

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PRÓ-REITORIA ACADÊMICA COORDENADORIA DE**  
**PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

**BLENDAS A BASE DE BIOPOLÍMEROS PARA**  
**LIBERAÇÃO CONTROLADA DE**  
**AGROQUÍMICOS**

**LUCIANE CALABRIA**

**Caxias do Sul**

**2010**

**LUCIANE CALABRIA**

**BLENDAS A BASE DE BIOPLÍMEROS PARA  
LIBERAÇÃO CONTROLADA DE  
AGROQUÍMICOS**

Dissertação submetida à Universidade de  
Caxias do Sul como parte dos requisitos para a  
obtenção do grau de Mestre em Ciência e  
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Irajá do Nascimento Filho, Dr.

Co-Orientadora: Profa. Vanessa Schmidt, Dra.

Caxias do Sul  
Janeiro de 2010

**LUCIANE CALABRIA**

**BLENDAS A BASE DE BIOPOLÍMEROS PARA LIBERAÇÃO  
CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

**DISSERTAÇÃO APROVADA EM JANEIRO DE 2010**

---

Prof. Telmo F. Manfron Ojeda, Dr.  
Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia – IFSul

---

Profa. Andreia Neves Fernandes, Dra.  
Universidade de Caxias do Sul

---

Prof. Rodrigo P. Zeilmann, Dr.  
Universidade de Caxias do Sul

---

Profa. Janete Eunice Zorzi, Dra.  
Universidade de Caxias do Sul

---

Prof. Irajá do Nascimento Filho, Dr.  
Orientador  
Universidade de Caxias do Sul

---

Prof. Israel Jacob Rabin Baumvol, *Dr.*  
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Materiais

**PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O  
DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO**

Patente:

1- SCHMIDT, V.; CALABRIA, L.; GIACOMELLI, C.; NASCIMENTO FILHO, I. Blendas Poliméricas Biodegradáveis e Processo de Liberação de Princípio Ativos. 2009.

Artigos:

E. Lovatel, L. Calábria, I. Nascimento. Emergent Chemical in Sewage Treatment Plant: di-(2-ethylhexyl) Phthalate. *WIT Transactions on Biomedicine and Health*, 14, 143-150, 2009. ISSN 1743-3525, Doi: 10.2495/EHR090141.

Camila Bianco, Eduardo Ribeiro Lovatel, Nathália Cristine Vieceli, Luciane Calábria, Irajá do Nascimento Filho. Quantitative Analysis of Bisphenol A in Sanitary Landfill Soil. *Journal of Environmental Science and Health Part A - Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*. (submetido)

Luciane Calábria, Nathália C. Vieceli, Eduardo R. Lovatel, Otávio Bianchi, Ricardo V. B. Oliveira, Vanessa Schmidt, Irajá Nascimento Filho. Thermal characterization and agrochemical release evaluation of Soy Protein Isolate/polyactide acid Blends. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. (em preparo)

Trabalhos publicados em eventos científicos

1- CALABRIA, L. ; SCHMIDT, V. ; NASCIMENTO FILHO, I. . Soy Protein Isolate and Poly(lactide acid) Biodegradable Blends for Controlled Release of NPK Fertilizer. In: International Conference on Advanced Materials (ICAM), 9, 2009, Rio de Janeiro, **Anais International Conference on Advanced Materials (ICAM)**.

2- CALABRIA, L.; BANDEIRA, A.; GIACOMELLI, C.; NASCIMENTO FILHO, I.; SCHMIDT, V. . Morfologia e propriedades térmicas de blendas biodegradáveis a base de SPI e PLA. In: Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), 10, 2009, Foz do Iguaçu, **Anais** Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009.

*Aos meus pais Ivanor e Gessi, ao meu  
namorado Eduardo, minhas fiéis amigas  
Platina e Sofia pela paciência, compreensão  
e carinho, não somente na realização deste  
trabalho, mas por todo o tempo.*

*“Don’t worry about a thing, cause every little thing gonna be all right”*

*Bob Marley*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr Irajá do Nascimento Filho, pelos ensinamentos, dedicação, amizade, paciência, e confiança em mim depositada para elaboração deste trabalho.

À CAPES pela bolsa e auxílio financeiro.

Aos bolsistas, Aline L. Bandeira, Nathália C. Vieceli e Eduardo R. Lovatel, pela grande ajuda na realização deste trabalho além da amizade.

Ao professor Ricardo V. B. Oliveria e ao amigo Otávio Bianchi, pelo ensaios realizados na UFRGS.

À Margarida Henz Borges, por todo carinho em todos os momentos.

Às grandes amizades feitas durante esse trabalho e somente com estas se pode ir adiante, Sergio G. Echeverrigaray, Tatiana Weber, Arthur Susin Neto, Alan P. Kauling, Luciane M. Somavilla, Raquel Milani, Larissa N. Carli, pelo companherismo, ajuda, descontração e muito mais.

Às novatas meninas de Erechim, Cristiane Marin, Gilmara Strapasson, pela alegria.

Aos meus pais Ivanor e Gessi Calabria pelo amor e apoio.

Ao meu namorado Eduardo R. Pasqual, pela grande paciência, apoio emocional, amor e dedicação.

Aos professores e colegas do Mestrado em Materias e a todos que colaboraram com este trabalho.

## RESUMO

A incorporação e encapsulamento de fertilizantes em blendas poliméricas são métodos que podem ser usados para reduzir perdas e minimizar a poluição ambiental. Neste trabalho, blendas de Proteína Isolada de Soja (SPI) e Poli(ácido láctico) (PLA) foram usadas para incorporar o fertilizante NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) granular. A influência de concentração dos biopolímeros na mistura foi examinada por Calorimetria exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

A incorporação efetiva dos nutrientes no solo é dependente do controle da liberação dos mesmos. Porém as aplicações destes nutrientes estão relacionadas aos métodos e às condições do solo. Um método para reduzir perdas de nutrientes é a liberação controlada dos mesmos. Sendo assim, a preparação de blendas baseadas em biopolímeros constituídos de SPI e PLA, para a liberação controlada, se torna viável.

SPI e PLA ou SPI, PLA e NPK foram misturados previamente com plastificante e processados através de mistura mecânica, em um misturador de alto torque do tipo “Haake”, a temperatura de processo foi mantida a 165 °C durante 5 minutos à velocidade de 90 rpm. Estes parâmetros foram aplicados para todas as blendas. As blendas foram preparadas seguindo a razão SPI/PLA de 1,5, 2,3 e 4,0, usando diferentes porcentagens de plastificante (5 a 16%). Para a mistura que contém NPK o mesmo método foi utilizado. A adição do fertilizante ocorreu após da fusão do PLA.

A taxa de liberação dos nutrientes foi calculada pela condutividade do sistema, decorrente da ionização dos sais dos fertilizantes. A concentração dos íons monitorados aumentou com o tempo, evidenciando a liberação dos fertilizantes. Os testes dinâmicos

foram realizados sob agitação contínua com 100 mL de água,  $1,6 \pm 0,2$ g de amostra e 180 horas. A taxa de liberação é uma função da morfologia das blendas e pode ser controlada pela porosidade das mesmas.

O uso de blendas como veículo para o fertilizante diminui a liberação deste de forma apreciável (aproximadamente oito vezes) quando comparado ao componente puro. A redução acontece quando a fase amorfa aumenta, esta fase está relacionada à SPI.

**Palavras-chave:** Blendas biodegradáveis, liberação controlada, proteína isolada de soja, poli(ácido lático).

## ABSTRACT

The incorporation and encapsulation of fertilizers in polymers blends are methods that can be used to reduce losses and to minimize environmental pollution. In this work, blends of Soy Protein Isolate (SPI) and Polylactide Acid (PLA) were used to incorporate the granular fertilizer NPK (nitrogen, phosphorus and potassium). The blends were obtained from mechanical mixture in a Haake's high shear mixer. The influence of concentration of the biopolymers in the blends, was examined by differential scanning calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The morphology of the blends can control the diffusion of the fertilizers, also modulating the release.

The effective incorporation of the nutrients to the soil is related to the control release control. However, the applications of these nutrients are linked to the methods and the soil conditions. One method for to reduce losses of nutrients is the slow-release. In this way, the preparation of biopolymers blends based in Soy Protein Isolate (SPI) and Polylactide Acid (PLA) for the controlled-release becomes viable.

SPI and PLA or SPI, PLA and NPK were previously mixed with plasticizers and submitted to mechanical mixture, in a Haake high shear mixer. The process was performed at 165 °C for 5 minutes at speed of 90 rpm. These parameters were applied for all blends containing SPI/PLA rate of 1.5, 2.3 and 4.0. For some blends 5 to 15% of plasticizer was added to study its effects. For the blend containing NPK the same method was utilized with addition of the fertilizer, after the fusion of the PLA.

The release rate of nutrients was estimated by the conductivity promoted by the ionization of the fertilizer salts. The ions concentration increase with time due to the release

of the fertilizers. The dynamic tests were conducted in a beaker under continuously agitation with 100 mL of water,  $1.6 \pm 0.2$ g. of sample and 180 hours. The release rate is a function of the blends morphology, and it can be controlled by the porosity.

The use of blends as vehicle decreases the release of the fertilizer when compared to the pure component, for about eight times. The relationship increase with the amorphous phase which is related to the SPI.

