hidroxi-álcanoato)

PHB	Poli(hidroxitirato)
PP	Polipropileno
ppm	Partes por Milhão
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
TGA	Análise Termogravimétrica

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
3.1 POLÍMEROS NA AGRICULTURA .....	19
3.2 SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA E LIBERAÇÃO LENTA.....	20
3.3 POLÍMEROS DE FONTES RENOVÁVEIS E BIODEGRADÁVEIS .....	23
<b>3.3.1 Amido</b> .....	25
<b>3.3.2 Despolimerização do PET</b> .....	29
3.4 FERTILIZANTES .....	31
3.5 SITUAÇÃO ATUAL .....	34
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	37
4.1 MATERIAIS .....	37
4.2 OBTENÇÃO DOS DERIVADOS DE PET (dPET) VIA GLICERÓLISE .....	37
4.3 OBTENÇÃO DAS BLENDA DE AMIDO E dPET .....	38
<b>4.3.1 Amido puro 00M-100A/00P-00U (Amostra 1)</b> .....	39
<b>4.3.2 Blenda PGZ13-30M-20A/80P-00U (Amostra 2)</b> .....	39
<b>4.3.3 Blenda PGZ13-15M-20A/80P-00U (Amostra 3)</b> .....	40
<b>4.3.4 Blenda PGZ13-05M-20A/80P-00U (Amostra 4)</b> .....	40

<b>4.3.5 Blenda PGZ13-30M-35A/65P-00U (Amostra 5)</b> .....	40
<b>4.3.6 Blenda PGZ13-30M-50A/50P-00U (Amostra 6)</b> .....	40
<b>4.3.7 Blenda PGZ13-30M-35A/65P-05U (Amostra 7)</b> .....	41
<b>4.3.8 Blenda PGZ13-30M-35A/65P-10U (Amostra 8)</b> .....	41
<b>4.3.9 Blenda PGZ13-30M-35A/65P-20U (Amostra 9)</b> .....	41
<b>4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DE PET (dPET) E DAS BLENDA DE AMIDO E dPET</b> .....	41
<b>4.4.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN 1H)</b> .....	41
<b>4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)</b> .....	42
<b>4.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	42
<b>4.4.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</b> .....	42
<b>4.4.5 Absorção de água</b> .....	42
<b>4.4.6 Liberação de ureia</b> .....	43
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	45
<b>5.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DE PET (dPET)</b> .....	45
<b>5.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA DE AMIDO E dPET</b> .....	49
<b>5.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA</b> .....	56
<b>5.4 LIBERAÇÃO DE UREIA</b> .....	60
<b>5.5 PERSPECTIVAS</b> .....	63
<b>6 ANÁLISE DOS CUSTOS</b> .....	64
<b>7 CONCLUSÕES</b> .....	67

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>69</b>
<b>APÊNDICE A – DADOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS FILMES .....</b>	<b>77</b>
<b>ANEXO A – REAÇÕES DA DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET .....</b>	<b>78</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Fabricado há mais de um século, o plástico tem oferecido diversas facilidades ao ser humano, principalmente devido à sua resistência, maleabilidade e praticidade, por isso se tornou um dos materiais mais produzidos e utilizados no mundo. No Brasil, são produzidas aproximadamente 30 mil toneladas de plástico por dia, sendo o poli(tereftalato de etileno) (PET) um dos mais utilizados. O PET é resistente à degradação pelos fatores ambientais mais comumente encontrados, por isso, se faz necessária a busca por novas metodologias de reuso desse material polimérico com foco na química verde para o desenvolvimento de uma sociedade mais sustentável. Um método interessante de ser abordado para um possível uso de produtos de reciclagem de PET é a produção de blendas poliméricas, nas quais se combinam características de diferentes polímeros com o objetivo de alcançar um produto com propriedades aprimoradas.

Paulatinamente, o cenário global atual de crise devido à guerra na Ucrânia e ao crescimento demográfico acelerado, entre outros fatores, gera um impacto na produção mundial de alimentos pelo setor agrícola. Desta forma, a expectativa de crescimento na demanda global de alimentos e, por conseguinte, de fertilizantes, demonstra uma necessidade de preocupação nos aspectos ambientais envolvidos nas práticas agrícolas, como, por exemplo, o uso excessivo de fertilizantes devido à exigência de compensar a quantidade expendida destes compostos por causas naturais como, chuvas, radiação ultravioleta e ventos fortes. Os fertilizantes quando aplicados puros diretamente no solo úmido se dissolvem completamente e, quando em volume excessivo, provocam danos ambientais geralmente irreversíveis, como eutrofização de corpos de água e agravamento no efeito estufa. Portanto, a busca por métodos de aplicação de fertilizantes que sejam ambientalmente amigáveis é de extrema importância no cenário atual. À vista disso, o controle de agroquímicos pode ser realizado através de dispositivos fertilizantes de liberação lenta ou controlada e visa diminuir os impactos ambientais, além de reduzir os custos com fertilizantes, e melhorar a qualidade do plantio.

Neste contexto, será proposto neste trabalho o desenvolvimento de dispositivos de liberação lenta de fertilizantes com foco na química verde e sustentável. Foram escolhidos para o seu desenvolvimento um polímero de origem natural abundante e de baixo custo, o amido, e subprodutos dos processos de reciclagem química do PET, sendo este despolimerizado com glicerol em reação em micro-ondas. As blendas de amido e derivado de PET serão produzidas através de sistemas combinados orgânico-orgânico potencialmente biodegradáveis do tipo suportados em matriz. Na composição da matriz polimérica ainda será inserida ureia, a qual

pode atuar como o fertilizante a ser liberado, bem como, um agente de processamento na formação da blenda polimérica, aprimorando as propriedades de estabilidade estrutural do material.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste Projeto Tecnológico consiste no desenvolvimento de blendas poliméricas biodegradáveis à base de amido e subprodutos derivados da despolimerização do PET com potencial atuação na agricultura através da liberação lenta de fertilizantes.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral deste Projeto Tecnológico os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Obtenção dos derivados de PET através de reações de despolimerização via glicerólise em micro-ondas, bem como, a caracterização dos subprodutos gerados através de diferentes técnicas espectroscópicas;
- Obtenção de blendas à base de amido e derivados de PET através de processamento em solução nas condições de gelatinização do amido empregando ureia como fertilizante ativo a ser liberado;
- Avaliação das propriedades térmicas das blendas e de liberação de ureia, de modo a avaliar a sua eficiência como um dispositivo de liberação lenta.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 POLÍMEROS NA AGRICULTURA

Os polímeros são materiais importantes para os seres humanos no dia a dia, os produtos feitos de polímeros podem ser dos mais sofisticados, como, por exemplo, dispositivos poliméricos em sistemas de liberação controlada de medicamentos, biomateriais para próteses e materiais aeroespaciais, como também, podem ser parte das mais simples aplicações como, embalagens para consumo de alimentos, recipientes e sacolas plásticas.

Na agricultura é da mesma forma, os polímeros podem ser utilizados tanto em aplicações simples em estufas e coberturas, transporte e distribuição de água na irrigação, como também, em aplicações mais tecnológicas, por exemplo, no aprimoramento da habilidade de absorção de nutrientes pelas plantas, aumento da eficiência de pesticidas e herbicidas, filtros ou catalisadores para reduzir a poluição ou promover a limpeza de poluentes existentes, conforme Puoci *et al.* (2018). Em todas as aplicações citadas acima, o uso de polímeros está relacionado às propriedades físicas que eles podem apresentar como, transmissão da luz visível e opacidade ao infravermelho no caso das estufas, ou resistência mecânica e impermeabilidade como no caso de coberturas, conforme descrito por Akelah (1990).

Um dos grandes problemas atuais da agricultura moderna que pode ser atenuado através do uso de materiais poliméricos é o uso de agroquímicos e biocidas convencionais, especialmente devido aos efeitos colaterais causados pelo uso excessivo destes produtos se comparado à quantidade realmente requerida para o seu propósito. Este uso excessivo de produto se deve principalmente à necessidade de compensar a quantidade despendida destes compostos por agentes ambientais naturais como, chuva, calor, radiação ultravioleta e vento, segundo Tashiro (2001). Apesar de importantes no aprimoramento da produtividade na agricultura, já é conhecido que o uso descontrolado destes agentes causa sérios riscos tanto para a saúde humana quanto para o meio-ambiente, como apresenta Bhandari (2014).

Por exemplo, conforme discutido por Schindler e Vallentyne (2021), o uso excessivo de fertilizantes pode ocasionar um fenômeno chamado de eutrofização, que acontece quando um corpo de água ao receber esta grande quantidade de nutrientes provenientes de fertilizantes contendo nitrogênio, fósforo e carbono, juntamente com minerais e matéria orgânica, acaba induzindo o crescimento excessivo de plantas aquáticas e algas. Este processo pode resultar na

degradação da qualidade das águas, tornando-as impróprias para consumo e modificando drasticamente sua biota.

Outro efeito oriundo do uso descontrolado de fertilizantes está diretamente relacionado com o efeito estufa. Principalmente em cenários onde existe a aplicação de fertilizantes à base de nitrogênio e que podem se converter em amônia, como ureia e sais nitrogenados, o contato direto com o solo e umidade causa processos de desnitrificação ou volatilização, liberando para a atmosfera compostos como,  $N_2O$  e  $NH_3$ , conforme Vejan *et al.* (2021).

Com base nesta situação, faz-se necessário encontrar uma solução para reduzir o teor de agroquímicos utilizados na agricultura, de modo que possam situar-se de forma mais sustentável em relação ao meio-ambiente e à saúde humana. O controle de agroquímicos pode ser realizado através de polímeros que controlam a taxa de compostos liberados, chamados de Fertilizantes com Liberação Controlada (FLC) e Fertilizantes de Liberação Lenta (FLL), segundo abordagem de Vejan *et al.* (2021). Estes dispositivos são uma peça importante para que campos de plantações tracem um caminho ambientalmente mais sustentável e controlem a fase desejada de crescimento das plantas via mecanismo direto ou indireto.

### 3.2 SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA E LIBERAÇÃO LENTA

Em uma escala de produção global, onde frequentemente ocorre uma improvisação no uso de fertilizantes, existe uma grande necessidade por pesquisas de gerenciamento de uso de fertilizantes, maximização da retenção de nutrientes no solo, aumento da eficiência do uso de nutrientes e minimização dos riscos de poluição do meio ambiente. Dispositivos do tipo FLC ou FLL são desenvolvidos para servir como mecanismo de controle na liberação dos nutrientes no solo ao longo do tempo ao invés de simplesmente dissolver completamente os nutrientes no solo úmido. Desta forma, os nutrientes a serem liberados no solo ficam armazenados no dispositivo, fazendo com que não ocorra a perda total dos nutrientes de forma rápida e ainda aprimorando a eficiência da utilização dos nutrientes pelas plantas, conforme aponta Vejan *et al.* (2021).

Conforme Ramli (2019), fertilizantes de liberação controlada não devem ser confundidos com fertilizantes de liberação lenta. Utilizando-se os fertilizantes de liberação lenta, o padrão de liberação ao longo do tempo não é facilmente previsto e pode ser afetado

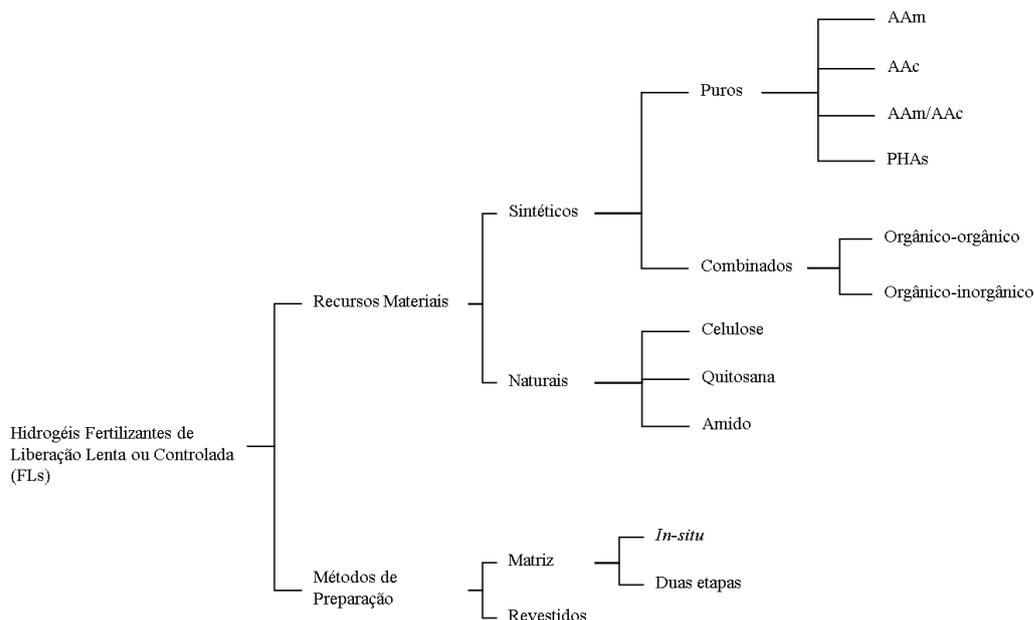
pela umidade, temperatura e atividade microbiana. Em contraste com os fertilizantes de liberação lenta, os fertilizantes de liberação controlada têm um padrão de liberação previsível ao longo do tempo que geralmente é baseado na temperatura.

Nas últimas décadas vem sendo utilizadas várias classes de fertilizantes de liberação controlada/lenta, sendo formulados principalmente a partir de sistemas ureia-formaldeído (UF), inibidores de nitrificação e polímeros hidratáveis. Por exemplo, o encapsulamento destes ativos químicos em nanopartículas levou a um aprimoramento de sua eficácia, diminuindo principalmente perdas por volatilização, toxicidade e poluição do meio ambiente. Já os polímeros superabsorventes e hidrogéis, que estão entre os tipos de polímeros mais utilizados como matrizes em dispositivos de liberação controlada/lenta, podem atuar de diversos modos devido a sua destacável absorção de água e capacidade de retenção, segundo Cota-Arriola *et al.* (2013).

A taxa de liberação dos compostos pelos dispositivos de liberação (FLs) pode variar por diferentes fatores, sendo relacionada principalmente devido a relação do material polimérico com o meio ao qual está exposto. Conforme abordado por Daitx *et al.* (2020), sistemas contendo fertilizantes puros tem maior tendência de liberar os nutrientes de forma mais rápida do que sistemas de liberação controlada. Além disso, variações nas propriedades físico-químicas do solo como, pH e teor de umidade, devem ser levadas em consideração, pois podem influenciar nas taxas de liberação de nutrientes.

Os FLs podem ser classificados quanto aos recursos utilizados para desenvolvimento do dispositivo, sendo estes naturais ou sintéticos, ou quanto ao método de preparo utilizado, como os suportados em uma matriz ou revestidos por um composto polimérico. Na Figura 1 pode ser verificado um esquema que ilustra estas possíveis classificações para FLs.

Figura 1 – Classificação de diferentes tipos de FLs de acordo com os diferentes parâmetros.



Fonte: Adaptado de RAMLI, 2019.

Os polímeros naturais utilizados para fabricação de FLs podem ser de diversas naturezas, como celulose, quitosana, amido, alginato, entre outros. Já os sintéticos podem ser puramente sintéticos ou uma combinação destes com outro polímero natural. Os polímeros puramente sintéticos utilizados geralmente são à base de monômeros acrílicos, como acrilamida (AAm) e ácido acrílico (AAc), ou à base de poliésteres de origem natural, como os poli(hidroxicanoatos) (PHAs). De um modo geral, estes materiais são principalmente obtidos a partir de fontes petroquímicas ou biológicas, onde especialmente aqueles que apresentam biodegradabilidade são os mais atrativos para aplicações agrícolas. Entretanto, apesar de que o mesmo não possua tal característica, FLs mistos entre polímeros sintéticos não biodegradáveis combinados a matrizes naturais são frequentemente vistos na literatura, conforme Ramli (2019) e Daitx *et al.* (2019).

Os FLs têm encorajado aplicação global em plantações de culturas como resultado de rápido avanço em termos de ciência e nanotecnologia de polímeros que possam ser formulados e permitam a saída dos nutrientes de uma maneira controlada. Seria ainda excelente se o material polimérico utilizado como suporte/matriz/revestimento do fertilizante fosse abundantemente disponível, biocompatível, de baixo custo, biodegradável e que possa ser utilizado na agricultura. Alguns polímeros naturais que podem se encaixar nestas características

são quitosana, poliuretanas de origem vegetal, hidrogéis à base de celulose e superabsorventes à base de polissacarídeos, como o amido, conforme abordado por Mondal (2019).

### 3.3 POLÍMEROS DE FONTES RENOVÁVEIS E BIODEGRADÁVEIS

Nas últimas décadas o uso de materiais plásticos tem aumentado consideravelmente. Paulatinamente, problemas que afetam o meio-ambiente também vêm crescendo, em grande parte decorrentes do despejo destes materiais na natureza. Materiais estes que persistem por longos anos no meio-ambiente podendo desencadear sérios danos e riscos à fauna e à flora, como também para o ser humano. Ioakeimidis *et al.* (2016) discutem que os plásticos podem durar por décadas, ou até mesmo, por centenas de anos no meio ambiente. A degradação lenta dos polímeros sintéticos, como polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD), politereftalato de etileno (PET), entre outros, resulta na formação de pequenos fragmentos, em geral menores do que 5 mm, chamados de microplásticos quando encontrados em águas naturais no meio ambiente. Tanto os plásticos quanto os microplásticos têm efeitos negativos na biota, podendo se justapor com microrganismos, invertebrados e comunidades microbianas e até formar plastiglomerados.

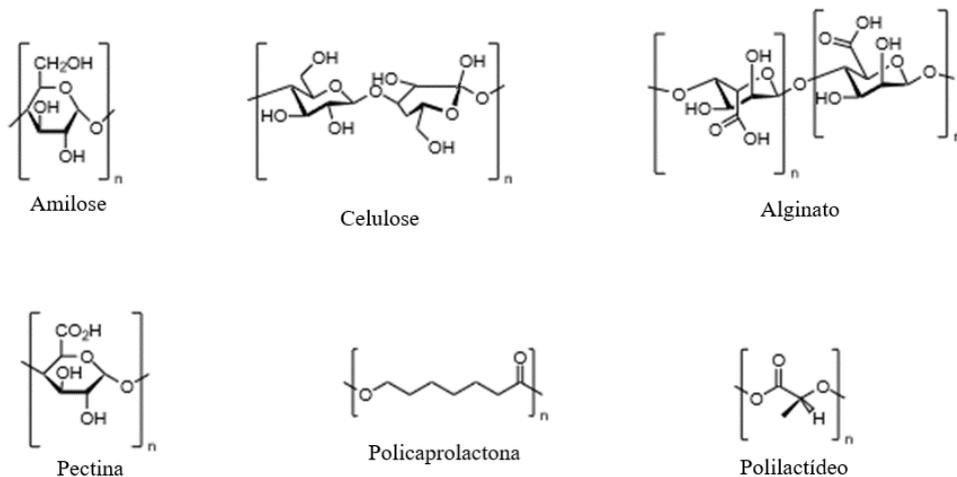
Muitos dos polímeros sintéticos são resistentes à ação de sistemas vivos, ou seja, não são biodegradáveis, o que está agravando o problema de poluição do meio-ambiente. Geralmente estes materiais poliméricos são usados pelo ser humano por um pequeno período antes de se tornarem resíduos. Existem várias rotas possíveis para a eliminação de resíduos poliméricos, sendo duas delas a biodegradação e a bioreciclagem via bioassimilação, as mais atrativas do ponto de vista ambiental, uma vez que não tendem a gerar outros tipos de poluições secundárias, como a incineração, de acordo com Puoci *et al.* (2018).