## SUMÁRIO

	Página
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO II</b>	
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
<b>CAPÍTULO III</b>	
3 OBJETIVOS.....	14
3.1 OBJETIVO GERAL.....	14
3.1.1 Objetivos Específicos.....	14
<b>CAPÍTULO IV</b>	
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
4.1 MATERIAIS.....	15
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	16
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	18
4.3.1 Estudos de Liberação Controlada e Lixiviação de Agroquímicos.....	18
4.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura.....	20
4.3.3 Termogravimetria.....	21
4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	22
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	22
4.3.6 Análise Dinâmico-Mecânica.....	23
4.3.7 Biodegradação e Análise do Solo.....	24
<b>CAPÍTULO V</b>	
5 RESULTADO E DISCUSSÕES.....	26
5.1. Estudos de Liberação Controlada e Lixiviação de Agroquímicos.....	26
5.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	40
5.3. Termogravimetria .....	51

5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	57
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	63
5.6 Análise Dinâmico-Mecânica.....	67
5.7. Biodegradação e Análise do Solo.....	72

## **CAPÍTULO VI**

6 CONCLUSÕES DO TRABALHO E PERSPECTIVAS.....	81
6.1 CONCLUSÕES.....	81
6.2 PERSPECTIVAS.....	83
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>84</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- % – Percentual, Percentual mássico
- DMA – Análise dinâmico-mecânica
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- $E'$  – Módulo elástico
- $E''$  – Módulo viscoso
- H – Entalpia
- IR – Infravermelho
- $M_n$  – Massa molar média
- $M_w$  – Massa molar média ponderal
- SEM – Microscopia eletrônica de varredura
- $T_c$  – Temperatura de cristalização
- $T_{c\text{endset}}$  – Temperatura final de cristalização
- $T_{c\text{onset}}$  – Temperatura inicial de cristalização
- $T_g$  – Temperatura de transição vítrea
- $T_m$  – Temperatura de fusão
- $T_{m\text{endset}}$  – Temperatura final de fusão
- $T_{m\text{onset}}$  – Temperatura inicial de fusão
- $t_{\text{relax}}$  – Tempo de relaxação
- $T_{\alpha}^*$  – Temperatura onde ocorre o deslizamento entre cristais
- $\Delta$  – Taxa de variação
- $\Delta H_c$  – Entalpia de cristalização
- $\Delta H_m$  – Entalpia de fusão
- $\gamma$  – Deformação
- SDS - Dodecilsulfato de Sódio
- SDBS - Dodecilbenzenosulfonato de sódio
- SPI- Proteína Isolada de Soja
- PLA- Poli (ácido Láctico)
- NPK- Nitrogênio- Fósforo- Potássio
- TA- Triacetina

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1- Estruturas primária, secundária, terciária e quaternária das proteínas .	4
Figura 2- Fluxograma do processo utilizado para obtenção da SPI SUPRO 500E.	6
Figura 3- Estrutura química do PLA.	7
Figura 4- Destino dos agroquímicos no meio ambiente .	10
Figura 5- Perfis de liberação controlada de drogas em função do tempo: convencional (a) e controlada (b).	12
Figura 6- Desenvolvimento dos ensaios de lixiviação do biopolímero.	19
Figura 7- Liberação controlada para os sistemas SPI/PLA, SPI/PLA/ N-P-K e N-P-K.	26
Figura 8- Liberação controlada para os sistemas razão SPI/PLA de 1,5 com diferentes teores de plastificante (TA).	27
Figura 9- Liberação controlada para os sistemas razão SPI/PLA de 2,3 com diferentes teores de plastificante (TA).	27
Figura 10- Liberação controlada para os sistemas SPI/PLA para o mesmo teor de plastificante (16%) e diferente razão SPI/PLA.	28
Figura 11- Cromatograma das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 sem agroquímico, após submetidas a lixiviação em diferentes tempos.	29
Figura 12- Cromatograma das amostras de NPK na mesma concentração presente nas blendas, não submetidas aos ensaios de lixiviação.	30
Figura 14- Cromatograma das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 (5%TA) depois de submetidas à lixiviação em diferentes tempos.	33
Figura 15- Cromatograma das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 (9% TA) depois de submetidas a lixiviação em diferentes tempos .	34

Figura 16- Cromatograma das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 (16% TA) depois de submetidas à lixiviação em diferentes tempos. ....	<b>35</b>
Figura 17- Cromatograma das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 (com e sem NPK) e diferentes teores de plastificantes, depois de submetidas à lixiviação por 30 minutos. ....	<b>36</b>
Figura 18- Cromatograma das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 com e sem NPK, e diferentes teores de plastificantes, depois de submetidas à lixiviação por 150 minutos.....	<b>38</b>
Figura 19- Termograma de DSC observado para amostras de SPI.....	<b>40</b>
Figura 20- Termograma de DSC (primeira curva de aquecimento) observado para amostras de PLA puro.....	<b>41</b>
Figura 21- Termograma de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para amostras com razão SPI/PLA de 1,5 com diferentes concentrações de TA.....	<b>42</b>
Figura 22- Termograma de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para amostras com razão SPI/PLA de 2,3 com diferentes concentrações de TA. ....	<b>43</b>
Figura 23- Termograma de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para amostras com razão SPI/PLA de 4,1 com diferentes concentrações de TA. ....	<b>44</b>
Figura 24- Termograma de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para blendas SPI/PLA/NPK, com razão SPI/PLA de 1,5 e diferentes concentrações de TA. ....	<b>45</b>
Figura 25- Termograma de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para blendas SPI/PLA/NPK, com razão SPI/PLA de 2,3 e diferentes concentrações de TA. ....	<b>46</b>
Figura 26- Termograma de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para blendas SPI/PLA/NPK, com razão SPI/PLA de 4,0 e diferentes concentrações de TA. ....	<b>46</b>
Figura 27- Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da quantidade de plastificante (TA) usada na preparação da blenda SPI/PLA/TA sem (a) e com a adição de NPK (b). As linhas contínuas unem os pontos experimentais para melhor visualização. ....	<b>48</b>
Figura 28- Transição Cristalina ( $T_m$ ) para blendas SPI/PLA/TA (a), blendas SPI/PLA/TA/NPK (b). As linhas contínuas unem os pontos experimentais para melhor visualização. ....	<b>49</b>
Figura 29- Curvas de decomposição térmica (TG (—) e DTG (---)) típica para o componente puro (SPI), medida com velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. ....	<b>54</b>
Figura 30- Curvas de decomposição térmica (TG (—) e DTG (---)) típica para o componente puro (PLA), medida com velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. ....	<b>54</b>

Figura 31- Curvas de decomposição térmica (TG (—) e DTG (---)) típica para o componente puro (TA), medida com velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. ....	<b>55</b>
Figura 32 – Curva de decomposição térmica (DTG) para as blendas com razão SPI/PLA de 1,5 com diferentes concentrações de plastificante (TA) obtidas com velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. ....	<b>56</b>
Figura 33- Imagem 3D obtida a partir dos resíduos gasosos de SPI analisados por FTIR, durante a degradação térmica. ....	<b>57</b>
Figura 34- Espectros FTIR para os resíduos gasosos de SPI, durante a degradação térmica em diferentes temperaturas. ....	<b>58</b>
Figura 35- Imagem 3D obtida a partir dos resíduos gasosos do material puro PLA analisados por FTIR, durante a degradação térmica. ....	<b>59</b>
Figura 36- Espectros FTIR para os resíduos gasosos de PLA, durante a degradação térmica em diferentes temperaturas. ....	<b>59</b>
Figura 37- Imagem 3D obtida a partir dos resíduos gasosos para a amostra SPI/PLA analisados por FTIR, durante a degradação térmica. ....	<b>60</b>
Figura 38- Espectro de FTIR obtido a partir dos resíduos gasosos para a amostra SPI/PLA/TA analisados por FTIR, durante a degradação térmica.....	<b>61</b>
Figura 39- Espectro de FTIR obtido a partir dos resíduos gasosos para a amostra SPI/PLA/TA/NPK analisados por FTIR, durante a degradação térmica. ....	<b>61</b>
Figura 40- Microscopia das amostras com mesma razão SPI/PLA (1,3) e diferentes teores de plastificantes sem ((a)5% (b) 9%, (c) 16%) e com NPK ((d) 5%, (e) 9%, (f) 16%) com magnificação de 1000x.....	<b>64</b>
Figura 41- Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a blenda SPI/PLA/TA – com razão SPI/PLA 1, 5 (a) e 4,0 (b), com imersão em CHCl <sub>3</sub> . Magnificação de 1000x. ....	<b>65</b>
Figura 42- Micrografia eletrônica de varredura da blenda SPI/PLA/TA/NPK – com razão SPI/PLA 4,0 com imersão em CHCl <sub>3</sub> . Magnificação de 1000x. ....	<b>66</b>
Figura 43- Comportamento do módulo de armazenamento e perda em função da temperatura para o PLA puro.	<b>67</b>
Figura 44- Comportamento da $\tan\delta$ em função da temperatura para o PLA puro. ....	<b>68</b>
Figura 45- Efeito do plastificante (TA) na curva $\tan\delta$ obtidos por análises dinâmico- mecânicas, para as blendas com razão SPI/PLA de 1,5. ....	<b>69</b>

Figura 46- Comportamento dos módulos de armazenamento e perda em função da temperatura para os sistemas com diferentes teores de TA, para as blendas com razão SPI/PLA de 1,5. ....	<b>70</b>
Figura 47- Comportamento da $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas SPI/PLA/NPK com razão SPI/PLA de 1,5 e diferentes teores de TA. ....	<b>71</b>
Figura 48- Perda de massa em função do tempo para amostras SPI/PLA/TA e SPI/PLA/TA/NPK submetidas à degradação em solo simulado. ....	<b>73</b>
Figura 49- Fotografia para amostras submetidas a ensaios de biodegradação SPI/PLA, (a) 0 dias (b) 15 dias (c) 23 dias (d) 30 dias (e) 45 dias e para as blendas SPI/PLA/NPK (f) 0 dias, (g) 15 dias, (h) 23 dias, (i) 30 dias, (j) 45 dias. ....	<b>74</b>
Figura 50- Microscopia para amostras submetidas a ensaios de biodegradação SPI/PLA, (a) 0 dias (b) 15 dias (c) 23 dias (d) 30 dias (e) 45 dias e para as blendas SPI/PLA/NPK (f) 0 dias, (g) 15 dias, (h) 23 dias, (i) 30 dias, (j) 45 dias, com magnificação de 1000x. ....	<b>76</b>
Figura 51- Termogramas de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para as blendas SPI/PLA submetidas ao ensaio de biodegradação. ....	<b>77</b>
Figura 52- Termogramas de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para as blendas SPI/PLA/NPK submetidas ao ensaio de biodegradação. ....	<b>78</b>
Figura 53- Curvas de decomposição térmica para as blendas SPI/PLA submetidas ao ensaio de biodegradação, medida com velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. ....	<b>79</b>
Figura 54- Curvas de decomposição térmica para as blendas SPI/PLA/NPK submetidas ao ensaio de biodegradação, medida com velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. ....	<b>80</b>