Deste modo, polímeros biodegradáveis (BPs) tem sido cada vez mais utilizados para substituir plásticos em diversas aplicações, em especial nos meios agrícolas, conforme abordado por Wang, Yang e Wang (2003). Pela ação enzimática de bactérias, fungos e algas as cadeias poliméricas dos BPs podem ser biodegradadas quando são dispostas em ambientes bioativos, porém outros processos naturais não enzimáticos também podem vir a ocorrer, como os processos de hidrólise química causados por umidade, por exemplo, segundo Puoci *et al.* (2018). Entretanto, muitas vezes, as propriedades dos biopolímeros naturais não atendem às

necessidades de algumas aplicações específicas, e uma das rotas possíveis para contornar esta questão é através de blendas poliméricas, efetuando a mistura deste componente com um outro polímero. Deste modo, propriedades mais adequadas a diversas aplicações se tornam mais possíveis, como é destacado pela pesquisa de Çaykara e Demirci (2007).

Um estudo científico de Puoci *et al.* (2018) indica que alguns dos candidatos mais convenientes para este tipo de aplicação são ágar, amido, alginatos, pectinas e derivados de celulose, onde juntamente com alguns polímeros sintéticos biodegradáveis, como policaprolactona e polilactídeos, geram materiais que são mais facilmente produzidos e aplicados, conforme representações da Figura 2.

Figura 2 – Estruturas de polímeros naturais e polímeros sintéticos biodegradáveis frequentemente empregados em blendas poliméricas para aplicações agrícolas.



Fonte: Adaptado de PUOCI *et al.*, 2018.

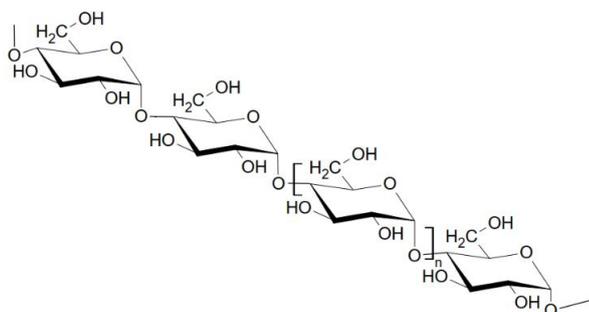
Os polímeros de fontes naturais são bastante abundantes e são uma fonte de material polimérico renovável. Entretanto, eles sozinhos têm um desempenho limitado, pois quase sempre são extremamente rígidos e frágeis após serem processados. Desta forma, algumas alternativas para eles são a obtenção de combinados orgânico-orgânico, conhecidos por blendas poliméricas, ou através do uso de outros agentes, como reticulantes e plastificantes.

### 3.3.1 Amido

Dentre os diversos polímeros de fontes renováveis e biodegradáveis existentes, o amido é um dos mais amplamente estudados dentro do contexto de materiais sustentáveis, uma vez que a sua grande disponibilidade aliada à sua potencialidade em ser transformado em diversos tipos de compostos, potencializa sua aplicação em diferentes áreas. O amido é um polissacarídeo, podendo ser considerado um polímero natural de baixo custo que pode ser adquirido do milho ou de outras culturas como trigo, batata e arroz. O amido é utilizado em alimentos, cosméticos, papéis, têxteis, e em algumas indústrias como adesivo, espessante, estabilizante, agente de endurecimento e gelificante, conforme Tako *et al.* (2014).

Ele é composto por unidades repetitivas de D-glucose, em duas formas diferentes, a amilose e a amilopectina. A amilose é um carboidrato natural linear, (Figura 3), sendo baseada em ligações  $\alpha$  (1-4)-D-glucopiranosose. Em geral, seu peso molecular varia entre  $10^3$  e  $10^6$  g/mol, onde sua cadeia se organiza estruturalmente na forma de uma hélice espiral única ou dupla com a rotação da ligação  $\alpha$  (1-4) e com seis unidades de glucose por rotação, de acordo com Cunha e Gandini (2010).

Figura 3 – Estrutura do polímero natural linear amilose, componente do amido, evidenciando a unidade repetitiva.



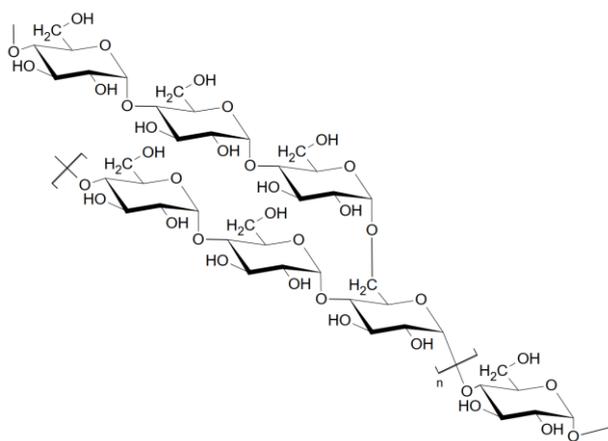
Fonte: MIGUEL, 2014.

Já a amilopectina é um carboidrato natural ramificado, (Figura 4), sendo composta por cerca de 95% de ligações  $\alpha$  (1-4)-D-glucopiranosose e 5% de ligações  $\alpha$ (1-6) (cerca de 5%), sendo que suas ramificações ocorrem a cada 22-70 unidades repetitivas de glucose. Em geral costuma apresentar, peso molecular maior do que a amilose, entre  $10^7$  e  $10^9$  g/mol, de acordo com Cunha e Gandini (2010) e Avérous (2004). Sendo que proporção molar entre as duas espécies varia dependendo da fonte de amido. Geralmente, a composição estrutural do amido tende a ficar

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

Apesar de bastante versátil, o amido tem características estruturais que limitam a sua aplicação como um material de alto desempenho, onde frequentemente se fazem necessários o uso de técnicas de processo para que este possa desempenhar algumas propriedades desejadas, conforme Liu *et al.* (2009). Principalmente devido à grande densidade de hidroxilas disponíveis por unidade repetitiva de amilose e amilopectina, o amido tende a apresentar elevada rigidez estrutural após sofrer aquecimento devido a formação de fortes interações entre diferentes cadeias, onde neste caso, passa a apresentar grande fragilidade. Além disso, o grande número de hidroxilas faz com que estes compostos tenham muita afinidade com estruturas polares, como a água, fazendo com que estes materiais percam suas características quando na presença de grande quantidade de umidade.

Figura 4 – Estrutura do polímero natural ramificado amilopectina, componente do amido, evidenciando a unidade repetitiva.



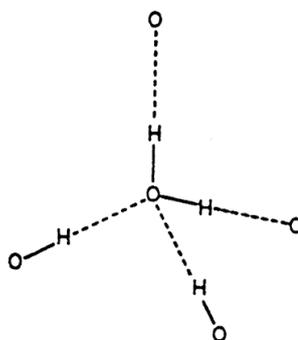
Fonte: MIGUEL, 2014.

Deste modo, frequentemente o amido precisa passar por pré-tratamentos, ou então, sofrer a adição de agentes de processamento para que suas características possam ser moduladas de acordo com a necessidade. Dentre as diferentes metodologias mais comumente empregadas para essa finalidade, ganham destaque os processos de gelatinização e o uso de agentes de fluxo e controle estrutural, como os plastificantes e reticulantes, além da combinação de fase com outros polímeros formando blendas poliméricas.

Em relação ao processo de gelatinização, o mesmo se baseia na formação de redes de interação entre a água e as cadeias de amilose e amilopectina, segundo Ratnayake e Jackson (2008). O processo se baseia na ruptura dos grânulos naturalmente ordenados, fazendo com que a amilose e a amilopectina possam ser acessadas por moléculas de água e passem a formar novas redes tridimensionais estruturadas por essas ligações de hidrogênio. Assim, o processo como um todo resulta em um inchaço dos grânulos de amido com sequencial fusão dos cristalitos, causando perda de birrefringência, aumento de viscosidade e maior capacidade de solubilização.

O processo ocorre uma vez que uma molécula de água pode participar de até quatro ligações de hidrogênio quando está em solução. Estas ligações de hidrogênio envolvem os dois átomos de hidrogênio da molécula de água e o par de elétrons livres do oxigênio com hidrogênios de duas moléculas vizinhas, que podem ser tanto moléculas de água, como cadeias de amilose ou amilopectina, como pode ser verificado na Figura 5.

Figura 5 – Ligações de hidrogênio de forma tetraédrica na água no estado sólido. As linhas pontilhadas estão representando as ligações de hidrogênio.



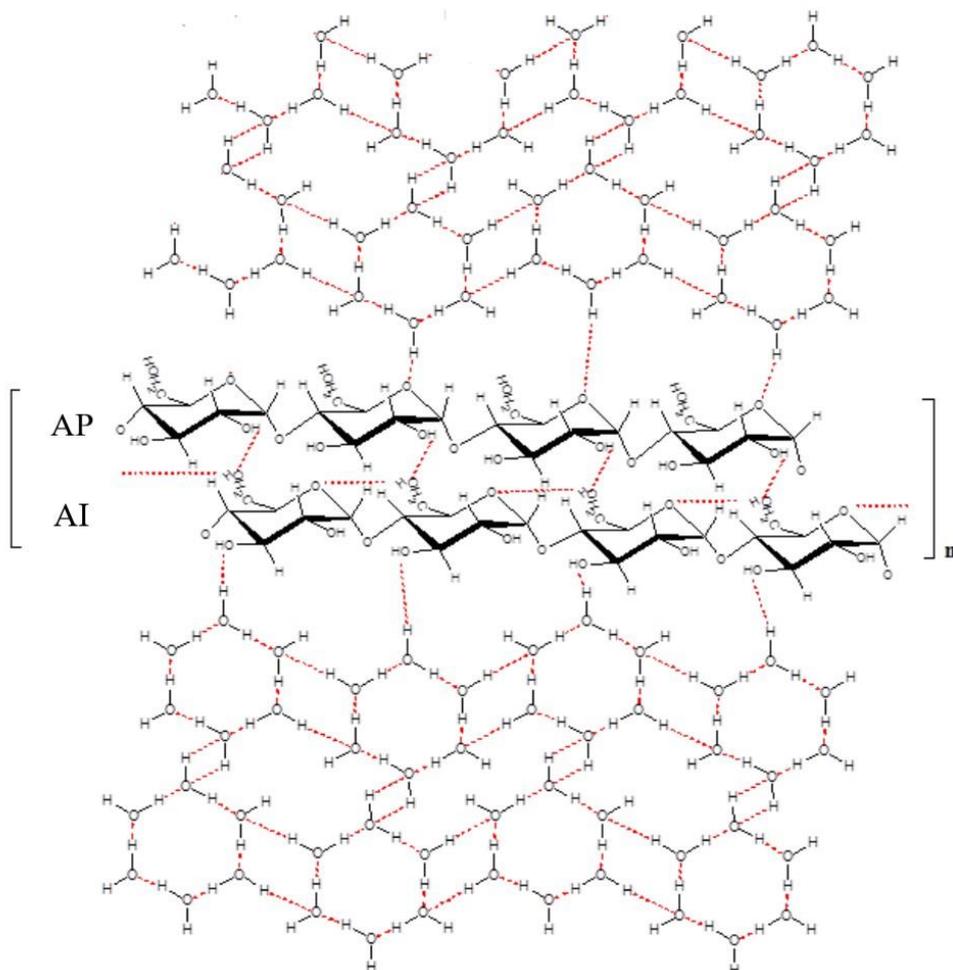
Fonte: TAKO, 2000.

Assim, estes arranjos moleculares tetraédricos podem estar totalmente ou parcialmente envolvidos nos processos de gelatinização em soluções de amido, onde este adota uma conformação hexagonal envolvendo ligações de hidrogênio tanto intramoleculares quanto intermoleculares, que são modificadas de acordo com a quantidade de moléculas água no seu entorno em uma rede tridimensional de ligações de hidrogênio (Figura 6).

Apesar do processo de gelatinização ser bastante importante e modificar eficientemente as propriedades do amido, frequentemente a utilização de outros agentes de processamento ou

a sua mistura com outras fases poliméricas se faz necessária. Conforme discutido por Tako *et al.* (2014), o amido após ser gelatinizado e armazenado pode ficar bastante rígido e, dependendo da origem pode ficar também quebradiço. Portanto, para fins de melhoria das propriedades físico-químicas, pode-se utilizar compostos que atuem como modificadores das suas propriedades durante o processo de gelatinização, tornando-o mais resistente e mais maleável para a formação de um filme, por exemplo, conforme descrito por Miguel (2014).

Figura 6 – Representação da rede tridimensional envolvida no processo de gelatinização do amido em uma solução aquosa. As linhas pontilhadas em vermelho estão representando as ligações de hidrogênio. AI (amilose), AP (cadeias pequenas de amilopectina).



Fonte: Adaptado de TAKO *et al.*, 2014.

Diversos exemplos de estruturas podem ser empregadas juntamente ao amido nos processos de gelatinização, onde ganham destaque plastificantes como o glicerol e/ou a água em condições de elevadas temperaturas e de cisalhamento, conforme Miguel (2014), ou mesmo,

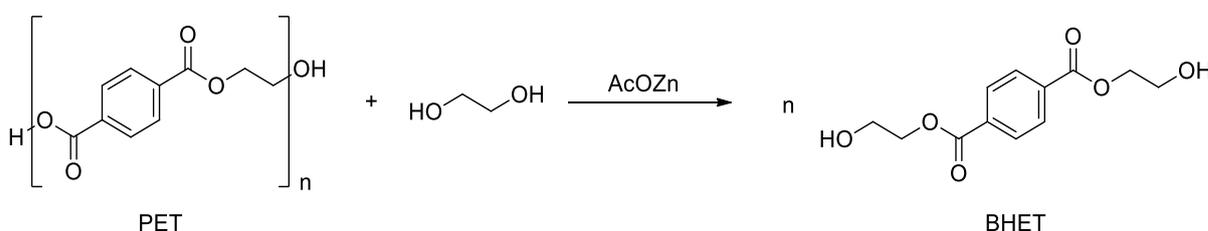
outras matrizes que funcionem como uma segunda fase estrutural. Dentro destas linhas, atualmente vem sendo buscado novas alternativas de compostos para esta finalidade, de modo a conseguir uma maior variabilidade de comportamentos para compostos à base de polissacarídeos.

### 3.3.2 Despolimerização do PET

Além dos polímeros de fontes renováveis e biodegradáveis discutidos até então com maior enfoque no amido, a busca por estruturas que sejam naturalmente abundantes, ou que sejam obtidas através de outros processos, como no caso do glicerol, é bastante latente. Dentro deste contexto, compostos que sejam obtidos a partir de processos de recuperação de rejeitos ganham bastante destaque, principalmente devido à questão sustentável. Um exemplo são os produtos obtidos a partir da reciclagem química do PET, que apresentam características estruturais que permitem sua aplicação como uma segunda fase em uma blenda polimérica, conforme descrito por Park *et al.* (2019).

Por exemplo, o produto formado a partir da despolimerização do PET na presença de etileno glicol, chamado de tereftalato de bis(2-hidroxietila) (BHET), é apontado como um possível componente de blenda ou plastificante, sendo obtido a partir de um processo sustentável de recuperação de resíduos de PET pós-consumo. Conforme processo aprimorado por Park *et al.* (2019), o PET pode ser despolimerizado através de sucessivas reações de hidrólise na presença de catalisadores organometálicos, como o acetato de zinco, conforme esquema de reação contido na Figura 7.

Figura 7 – Esquema da reação de hidrólise do PET com etileno glicol via catálise de acetato de zinco.



Fonte: PARK *et al.*, 2019.

Analisando o esquema da reação, podemos inferir que a quantidade de sucessivas etapas de hidrólise aplicadas ao PET é capaz de gerar diferentes subprodutos de mesma funcionalidade

química, mas com variadas massas molares. Este processo pode ser realizado tanto limitando o tempo de reação, quanto o tipo de catalisador ou a estequiometria empregada, até que se chegue ao composto de menor tamanho possível, o BHET. Assim, podem ser obtidos diferentes estruturas com variados tamanhos, de modo que possam se adequar as mais variadas aplicações.

Além do BHET, outros derivados da degradação química do PET podem ser explorados, como por exemplo, o tereftalato de bis(2,3-dihidroxipropila) (BDHPT). Este composto, pode ser obtido através da reação de glicérolise do PET sob as mesmas condições descritas anteriormente, apresentando grande potencial para atuar tanto como um plastificante, quanto como um componente de blenda miscível de compostos polares, uma vez que apresenta uma estrutura derivada do glicerol, frequentemente usado nos processos de gelatinização de polissacarídeos, conforme Chen *et al.* (2017). No entanto, é preciso realizar investigações quanto a composição, características de degradação e toxicidade destes compostos em um ambiente real.

Este material tem grande potencial de atuação dentro da química de materiais por duas razões principais. A primeira delas, é que estes processos de despolimerização atuam na redução do resíduo de PET pós-consumo, um dos principais agentes poluidores atuais. O segundo ponto, é que devido a estrutura dos subprodutos gerados, em geral álcoois, o conjunto de compostos resultantes é capaz de promover novas reações, podendo assim serem empregados na obtenção de novos materiais com maior valor agregado do que os produtos da reciclagem mecânica convencional da garrafa, por exemplo, ou fazendo interações com diferentes fases poliméricas para promover melhorias de propriedades.

Conforme citado, os processos de degradação química do PET pós-consumo para a formação do BHET ou do BDHPT geram uma mistura de estruturas de mesma funcionalidade química, mas diferentes massas molares. Para o caso do BHET, sua purificação é um processo relativamente simples, onde o mesmo pode ser isolado através de sucessivas lavagens e processos de cristalização, conforme descrito por Park *et al.* (2019). Porém, para o BDHPT o mesmo processo é mais complicado, uma vez que o glicerol tem elevada afinidade com os meios polares necessários para a separação do produto. Por esta razão, é provável que o composto principal desta despolimerização via ação de glicerol seja uma mistura de derivados de PET (dPET) ricos em BDHPT, onde quanto maior é o tempo reacional empregado na reação, maior é a sua proporção frente às frações de maior massa molar. Deste modo, seu uso pode ser

realizado tanto na forma de plastificante, quanto na forma de uma fase polimérica para formação de blendas, dependendo basicamente da proporção empregada.

Uma outra classe de agentes de processamento bastante importante no desenvolvimento de produtos à base de amido são os reticulantes. Contrário ao efeito gerado pelos plastificantes, que auxiliam no fluxo entre as cadeias e tornam o material mais maleável, por exemplo, os reticulantes tem a tendência de enrijecer a estrutura do material devido à formação de ligações cruzadas entre as diferentes cadeias, segundo Odian (2004). Entretanto, esse enrijecimento não gera necessariamente uma estrutura quebradiça, onde o controle sobre o teor de ligações cruzadas tem o papel apenas de modular o comportamento conforme desejado.

No caso específico do amido, o uso destas espécies traz como principal vantagem a redução da solubilidade do material, uma vez que a presença apenas de interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio tem uma limitada atuação na redução da solubilidade, conforme descreve Liu *et al.* (2009). Assim, é possível obter desde filmes poliméricos com elevada resistência a tração, até hidrogéis com alta capacidade de retenção de umidade, ideal para sistemas de plantio que necessitem de elevada capacidade de retenção de umidade, de acordo com Oladosu *et al.* (2022). Deste modo, através da combinação de polímeros na forma de blendas em conjunto com agentes de processamento, é possível promover uma adequação mais fina do material baseado nos efeitos sinérgicos de sua composição, onde é possível modular diversas propriedades e comportamentos dos produtos, possibilitando sua aplicação em diversas áreas.

### 3.4 FERTILIZANTES

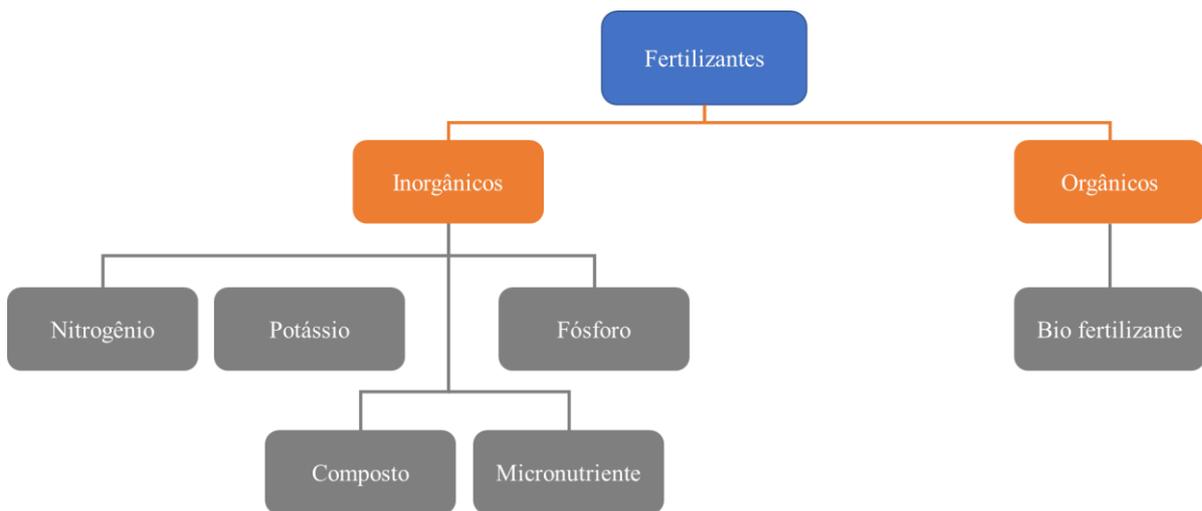
O aumento na taxa de crescimento populacional nos últimos séculos tem tido um grande suporte na agricultura, seja ele pelo aumento da produção de alimentos ou, pelo desenvolvimento de vestuário e diversas outras necessidades do dia a dia, conforme Tilman *et al.* (2002). Para isso, grandes quantidades de fertilizantes orgânicos e inorgânicos têm sido utilizadas para gerar melhoria no rendimento de plantações. Na Figura 8 pode ser verificada a classificação de fertilizantes existentes.

Os fertilizantes inorgânicos são os compostos que são fabricados por processos químicos e que seu produto contém um ou mais nutrientes ou fontes minerais para o

crescimento das plantas. Incluídos neste tipo de fertilizante podem ser citados os fertilizantes nitrogenados, potássicos, e fosforados, que são considerados como os fertilizantes primários, além de outros tipos, como os micronutrientes, biofertilizantes, e compostos, de acordo com Vejan *et al.* (2021).

Os chamados micronutrientes na agricultura são boro (B), zinco (Zn), ferro (Fe), cobre (Fe), manganês (Mn) e enxofre (S). Diversos estudos científicos reportaram que deficiência em alguns destes micronutrientes pode estar ligada a processos como erosão, cultivo intenso, lixiviação, diminuição no uso de esterco animal e no resíduo de plantas, conforme Vejan *et al.* (2021). Assim, em alguns casos, a aplicação destes fertilizantes se faz necessária na agricultura.

Figura 8 – Classificação dos diferentes tipos de fertilizantes orgânicos e inorgânicos mais empregados na agricultura atual.



Fonte: Adaptado de VEJAN *et al.*, 2021.

Os bio fertilizantes são utilizados principalmente na área de fazendas orgânicas e de agricultura familiar. Ele envolve o cultivo de microrganismos na rizosfera, os quais ativam o crescimento da planta por elevar a quantidade de nutrientes primordiais, como nitrogênio, fósforo e potássio, segundo Vejan *et al.* (2021).

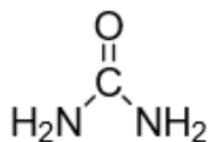
Já na classe de fertilizantes compostos, para Vejan *et al.* (2021), estão todos os fertilizantes que contém misturas de mais de um dos três nutrientes primários em cada grão individual, podendo também incluir elementos de micronutrientes. Um único grão de fertilizante deve conter uma mistura homogênea dos nutrientes que o constituem conforme a

proporção desejada. Os componentes mais utilizados para fabricação dos fertilizantes compostos são ureia, amônia, fosfato de amônio, sais de enxofre e de potássio.

Os fertilizantes que são mais utilizados globalmente são os do tipo NPK, sigla que se refere a Nitrogênio, Fósforo (*Phosphorus*) e Potássio (K). Estes fertilizantes são constituídos principalmente por sais de nitrogênio, fósforo e potássio, porém frequentemente alguns compostos orgânicos de nitrogênio são empregados nas misturas, como no caso da ureia. Esses compostos são extremamente importantes para o crescimento de plantas, pois atuam em todo o seu desenvolvimento. O nitrogênio é responsável principalmente pelo crescimento da planta, sendo absorvido na forma de nitrato e reduzido a amônio nas folhas, é essencial em moléculas como clorofila, aminoácidos e enzimas, o potássio é responsável pelo armazenamento de energia e estabilização do pH celular, e o fósforo atua em processos metabólicos, desenvolvimento de frutos e sementes, além de possuir papel importante na produção de energia celular pelos fosfolipídios atuantes no processo da fotossíntese, de acordo com Daitx (2016).

Devido a sua grande disponibilidade e baixo custo, a ureia,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (Figura 9), é atualmente um dos compostos nitrogenados mais empregados no mundo como fertilizante. Ela possui uma grande importância, pois é capaz de atuar nos diversos estágios de desenvolvimento de uma planta, além de atuar na recuperação de solos, servindo principalmente como controlador de pH, de acordo com Bhandari (2014), e Fageria, dos Santos e Moraes (2010). Além de ser um fertilizante a ureia pode ser utilizada como reticulante para o amido, conforme descrito por Tako *et al.* (2014), tornando-o mais resistente.

Figura 9 – Fórmula estrutural da molécula de ureia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Entretanto, o seu fácil acesso atrelado ao uso descontrolado se torna um problema ambiental recorrente, onde este composto pode facilmente sofrer perdas para a atmosfera e atuar como um vetor de poluição. Por esta razão, diversos estudos hoje já empregam a ureia como um componente no desenvolvimento de dispositivos inteligentes para a liberação controlada.

Por exemplo, conforme descrito por Tako *et al.* (2014), a ureia pode ser empregada como um agente de reticulação para o amido, podendo desta forma atuar tanto nas propriedades mecânicas do biopolímero, como também, como fertilizante.

Ao utilizar a ureia como reticulante para o amido, combina-se, assim, diferentes propriedades em um mesmo material, de forma a se obter um dispositivo com liberação controlada/lenta deste composto quando a matriz sofrer os diversos processos de degradação do ambiente. Assim, é possível desenvolver dispositivos que possam servir como plataformas de cultivo, ou mesmo, como sacos de transporte e plantio de diversos cultivos. Uma vez aplicados no solo, eles poderão sofrer decomposição e atuar como um nutriente composto, liberando não somente a ureia da sua composição, mas também matéria orgânica oriunda da decomposição do amido.

### 3.5 SITUAÇÃO ATUAL

Segundo dados do IFA (*International Fertilizer Association*) a expectativa para os próximos anos é de crescimento na demanda global de fertilizantes do tipo NPK, Tabela 1, onde a América Latina provavelmente será o principal contribuinte para o crescimento global na demanda de fertilizantes, de acordo com estudo efetuado pelo Market Intelligence Service (2021).

Com base nesta recente pesquisa, pode-se verificar que a utilização de fertilizantes vem crescendo bastante nos últimos anos e que a previsão para os próximos anos é uma continuidade neste crescimento. Portanto, faz-se necessário corrigir o problema do uso excessivo de fertilizantes no cenário atual, ainda mais com as fortes evidências de danos ao meio ambiente e à saúde humana no emprego descontrolado de agroquímicos citados acima nos tópicos 3.1 e 3.2. Efeitos adversos estes como eutrofização de rios e lagos que afeta fauna e flora, contribuição negativa para o efeito estufa, aumento da taxa de toxicidade e poluição do meio ambiente. À vista disso, dispositivos com base natural/biodegradáveis de liberação controlada de fertilizantes são uma solução para estes problemas, pois aprimoram o emprego dos nutrientes na agricultura, não sendo necessário compensar a quantidade de fertilizantes que poderia ser despendida por agentes ambientais como chuva, sol e vento, pois os nutrientes ficam armazenados nos dispositivos e são liberados ao longo do tempo.

Tabela 1 – Dados do IFA com estimativa e previsão de crescimento da demanda global de fertilizantes minerais (NPK) de 2018 até 2026. Em milhões de toneladas (Mt).

Demanda Global de Fertilizantes Minerais (Mt de nutrientes)				
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Total
2018/19	104,1	45,5	37,5	187,1
2019/20 (e)	105,7	46,3	36,3	188,3
2020/21 (f)	110,0	49,6	38,5	198,2
<b>Crescimento</b>	<b>4,10%</b>	<b>7,00%</b>	<b>6,20%</b>	<b>5,20%</b>
2021/22 (f)	110,8	50,0	39,1	199,9
<b>Crescimento</b>	<b>0,70%</b>	<b>0,80%</b>	<b>1,50%</b>	<b>0,90%</b>
2025/26 (f)	114,5	52,5	41,2	208,3
<b>CAGR*</b>	<b>1,20%</b>	<b>1,80%</b>	<b>1,60%</b>	<b>1,40%</b>

(e) Estimado;

(f) Previsão;

(\*) Taxa de crescimento anual comparada com a média de 2018/19 a 2020/21.

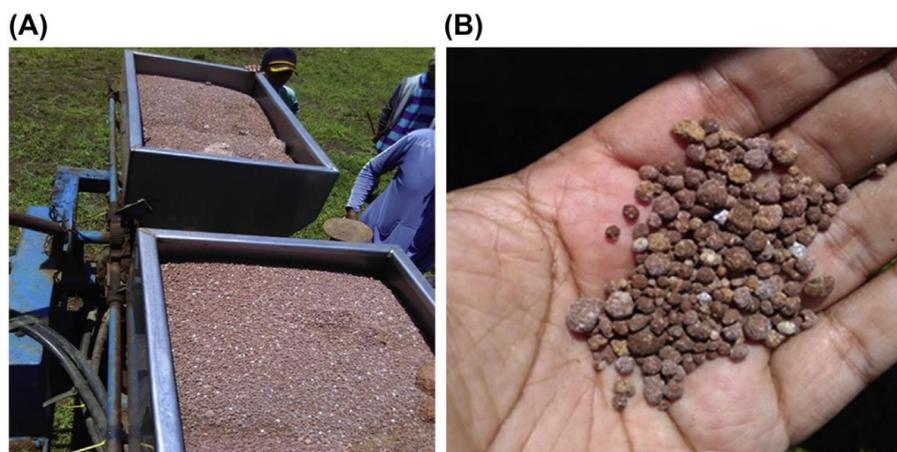
Fonte: Adaptado de MARKET INTELLIGENCE SERVICE, 2021.

No contexto atual global é emergente a elaboração de propostas que sejam voltadas para sustentabilidade e para a química verde. Pode-se verificar um esforço em diversas partes do mundo para alcançar este objetivo, em patentes e projetos, como por exemplo, na patente chinesa atualmente utilizada pela Beijing Yongfengtai Biotechnology Co Ltd em Pequim, na China, para a fabricação de fertilizante orgânico utilizando amido modificado como ligante para granulação (XIAO; WANG; GUOYUAN, 2010). Outro exemplo é a patente com o cessionário Sumitomo Chemical Co Ltd localizado no Japão, que trata de um método de produção de fertilizante granular revestido, em que pode ser utilizado amido como componente do produto responsável pela absorção de água (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD, 2002).

No cenário nacional, uma patente importante foi concedida na região sul do Brasil, que visa a produção de um FLC biodegradável e o processo para o seu preparo. Nesta tecnologia são desenvolvidos sistemas poliméricos biodegradáveis aplicados à liberação controlada de agroquímicos e produtos, o qual utiliza um sistema de matriz biodegradável à base de poli(hidroxibutirato) (PHB) para a liberação de NPK. Este sistema pode ser obtido através do processamento do polímero no estado fundido, fazendo com que possam ser obtidos em larga escala e atuem minimizando os impactos ambientais na agricultura (DAITX; CARLI; MAULER, 2015).

Fertilizantes de liberação lenta com uma proposta biodegradável e sustentável são utilizados em alguns países em desenvolvimento como a Indonésia, principalmente devido a seu baixo custo de produção agrícola e simples passos para sua fabricação. Algumas culturas de escala comercial como cana de açúcar e óleo de palma utilizam estes tipos de fertilizantes de liberação lenta conforme demonstrado na Figura 10, que são fabricados a partir de bagaço de cana de açúcar com carvão ativado e compósitos de carvão-zeólita, utilizando NPK como fertilizante, de acordo com Purnomo e Saputra (2020).

Figura 10 – Fertilizantes do tipo NPK produzidos pelo método em matriz e aplicados no cultivo cana de açúcar na Indonésia.



Fonte: PURNOMO e SAPUTRA, 2020.

Como pode ser verificado na Figura 10 (B) as partículas de fertilizante de liberação lenta são de tamanhos bastante distintos, com tamanho e forma bastante irregulares, entretanto, ainda assim foi possível aplicar em escala real. Enquanto a liberação de nutrientes pelo dispositivo de liberação lenta for suficiente para o cultivo da planta e for espalhável pela máquina plantadeira, pode ser viável este tipo de produção em escala menor. Contudo, é provável que a dispersão de nutrientes não é homogênea no solo.

As características essenciais requeridas para uma evolução para produção em escala industrial que seja aplicável em plantações de escala global são custo baixo dos insumos, ser renovável, ambientalmente amigável e possuir características físico-químicas atrativas. Como verificado por Purnomo e Saputra (2020), a forma e tamanho dos grânulos de fertilizantes podem influenciar no cultivo, portanto, é um fator a ser explorado na melhoria deste produto, assim como a biodegradabilidade dos compostos utilizados e a toxicidade.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

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

### 4.2 OBTENÇÃO DOS DERIVADOS DE PET (dPET) VIA GLICERÓLISE

Primeiramente, garrafas de PET pós-consumo foram lavadas, secas e cortadas em pequenos pedaços quadrados de aproximadamente 5 mm<sup>2</sup>, conforme Figura 11.

Figura 11 – Pedaços purificados de PET pós-consumo com dimensões de aproximadamente 5 mm<sup>2</sup>.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a etapa de purificação, 5,0 g do PET pós-consumo, 15,0 g de glicerol e 0,05 g de acetato de zinco foram adicionados em um balão de fundo redondo de 100 mL acoplado a um condensador de refluxo. A dispersão resultante foi reagida em um reator de micro-ondas da marca CEM *Discovery Discover System 908005* a uma temperatura de 250 °C com uma rampa

de aquecimento de 5 min. Ao total, as reações foram conduzidas nos tempos de 5, 15 e 30 min. Após cada reação, as soluções foram resfriadas até temperatura ambiente e os produtos foram estocados sem purificação prévia. Os produtos brutos foram obtidos em rendimento quantitativo na forma de um óleo amarelado que posteriormente solidifica como uma cera branca.

#### 4.3 OBTENÇÃO DAS BLENIDAS DE AMIDO E dPET

Primeiramente foi determinado o teor de umidade do amido. Para isso, 1,0 g de material foi seco na estufa a 40 °C durante 24 h, sendo pesado novamente após este período. Deste modo, foi determinada uma porcentagem de aproximadamente 10% de água no amido, sendo este valor corrigido experimentalmente na produção das respectivas blendas.

A preparação das blendas poliméricas à base de amido e dPET foi feita por processamento em solução através do método *solvent casting*, o qual está demonstrado na Figura 12, e será discutida nos próximos tópicos. A obtenção dos dispositivos foi realizada investigando diferentes parâmetros, com a finalidade de avaliar qual o filme que apresentaria a melhor relação entre composição e propriedades físico-químicas. A Tabela 2 mostra as formulações dos dispositivos à base de amido e dPET desenvolvidos no projeto.

Figura 12 – Diagrama do processo de preparação das blendas à base de amido e dPET.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 – Formulações dos diferentes dispositivos à base de amido e dPET desenvolvidos no projeto.

Amostra	Identificação <sup>a</sup>	Tempo <sup>b</sup> (min)	Amido (%)	dPET (%)	Ureia (g)
1	00M-100A/00P-00U	-	100	0	0
2	PGZ13-30M-20A/80P-00U	30	20	80	0
3	PGZ13-15M-20A/80P-00U	15	20	80	0
4	PGZ13-05M-20A/80P-00U	05	20	80	0
5	PGZ13-30M-35A/65P-00U	30	35	65	0
6	PGZ13-30M-50A/50P-00U	30	50	50	0
7	PGZ13-30M-35A/65P-05U	30	35	65	0,14
8	PGZ13-30M-35A/65P-10U	30	35	65	0,28
9	PGZ13-30M-35A/65P-20U	30	35	65	0,56

<sup>a)</sup> A nomenclatura das amostras para fins de identificação e comparação foi feita da seguinte maneira: PGZ13-XXM-YYA/ZZP-IIU, Sendo cada um dos marcadores: PGZ13: PET/Glicerol/Acetato de Zn com razão PET/glicerol 1:3 (este marcador pode ser abstraído dependendo do contexto, como ele é igual para todas estas blends); XXM: sendo XX o tempo de reação do dPET no micro-ondas (05 min, 15 min e 30 min); YYA/ZZP: sendo YY a proporção de amido em massa e ZZ a proporção de dPET em massa na blenda; IIU: sendo II a porcentagem de Ureia no dispositivo em relação à massa de amido (5%; 10% e 20%);

<sup>b)</sup> Tempo de reação de despolimerização do PET no micro-ondas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.3.1 Amido puro 00M-100A/00P-00U (Amostra 1)

Foram dispersos em um béquer de 100 mL 2,8 g de amido em 50 mL de água deionizada empregando um ultrassom da marca *Branson Digital Sonifier (W-450D)* operando a uma amplitude máxima de 70% durante 2 min com pulsos de *on/off* de 5 s. Após a dispersão, a suspensão foi aquecida a 85 °C durante 30 minutos. Após este período, a mistura foi despejada em uma placa de Petri e seca em estufa a 40 °C durante 24 h.