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Possíveis combinações do agroquímico NPK.....	16
Tabela 2. Formulações das blendas. ....	17
Tabela 3. Áreas dos picos (em $k/mS \cdot cm^{-1}$ ) correspondentes à amostra com razão SPI/PLA de 1,5, sem NPK, submetidas a lixiviação.....	29
Tabela 4. Áreas dos picos correspondentes a amostra de NPK total ( $k/mS \cdot cm^{-1} \pm$ desvio-padrão ), submetidas apenas a análise de troca iônica. ....	30
Tabela 5. Áreas dos picos correspondente a amostra de NPK ( $k/mS \cdot cm^{-1} \pm$ desvio-padrão) submetidas à lixiviação em diferentes tempos. ....	32
Tabela 6. Áreas dos picos correspondentes a amostra com razão SPI/PLA ( $k/mS \cdot cm^{-1} \pm$ desvio-padrão) de 1,5 (5%TA) submetidas a lixiviação em diferentes tempos. ....	33
Tabela 7. Áreas dos picos correspondentes a amostra com razão SPI/PLA ( $k/mS \cdot cm^{-1} \pm$ desvio-padrão) de 1,5 (9%TA) submetidas à lixiviação em diferentes tempos. ....	34
Tabela 8. Áreas dos picos correspondentes a amostra com razão SPI/PLA ( $k/mS \cdot cm^{-1} \pm$ desvio-padrão) de 1,5 (16%TA) submetidas à lixiviação em diferentes tempos. ....	36
Tabela 9. Áreas dos picos correspondente a amostra com razão SPI/PLA de 1,5 ( $k/mS \cdot cm^{-1} \pm$ desvio-padrão) com diferentes teores de plastificantes, submetidas a lixiviação para o tempo de 30 min. ....	37
Tabela 10. Áreas dos picos correspondentes a amostra com razão SPI/PLA ( $k/mS \cdot cm^{-1} \pm$ desvio-padrão) de 1,5 com diferentes teores de plastificantes submetidas a lixiviação por 150 minutos. ....	38
Tabela 11. Temperaturas de início e de máxima degradação térmica para os materiais puros.....	51
Tabela 12. Temperaturas de início e de máxima degradação térmica para as blendas sem agroquímico.....	51
Tabela 13. Temperaturas de início e de máxima degradação térmica para as blendas com agroquímico. ....	52
Tabela 14. Caracterização completa do solo utilizado antes e após ensaio de biodegradação. ....	72

## INTRODUÇÃO

Atualmente, os materiais poliméricos obtidos por derivação de petróleo são dominantes no mercado mundial, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas e à sua grande versatilidade. Porém o petróleo, além de ser uma fonte de energia cara e não renovável, gera um enorme passivo ambiental, representado por seus derivados, uma vez que diariamente são descartadas milhares de toneladas de plásticos e afins no meio ambiente.

A reciclagem vem sendo apontada como uma alternativa para a redução dos impactos ambientais causados pelo descarte de materiais derivados do petróleo. Outro caminho bastante promissor é a substituição dos polímeros convencionais por aqueles obtidos a partir da biomassa, pois, além de serem abundantes na natureza, são fontes renováveis e totalmente biodegradáveis. Entre estes materiais, conhecidos como biopolímeros ou agropolímeros, podem ser citados os polissacarídeos, as proteínas e os poliésteres, entre outros.

Dentre os biopolímeros, a proteína isolada de soja (SPI-“Soy Protein Isolate”) tem sido estudada extensivamente, principalmente pela sua competitividade econômica [1]. O Brasil é um grande produtor de soja com uma safra de 59 milhões de toneladas, para uma área plantada de 21 milhões de hectares na temporada de 2007/2008, segundo dados do Ministério da Agricultura [2]. Entretanto, para determinadas aplicações, os biopolímeros podem não ser apropriados, devido às suas baixas propriedades mecânicas. A formação de blendas com outros polímeros e a adição de agentes plastificantes aos biomateriais visa à correção destas deficiências [3].

As blendas poliméricas vêm sendo desenvolvidas juntamente com muitos plásticos biodegradáveis, visando à correção das deficiências de alguns polímeros provenientes da

biomassa, como a SPI, por exemplo [4]. Entre os polímeros, o poli (ácido láctico) (PLA) é um poliéster sintetizado por bactérias que, por meio de fermentação de substratos, acumula esse polímero como reserva de carbono em seu citoplasma [5]. Uma blenda utilizando SPI e PLA visa melhorar as propriedades mecânicas da SPI e reduzir os seus custos de produção. Uma característica que é comum aos dois materiais é a sua biodegradação. A biodegradação é um processo natural no qual, substâncias orgânicas presentes no ambiente são convertidas em compostos mais simples, em condições apropriadas de temperatura e oxigenação. Este processo é mediado por microrganismos que, por meio de produtos do seu metabolismo (as enzimas) conseguem promover a biodegradação [6].

Blendas usando proteínas podem ser usadas na elaboração de dispositivos controladores de liberação de agentes ativos na indústria farmacêutica e agrícola [4,5]. Esta é uma área de pesquisa e desenvolvimento de tecnologia emergente, com viabilidade comercial maior do que os polímeros sintéticos convencionais, em função das preocupações ambientais já citadas e da biocompatibilidade que os biopolímeros apresentam. Sabe-se que os nutrientes e os pesticidas são os principais fatores que delimitam o desenvolvimento da produção agrícola. Algumas pesquisas têm mostrado que a liberação lenta e controlada de agroquímicos pode aumentar a eficiência na aplicação e utilização de macronutrientes, pois minimiza o uso e a perda de fertilizantes para o meio, reduzindo conseqüentemente a contaminação do ambiente natural [6].

No presente trabalho foram estudadas blendas à base de SPI e PLA como uma alternativa na preparação de materiais biodegradáveis e com propriedades mecânicas satisfatórias para uso na liberação controlada de agroquímicos. Em adição ao desenvolvimento do método de preparação, as propriedades térmicas e mecânicas, bem como a liberação de agroquímicos a partir do material obtido, também foram avaliadas.

## **CAPÍTULO II**

### **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **2.1. Biopolímeros**

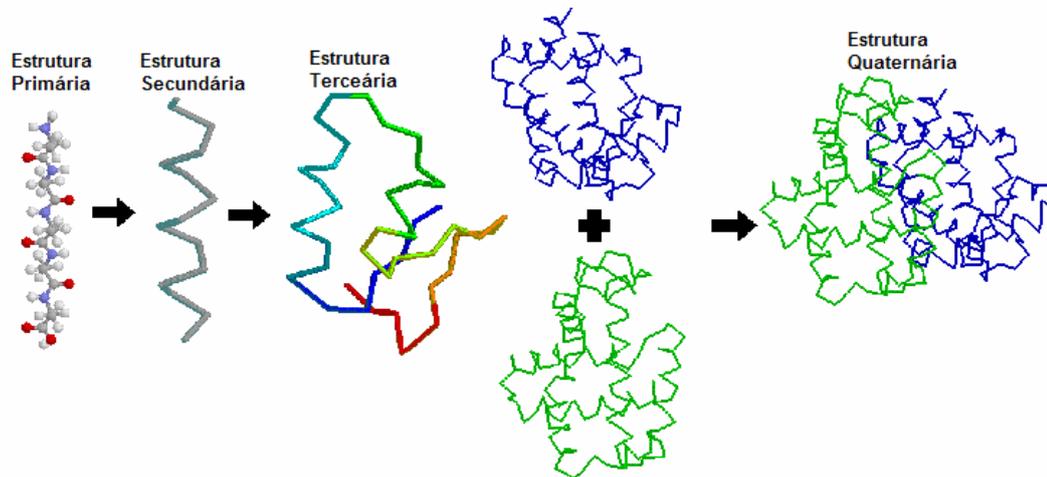
Os biopolímeros são materiais poliméricos em que a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos. Os biopolímeros podem ser classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas, entre outros, estes materiais se degradam gerando dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas [7]. A matéria-prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata ou trigo ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa, ou proteínas, etc.

Os benefícios da aplicação de polímeros de ocorrência natural como novos materiais incluem biodegradabilidade e uso de recursos renováveis, além da possibilidade do controle genético da produção visando à manipulação e modificação da estrutura e funcionalidade dos mesmos [8]. Os biopolímeros podem ser agrupados em duas classes principais: naturais e sintéticos.

##### **2.1.1. Proteína isolada de soja (SPI)**

As proteínas podem ser consideradas polímeros de alta massa molar (acima de 10.000 g/mol) formados por cadeias de aminoácidos unidas por ligações peptídicas. O modo como esses aminoácidos estão ordenados é determinante para as propriedades físico-químicas destas

(bio)macromoléculas. A Figura 1 ilustra as estruturas primária, secundária, terciária e quaternária das proteínas.