#### 4.3.2 Blenda PGZ13-30M-20A/80P-00U (Amostra 2)

Foram dispersos em um béquer de 100 mL 2,8 g de amido e 10 g de dPET, o qual foi previamente preparado no micro-ondas durante 30 minutos, em 50 mL de água deionizada empregando um ultrassom da marca *Branson Digital Sonifier (W-450D)* operando a uma amplitude máxima de 70% durante 2 min com pulsos de *on/off* de 5 s. Após a dispersão, a suspensão foi aquecida a 85 °C durante 30 minutos. Após este período, a mistura foi despejada em uma placa de Petri e seca em estufa a 40 °C durante 24 h.

#### **4.3.3 Blenda PGZ13-15M-20A/80P-00U (Amostra 3)**

Foram dispersos em um béquer de 100 mL 2,8 g de amido e 10 g de dPET, o qual foi previamente preparado no micro-ondas durante 15 minutos, em 50 mL de água deionizada empregando um ultrassom da marca *Branson Digital Sonifier* (W-450D) operando a uma amplitude máxima de 70% durante 2 min com pulsos de *on/off* de 5 s. Após a dispersão, a suspensão foi aquecida a 85 °C durante 30 minutos. Após este período, a mistura foi despejada em uma placa de Petri e seca em estufa a 40 °C durante 24 h.

#### **4.3.4 Blenda PGZ13-05M-20A/80P-00U (Amostra 4)**

Foram dispersos em um béquer de 100 mL 2,8 g de amido e 10 g de dPET, o qual foi previamente preparado no micro-ondas durante 5 minutos, em 50 mL de água deionizada empregando um ultrassom da marca *Branson Digital Sonifier* (W-450D) operando a uma amplitude máxima de 70% durante 2 min com pulsos de *on/off* de 5 s. Após a dispersão, a suspensão foi aquecida a 85 °C durante 30 minutos. Após este período, a mistura foi despejada em uma placa de Petri e seca em estufa a 40 °C durante 24 h.

#### **4.3.5 Blenda PGZ13-30M-35A/65P-00U (Amostra 5)**

Foram dispersos em um béquer de 100 mL 2,8 g de amido e 5 g de dPET, o qual foi previamente preparado no micro-ondas durante 30 minutos, em 50 mL de água deionizada empregando um ultrassom da marca *Branson Digital Sonifier* (W-450D) operando a uma amplitude máxima de 70% durante 2 min com pulsos de *on/off* de 5 s. Após a dispersão, a suspensão foi aquecida a 85 °C durante 30 minutos. Após este período, a mistura foi despejada em uma placa de Petri e seca em estufa a 40 °C durante 24 h.

#### **4.3.6 Blenda PGZ13-30M-50A/50P-00U (Amostra 6)**

Foram dispersos em um béquer de 100 mL 2,8 g de amido e 2,5 g de dPET, o qual foi previamente preparado no micro-ondas durante 30 minutos, em 50 mL de água deionizada empregando um ultrassom da marca *Branson Digital Sonifier* (W-450D) operando a uma amplitude máxima de 70% durante 2 min com pulsos de *on/off* de 5 s. Após a dispersão, a suspensão foi aquecida a 85 °C durante 30 minutos. Após este período, a mistura foi despejada em uma placa de Petri e seca em estufa a 40 °C durante 24 h.

#### **4.3.7 Blenda PGZ13-30M-35A/65P-05U (Amostra 7)**

Foram dispersos em um béquer de 100 mL 2,8 g de amido, 5 g de dPET, o qual foi previamente preparado no micro-ondas durante 30 minutos, e 0,14 g de ureia em 50 mL de água deionizada empregando um ultrassom da marca *Branson Digital Sonifier* (W-450D) operando a uma amplitude máxima de 70% durante 2 min com pulsos de *on/off* de 5 s. Após a dispersão, a suspensão foi aquecida a 85 °C durante 30 minutos. Após este período, a mistura foi despejada em uma placa de Petri e seca em estufa a 40 °C durante 24 h.

#### **4.3.8 Blenda PGZ13-30M-35A/65P-10U (Amostra 8)**

Foram dispersos em um béquer de 100 mL 2,8 g de amido, 5 g de dPET, o qual foi previamente preparado no micro-ondas durante 30 minutos, e 0,28 g de ureia em 50 mL de água deionizada empregando um ultrassom da marca *Branson Digital Sonifier* (W-450D) operando a uma amplitude máxima de 70% durante 2 min com pulsos de *on/off* de 5 s. Após a dispersão, a suspensão foi aquecida a 85 °C durante 30 minutos. Após este período, a mistura foi despejada em uma placa de Petri e seca em estufa a 40 °C durante 24 h.

#### **4.3.9 Blenda PGZ13-30M-35A/65P-20U (Amostra 9)**

Foram dispersos em um béquer de 100 mL 2,8 g de amido, 5 g de dPET, o qual foi previamente preparado no micro-ondas durante 30 minutos, e 0,56 g de ureia em 50 mL de água deionizada empregando um ultrassom da marca *Branson Digital Sonifier* (W-450D) operando a uma amplitude máxima de 70% durante 2 min com pulsos de *on/off* de 5 s. Após a dispersão, a suspensão foi aquecida a 85 °C durante 30 minutos. Após este período, a mistura foi despejada em uma placa de Petri e seca em estufa a 40 °C durante 24 h.

### **4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DE PET (dPET) E DAS BLENDA DE AMIDO E dPET**

#### **4.4.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H)**

As estruturas de dPET obtidas a partir da glicerólise do PET pós-consumo foram caracterizadas através de análise de RMN <sup>1</sup>H. O espectro foi obtido em um espectrômetro RMN Varian MR a 400 MHz em tubo de 5 mm de diâmetro interno, onde os deslocamentos químicos

obtidos no espectro, em partes por milhão (ppm), estão relacionados ao padrão interno de tetrametilsilano (TMS) e ao solvente DMSO-*d*<sub>6</sub>.

#### **4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)**

As misturas de dPET obtidas a partir da glicerólise do PET pós-consumo foram caracterizadas através de análises de FTIR-ATR. Os espectros foram obtidos em um equipamento FTIR *Nicolet 6700* no modo ATR equipado com cristal de germânio, utilizando 32 varreduras com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e operando em uma faixa de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>.

#### **4.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)**

O padrão de degradação térmica de cada uma das diferentes amostras foi avaliado através de análises de TGA. Os termogramas foram obtidos em um equipamento TGA *TA Instruments Discovery*. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 700 °C em atmosfera de nitrogênio com taxa de 25 mL min<sup>-1</sup>. A partir das curvas de perda de massa por temperatura e pela derivada da curva (DTG) foram determinadas as temperaturas inicial e máxima de degradação, T<sub>10%</sub> e T<sub>p</sub>, respectivamente, além do resíduo a 600 °C.

#### **4.4.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

O comportamento térmico das blendas de amido e dPET foi investigado através de análises de DSC. Os termogramas foram obtidos em um equipamento *TA Instruments DSC Q20*, calibrado com índio. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio em uma faixa de temperatura entre 40 °C e 200 °C com um fluxo de 20 °C min<sup>-1</sup>. As análises foram avaliadas apenas no seu primeiro ciclo de aquecimento.

#### **4.4.5 Absorção de água**

A capacidade de absorção de água das blendas de amido e dPET foi determinada através de ensaios gravimétricos, conforme metodologia convencional para estas determinações descritas por Santos *et al.* (2017). Para cada amostra, um pedaço de aproximadamente 1,0 g (*m<sub>i</sub>*) foi retirado de cada um dos filmes secos. As amostras foram colocadas individualmente em um recipiente de vidro vazio, o qual foi posteriormente completado com 100 mL de água deionizada. Após 24 h, a água dos recipientes foi filtrada e a massa úmida do filtro foi

previamente pesada e descontada para obtenção da massa da amostra úmida ( $m_f$ ). A porcentagem de absorção de água foi calculada segundo a Equação (1).

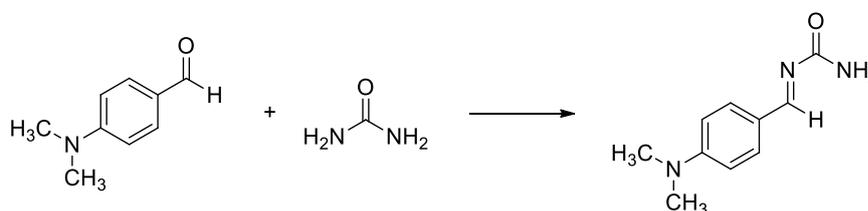
$$A(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

#### 4.4.6 Liberação de ureia

A capacidade de liberação lenta das blendas de amido e dPET foi analisada através da quantificação de ureia por análise de espectrofotometria UV-Vis, conforme metodologia convencional para estas determinações, de acordo com Santos *et al.* (2017), e Zheng *et al.* (2009). As análises foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary 50 Conc *UV-Visible Spectrophotometer*.

Inicialmente foi construída uma curva de calibração a partir de uma solução de 20 mg de ureia pura em 200 mL de água deionizada. Para a análise, 1,0 mL da solução de ureia foi misturada com 4,0 mL de uma solução de 10% de ácido tricloroacético e 1,0 mL do reagente de Ehrlich, composto por 2,5 g de dimetilaminobenzaldeído, 10 mL de ácido clorídrico concentrado e água deionizada até completar o volume de 50 mL. Para determinação, o dimetilaminobenzaldeído reage com a ureia, conforme reação contida na Figura 13, e o composto formado pelas espécies é detectado pelo espectrofotômetro em um comprimento de onda de 420 nm.

Figura 13 – Reação entre dimetilaminobenzaldeído e ureia empregada na determinação de ureia via espectrofotometria UV-Vis.



Fonte: Adaptado de ZHENG *et al.*, 2009.

Deste modo, foi construída uma curva de concentração de nitrogênio presente na ureia em solução *versus* a absorbância, utilizando o comprimento de onda de 420 nm. Para a determinação da liberação nas blendas, 1,25 g de cada amostra foram adicionadas individualmente em um recipiente de vidro vazio juntamente com 200 mL de água deionizada,

de modo que a quantidade de ureia liberada em partes por milhão (ppm) fosse determinada em diferentes tempos através do uso da curva de calibração construída. De modo análogo, proporções de ureia correspondente a cada concentração contida nos diferentes dispositivos, foram analisadas para determinação do branco.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

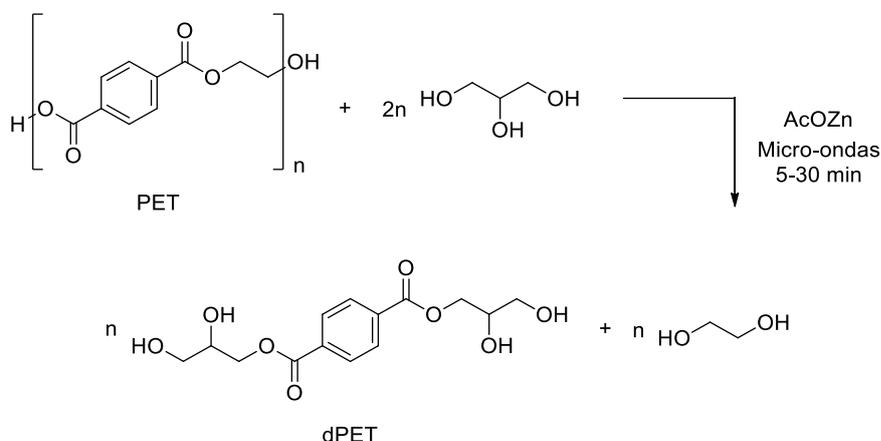
### 5.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DE PET (dPET)

O emprego de outras fases ou de agentes plastificantes em materiais à base de amido é de extrema importância e se faz necessário de modo a melhorar as características do produto final. Diversos tipos de combinações de blendas e plastificantes para o amido são relatados na literatura, sendo estes oriundos das mais diversas fontes. Por exemplo, água e glicerol são relatados na literatura como compostos plastificantes para o amido, sendo empregados no desenvolvimento de materiais mais sustentáveis, conforme Tarique, Sapuan e Khalina (2021), e Bilck *et al.* (2015). Além dos plastificantes, a busca por novas blendas também é bastante relevante, onde seu ideal se baseia principalmente em se obter materiais com diferentes características, em geral, intermediárias às duas fases poliméricas utilizadas, de acordo com Mroczkowska *et al.* (2021).

Assim, neste trabalho se buscou uma nova alternativa de fase para formação de uma blenda polimérica com o amido, de modo que esta mantivesse as características básicas de biodegradabilidade do amido, porém agregasse outras propriedades para o material, como uma elevada taxa de absorção de água com manutenção das propriedades físico-químicas. Aliado a isto, a contribuição na redução do volume de resíduos plásticos descartados, possibilita que o uso de derivados de PET pós-consumo se enquadre dentro deste cenário. Entretanto, ainda é importante a avaliação da biodegradabilidade no solo e da toxicidade dos produtos gerados pela despolimerização do PET.

Este composto pode ser obtido principalmente a partir da decomposição química do PET via reação de glicerólise, de acordo com Park *et al.* (2019), apresentando um caráter sustentável também em relação a sua obtenção, uma vez que ele pode ser obtido a partir da reciclagem de PET pós-consumo, contribuindo para a redução de resíduos sólidos. Visando um processo altamente sustentável, a síntese do dPET foi realizada empregando radiação de micro-ondas, um método mais rápido e energeticamente menos custoso do que os tradicionais métodos térmicos. Especificamente para o dPET, ainda não é relatado sua obtenção empregando este tipo de radiação, apenas pelos métodos térmicos tradicionais, conforme Park *et al.* (2019). O esquema da reação de despolimerização do PET pós-consumo é apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Esquema da reação de obtenção do dPET a partir da glicerólise de PET pós-consumo em micro-ondas via catálise de acetato de zinco a 250 °C.

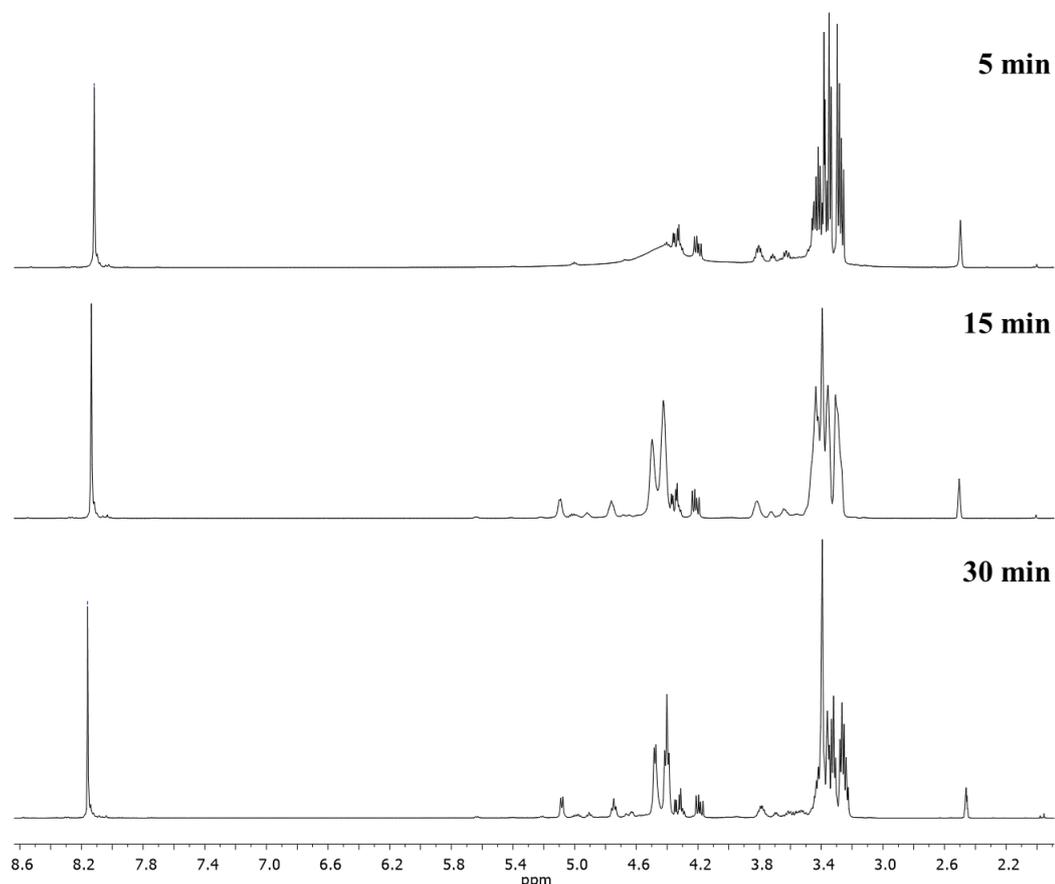


Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme Park *et al.* (2019), o catalisador à base de zinco é o que obtém melhor efetividade frente a outros catalisadores metálicos, como catalisadores a base de ferro, cobalto e titânio, devido a sua capacidade de formar compostos de coordenação altamente ativos com PET na reação de despolimerização. Além disso, é definido pelo autor que a proporção de PET para glicerol de 1:3 é aquela que apresenta a melhor eficiência na despolimerização. Subprodutos de dPET contendo etilenoglicol ligado à porção do tereftalato também podem ocorrer, porém o produto majoritário formado é o BDHPT devido ao glicerol ser mais reativo que o etilenoglicol.

Como um todo, os processos de síntese foram eficientemente conduzidos, onde independentemente do tempo reacional utilizado, todo o PET foi consumido. Entretanto, é possível observar que, quanto maior o tempo de despolimerização empregado, menos viscoso fica o produto final, indicando que as cadeias de PET estão sendo mais quebradas. As análises de RMN  $^1\text{H}$  dos produtos brutos indicam este comportamento, onde a diferença na resolução dos sinais pode estar relacionada ao tamanho dos fragmentos formados (Figura 15).

Figura 15 – Espectros de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{DMSO-}d_6$  dos diferentes dPET obtidos via reação de glicerólise.



Fonte: Elaborado pelo autor.

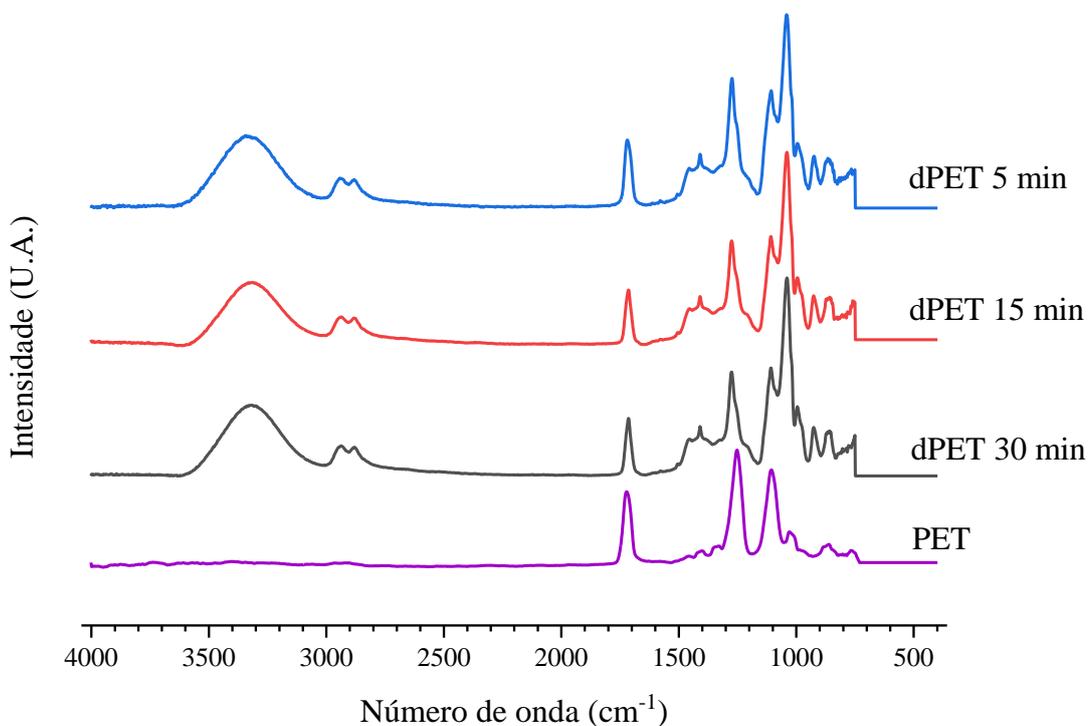
Comparando os espectros de RMN  $^1\text{H}$  das amostras reagidas em 15 e 30 min, observa-se que a resolução do espectro de dPET obtido em 30 min é melhor do que a do obtido em 15 min, possivelmente devido às frações formadas serem menores e mais homogêneas. Aliado a isto, observa-se a presença de um singleto mais intenso para a amostra de 30 min em relação as demais em aproximadamente 3,4 ppm, sinal este associado aos hidrogênios do etilenoglicol livre, indicando que o mesmo é formado em maior proporção neste tempo reacional. Já a amostra obtida em 5 min não possui o mesmo comportamento em relação à resolução do espectro, entretanto isso se deve principalmente à grande proporção de glicerol não reagido em comparação aos derivados de dPET formados. Os picos característicos do glicerol estão na região de 3,2 até 3,8 ppm. Em relação à presença do sinal do etilenoglicol, o mesmo padrão anterior é observado, indicando que a reação ocorreu em menor proporção para este tempo.

Apesar dos indicativos, apenas uma análise de determinação de massa molar mais específica será capaz de comprovar tal hipótese.

Em relação aos demais sinais, todos os espectros mostram a presença das estruturas esperadas, onde em 8,12 ppm observa-se um singlete relacionado aos hidrogênios do anel aromático. Além destes, nas regiões entre 4,61 e 4,19 ppm são observados sinais relacionados aos hidrogênios das hidroxilas e ligados aos carbonos vizinhos à função éster, e na região entre 3,49 e 3,26 ppm estão os demais hidrogênios da estrutura. Cabe ressaltar também que a integração dos sinais não foi possível principalmente devido à presença de glicerol puro, afetando a determinação das áreas.

Além das análises de RMN  $^1\text{H}$ , análises de FTIR-ATR foram realizadas para todos os tempos reacionais empregados, bem como para a amostra de PET pós-consumo antes da reação de despolimerização. A Figura 16 mostra os espectros para as quatro amostras, onde principalmente os sinais em  $3300\text{ cm}^{-1}$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  são indicativos da presença das novas ligações O-H e C-O-H, respectivamente.

Figura 16 – Espectro de infravermelho das amostras de dPET em diferentes tempos de micro-ondas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além destes, é possível verificar os picos característicos de absorção de ésteres carboxílicos aromáticos em  $1720\text{ cm}^{-1}$  e  $730\text{ cm}^{-1}$  que denotam a inserção de porções de glicerol nas cadeias de PET, o que pode ser um indício da formação do BDHPT, conforme descrito na Figura 14.

Conforme descrito por Park *et al.* (2019) (disponível no Anexo A), ocorrem três tipos de reações na despolimerização do PET com álcool, sendo estas reações indesejáveis de intertroca, reações indesejáveis de policondensação e a reação desejada de glicólise. Além destas, a reação desejada da glicólise compete com outras diferentes reações indesejadas que têm taxas reacionais variáveis. Portanto, podem existir diferentes produtos da despolimerização do PET com glicerol presentes na solução do dPET os quais para serem identificados poderiam passar por outros tipos de análises para determinação de massas.

Em relação à purificação dos produtos, é provável que principalmente as amostras reagidas por menos tempo tenham uma maior quantidade de subprodutos reacionais e frações de maior massa, porém não foi possível realizar o isolamento do BDHPT pelos métodos já descritos na literatura para o BHET, de acordo com Park *et al.* (2019), produto obtido da reação do PET com etilenoglicol. Em geral, estes métodos empregam uma sequência de etapas de extrações, lavagens e filtrações com água deionizada, obtendo-se assim o BHET através de recristalização, conforme Spsychaj (2002). Porém, uma vez que o glicerol e seus derivados apresentam uma grande afinidade com a água, estes processos não foram eficientes no isolamento do BDHPT. Deste modo, optou-se por utilizar os diferentes produtos sem purificação para as próximas etapas, uma vez que o próprio glicerol puro já é capaz de atuar como um plastificante para o amido, de acordo com Tarique, Sapuan e Khalina (2021), por exemplo.

## 5.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS DE AMIDO E dPET

Inicialmente foram obtidas diferentes blends de amido e dPET contendo os produtos obtidos em 5, 15 e 30 minutos de micro-ondas. Este primeiro parâmetro foi variado empregando uma proporção de amido e dPET de 20% e 80%, respectivamente, de modo a entender a influência do dPET nas características das blends.

Os resultados obtidos nas análises de TGA destas blendas estão contidos na Tabela 3, assim como as curvas de perda de massa e DTG para estas primeiras três amostras podem ser verificadas na Figura 17. Para as avaliações, foram consideradas principalmente os valores de  $T_{10\%}$ , que é a temperatura na qual 10% da massa inicial da amostra é perdida,  $T_p$ , que é a temperatura na qual ocorreu a maior taxa de perda de massa. Para todas as amostras, os resíduos a 600 °C não apresentaram variações significativas.

Tabela 3 – Dados da análise térmica de perda de massa dos filmes de amido, dPET e ureia, informando as temperaturas características de degradação.

<b>Nº da Amostra</b>	<b>Identificação</b>	<b>Resíduo* (%)</b>	<b><math>T_{10\%}</math> (°C)</b>	<b><math>T_p</math> (°C)</b>
2	30M-20A/80P-00U	94	126	232
3	15M-20A/80P-00U	94	106	284
4	05M-20A/80P-00U	95	86	189
5	30M-35A/65P-00U	92	105	325
6	30M-50A/50P-00U	94	104	327
7	30M-35A/65P-05U	95	132	325
8	30M-35A/65P-10U	92	164	325
9	30M-35A/65P-20U	95	128	323

\* Resíduo a partir das curvas de perda de massa a 600 °C

Fonte: Elaborado pelo autor.

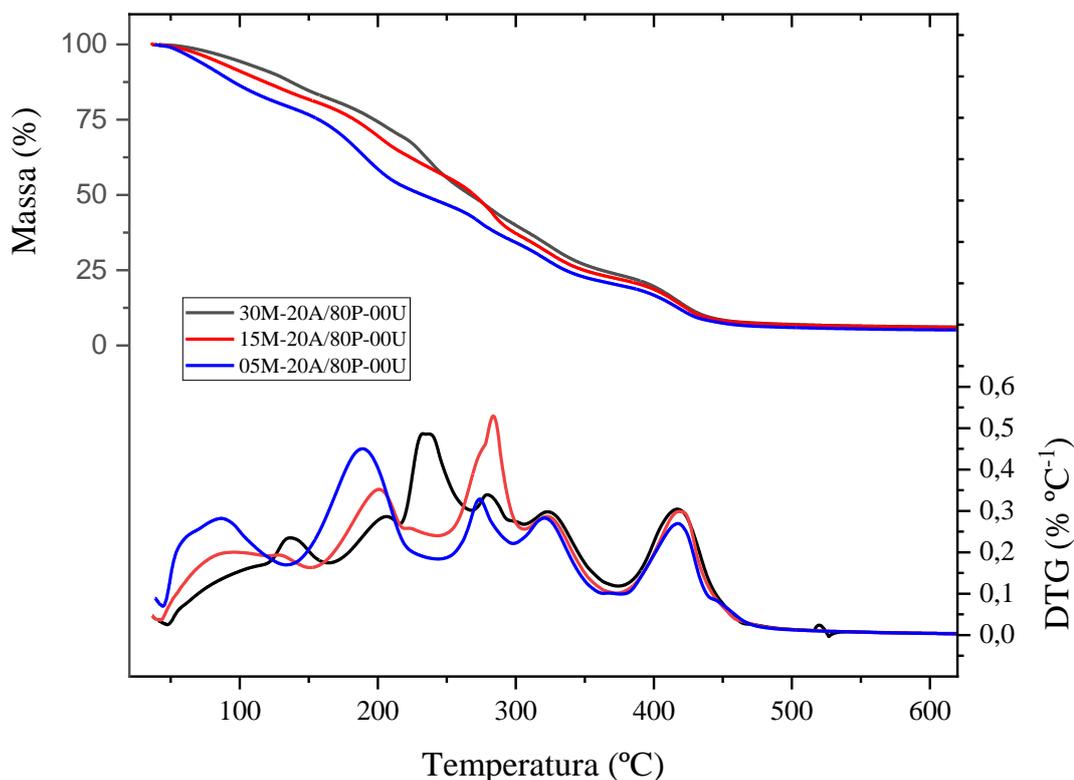
Analisando os resultados da análise de TGA para as blendas 2, 3 e 4 observa-se que a blenda contendo o dPET obtido em 5 min de reação (Amostra 4) foi a que obteve a menor  $T_{10\%}$ , em 86 °C, indicando que a estabilidade térmica deste material é a mais baixa que as demais. Para esta mesma blenda, o valor de  $T_p$  também foi o mais baixo, indicando que existe uma presença considerável de glicerol não reagido na formulação, sendo este capaz de diminuir algumas das propriedades do material devido a um possível efeito plastificante e também apresentar maior afinidade com água, que é liberada nessa faixa de temperatura mais baixa.

Dentre os três filmes analisados, o que obteve maior estabilidade utilizando-se como dado de comparação a  $T_{10\%}$  foi o filme contendo o dPET obtido em 30 min (Amostra 2), indicando ser a blenda com maior sinergia entre amido e a mistura de dPET gerada. Conforme descrito por Pardal e Tersac (2006), processos reacionais em micro-ondas conduzidos em maiores tempos podem levar a formação de estruturas polares de maiores massas molares. Assim, estas cadeias maiores se difundem por entre as cadeias do amido e formam uma maior

densidade de ligações de hidrogênio por área, levando a um acréscimo de resistência, que neste caso, é representado pela resistência térmica.

Entretanto, existe uma inversão deste comportamento quando analisamos os valores de  $T_p$ , onde a amostra contendo o dPET obtido em 15 min é quem apresenta maior resistência térmica. Neste caso, o efeito pode ser explicado principalmente pela maior estabilidade das estruturas aromáticas de maior tamanho, sendo este superior ao efeito das ligações de hidrogênio, que nesta temperatura já foram rompidas.

Figura 17 – Termogramas de TGA para as blendas de amido e dPET na proporção de 20% e 80%, respectivamente, com os diferentes dPET obtidos nos tempos de reação de 30, 15 e 5 min (Amostras 2, 3 e 4).



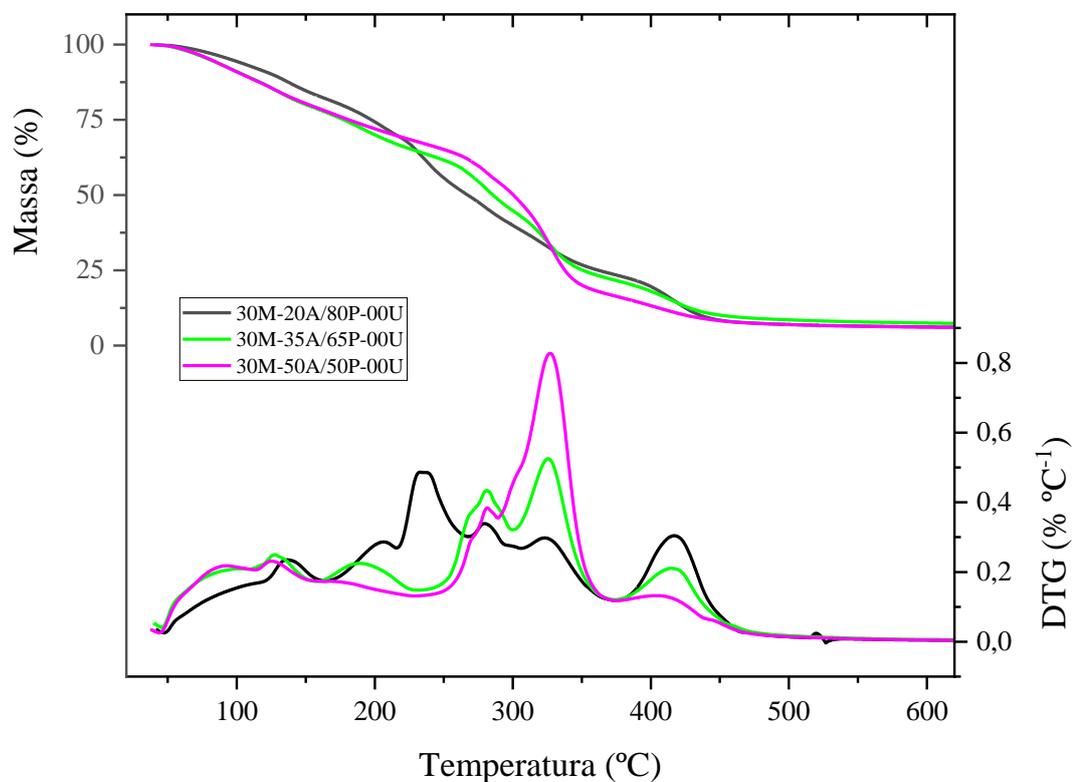
Fonte: Elaborado pelo autor.

Aliado à avaliação térmica, uma outra preocupação latente é a capacidade de biodegradabilidade que estes compostos irão apresentar uma vez aplicados ao solo. Apesar do PET ser um dos maiores resíduos atuais e apresentar lenta decomposição após descarte, estudos já indicam que sob condições específicas, especialmente na presença de fungos, o mesmo pode sofrer processos de biodegradação, conforme discutido por Soares (2012). Porém, estes

processos são mais eficientes quanto menores são as massas molares do PET e o seu estado de decomposição, de acordo com Soares (2012). Dentro desta perspectiva, mais uma vez o uso do dPET obtido em 30 min se mostra mais interessante, uma vez que os fragmentos de derivado de PET gerados são menores em relação ao polímero de PET original, além de serem mais polares que o PET, por estes motivos levariam menos tempo para serem decompostos em um ambiente real.

Uma vez definido que o dPET obtido em 30 min de despolimerização é o mais indicado para a formação das blendas, outro parâmetro a ser avaliado foi a proporção entre amido e dPET. Deste modo, foram realizadas mais duas formulações, agora empregando proporções entre amido/dPET de 35%/65% e 50%/50%, respectivamente. Conforme pode ser observado na Tabela 3 e na Figura 18, para as duas novas misturas é observada uma redução nos valores de  $T_{10\%}$  e um aumento nos valores de  $T_p$  em comparação com a Amostra 2.

Figura 18 - Termogramas de TGA para as blendas com diferentes proporções de amido e dPET obtido em 30 min de despolimerização (Amostras 2, 5 e 6).



Fonte: Elaborado pelo autor.

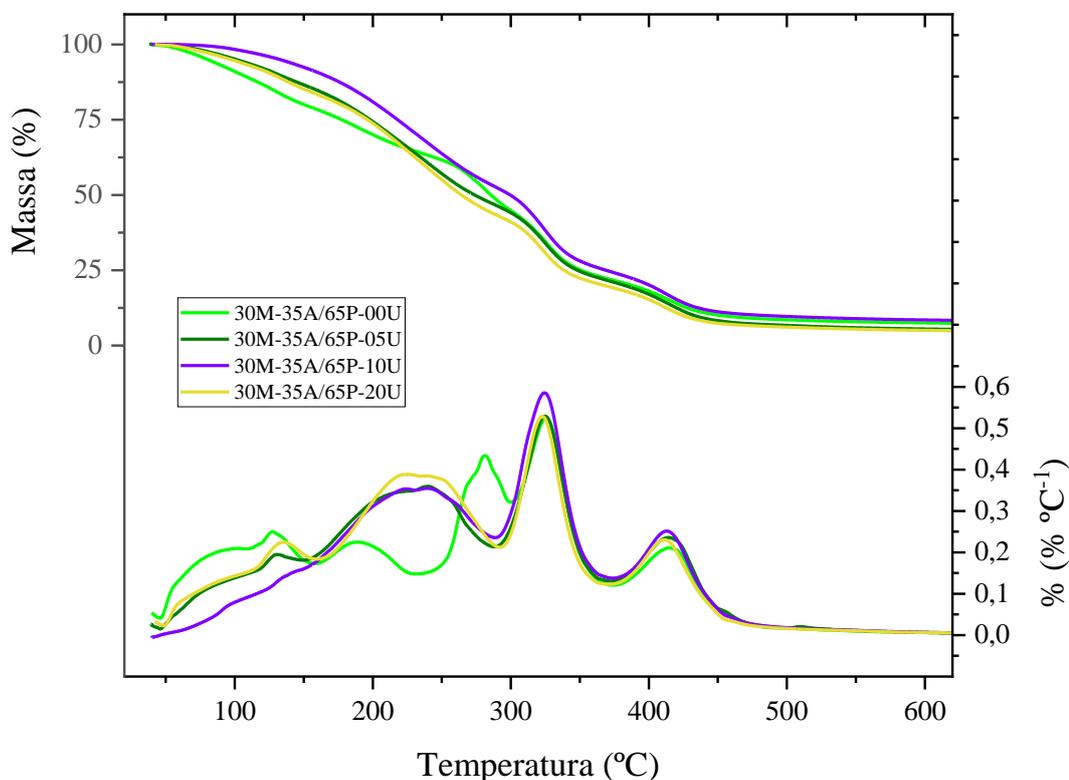
Em relação às diminuições dos valores de  $T_{10\%}$ , possivelmente este efeito foi gerado pela maior proporção de amido nas amostras. Devido à grande afinidade do mesmo com a umidade, sua maior proporção fez com que a água não evaporasse totalmente, sendo desprendida nessa faixa inicial de decomposição. Já em relação aos valores de  $T_p$ , o que se observou foi um acréscimo em relação à Amostra 2, que contém apenas 20% de amido. Isso ocorreu uma vez que o amido possui naturalmente sua decomposição majoritária entre 300 °C e 400 °C, justificando tal resultado, de acordo com Liu *et al.* (2012).