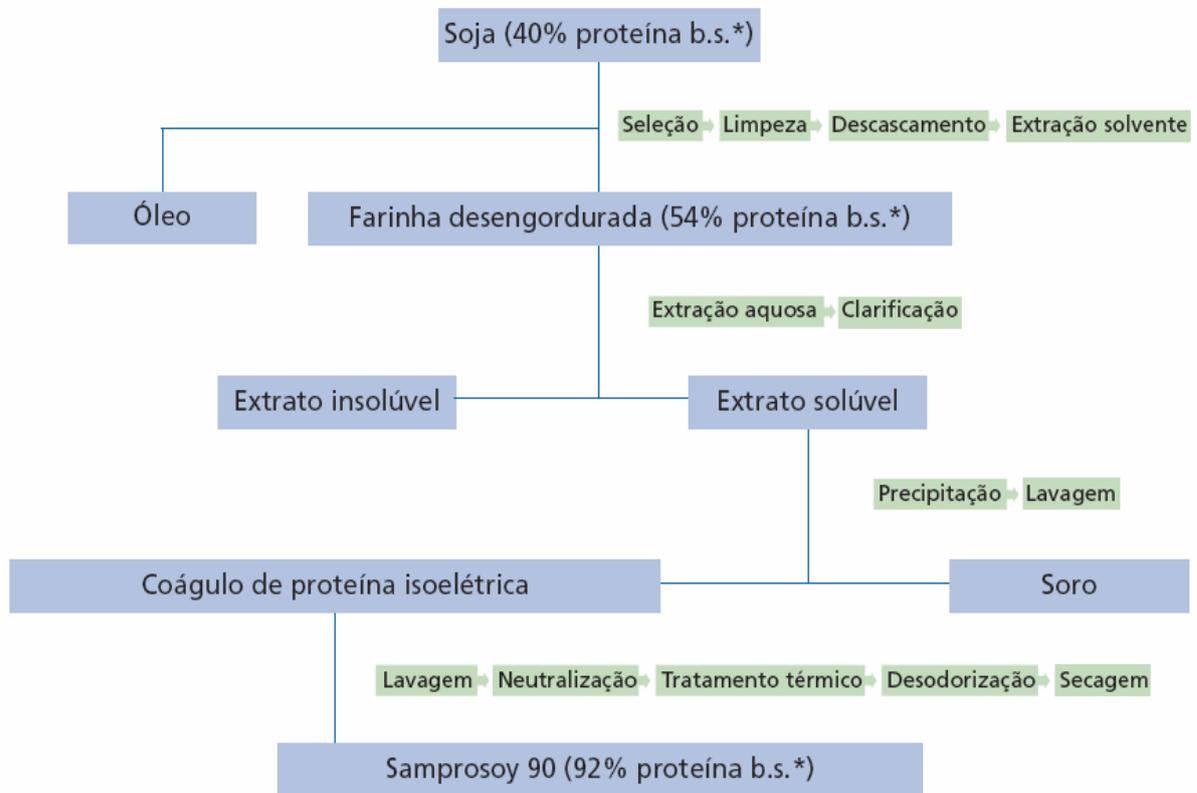
**Figura 1- Estruturas primária, secundária, terciária e quaternária das proteínas [3].**

Algumas propriedades funcionais das proteínas podem ser melhoradas pela alteração da estrutura espacial das mesmas, ou seja, pela desnaturação, através de agentes físicos, químicos ou enzimáticos. Por exemplo, o aquecimento da proteína nativa provoca o rompimento de ligações não-covalentes. De modo similar, valores de pH muito baixos ou muito altos afetam a ionização de grupamentos da proteína e conferem à molécula uma elevada carga positiva ou negativa ocasionando repulsão intramolecular, com exposição do interior hidrofóbico. Solventes orgânicos polares (alcoóis, por exemplo) e compostos com grande capacidade de formar ligações de hidrogênio (como a uréia) desnaturam as proteínas, pois estabelecem ligações de hidrogênio com a mesma, substituindo ligações que mantêm a estrutura protéica original. A desnaturação também pode ser ocasionada por surfactantes, através de interações hidrofóbicas e hidrofílicas com a estrutura protéica, induzindo o rompimento das interações internas nativas [9]. Em princípio, esse tipo de tratamento favorece a exposição de grupos funcionais polares para possíveis interações com outras

moléculas. Por exemplo, Huang e Sun [5] avaliaram as propriedades de adesão e de resistência à água da SPI tratada com diferentes concentrações de SDS e SDBS e constataram que a SPI modificada com 0,5 e 1,0% de SDS ou SDBS apresenta valores maiores de deformação na ruptura, ou seja, maior resistência mecânica do que a SPI não tratada. Além disso, diversos estudos demonstram que a modificação alcalina de adesivos e filmes à base de proteína de soja aumenta a resistência mecânica e melhora a aparência dos mesmos, sem alterar, no entanto, propriedades como permeabilidade aos vapores de água e ao oxigênio. Uma alternativa para melhorar as propriedades de materiais à base de proteína de soja é a formação de ligações cruzadas através da adição de agentes reticulantes como, por exemplo, compostos sulfurados, cobre, cromo, sais de zinco e epóxidos [4].

A SPI é a forma mais refinada entre os derivados protéicos mais comuns da soja (entre eles a farinha de soja, a proteína texturizada e a proteína concentrada). Com mais de 90% de proteína, a SPI é um pó de coloração creme, preparada a partir da fração protéica dos grãos de soja, e separada dos demais componentes não-protéicos através de um processo de purificação em etapas, baseado na sua reatividade química e solubilidade [4,10]. De maneira geral, após a remoção da casca e do óleo dos grãos de soja, prepara-se uma farinha desengordurada, a partir da qual se obtém a SPI através de um processo típico de extração em fase aquosa baseado em dissolução ( $\text{pH} < 4,0$  ou  $\text{pH} > 6,5$ ) – precipitação ( $4,0 < \text{pH} < 6,5$ ), que explora a variação da solubilidade da SPI em função do pH. A Figura 2 apresenta o fluxograma do processo de obtenção da SPI.

## Fluxograma de Processo



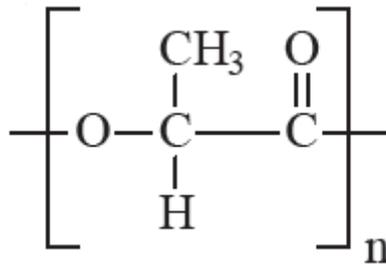
\* base seca

Figura 2. Fluxograma do processo utilizado para obtenção da SPI SUPRO 500E.

### 2.1.2. Poli (ácido lático) (PLA)

O Poli (ácido lático) (PLA) é um polímero biodegradável, termoplástico, da família dos poliésteres alifáticos produzido da polimerização do ácido lático (monômero) (Figura 3). Embora o PLA seja conhecido há mais de um século, somente nos últimos anos tem despertado interesse, principalmente em função de sua biodegradabilidade e aplicações comerciais. A partir dos anos 80, empresas como a Dupont, Coors, Brewing (Chronopol) e Cargill começaram estudos de viabilização técnica e econômica para produção em larga

escala do PLA. Entretanto, somente a Cargill prosseguiu os estudos. A Figura 3 apresenta a estrutura química do PLA.



**Figura 3. Estrutura química do PLA.**

O PLA tem excelentes propriedades físicas e mecânicas que o tornam um forte candidato a substituir os termoplásticos atuais, principalmente para o uso biomédico, tais como cápsulas de liberação controlada de drogas em organismos vivos, fixadores em cirurgias (suturas, clips, pinos) e embalagens especiais [11]. O monômero apresenta um carbono quiral que possibilita duas estruturas estéreo isômeras, L e D. Essas formas isoméricas são obtidas basicamente por processos bioquímicos e com rendimentos baixos. O processo de fermentação bacteriana é usado para produzir ácido láctico a partir de amido de milho ou de cana de açúcar. No entanto, o ácido láctico não pode ser polimerizado diretamente para a obtenção de um produto útil, porque cada reação de polimerização gera uma molécula de água, o que degrada as cadeias poliméricas formando moléculas de baixa massa molar. Em vez disto, é feito um oligômero do ácido láctico e, em seguida, adiciona-se um catalisador para se obter o monômero ou dímero cíclico ácido láctico. A água, gerada neste processo pode ser separada antes da polimerização. O PLA de alta massa molar é produzido a partir do monômero ácido láctico [12].

Estes ésteres alifáticos são biodegradáveis, por possuírem cadeias carbônicas hidrolisáveis. Se a biodegradação ocorrer por meio da ação de enzimas, a cadeia

polimérica deve se ajustar aos sítios ativos das enzimas e isto é favorecido pela flexibilidade das cadeias poliméricas alifáticas, o que não ocorre com os poliésteres aromáticos [13,14].

## 2.2. Blendas

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem que haja ligação química entre eles. Elas são muito interessantes devido ao efeito cooperativo que pode ocorrer da mistura, que se revela como melhoria das propriedades mecânicas e térmicas, em relação aos homopolímeros [15]. A mistura de polímeros pode se apresentar como um sistema homogêneo, (unifásico), ou heterogêneo, (multifásico), e as propriedades mecânicas dependem da composição do sistema, da compatibilidade de seus ingredientes, do processamento e da morfologia apresentada pelas fases, entre outros fatores [15]. Um dos requisitos para o sucesso de uma blenda para a aplicação final é a homogeneidade da mistura polimérica [15].

Grande parte dos polímeros é imiscível entre si, pois a mistura destes materiais é geralmente desfavorecida termodinamicamente devido ao pequeno ganho de entropia, tanto menor quanto maiores forem as moléculas. A miscibilidade de uma mistura de dois ou mais polímeros caracteriza-se pela ocorrência de solubilidade termodinâmica, além da homogeneidade entre as fases numa escala de 5-10 nm. Dessa forma, podem-se classificar blendas poliméricas quanto à miscibilidade em blendas miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis.

Quanto à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), observa-se que blendas miscíveis apresentam uma única  $T_g$ , enquanto que as imiscíveis exibem uma  $T_g$  para cada componente do sistema. Para definir a interação entre polímeros em escala molecular, o termo compatibilidade tem sido usado na literatura técnica [15]. Compatibilidade não é sinônimo de

miscibilidade. Segundo Paul e Newman [16], pode-se dizer que os componentes de uma blenda apresentam algum grau de compatibilidade quando resistem a segregação grosseira de fases e/ou apresentam propriedades desejáveis, principalmente as mecânicas. Entretanto estas blendas não são miscíveis do ponto de vista termodinâmico. Para Xanthos [17], blendas compatíveis são blendas miscíveis, as quais apresentam baixa tensão interfacial e forte adesão entre as fases, resultando em uma fase finamente dispersa na matriz e resistência à segregação grosseira. Tais blendas apresentam propriedades físicas e mecânicas satisfatórias de forma a representarem a maioria das blendas comerciais, também denominadas de ligas poliméricas.

### 2.3 Agroquímicos

O entendimento da dinâmica de compostos orgânicos e inorgânicos no ambiente é um grande desafio. O comportamento de um agroquímico no ambiente pode ser estimado, desde a sua aplicação até o destino final, por meio de suas propriedades físico-químicas e ambientais, e também das condições climáticas que podem interferir nessas interações [18].

Considerando os processos de transporte entre compartimentos ambientais com as quais os agroquímicos estão relacionados depois de aplicados em áreas agrícolas, o escoamento superficial e a lixiviação merecem destaques. O escoamento superficial favorece a contaminação das águas superficiais pela adsorção dos agroquímicos às partículas do solo erodido, ou por meio da solubilização do solo. A lixiviação provoca o deslocamento vertical dos compostos através do solo, podendo resultar em contaminação das águas subterrâneas por substâncias químicas que são carregadas em solução, juntamente com a água que alimenta os aquíferos [19]. A contaminação das águas não é o único dano causado pelos agroquímicos. A aplicação inadequada no solo também pode contaminar animais e outros organismos [20].

#### 2.3.1. Problemas ambientais causado pelo uso dos agroquímicos

Os agroquímicos e seus produtos de decomposição tem se tornado um dos mais frequentes poluentes orgânicos das águas e solos. Estes compostos são encontrados em todas as áreas do mundo, habitadas pelo homem ou não. É importante notar que menos de 1% da concentração dos pesticidas aplicados alcançam realmente seu alvo, sendo a maior parte perdida no meio ambiente. Além de aumentar significativamente o custo dos agroquímicos, as superdosagens são fontes importantes de contaminação ambiental [21].

O destino de agroquímicos no ambiente é governado por processos de retenção (adsorção, absorção), de transformação (decomposição, degradação) e de transporte (volatilização, lixiviação, escoamento horizontal e vertical) e por interações desses processos [22]. A Figura 4 ilustra o destino dos agroquímicos no ambiente.

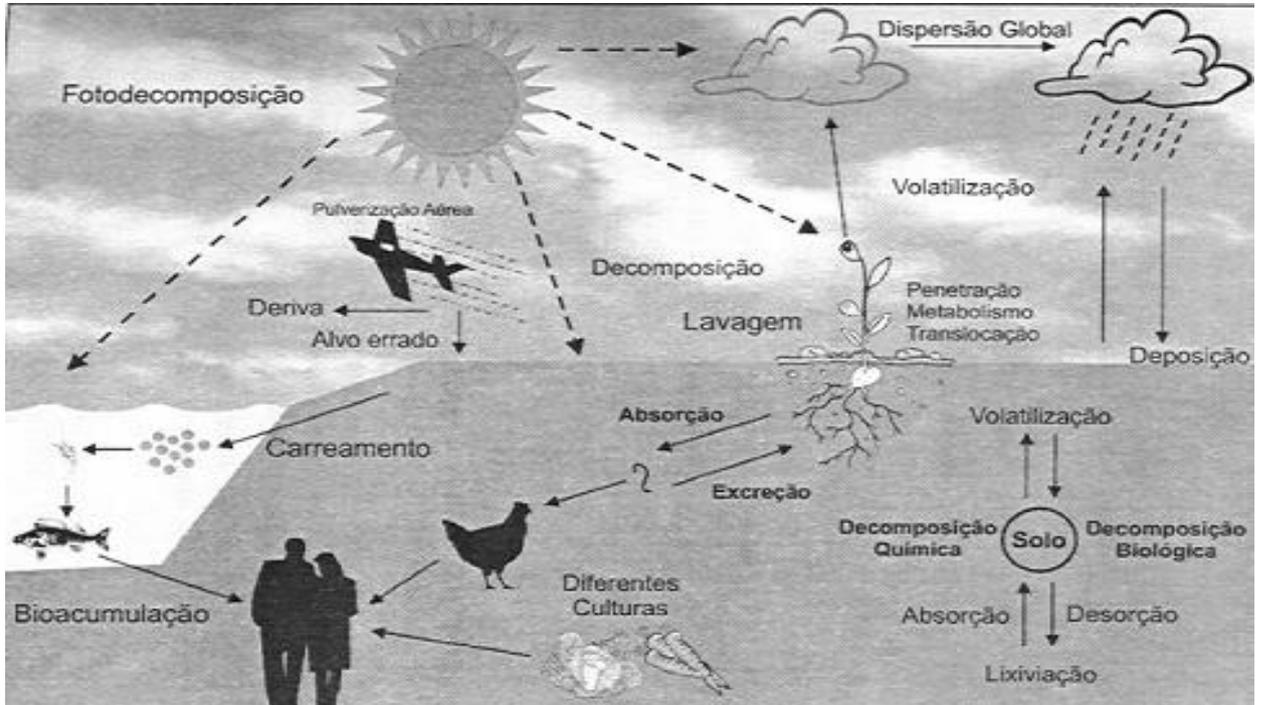


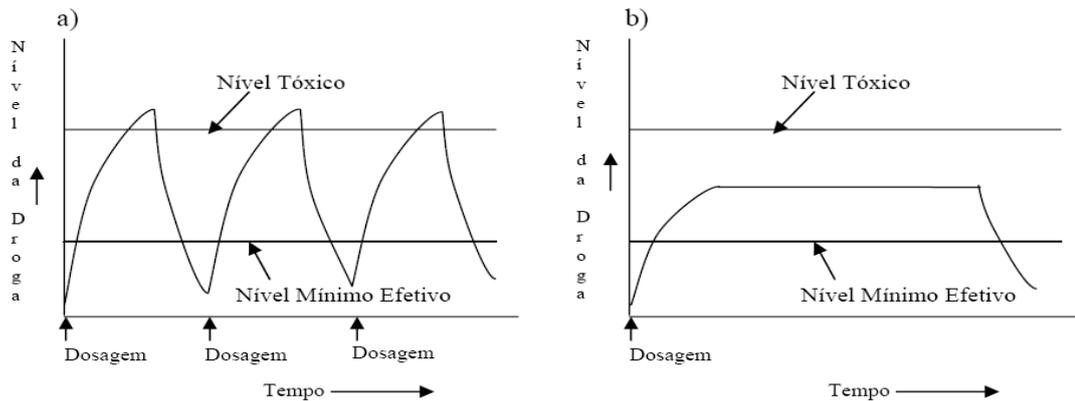
Figura 4. Destino dos agroquímicos no meio ambiente [23].

Para contornar o problema de perdas de agroquímicos e reduzir a contaminação do meio ambiente, sistemas de liberação controlada de agroquímicos já vem sendo desenvolvidos.

### 2.3.2. Sistema de liberação controlada de agroquímicos

Recentemente, os sistemas poliméricos vêm se destacando na área de liberação controlada de compostos ativos, tais como pesticidas e fármacos. Estes sistemas de liberação controlada são, idealmente, dispositivos que disseminam um composto ativo quando e onde ele é necessário e num nível de concentração suficiente para gerar o efeito esperado [24,25]. Tal sistema de liberação controlada de formulações que contêm pesticidas ou fertilizantes tem inúmeras vantagens sobre produtos convencionais que visam minimizar os efeitos da poluição ambiental. Estas formulações são as mais seguras para o uso por causa da quantidade reduzida de agroquímico, do lixiviamento mínimo e o aumento da eficiência do ingrediente ativo [26].

Estes sistemas possibilitam que a liberação ocorra em velocidade controlada e que a concentração do pesticida seja mantida em níveis eficientes por um maior tempo de permanência no solo e com redução significativa da toxicidade, além de permitir a administração segura para o aplicador e a redução de impactos ambientais [27]. A Figura 5 apresenta o perfil de liberação controlada de drogas em função do tempo.



**Figura 5. Perfis de liberação controlada de drogas em função do tempo: convencional (a) e controlada (b) [27].**

Um motivo de preocupação com a utilização de agroquímicos é a possibilidade de movimentação dos elementos químicos no perfil do solo e a consequente contaminação das águas subterrâneas. O nitrato é considerado um dos maiores problemas na contaminação de aquíferos, pois, sendo um ânion livre na solução do solo, pode ser lixiviado para longe da rizosfera e do alcance das populações microbianas, o que facilita o seu deslocamento vertical [28].

#### 2.4. Meio Ambiente e Biodegradabilidade

O uso planejado de polímeros conduz à criação de materiais biodegradáveis, que podem alcançar boas propriedades de desempenho em relação aos polímeros derivados do petróleo, mas com a vantagem da biodegradação e de serem produzidos via fontes renováveis da agroindústria [29].

As embalagens produzidas com polímeros sintéticos convencionais são consideradas inertes ao ataque imediato de microorganismos. Essa propriedade faz com que esses materiais apresentem um tempo de vida útil longo e, conseqüentemente, provoquem sérios problemas

ambientais, visto que podem demorar até cem anos para se decomporem totalmente. Os biopolímeros têm sido encarados como uma solução para esse problema ambiental, pois quando entram em contato com diversos tipos de microrganismos podem se degradar mais rapidamente [30].

A biodegradação consiste em um processo de decomposição, ou seja, modificação física ou química, causadas pela ação de microrganismos, sob certas condições de tempo, temperatura, e umidade, entre outras. A interpretação mais conhecida para a biodegradação é a de Flemming, que utiliza o termo biodeterioração para materiais poliméricos. Nesta perspectiva, microrganismos colonizam a superfície do material, formando um biofilme e provocando mudanças estruturais, morfológicas ou mecânicas no substrato [31]. A biodegradação pode ser promovida e facilitada através de luz (UV) calor e/ou umidade no polímero, se o mesmo apresentar cadeias hidrolisáveis ou oxidáveis. Os poliésteres, por exemplo, sofrem biodegradação por meio de hidrólise das ligações éster, o que os torna suscetíveis ao ataque químico e/ou biológico que fragmenta a molécula. [32]

## CAPÍTULO III

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

Obter blendas a base de proteína isolada de soja e poli (ácido lático) utilizando como plastificantes triacetina (TA) e água e avaliar suas propriedades para o uso na liberação controlada de agroquímicos.