A diferença destas blendas em relação à blenda com maior proporção de dPET pode estar relacionada principalmente com a quantidade elevada de glicerol presente na amostra. Durante o processo de preparação da blenda, o glicerol em maior proporção acaba envolvendo um volume grande de moléculas de água necessárias para a formação das ligações de hidrogênio necessárias para o processo de gelatinização, exigindo assim uma maior energia (temperatura mais elevada) ou uma maior quantidade de água para levar a gelatinização completa, fazendo então com que o material ganhe maior resistência, conforme abordado por Chen *et al.* (2017).

Deste modo, as blendas com maior proporção de amido se tornam mais interessantes em relação às propriedades apresentadas. Entretanto, uma vez que as Amostras 5 e 6 apresentam propriedades térmicas muito semelhantes, a escolha entre as mesmas se deu principalmente em relação ao seu aspecto físico, que é outro indicativo que pode ser empregado. Entre elas, a blenda com proporção intermediária de amido e dPET (Amostra 5) foi aquela que apresentou melhores aspectos mecânicos, sendo bastante maleável e resistente ao trabalho, enquanto a Amostra 6 se mostrou menos flexível e mais quebradiça.

Após estes dois primeiros parâmetros terem sido ajustados para a blenda com características mais aplicáveis, foram feitas três amostras contendo diferentes proporções de ureia, onde foram aplicados teores de 5%, 10% e 20% em massa de ureia em relação à massa de amido. Conforme pode ser verificado na Figura 19, a tendência para estas blendas é que a  $T_{10\%}$  aumente com o aumento da concentração de ureia no filme, verificado para todas as amostras, possivelmente devido a um efeito de reticulação do amido. Entretanto, o aumento da resistência térmica não foi proporcional ao aumento da quantidade de ureia, indicando que existe um limite para o efeito de reforço gerado. Comportamento similar já foi observado por Santos *et al.* (2017), onde foi destacado que compostos que atuam como reticulante podem apresentar efeito contrário quando em elevada concentração no amido, gerando um efeito plastificante.

Figura 19 - Termogramas de TGA para as blendas de amido e dPET na proporção de 35% e 65%, respectivamente, pura (Amostra 5) e contendo diferentes proporções de ureia (Amostras 7, 8 e 9).



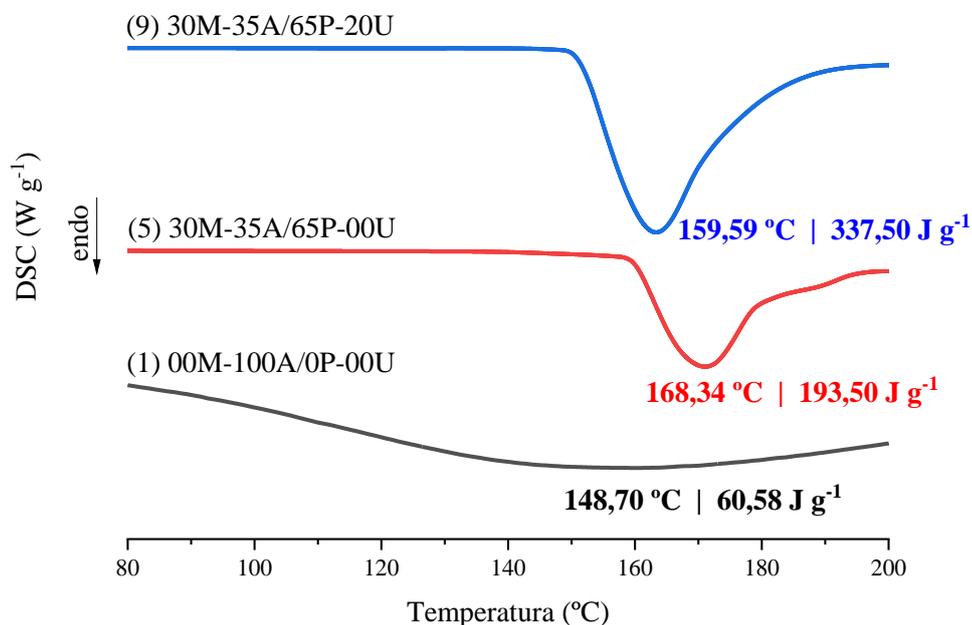
Fonte: Elaborado pelo autor.

Já em relação à  $T_p$  pode ser observada uma manutenção da temperatura para as quatro amostras analisadas, onde todas possuem sua taxa de decomposição máxima por volta de 325 °C, demonstrando que a ureia não interfere nas degradações de mais alta energia das blendas. Entretanto, através da DTG pode ser observado que nas três amostras contendo ureia ocorre um pico próximo aos 230 °C que não existe na amostra sem ureia. Conforme Correa *et al.* (2017), este pico entre 150 °C e 250 °C é característico da degradação da ureia em blendas contendo amido. Portanto, uma vez que este pico é um indicativo da presença de ureia livre e o mesmo é mais destacado para a blenda contendo mais ureia (Amostra 9), pode-se concluir que nem toda a ureia está atuando como reticulante, existindo o efeito de plastificante acima de uma concentração específica.

Além das caracterizações de estabilidade térmica através das análises de TGA, as amostras de amido puro (Amostra 1) e das blendas de amido e dPET na proporção de 35% e 65% sem e com 20% de ureia (Amostras 5 e 9) foram estudadas por DSC. A análise foi efetuada

com a finalidade de avaliar o comportamento térmico das blendas, tentando compreender melhor a interação entre os diferentes componentes. Nesta análise, foram verificadas principalmente as transições térmicas correspondentes à quebra dos grânulos de amido pela ação da água, onde foram avaliadas tanto as suas temperaturas, quanto as energias envolvidas nestes processos, conforme apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Termogramas de DSC referentes ao primeiro ciclo de aquecimento da amostra de o amido puro (Amostra 1) e blendas de amido e dPET na proporção de 35% e 65%, respectivamente, sem e com 20% de ureia (Amostras 5 e 9, respectivamente).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para todas as amostras, foram observadas apenas transições ocorrendo no primeiro ciclo de aquecimento, indicando que o amido não apresenta o processo de retrogradação, que ocorre quando o amido gelatinizado retorna para um estado semicristalino, conforme Wang *et al.* (2020). Possivelmente, as condições empregadas na análise não foram capazes de levar a reestruturação destes grânulos gelatinizados, tenha este processo ocorrido durante o processamento ou no primeiro ciclo de aquecimento.

De um modo geral, as transições observadas ficaram entre 145 °C e 170 °C, onde a presença de dPET deslocou estes eventos para maiores temperaturas e aumentou as energias associadas dos mesmos, mesmo com a redução significativa do conteúdo de amido dessas

amostras em relação a Amostra 1. Quando analisamos a amostra de amido puro (Amostra 1), observa-se que o evento de gelatinização residual ocorre em aproximadamente 148 °C, porém o mesmo possui uma energia muito baixa em relação aos demais, de apenas 60,6 J g<sup>-1</sup>. Isso é um indicativo de que o processamento empregado levou a quase total gelatinização da amostra, mostrando que as condições empregadas foram ideais.

Já as análises das blendas (Amostras 5 e 9) mostram que os processos de gelatinização não foram completos, onde possivelmente devido à ação do dPET, os grânulos não foram rompidos pela água. Possivelmente, isso deve ter ocorrido devido à ação dos derivados de glicerol, que acabam ocupando o espaço da água e limitam a gelatinização dos grânulos, conforme tratado por Chen *et al.* (2017). Especificamente para a Amostra 5, que não contém ureia em sua composição, este efeito gerou um acréscimo na temperatura de 20 °C e uma energia de 193,5 J g<sup>-1</sup>.

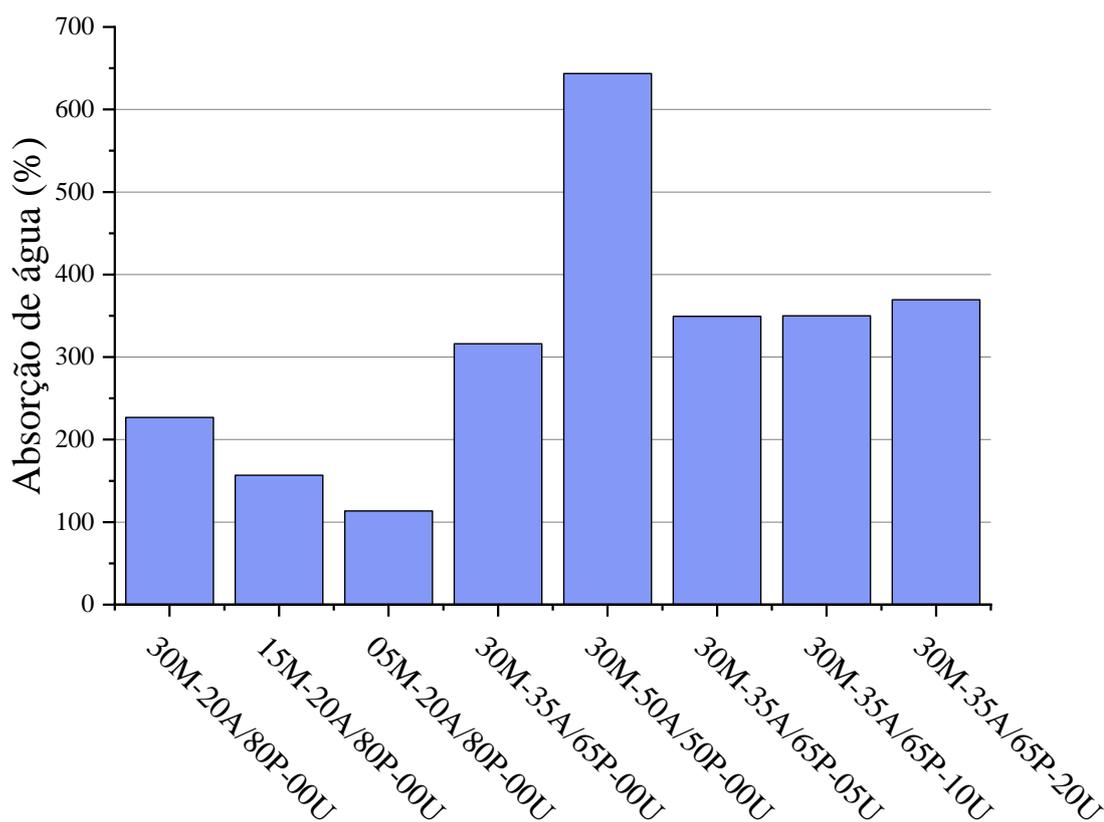
Já para a blenda contendo 20% de ureia (Amostra 9), o acréscimo na energia de transição foi ainda mais significativo, cerca de 5,5 vezes maior do que o determinado para o amido puro, porém a temperatura da transição foi cerca de 10 °C mais baixa do que a anterior. Provavelmente, nesta blenda as moléculas de ureia se inseriram entre as cadeias poliméricas de amido atuando como um plastificante, conforme abordado por Capponi, Alvarez e Račko (2020). Assim, enquanto o efeito plastificante levou a um decréscimo dos valores da transição, a capacidade da ureia somada ao efeito do dPET em limitar a interação da água com as cadeias de amido levou a uma redução ainda maior do teor gelatinizado durante o processamento, gerando um aumento na gelatinização residual promovida durante a análise de DSC.

### 5.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Devido à natureza estrutural dos compostos à base de amido, que na maior parte dos casos apresentam grande afinidade com compostos polares, seus produtos frequentemente sofrem modificação estrutural através da ação da água. Assim, podem tanto sofrer danos físicos através de processos de solubilização, quanto podem atuar como hidrogéis com elevada capacidade de absorção de água, desde que suas cadeias sejam eficientemente reticuladas, de acordo com Qamruzzaman, Ahmed e Mondal (2022).

Uma vez que as blendas aqui desenvolvidas passaram por um processo de gelatinização, que tem a capacidade de gerar diversos pontos de reticulação físicos através de ligações de hidrogênio, além de apresentarem em sua composição compostos polares à base de glicerol, que possuem grande afinidade com a água, os materiais aqui desenvolvidos têm potencial de se enquadrarem dentro da categoria de hidrogéis. Mais do que isso, a capacidade de absorção de água das blendas está diretamente relacionada com a liberação futura dos princípios ativos, uma vez que o mecanismo predominante de liberação ocorre através da difusão do composto pela amostra através da ação da água, conforme Daitx *et al.* (2019) e Chen *et al.* (2007). A Figura 21 apresenta os resultados de absorção de água para cada uma das blendas desenvolvidas neste trabalho.

Figura 21 – Absorção de água das blendas de amido e dPET sem e com ureia após 24 h de imersão.

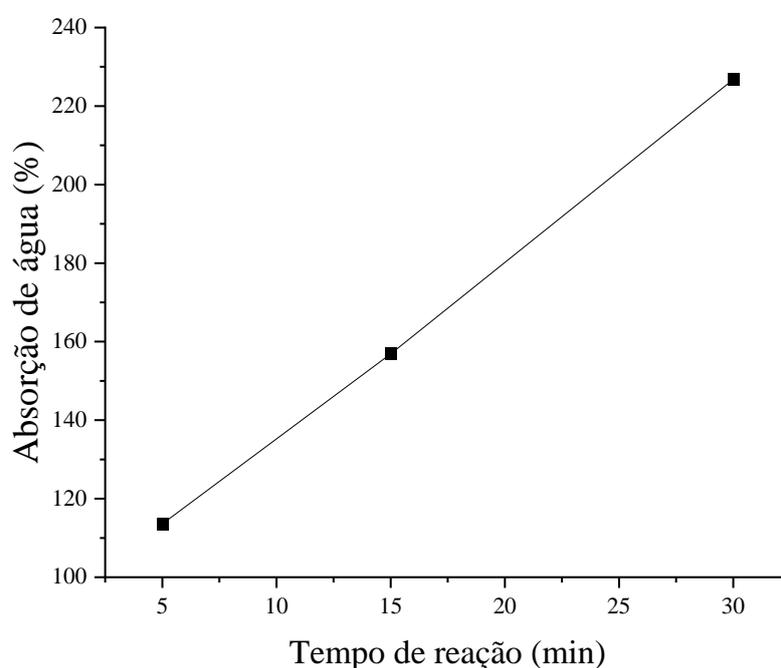


Fonte: Elaborado pelo autor.

De um modo geral, cabe destacar que no período de 24 h, nenhuma das blendas apresentou solubilidade em água, indicando que os processos de reticulação foram eficientemente atingidos. Em relação à absorção das blendas contendo apenas dPET, observa-

se primeiramente que quanto maior é o tempo de reação do PET, mais a blenda absorveu água, variando entre 113% e 226% de absorção. Uma vez que a estrutura do PET tem por característica ser mais hidrofóbica, a maior quebra gerada na reação conduzida durante 30 min tem a capacidade de reduzir essa hidrofobicidade e elevar o teor de água absorvido. Um maior detalhamento do efeito pode ser observado na Figura 22, onde a absorção de água é comparada diretamente com o tempo de reação para obtenção do dPET.

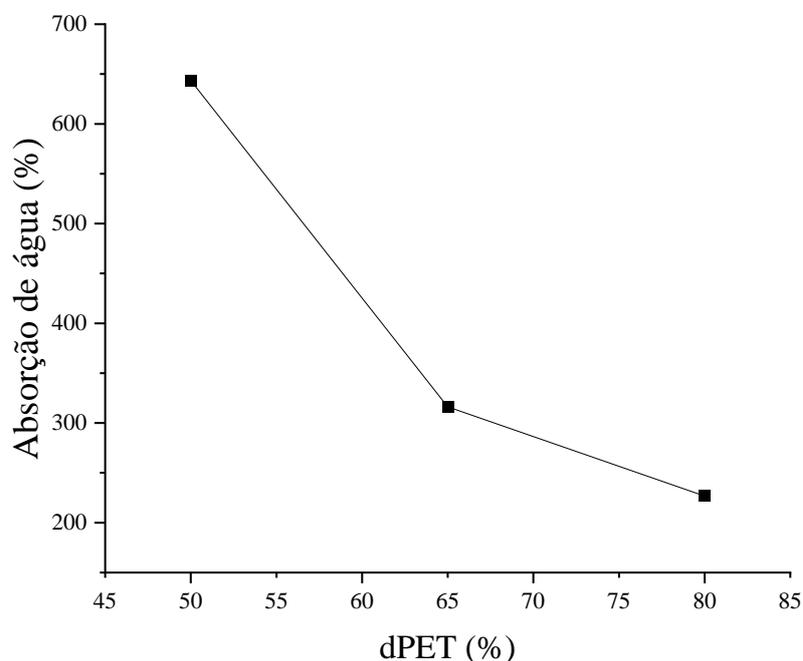
Figura 22 – Influência do tempo reacional de obtenção do dPET na absorção de água das blendas de amido e dPET.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já em relação à variação da proporção entre amido e dPET nas amostras, o que se observa é que quanto maior é a quantidade de amido presente na blenda, maior é a sua absorção de água. Os teores de absorção de água variaram entre 226% e 643%, indicando que este tipo de material tem características de hidrogel, mesmo contendo em sua estrutura grandes proporções de compostos mais hidrofóbicos. Um maior detalhamento do efeito pode ser observado na Figura 23, onde a absorção de água é comparada diretamente com o percentual de dPET presente na blenda.

Figura 23 – Influência da quantidade de dPET na absorção de água das blendas de amido e dPET.

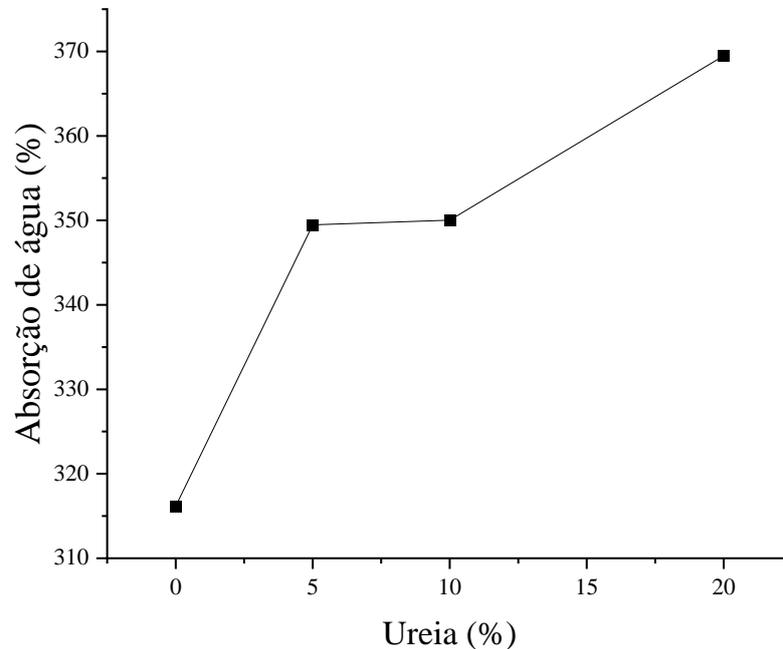


Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro estudo importante em relação a absorção de água diz respeito à influência da quantidade de ureia incorporada nas blendas. As adições de 5%, 10% e 20% de ureia geraram, respectivamente, níveis de absorção de água de 349%, 350% e 369%, conforme pode ser verificado com maior detalhamento na Figura 24. Em comparação à respectiva blenda sem ureia, que apresentou 316% de absorção, é possível inferir que a incorporação do fertilizante não reduziu a capacidade de absorção das blendas.