##### *3.1.1 Objetivos Específicos*

- Obter blendas de SPI com PLA e plastificante triacetina por mistura mecânica;
- Estudar a estabilidade térmica em atmosfera inerte dos materiais puros, da blenda de SPI com PLA contendo triacetina e da blenda contendo agroquímicos, através de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Analisar as características morfológicas das blendas formadas através de microscopia eletrônica de varredura (SEM);
- Determinar as propriedades mecânicas das blendas através de Análise Térmica Mecânica-Dinâmica (DTMA), avaliando os efeitos do plastificante e do PLA na estrutura das mesmas;
- Avaliar a biodegradação das blendas de SPI/PLA;
- Determinar a velocidade de lixiviação do agroquímico das blendas.

## CAPÍTULO IV

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentados os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Foram também incluídas características morfológicas e propriedades dos materiais. Do mesmo modo, serão explicadas algumas técnicas de caracterização, as condições de ensaio e a metodologia de preparação das amostras.

#### 4.1. MATERIAIS

Os seguintes materiais foram utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho: proteína isolada de soja (SPI-Supro 500E, Solae) poli(ácido lático) (PLA-D2002-*NatureWorks*) e 1,2,3-Propanotriol, triacetato (TA- *Dow Chemical Company*), água Milli-Q e N-P-K (Piratini fertilizantes). Os polímeros, plastificante, agroquímicos e demais reagentes, foram utilizados como recebidos. A Tabela 1 apresenta as informações químicas relativas ao fertilizante (agroquímico) utilizado neste trabalho. O NPK utilizado neste trabalho é composto dos seguintes grupos: o nitrogênio está na forma de sulfato de amônio, o fósforo na forma de superfosfato simples e o potássio está presente como cloreto de potássio e sulfato de potássio.

**Tabela 1. Possíveis combinações do agroquímico NPK.**

<b>Grupo químico</b>	<b>Tipo</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Exemplos</b>
Nitrogenados	Nítrica	$\text{NO}_3^-$	Nitrato de amônio
	Amoniacal	$\text{NH}_4^+$	Sulfato de amônio
	Amídica	$\text{NH}_2$	Uréia
Fosfatados	Monocálcico	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Superfosfato simples e triplo
	Bicálcico	$\text{CaHPO}_4$	Fosfato bicálcico
	Tricálcico	$\text{Ca}_3\text{PO}_4$	Apatitas
	Monoamônio	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	MAP
	Diamônio	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	DAP
Potássicos	Cloreto	$\text{Cl}^-$	Cloreto de potássio
	Sulfato	$\text{SO}_4^{-2}$	Sulfato de potássio
	Nitrato	$\text{NO}_3^-$	Nitrato de potássio

#### **4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

As amostras foram preparadas por processamento mecânico em um misturador interno acoplado a um reômetro de torque do tipo Haake, a temperatura de 165 °C e velocidade de 60 rpm durante 5 min. Após a fusão do PLA, caracterizada pela tendência de estabilização do torque, realizou-se a adição do NPK, aos 2 min de processamento. As proporções de SPI/PLA utilizadas para a preparação das blendas de biopolímeros são descritas na Tabela 2.

**Tabela 2. Formulações das blendas.**

<b>Amostras</b>	<b>Razão SPI/PLA</b>	<b>TA (%)Massa</b>	<b>H<sub>2</sub>O (%)Massa</b>	<b>NPK (%)Massa</b>	
<b>SPI/PLA/TA</b>	1,5	5	8	0	
		9	8	0	
		16	8	0	
	2,3	5	8	0	
		9	8	0	
		16	8	0	
	4,0	5	8	0	
		9	8	0	
		16	8	0	
	<b>SPI/PLA/TA/NPK</b>	1,5	5	8	8
			9	8	8
			16	8	8
2,3		5	8	8	
		9	8	8	
		16	8	8	
4,0		5	8	8	
		9	8	8	
		16	8	8	

Posteriormente as amostras foram moídas em moinho criogênico, sendo uma alíquota (3 ml) retirada para análises e o restante injetado em uma micro-injetora (Hakee MiniJet) na forma de corpo-de-prova com dimensões de 120 x 10 x 3,3 mm.

### 4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização descritas a seguir constituem um conjunto de ferramentas analíticas que, neste trabalho, foram aplicadas para: a caracterização físico-química das blendas, a medida da liberação controlada dos agroquímicos e a velocidade de biodegradação das blendas.

#### *4.3.1. Estudos de Liberação Controlada e Lixiviação de Agroquímicos*

Para realizar o estudo de liberação controlada do agroquímico foram utilizados dois métodos. No primeiro, 100 mg das blendas e também separadamente NPK (a mesma quantidade presente proporcionalmente na blenda) foram adicionados a 250 mL de água com agitação constante. Os experimentos de liberação foram realizados em temperatura ambiente. A cada intervalo de tempo foi medida a condutividade da solução que representou, indiretamente, a quantidade de agroquímico liberada. A liberação controlada dos agroquímicos foi acompanhada por 176 horas. No segundo método, foi medida a lixiviação dos agroquímicos incorporados às blendas, em ensaios com tempo de lixiviação variando de zero a 150 minutos. Nos dois métodos, a medida indireta das concentrações dos nutrientes nas soluções, foi determinada em um cromatógrafo de troca iônica modelo Dionex ICS-80 do laboratório da Central Analítica da UCS.

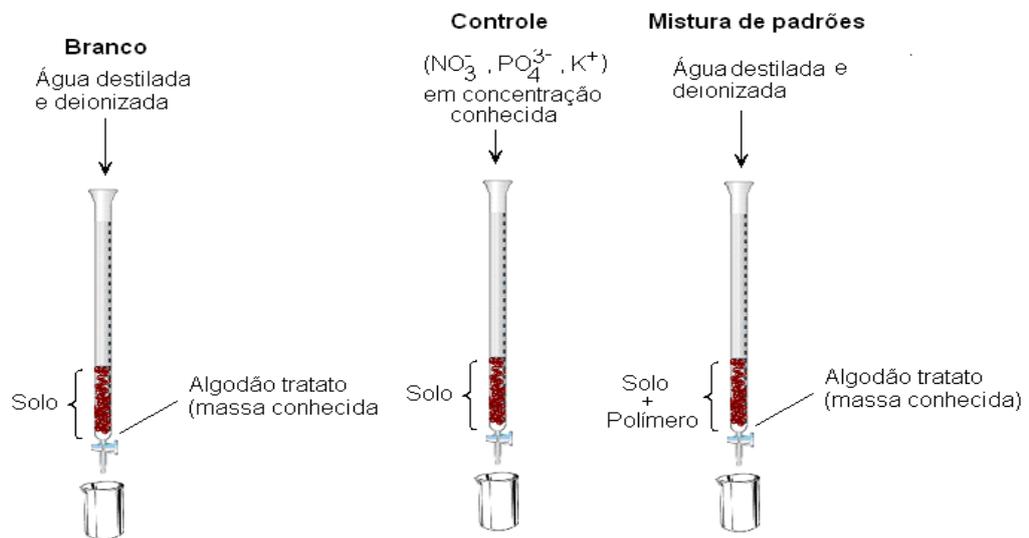
Os ensaios de lixiviação foram desenvolvidos de acordo com o método de Oliveira modificado [33]. Os procedimentos foram os seguintes:

- a) Em uma bureta de 50 mL foram colocados um chumaço de algodão (1 g) e 50 g de areia. Tanto a areia quanto o algodão foram previamente tratados (extração por

Soxhlet com diclorometano por 4 horas). Este ensaio, denominado “branco” teve a função de medir a velocidade de escoamento da água através da areia;

- b) Em outra bureta com as mesmas dimensões da primeira, contendo a mesma quantidade e tipo de areia e algodão, foram percolados 100 mL de uma mistura de nutrientes com concentração conhecida. Uma alíquota do percolado (3 mL) foi recolhida para a análise de N , P e K a cada 30 minutos;
- c) Em uma terceira bureta idêntica às anteriores, foi adicionada uma quantidade conhecida de biopolímero, já impregnado com os nutrientes. Por esta coluna foram vertidos 100 mL de água destilada e deionizada. Uma alíquota de 3 mL do percolado foi recolhida a cada 30 minutos e analisada para a quantificação de N , P e K.

A Figura 6 ilustra os procedimentos dos ensaios de lixiviação.



**Figura 6. Desenvolvimento dos ensaios de lixiviação do biopolímero.**

Os processos de troca iônica estão baseados em equilíbrios de troca entre íons em solução e íons de mesmo sinal na superfície de um sólido essencialmente insolúvel de alta

massa molar. A fase móvel na cromatografia de troca iônica deve ter as mesmas propriedades gerais requeridas nos outros tipos de cromatografia. Isto é, deve dissolver a amostra, ter uma força de solvente que leve a tempos de retenção razoáveis e interagir com solutos de modo a levar à seletividade.

À semelhança da extração por solvente, a troca iônica é executada para se atingir o objetivo de separação, pois a lixiviação não é tão seletiva quanto se deseja e a presença de íons interferentes no procedimento extrativo demanda medidas adicionais de purificação da solução aquosa. Esse processo, da mesma forma, também abre a possibilidade de se efetuar o enriquecimento de soluções diluídas.

#### ***4.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura***

O estudo e a compreensão das propriedades térmicas das blendas preparadas são de fundamental importância quando se visa a sua aplicação na liberação controlada de nutrientes, já que esses materiais podem ainda servir de suporte para o transporte, o armazenamento e o plantio de mudas.

Materiais sujeitos a ciclos térmicos apresentam transições de fase. As análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) podem fornecer as seguintes informações:

- a) Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ );
- b) Temperatura de início ( $T_{m\text{onset}}$ ), fim ( $T_{m\text{endset}}$ ) e pico ( $T_m$ ) de fusão;
- c) Entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) além da temperatura de início ( $T_{c\text{onset}}$ ), fim ( $T_{c\text{endset}}$ ) e pico ( $T_c$ );
- d) Entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) tanto na fusão ( $X_{c_m}$ ) como na cristalização ( $X_{c_c}$ ), para polímeros que possuam essas transições demonstradas pela amostra durante o ciclo de realização do ensaio.

Estudou-se o comportamento da fusão e da cristalização dos sistemas utilizando-se um DSC-60 (Shimadzu) com atmosfera inerte de nitrogênio ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). As amostras foram moídas criogenicamente e cada cadinho conteve  $10 \text{ mg} \pm 0,5$  de amostra.

Todas as amostras receberam um primeiro ciclo de aquecimento de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  para anular o histórico de processamento. Em seguida foram resfriadas a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e novamente aquecidas até  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ . Todas estas etapas foram realizadas com taxas de aquecimento/resfriamento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Neste trabalho, admitiram-se erros da ordem  $2 \text{ }^\circ\text{C}$  para os valores de temperatura e de  $6,2\%$  para repetibilidade, para intervalo de confiança de  $95\%$  [35].

#### **4.3.3 Termogravimetria**

O entendimento da degradação térmica dos materiais em geral constitui um aspecto indispensável para determinar a aplicação do mesmo. Além da previsão da degradação térmica do material em transformação, podem ser estimados os produtos gerados desta degradação e sua nocividade.

Nesta análise em específico o parâmetro monitorado é a massa da amostra, ganho ou perda, que ocorre em função da temperatura e/ou tempo. O resultado geralmente é mostrado sob a forma de um gráfico de TG, onde a abscissa contém os registros de temperatura e a ordenada o percentual em massa perdido. Através da derivada da curva de TG obtém-se a curva DTG que permite determinar a temperatura de degradação máxima do material [36].

Medidas de termogravimetria (TGA) foram realizadas em um equipamento TGA-50 (Shimadzu) utilizando-se  $10 \text{ mg} \pm 0,50$  de amostra sob atmosfera de nitrogênio ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) na faixa de temperatura de  $25$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

#### ***4.3.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier***

Moléculas orgânicas absorvem e convertem radiação infravermelha (IR) em vibração molecular. Uma alteração na energia vibracional é acompanhada por variações na energia rotacional das moléculas. As bandas de energia vibracional/rotacional aparecem entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . A frequência ou o comprimento de onda da absorção depende da massa relativa, da constante de força das ligações e da geometria dos átomos [34].

Os espectros na região do infravermelho (FTIR) foram registrados utilizando-se um equipamento SDT Q600 da TA *Instruments*, da UFRGS. Desta forma, foram analisados os produtos gasosos da degradação térmica de amostras em pó das blendas a base de SPI/PLA. Estes produtos foram analisados em um TGA, na faixa de temperatura de 25 – 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio (50  $\text{cm}^3/\text{min}$ ).

#### ***4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura***

Informações sobre a topografia da superfície, propriedades morfológicas e composição química elementar de um material podem ser obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). As informações são geradas pela varredura da amostra por um feixe de elétrons de alta tensão. A troca da energia de interação entre o feixe de elétrons e a amostra provoca a reflexão de elétrons pela dispersão elástica, a emissão de elétrons secundários pela dispersão não elástica e a emissão da radiação eletromagnética, cada qual podendo ser detectadas por dispositivos específicos.

Para avaliar a morfologia de materiais na escala micrométrica, na tentativa de identificar possíveis fases presentes nas blendas, utiliza-se a SEM. As imagens das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550. As amostras foram fraturadas criogenicamente, fixadas com fita de carbono em suporte e submetidas à metalização em ouro. O equipamento foi operado com um feixe de elétrons de 15 keV.

#### **4.3.6 Análise Dinâmico-Mecânica**

Polímeros no estado sólido apresentam normalmente um comportamento viscoelástico. Essa resposta mecânica é caracterizada através de medidas dinâmicas oscilatórias frequentemente realizadas através da Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

Na DMA aplica-se uma força senoidal simultaneamente à variação da temperatura. Os ensaios podem iniciar a baixas temperaturas (criogênicas) até valores próximos a temperatura de amolecimento do material [37].

Com aumento da temperatura é possível observar em materiais poliméricos a transição vítrea ( $T_g$ ) através da variação do módulo elástico e pela razão entre os módulos ( $\tan\delta$ ) elástico ( $E'$ ) e viscoso ( $E''$ ). Visto que a  $T_g$  ocorre somente em materiais com fase amorfa, um material 100% cristalino não apresenta  $T_g$  [36]. Esta transição ocorre quando um grande número de segmentos da cadeia polimérica começa a possuir liberdade de movimento. A  $T_g$  depende do grau de polimerização até um valor conhecido como a  $T_g$  crítica ou  $M_w$  crítica. Acima desse valor, a  $T_g$  normalmente torna-se independente da  $M_w$  [37].

A  $T_g$  é a transição principal para muitos polímeros, onde propriedades físicas mudam drasticamente. A  $T_g$  define um dos limites na escala de temperatura onde o polímero pode ser usado em funções que exijam resistência ou rigidez. Em borrachas e em alguns materiais

semicristalinos (polietileno e polipropileno, por exemplo) a  $T_g$  representa a temperatura de operação mais baixa [37].

Mudanças na temperatura da  $T_g$  são comumente usadas para monitorar mudanças no polímero como plastificação ou entrelaçamento entre as cadeias (*cross-linking*).

Na DMA, o módulo complexo ( $E^*$ ), o módulo elástico ou de armazenamento ( $E'$ ) e o módulo viscoso ou de perda ( $E''$ ) são calculados a partir da resposta do material frente a uma força aplicada com intensidade variando de modo senoidal. Estes diferentes módulos permitem examinar a habilidade do material de armazenar, perder ou dissipar energia.

Assim, a fim de analisar o comportamento viscoelástico das blendas no estado sólido, realizaram-se ensaios dinâmico-mecânicos com variação de temperatura empregando o DMA modelo Q800 da *TA Instruments Co.*, com geometria *simple cantilever*, frequência fixa de 1 Hz e taxa de aquecimento de 5 °C/min para amostras de aproximadamente 35 x 12,5 x 3,3 mm. Os ensaios foram conduzidos entre -100 e 170 °C. Admitiram-se erros da ordem  $\pm 2^\circ$  C para os valores de temperatura e de 5% para as tensões detectadas.

#### **4.3.7 Biodegradação e Análise de Solo**

No ensaio de biodegradação de biopolímeros em solo, um composto é simulado com porcentagens definidas de areia, terra, húmus e água com temperatura e umidade controladas. Neste solo simulado, após um período de estabilização, há o crescimento dos microrganismos que são encontrados naturalmente no solo e que são responsáveis pelo processo de biodegradação [38].

O solo coletado foi devidamente caracterizado, via análise completa de solo, determinando pH, porcentagem de matéria orgânica, nitrogênio total, potássio e fósforo. A

biodegradação das blendas na forma de corpo-de-prova foi realizada no solo caracterizado, simulando um ambiente favorável ao crescimento de microrganismos responsáveis pelo processo de biodegradação. As amostras foram cortadas com dimensões de 0,3 x 10 x 10 mm e enterradas em triplicata, nos vasilhames contendo o solo. O teste seguiu as orientações da norma ASTM G-160 [39], com temperatura de  $32 \pm 2$  °C e com umidade relativa de aproximadamente 80% (mantida com soluções salinas saturadas) [40]. Semanalmente as amostras foram retiradas do solo, lavadas, secas e pesadas e analisadas por SEM, DSC e TGA.

## CAPÍTULO V

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.1. Estudos de Liberação Controlada e Lixiviação de Agroquímicos

Como pode ser observado na Figura 7, houve uma liberação rápida de agroquímicos nas primeiras 10 horas de ensaio para as blendas SPI/PLA. A quantidade máxima de agroquímicos liberada por estas blendas é alcançada em, aproximadamente 24 horas de ensaio. A soma dos valores das curvas SPI/PLA e SPI/PLA+N-P-K, é igual ao total representado pela curva N-P-K, que representa a quantidade total de N-P-K ancorado na matriz da blenda. A liberação controlada do agroquímico foi monitorada durante 176 horas. Após este tempo ocorreu formação de fungos na solução, inviabilizando a continuação do ensaio. Foi observado que o fator da liberação da blenda em comparação ao agroquímico sem matriz, e, aproximadamente de 8 a 10 vezes menor, o que torna o sistema eficiente para o objetivo proposto.

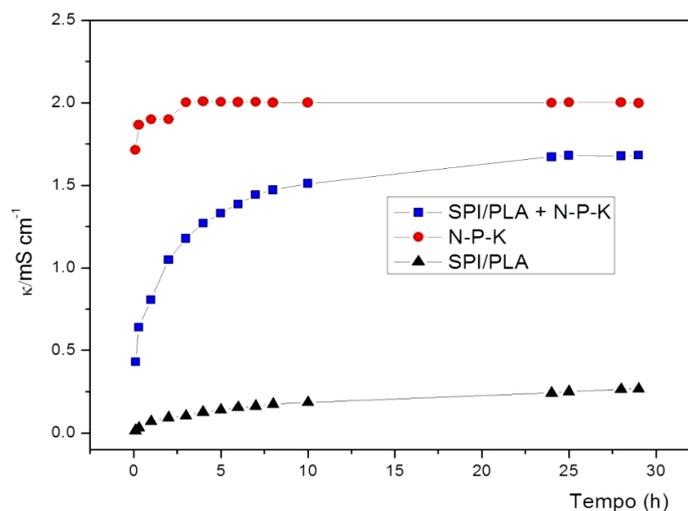
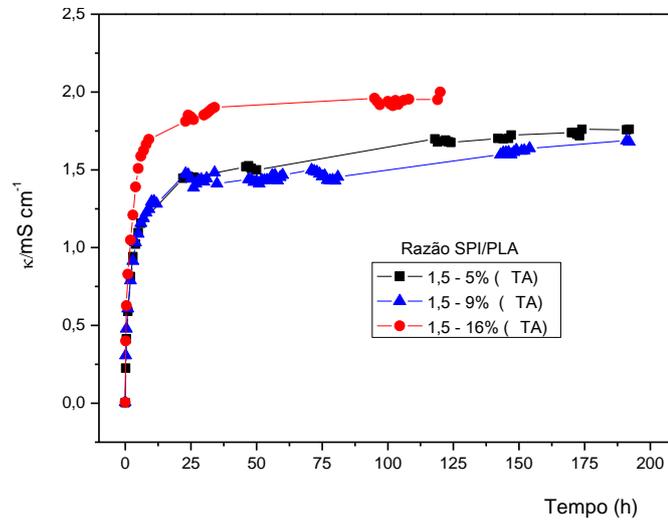