Mesmo existindo a possibilidade de formação de reticulações, que poderia deixar o sistema mais rígido e ocasionar um menor inchamento do material, acréscimos na absorção foram observados. Conforme Correa *et al.* (2017), estima-se que este acréscimo seja efeito da presença da própria ureia, que possui afinidade com a água e é capaz de reter umidade através de ligações de hidrogênio.

Figura 24 – Influência da quantidade de ureia na absorção de água das blendas de amido e dPET.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.4 LIBERAÇÃO DE UREIA

Além da desejável capacidade de absorção de água, para que um composto polimérico possa ser aplicado na agricultura, é preciso que ele atue eficientemente na redução da liberação de compostos ativos, onde espera-se que estes possam ser liberados controladamente, ou lentamente, sem que a espécie ativa sofra processos químicos que afetem a sua funcionalidade. Assim, a liberação do fertilizante ureia foi avaliada neste trabalho, de modo a entender se estas blendas têm a capacidade de reduzir a taxa com que ela é liberada no ambiente.

Uma vez que estes compostos apresentaram boas capacidades de absorção de água, os testes preliminares de liberação aqui realizados simularam um ambiente aquoso, que pode simular um plantio de hidroponia, por exemplo. Entretanto, o ambiente de aplicação não precisa ser restrito a este, onde a própria amostra inchada pode ser adicionada ao solo junto à semente, fornecendo não somente a ureia de sua composição como nutriente, mas fornecendo umidade através da água absorvida pela blenda.

Os estudos de liberação de ureia em água a partir das blendas de amido e dPET foram realizados inicialmente através da construção de uma curva de calibração para verificar a absorvância no comprimento de onda de 420 nm. Para isso, uma solução de concentração conhecida de ureia foi reagida com o reagente de Ehrlich e uma solução ácida, conforme método desenvolvido por Santos *et al.* (2017). Os dados da curva de calibração com os padrões estão descritos na Tabela 4 abaixo, onde a concentração de ureia está expressa em ppm, que é equivalente a mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 4 – Dados da curva de calibração para determinação da concentração de ureia nos ensaios de liberação.

Concentração de ureia (ppm)	Absorbância (u.a.)
5	0,5499
20	0,6170
40	0,6558
60	0,6866
80	0,7652
100	0,7974

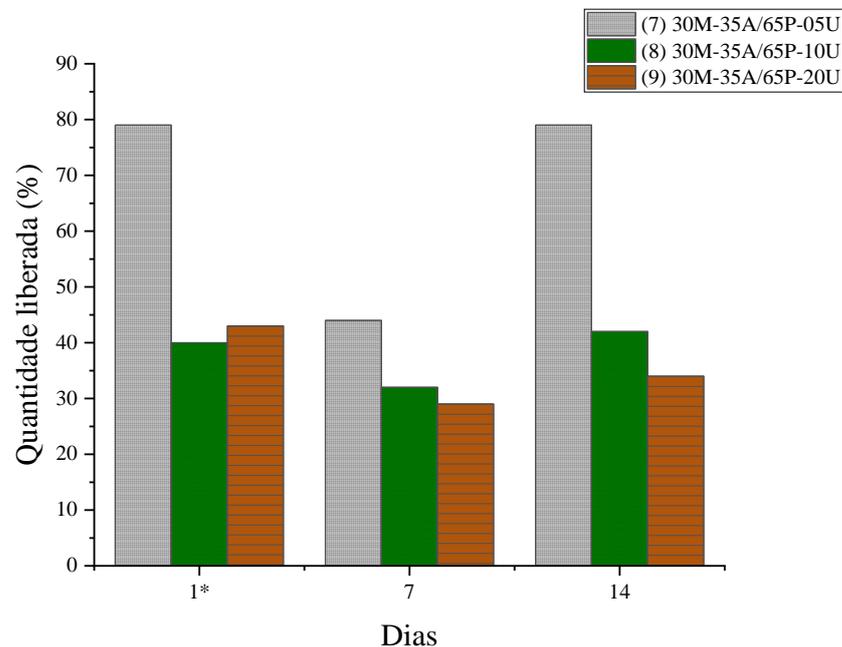
Fonte: Elaborado pelo autor.

De posse dos dados, foi então realizada uma regressão linear gerando a equação (2), que se mostrou adequada apresentando um R<sup>2</sup> de 0,9794, em que  $c$  é a concentração de ureia em ppm e  $Abs$  é a absorvância medida pelo espectrofotômetro no comprimento de onda de 420 nm.

$$c = (387,45 \times Abs) - 212,10 \quad (2)$$

Após a construção da curva de calibração, as medidas de liberação de ureia das blendas ao longo do tempo foram conduzidas por até 2 semanas após a imersão do filme em água. As coletas para análise nos diferentes tempos foram realizadas sempre nas mesmas amostras. O perfil de liberação de ureia, apresentado em concentração, por tempo, pode ser verificado na Figura 25.

Figura 25 – Perfil de liberação de ureia em função do tempo em um ambiente aquoso.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De um modo geral, pode-se verificar que para todas as amostras existe uma liberação de ureia mais acentuada nas primeiras 24 h de análise em relação aos demais tempos de ensaio, chegando a liberações próximas a 80% em relação à liberação de ureia pura, que ocorre instantaneamente quando colocada em solução, conforme descrito por Chen *et al.* (2007). Este comportamento ocorre principalmente devido à presença de ureia nas camadas mais superficiais das blendas, sendo estas mais facilmente lixiviadas do material quando colocados em água.

Entretanto, após este período o que se observa é um curioso efeito de reabsorção da ureia pelas blendas, onde os teores liberados em 7 dias reduziram em relação à liberação em 24 h. Uma vez que essas estruturas têm a capacidade de absorção de cerca de 350% de água, elas também se mostraram capazes de absorver a ureia que já estava liberada, dosando assim a quantidade de ureia presente na solução. Tais liberações se mantiveram entre 30 e 45% para todas as amostras.

Após este período, o que passa a se observar é um processo natural de difusão da ureia para a solução, onde a sua concentração aumenta em função do tempo, conforme discutido por Kiran *et al.* (2019). Este processo, que é mais lento se comparado à fase inicial de liberação da ureia superficial, é quem garante que a liberação do composto ativo se dará de forma lenta, ou

em alguns casos, de maneira controlada, conforme pode ser visto através do aumento do teor liberado entre os dias 7 e 14. Entretanto, uma análise estatística seria necessária para suportar estas hipóteses, onde poderiam ser realizados estudos de liberação em replicatas.

De um modo geral, os ensaios de liberação de ureia aqui apresentados são ainda preliminares e necessitam de maiores investigações e modulações. Porém, a tendência de liberação apresentada indica que estas blendas de amido, dPET e ureia apresentam um potencial para serem dispositivos de liberação lenta de fertilizantes, podendo ainda serem investigados em projetos futuros outros parâmetros, como o seu comportamento em diferentes pHs ou em solo, de maneira similar aos estudos feitos por Daitx *et al.* (2020) e Cheng *et al.* (2018).

## 5.5 PERSPECTIVAS

A liberação controlada de fertilizantes é um tema de pesquisa atual e extremamente relevante dentro do contexto de sustentabilidade. Cada vez mais se faz necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que minimizem os diversos tipos de impactos ambientais existentes, bem como, busque por processos de produção de alimentos mais seguros.

Com base nisso, outras análises das blendas de amido, dPET e ureia estão atualmente em desenvolvimento neste grupo de pesquisa, de modo a estudar à influência dos dispositivos no crescimento e balanço de biomassa através de estudos de germinação em sementes de milho (MAPA, 2009), desenvolvimento radicular de cebola e análise toxicológica em sistemas aquosos através do uso de *Artemia salina*, conforme Meyer *et al.* (1982). Além destes, estudos de biodegradabilidade das blendas em solo simulado e real serão realizados para estudar a capacidade de biodegradação dos materiais desenvolvidos, conforme Daitx *et al.* (2019) e Daitx *et al.* (2020).

Em relação à produção das blendas poliméricas, existe a possibilidade de estas também serem preparadas pelo método de processamento no estado fundido, sendo um método ambientalmente mais sustentável para sua produção. Assim, o mesmo tipo de material pode ser obtido em maior escala e com uma performance de produção industrial mais real, conforme citado por Formela *et al.* (2018).

## 6 ANÁLISE DOS CUSTOS

Para realização da estimativa de custo de produção das blendas de amido, dPET e ureia, os valores dos reagentes, solventes e equipamentos utilizados foram buscados em catálogos de fornecedores destes itens. Na Tabela 5 estão dispostos os custos para produção das blendas utilizadas neste trabalho.

Os valores dos reagentes foram obtidos no catálogo da *Sigma-Aldrich Brasil Ltda.*, o qual está disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt>> e foi acessado em 11/09/2022. O amido de milho modificado utilizado neste trabalho é da marca Ingredion. Após pesquisa realizada em catálogo de varejo, foi escolhido o maior valor deste produto para fins de cálculo de uma possível compra do material, da mesma forma que foi efetuada a pesquisa quanto à garrafa PET.

Pode ser verificado que o custo da elaboração das Amostras 2, 3 e 4 são os mesmos, pois não foi alterada a quantidade de reagentes nem a formulação, apenas diferenciam-se pelo tempo de despolimerização do PET.

O reagente de maior valor utilizado para produção dos filmes é o acetato de zinco, catalisador da despolimerização do PET, porém a quantidade deste item é extremamente baixa e não chega a afetar o preço final do produto de forma significativa, sendo este cerca de 4% do custo total de cada blenda. A ureia também custa cerca de 4% quando é empregada no material nas quantidades expressas na Tabela 5. O reagente que tem maior peso no valor do produto final é o glicerol, que é responsável por cerca de 90% do custo de cada filme. Já o amido é responsável por aproximadamente 2% do custo total dos reagentes empregados no filme e o custo do PET é cerca de 0,1%.

Nas quantidades expressas na Tabela 5 foi possível produzir cada uma das blendas na forma de filmes com cerca de 3 mm de espessura e 90 cm<sup>2</sup> de área. A partir dos dados da Tabela 5, pode-se calcular os custos para produção em maior escala destes filmes, na Tabela 6 estes custos podem ser verificados.

Tabela 5 – Custos para a produção das blendas de amido, dPET e ureia desenvolvidas neste Projeto Tecnológico.

Blenda	Reagente	Custo (R\$/Kg)	Quantidade (g)	Custo do reagente (R\$)	Custo total da blenda (R\$)
(1) Amido puro	Amido	14,80	2,8000	0,04	0,04
(2) 20A/80P-00U (3) 20A/80P-00U (4) 20A/80P-00U	Amido	14,80	2,8000	0,04	3,41
	Glicerol	425,66	7,5000	3,19	
	PET	1,80	2,5000	0,005	
	Acetato de zinco	6974,00	0,0250	0,17	
(5) 30M-35A/65P-00U	Amido	14,80	2,8000	0,04	1,73
	Glicerol	425,66	3,7500	1,60	
	PET	1,80	1,2500	0,002	
	Acetato de zinco	6974,00	0,0125	0,09	
(6) 30M-50A/50P-00U	Amido	14,80	2,8000	0,04	0,88
	Glicerol	425,66	1,8750	0,80	
	PET	1,80	0,6250	0,001	
	Acetato de zinco	6974,00	0,0062	0,04	
(7) 30M-35A/65P-05U	Amido	14,80	2,8000	0,04	1,77
	Glicerol	425,66	3,7500	1,60	
	PET	1,80	1,2500	0,002	
	Acetato de zinco	6974,00	0,0125	0,09	
	Ureia	332,00	0,1400	0,05	
(8) 30M-35A/65P-10U	Amido	14,80	2,8000	0,04	1,82
	Glicerol	425,66	3,7500	1,60	
	PET	1,80	1,2500	0,002	
	Acetato de zinco	6974,00	0,0125	0,09	
	Ureia	332,00	0,2800	0,09	
(9) 30M-35A/65P-20U	Amido	14,80	2,8000	0,04	1,91
	Glicerol	425,66	3,7500	1,60	
	PET	1,80	1,2500	0,002	
	Acetato de zinco	6974,00	0,0125	0,09	
	Ureia	332,00	0,5600	0,19	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 – Custos para produção de 1 Kg de blenda na forma de filmes para cada diferente composição de amido, dPET e ureia.

Blenda	Custo para produção de 1 Kg de filme (R\$/Kg)
(1) 00M-100A/00P-00U	14,8
(2) 30M-20A/80P-00U	
(3) 15M-20A/80P-00U	266,0987325
(4) 05M-20A/80P-00U	
(5) 30M-35A/65P-00U	221,0659996
(6) 30M-50A/50P-00U	166,6448171
(7) 30M-35A/65P-05U	223,0189402
(8) 30M-35A/65P-10U	224,9043092
(9) 30M-35A/65P-20U	228,4858909

Fonte: Elaborado pelo autor.

Outra análise importante a ser verificada é referente aos custos dos equipamentos necessários para a produção das blendas, sendo estes o sonificador de ponteira ultrassônica, a balança analítica, a estufa e o agitador magnético com aquecimento. Os valores destes equipamentos foram verificados no catálogo da Loja NetLAB disponível em: <<https://www.lojanetlab.com.br>> e acessado em 11/09/2022. Como o sonificador foi o equipamento de maior custo envolvido na produção, poderia ser avaliada a possibilidade de se utilizar um agitador mecânico para fins de redução do custo.

Tabela 7 – Custos dos equipamentos utilizados na produção de blendas de amido, dPET e ureia.

Equipamento	Custo (R\$)
Agitador magnético digital com aquecimento	5790,20
Balança analítica	6184,00
Barra magnética cilíndrica	13,43
Estufa analógica de secagem	1389,75
Sonificador de ponteira ultrassônica	18540,00
<b>Total</b>	<b>31917,38</b>

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 7 CONCLUSÕES

Foram produzidas blendas poliméricas de amido e composto derivado da despolimerização de PET com glicerol, às quais foi incorporada ureia com a finalidade deste produto ser utilizado como um dispositivo para liberação lenta de fertilizante. A produção do dPET foi realizada na proporção 1:3 PET/glicerol através de processamento em micro-ondas a uma temperatura de 250 °C em diferentes tempos reacionais de 5, 15 e 30 minutos, formando produtos com características distintas. Quanto maior o tempo reacional, mais as cadeias de PET foram quebradas, o que foi verificado por RMN <sup>1</sup>H e por FTIR, análises que indicaram que ocorreu a inserção de porções de glicerol nas cadeias do PET.

Após sua obtenção, dPET e amido foram utilizados para formação de blendas por processamento em solução. Nestas blendas foi variado o tempo reacional da despolimerização do dPET, a proporção amido/dPET e a quantidade de ureia na composição. As análises térmicas das blendas por TGA e DSC demonstraram uma maior estabilidade térmica do material composto pelo dPET de 30 minutos com uma proporção de 35% amido e 65% dPET. Esta blenda também foi a que apresentou melhores aspectos mecânicos, pois ficou bastante maleável e resistente ao trabalho. Isto demonstra uma maior sinergia entre amido e dPET nesta composição, pois formaram maior densidade de ligações de hidrogênio, aumentando a resistência do material.

Com base nas análises de absorção de água e liberação de ureia, foi possível verificar que a blenda de amido, dPET e ureia desenvolvida é um potencial produto para a liberação lenta de ureia em água. Mesmo que o filme tenha liberado cerca de 80% de ureia na fase inicial devido ao efeito de lavagem, posteriormente ela reabsorveu esta ureia em solução e foi verificado um perfil de liberação lenta, possivelmente pela difusão parcial da ureia no hidrogel, liberando cerca de 30% de ureia em 7 dias e 45% em 14 dias. As blendas contendo ureia absorveram cerca de 350% de água. Sendo que quanto maior a quantidade de dPET na blenda e quanto menor o tempo de despolimerização do PET menos o filme absorveu água.

Portanto, pode-se concluir que foi possível produzir uma blenda à base de um composto de origem natural e um composto sintético obtido através de um processo de reciclagem química. Sendo essa blenda um produto com potencial aplicação na agricultura como um FLL, que contribui na diminuição de fatores indesejáveis no setor de cultivo, como os gastos

excessivos com fertilizantes puros os quais se dissolvem completamente no solo úmido, eutrofização de águas naturais e efeito estufa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKELAH, A. Applications of functionalized polymers in agriculture. **Journal of Islamic Academy of Sciences**. Egypt. p. 49-61, 1990. Disponível em [https://jag.journalagent.com/ias/pdfs/IAS\\_3\\_1\\_49\\_61.pdf](https://jag.journalagent.com/ias/pdfs/IAS_3_1_49_61.pdf). Acesso em 06/10/2022.

AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. **Journal of Macromolecular Science, Part C - Polymer Reviews**. London, UK. p. 231-274. 24 ago. 2004. Disponível em <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/MC-200029326>. Acesso em 06/10/2022.

BHANDARI, G. An Overview of Agrochemicals and Their Effects on Environment in Nepal. **Applied Ecology and Environmental Sciences**. Kathmandu, Nepal. p. 66-73. 27 mar. 2014. Disponível em <http://pubs.sciepub.com/aees/2/2/5/>. Acesso em 06/10/2022.

BILCK, A. *et al.* Using glycerol produced from biodiesel as a plasticiser in extruded biodegradable films. **Polímeros Ciência e Tecnologia**. Brasil. 25 ed. p. 331 - 335. 2015. Disponível em <https://www.scielo.br/j/po/a/VGdkNkxfxQHLnSTHS5qkpwJ/?lang=en>. Acesso em 06/10/2022.

CAPPONI, S; ALVAREZ, F; RAČKO, D. Free Volume in a PVME Polymer–Water Solution. **Macromolecules**. United States of America. 12 ed. 03 jun. 2020. Disponível em <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.0c00472>. Acesso em 06/10/2022.

ÇAYKARA, T; DEMIRCI, S. Preparation and Characterization of Blend Films of Poly(Vinyl Alcohol) and Sodium Alginate. **Journal of Macromolecular Science**. London, UK. p. 1113-1121. 17 dez. 2007. Disponível em <https://doi.org/10.1080/10601320600740389>. Acesso em 06/10/2022.

CHEN, LI; XE, Z; ZHUANG, X; CHEN, X; JING, X. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(L-lactide). **Carbohydrate Polymers**. Netherlands. p. 342-348. 04 set. 2007. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.09.003>. Acesso em 06/10/2022.

CHEN, Xu *et al.* Investigation of glycerol concentration on corn starch morphologies and gelatinization behaviours during heat treatment. **Carbohydrate Polymers**. Netherlands. p. 56–64. 2017. Disponível em <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100868-3.00007-X>. Acesso em 06/10/2022.

CHENG, Dongdong *et al.* Water and Fertilizer-Integrated Hydrogel Derived from the Polymerization of Acrylic Acid and Urea as a Slow-Release N Fertilizer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. United States of America. 66 ed. p. 5762 - 5769. 21 mai. 2018. Disponível em <<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b00872>>. Acesso em 06/10/2022.

CORREA, Ana Carolina *et al.* Biodegradable blends of urea plasticized thermoplastic starch (UTPS) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL): Morphological, rheological, thermal and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**. Netherlands. p. 177-184. 2017. Disponível em <[10.1016/j.carbpol.2017.03.051](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.051)>. Acesso em 06/10/2022.

COTA-ARRIOLA, Octavio *et al.* Controlled release matrices and micro/nanoparticles of chitosan with antimicrobial potential: development of new strategies for microbial control in agriculture. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. United States of America. p. 1525-1536. 19 mar. 2013. Disponível em <<https://doi.org/10.1002/jsfa.6060>>. Acesso em 06/10/2022.

CUNHA, Ana Gisela; GANDINI, Alessandro. Turning polysaccharides into hydrophobic Materials: a Critical Review. Part 2. Hemicelluloses, Chitin/chitosan, Starch, Pectin and Alginates. **Cellulose**. Switzerland. p. 1045-1065. 01 ago. 2010. Disponível em <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-010-9435-5>>. Acesso em 06/10/2022.

DAITX, T. S.; CARLI, L.N.; MAULER, R. S. **Processo para o preparo de sistemas poliméricos biodegradáveis aplicados à liberação controlada de agroquímicos e produtos**. Patente Brasil BR1020150164548. 2015. Disponível em <<https://doi.org/10.1002/pat.4499>>. Acesso em 06/10/2022.

DAITX, Tales da Silva. **Obtenção e Caracterização de Sistemas Poliméricos Biodegradáveis de Poli(hidroxibutirato) (PHB) Utilizados na Liberação Controlada de Fertilizantes do Tipo NPK**. 2016. 84 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, Brasil. Fev. 2016. Disponível em <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/142138/000991609.pdf?sequence=1>>. Acesso em 06/10/2022.

DAITX, Tales da Silva *et al.* Poly(hydroxybutyrate)-based systems behavior on the controlled release of NPK fertilizers. **Polymers Advanced Technologies**. United States of America. p. 1-9. 26 jun. 2020. Disponível em <<https://doi.org/10.1002/pat.4985>>. Acesso em 06/10/2022.

DAITX, Tales S. *et al.* Biodegradable polymer/clay systems for highly controlled release of NPK fertilizer. **Polymers Advanced Technologies**. United States of America. 3 ed. p. 631 - 639. Mar. 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1002/pat.4499>>. Acesso em 06/10/2022.

DONALD, A. M.; PERRY, P. A. The role of plasticization in starch granule assembly. **Biomacromolecules**. United States of America. 3 ed. p. 424-432. 2000. Disponível em <<https://doi.org/10.1021/bm0055145>>. Acesso em 06/10/2022.

FAGERIA, N. K.; DOS SANTOS, A. B.; MORAES, M. F. Influence of Urea and Ammonium Sulfate on Soil Acidity Indices in Lowland Rice Production. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. United Kingdom. 41 ed. p. 1565 – 1575. 12 mar. 2010. Disponível em <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/857069/1/Urea.pdf>>. Acesso em 06/10/2022.

FORMELA, K.; ZEDLER, Ł.; HEJNA, A.; TERCJAK, A. Reactive extrusion of bio-based polymer blends and composites – Current trends and future developments. **eXPRESS Polymer Letters**. Budapest, Hungary. p. 24 – 57. 2018. Disponível em <[https://www.researchgate.net/publication/320799640\\_Reactive\\_extrusion\\_of\\_bio-based\\_polymer\\_blends\\_and\\_composites\\_-\\_Current\\_trends\\_and\\_future\\_developments](https://www.researchgate.net/publication/320799640_Reactive_extrusion_of_bio-based_polymer_blends_and_composites_-_Current_trends_and_future_developments)>. Acesso em 06/10/2022.

IOAKEIMIDIS, C. *et al.* The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach. **Scientific Reports**. London, United Kingdom. 22 mar. 2016. Disponível em <<https://www.nature.com/articles/srep23501>>. Acesso em 06/10/2022.

KIRAN *et al.* Synthesis of cross-linker devoid novel hydrogels: Swelling behaviour and controlled urea release studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Netherlands. 08 jun. 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103162>>. Acesso em 06/10/2022.

LIANG, Xingtang *et al.* Preparation of mechanically activated starch-based composite hydrogel for controlled release of urea. **CIESC Journal**. China. p. 3428-3436. 05 set. 2013. Disponível

em <<https://hgxb.cip.com.cn/EN/10.3969/j.issn.0438-1157.2013.09.047>>. Acesso em 06/10/2022.

LIU, Hongsheng *et al.* Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**. Netherlands. 12 ed. p. 1348 - 1368. 2009. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.07.001>>. Acesso em 06/10/2022.

LIU, X. *et al.* Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions. **Starch – Stärke**. London, United Kingdom. 65 ed. p. 48 – 60. 22 nov. 2012. Disponível em <<https://doi.org/10.1002/star.201200198>>. Acesso em 06/10/2022.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Regras para Análise de Sementes – RAS. **Regras para Análise de Sementes – RAS**. nº 1. Brasília - DF, Brasil: Biblioteca Nacional de Agricultura – BINAGRI, 2009. Disponível em <[https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/arquivos-publicacoes-insumos/2946\\_regras\\_analise\\_\\_sementes.pdf](https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/arquivos-publicacoes-insumos/2946_regras_analise__sementes.pdf)>. Acesso em 06/10/2022.

MARKET INTELLIGENCE SERVICE. **Public Summary: Medium-Term Fertilizer Outlook 2021 - 2025**. International Fertilizer Association. Paris, França - 2021. Disponível em <<https://api.ifastat.org/reports/download/13362>>. Acesso em 06/10/2022.

MERCK KGaA. Merck KGaA. Merck – Produtos (Catálogo). Disponível em <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt>> Acesso em ago. 2022.

MEYER, B. N. *et al.* Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. **Journal of Medicinal Plant and Natural Product Research - Planta Medica**. Frankfurt, Germany. 45 ed. p. 31 - 34. 10 jan. 1982. Disponível em <<https://www.thieme-connect.de/products/ejournals/abstract/10.1055/s-2007-971236>>. Acesso em 06/10/2022.

MIGUEL, Oládio Dias. **Blendas de amido termoplástico e polietileno graftizado (enxertado)**. 2014. 92 f. Dissertação de Mestrado – (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, Brasil. 25 jul. 2014. Disponível em <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18158/tde-10112014-204204/publico/DissertacaoRevisadaOladio.pdf>>. Acesso em 06/10/2022.

MONDAL, MD. IBRAHIM H. **Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels**. 1. ed. Rajshahi, Bangladesh: Springer Nature Switzerland AG, 2019. 1859 p. Disponível em <<https://link.springer.com/referencework/10.1007/978-3-319-77830-3>>. Acesso em 06/10/2022.

MROCKOWSKA, Marta *et al.* Comparison of Mechanical and Physicochemical Characteristics of Potato Starch and Gelatine Blend Bioplastics Made with Gelatines from Different Sources. **Clean Technologies**. Basel, Switzerland. 3 ed. p. 424 - 436. 2021. Disponível em <<https://doi.org/10.3390/cleantechnol3020024>>. Acesso em 06/10/2022.

ODIAN, George. **Principles of Polymerization**. 4. ed. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley and Sons, 2004. 812 p. Disponível em <<https://unpa.edu.mx/~aramirez/Principles%20of%20polymerization.pdf>>. Acesso em 06/10/2022.

OLADOSU, Yusuff *et al.* Superabsorbent Polymer Hydrogels for Sustainable Agriculture: A Review. **Horticulturae**. Basel, Switzerland. 8 ed. p. 605. 05 jul. 2022. Disponível em <<https://www.mdpi.com/2311-7524/8/7/605/pdf?version=1657014840>>. Acesso em 06/10/2022.

PARDAL, Francis; TERSAC, Gilles. Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis. **Polymer Degradation and Stability**. Netherlands. 91 ed. p. 2567 - 2578. 17 jul. 2006. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.016>>. Acesso em 06/10/2022.

PARK, Rahui; SRIDHAR, Vadahanambi; PARK, Hyun. Taguchi method for optimization of reaction conditions in microwave glycolysis of waste PET. **Journal of Material Cycles and Waste Management**. Switzerland. 3 ed. p. 664-672. 24 dez. 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1007/s10163-019-00958-7>>. Acesso em 06/10/2022.

PUOCI, Francesco *et al.* Polymer in Agriculture: a Review. **American Journal of Agriculture and Biological Sciences**. United States of America. p. 299-314. 31 mar. 2018. Disponível em <<https://doi.org/10.3844/ajabssp.2008.299.314>>. Acesso em 06/10/2022.

PURNOMO, Chandra Wahyu; SAPUTRA, Hens. Manufacturing of slow and controlled release fertilizer. **Controlled Release Fertilizers for Sustainable Agriculture**. Netherlands. p. 95-

110. 16 out. 2020. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819555-0.00006-6>>. Acesso em 06/10/2022.

QAMRUZZAMAN, MD.; AHMED, FIROZ; MONDAL, MD. IBRAHIM H. An Overview on Starch-Based Sustainable Hydrogels: Potential Applications and Aspects. **Journal of Polymers and the Environment**. Germany. p. 19 - 50. Jan, 2022. Disponível em <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-021-02180-9>>. Acesso em 06/10/2022.

RAMLI, Ros Azlinawati. Slow release fertilizer hydrogels: a review. **Polymer Chemistry**. London, United Kingdom. p. 6073. 16 out. 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1039/C9PY01036J>>. Acesso em 06/10/2022.

RATNAYAKE, Wajira S.; JACKSON, David S. Chapter 5 Starch Gelatinization. **Advances in Food and Nutrition Research**. Netherlands. p. 221 - 268. 2008. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(08\)00405-1](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(08)00405-1)>. Acesso em 06/10/2022.

SANTOS, Liliane C. G. de S. *et al.* Filmes de amido plastificado com glicerol e ureia para liberação prolongada de ureia. CBPOL – CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. **Anais do 14º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Águas de Lindóia, SP, Brasil. 2017. 5 f. Disponível em <[https://www.researchgate.net/publication/327350261\\_Filmes\\_de\\_amido\\_plastificado\\_com\\_glicerol\\_e\\_ureia\\_para\\_liberacao\\_prolongada\\_de\\_ureia](https://www.researchgate.net/publication/327350261_Filmes_de_amido_plastificado_com_glicerol_e_ureia_para_liberacao_prolongada_de_ureia)>. Acesso em 06/10/2022.

SCHINDLER, David W.; VALLENTYNE, John R. **The Algal Bowl - Overfertilization of the World's Freshwaters and Estuaries**. Revised and Expanded ed. Edmonton, Alberta. Canada: University of Alberta Press, 2021. 348 p.

SOARES, Elaine Pires. **Fungos amazônicos com potencial para degradação de polietileno tereftalato - PET**. 2012. 106 f. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Amazonas. Manaus, Amazonas, Brasil. 26 abr. 2012. Disponível em <<http://repositorioinstitucional.uea.edu.br/bitstream/riuea/2415/1/Fungos%20amaz%C3%B4nicos%20com%20potencial%20para%20degrada%C3%A7%C3%A3o%20de%20Polietileno%20Tereftalato-PET..pdf>>. Acesso em 06/10/2022.

SPYCHAJ, T. Chemical Recycling of PET: Methods and Products. SPYCHAJ, T. **Handbook of Thermoplastic Polymers: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites**. 1 ed. Weinheim, Deutschland. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002. Cap 27. p. 1252 – 1290.

SUMITOMO CHEMICAL CO LTD; Tabei, Nobuaki; Saitou, Noriaki; Endo, Kazuhisa. **Method for producing granular coated fertilizer**. Osaka, Japão Patente US6358295B1. 2002. Disponível em <<https://patents.google.com/patent/US6358295>>. Acesso em 06/10/2022.

TAKO, Masakuni. Structural Principles of Polysaccharide Gels. **Journal of Applied Glycoscience**. Japan. p. 49-53. 31 mar. 2000. Disponível em <<https://doi.org/10.5458/jag.47.49>>. Acesso em 06/10/2022.

TAKO, Masakuni *et al.* The Principles of Starch Gelatinization and Retrogradation. **Food and Nutrition Sciences**. China. p. 280-291. 06 jan. 2014. Disponível em <[10.4236/fns.2014.53035](https://doi.org/10.4236/fns.2014.53035)>. Acesso em 06/10/2022.

TARIQUE, J.; SAPUAN, S. M.; KHALINA, A. Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch biopolymers. **Nature Scientific Reports**. Switzerland. 11 ed. p. 1390. 07 jul. 2021. Disponível em <<https://www.nature.com/articles/s41598-021-93094-y>>. Acesso em 06/10/2022.

TASHIRO, Tatsuo. Antibacterial and Bacterium Adsorbing Macromolecules. **Macromolecular Materials and Engineering**. New Jersey, United States of America. p. 63-87. 07 mar. 2001. Disponível em <[https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20010201\)286:2<63::AID-MAME63>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20010201)286:2<63::AID-MAME63>3.0.CO;2-H)>. Acesso em 06/10/2022.

TILMAN, David *et al.* Agricultural Sustainability and Intensive Production Practices. **Nature**. Switzerland. p. 671-677. 08 ago. 2002. Disponível em <<https://www.nature.com/articles/nature01014>>. Acesso em 06/10/2022.

VEJAN, Pravin *et al.* Controlled release fertilizer: A review on developments, applications and potential in agriculture. **Journal of Controlled Release**. Netherlands. p. 321-334. 26 abr. 2021. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.10.003>>. Acesso em 06/10/2022.

WANG, S.; CHAO, C.; HUANG, S.; YU, J. Phase Transitions of Starch and Molecular Mechanisms. **Starch Structure, Functionality and Application in Foods**. Germany. p. 77 –

120. 2020. Disponível em <[https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-15-0622-2\\_6](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-15-0622-2_6)>. Acesso em 06/10/2022.

WANG, Xiu-Li; YANG, Ke-Ke; WANG, Yu-Zhong. Properties of Starch Blends with Biodegradable Polymers. **Journal of Macromolecular Science**. London, United Kingdom. p. 385-409. 07 fev. 2003. Disponível em <<https://doi.org/10.1081/MC-120023911>>. Acesso em 06/10/2022.

XIAO, Zhang Lin; WANG, Qiang; GUOYUAN, Jiachen Zou. **Modified starch binder used for granulation of organic fertilizer and preparation method thereof**. Pequim, China. Patente CN102477171A. 2010. Disponível em <<https://patents.google.com/patent/CN102477171A/en> >. Acesso em 06/10/2022.

ZHENG, Tong *et al.* Superabsorbent hydrogels as carriers for the controlled-release of urea: Experiments and a mathematical model describing the release rate. **Biosystems Engineering**. Netherlands. 1 ed. 44-50. Jan. 2009. Disponível em <[10.1016/j.biosystemseng.2008.09.027](https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2008.09.027)>. Acesso em 06/10/2022.

## APÊNDICE A – DADOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS FILMES

Tabela A - Absorção de água dos filmes de amido, dPET e ureia após 24 h de imersão.

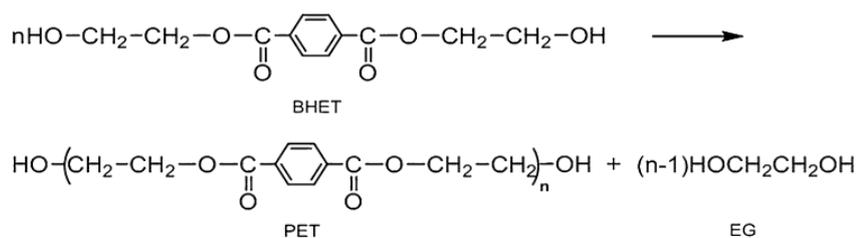
Amostra	Identificação	Massa seca (g)	Massa filtro úmido (g)	Massa filtro úmido e amostra (g)	Massa amostra úmida (g)	Absorção de água (%)
1	00M-100A/0P-00U	-	-	-	-	-
2	30M-20A/80P-00U	1,0161	2,2713	5,5916	3,3203	226,77%
3	15M-20A/80P-00U	0,9972	2,0863	4,6480	2,5617	156,89%
4	05M-20A/80P-00U	1,0104	2,2784	4,4365	2,1581	113,59%
5	30M-35A/65P-00U	1,0254	2,4436	6,7112	4,2676	316,19%
6	30M-50A/50P-00U	1,0185	2,4000	9,9724	7,5724	643,49%
7	30M-35A/65P-05U	1,0027	2,2534	6,7602	4,5068	349,47%
8	30M-35A/65P-10U	1,0174	2,4915	7,0700	4,5785	350,02%
9	30M-35A/65P-20U	1,0055	2,1345	6,8551	4,7206	369,48%

Fonte: Elaborado pelo autor.

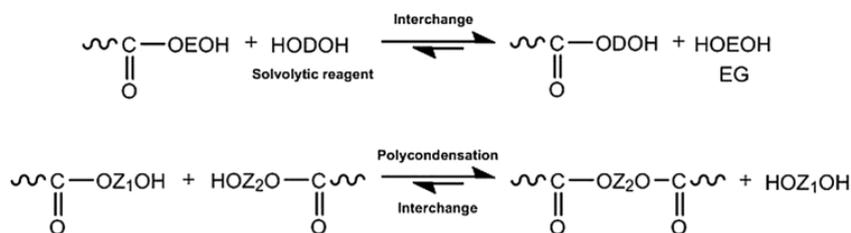
## ANEXO A – REAÇÕES DA DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET

Figura A – Esquemas de reações indesejáveis de intertroca, reações indesejáveis de policondensação e a reação desejada de glicólise durante a despolimerização do PET em micro-ondas com etilenoglicol.

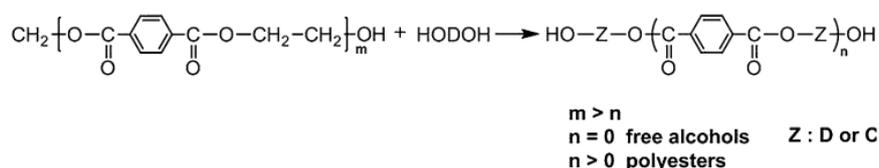
**Scheme 1** Reaction scheme for poly-condensation reaction of BHET to PET during prolonged microwave glycolysis of wPET



**Scheme 2** Reaction scheme of undesirable interchange and poly-condensation reactions during microwave glycolysis of wPET



**Scheme 3** Reaction scheme of desirable synthesis of BHET by zinc catalyzed glycolysis of wPET by ethylene glycol



Fonte: PARK *et al.*, 2019.