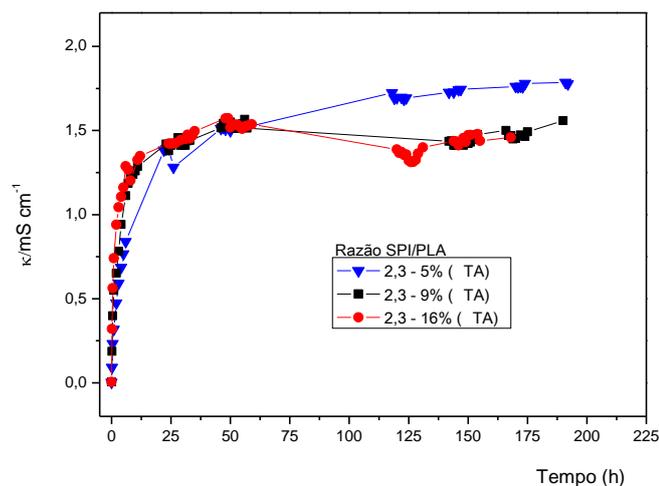
Figura 7- Liberação controlada para os sistemas SPI/PLA, SPI/PLA/ N-P-K e N-P-K.

Para o sistema com igual razão e variação do teor de plastificante somente com um grande aumento de plastificante, (Figura 8) se observa um aumento na quantidade de NPK liberado, justificado pelo aumento da mobilidade molecular causada pelo plastificante.



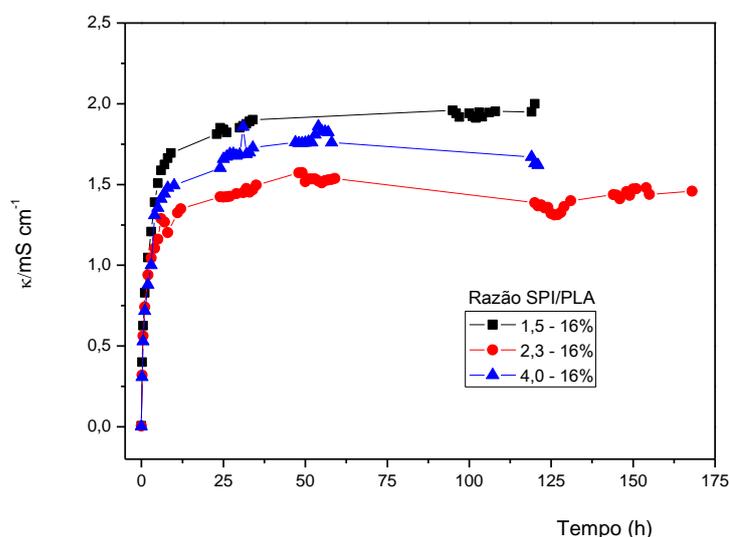
**Figura 8- Liberação controlada para os sistemas razão SPI/PLA de 1,5 com diferentes teores de plastificante (TA).**

Na Figura 9 pode-se verificar que não houve diferença na condutividade referente aos sais presentes na composição do NPK, isso pode estar relacionado com o aumento da fase amorfa, e redução da fase cristalina que é mais suscetível ao efeito plastificante.



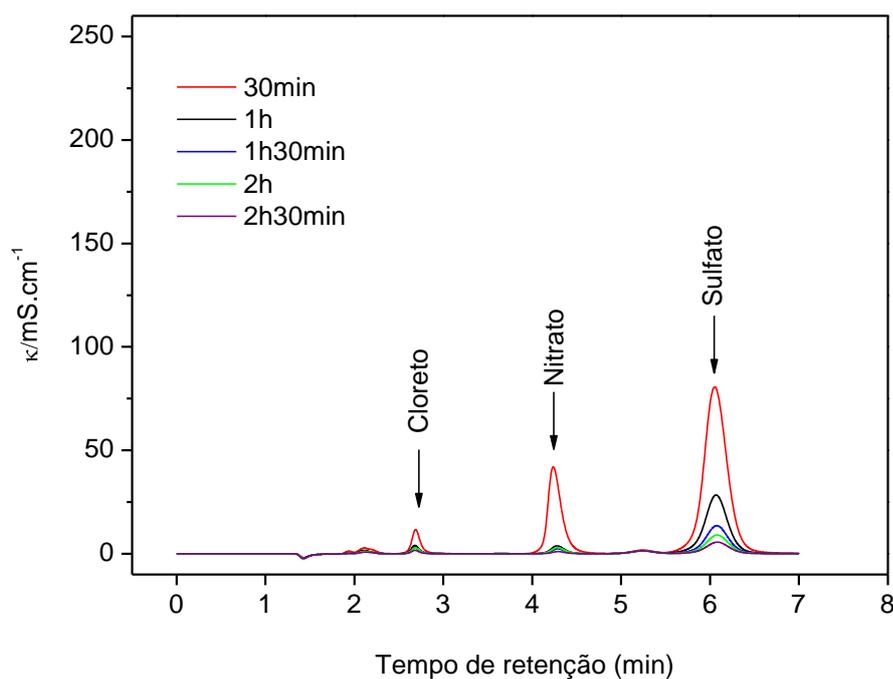
**Figura 9- Liberação controlada para os sistemas razão SPI/PLA de 2,3 com diferentes teores de plastificante (TA).**

A Figura 10 apresenta as diferentes razões SPI/PLA para o mesmo teor de plastificante. Nesta Figura pode-se observar, no início do ensaio, o mesmo comportamento para todas as amostras, sendo que a separação das curvas inicia-se após 10 horas de ensaio. Para as amostras com razão SPI/PLA de 1,5 e 4,0 a condutividade é relativamente maior em comparação à amostra com razão SPI/PLA de 2,3. Para a amostra com razão SPI/PLA de 1,5, a maior condutividade está relacionada à maior mobilidade molecular e para a amostra com razão SPI/PLA 4,0 este fenômeno pode estar relacionado ao aumento importante da fase amorfa, que possui maior mobilidade. Estas mudanças podem ser visualizadas somente com o aumento substancial do teor de plastificante nas amostras.



**Figura 10- Liberação controlada para os sistemas SPI/PLA para o mesmo teor de plastificante (16%) e diferente razão SPI/PLA.**

Após as amostras serem submetidas ao ensaio de lixiviação, foram coletadas alíquotas das soluções e analisadas por cromatografia de troca iônica, submetendo os íons a colunas seletivas. A Figura 11 apresenta os cromatogramas das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 sem agroquímico, depois de submetidas à lixiviação em diferentes tempos. Estes sais estão presentes, em baixas concentrações, na SPI devido ao seu processo de obtenção.



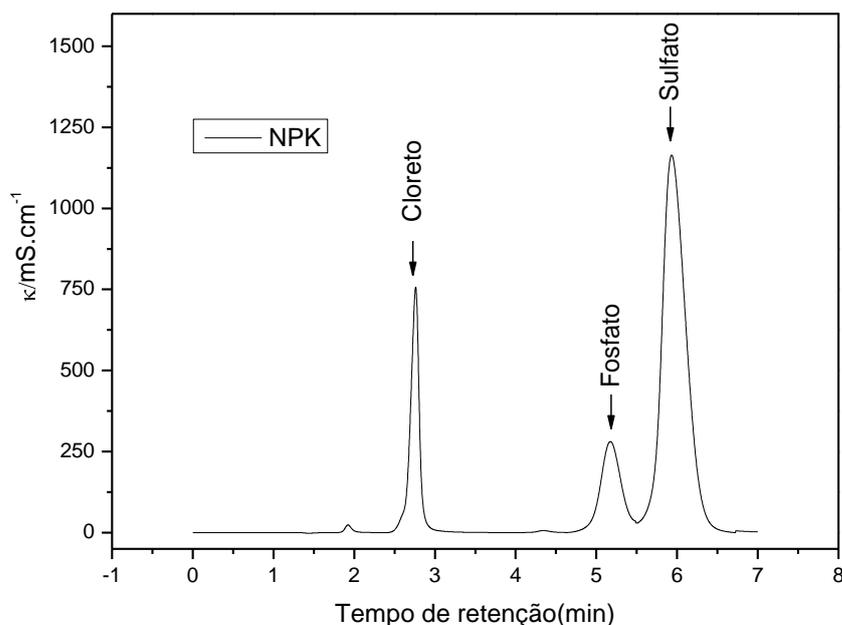
**Figura 11-** Cromatograma das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 sem agroquímico, após submetidas a lixiviação em diferentes tempos.

A Tabela 3 apresenta as áreas dos picos observados para a amostra com razão SPI/PLA de 1,5, antes da incorporação do agroquímico. Verifica-se que todos os íons, são lixiviados, em sua maior parte, nos primeiros 30 minutos de ensaio.

**Tabela 3.** Áreas dos picos (em  $\text{k/mScm}^{-1}$ ) correspondentes à amostra com razão SPI/PLA de 1,5, sem NPK, submetidas a lixiviação.

Íons	Tempo de lixiviação (min)				
	30	60	90	120	150
Cloreto	$1,90 \pm 0,009$	$0,49 \pm 0,003$	$0,35 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,16$	$0,21 \pm 0,01$
Nitrato	$11,17 \pm 0,28$	$0,73 \pm 0,025$	$0,46 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,06$	$0,20 \pm 0,02$
Sulfato	$35,34 \pm 0,24$	$8,57 \pm 0,15$	$4,21 \pm 0,10$	$2,78 \pm 0,03$	$1,72 \pm 0,03$

Na Figura 12 está representada o cromatograma para a amostra total de NPK presente nas blendas, porém esta amostra de NPK, não foi submetida ao ensaio de lixiviação, com isso tem-se o total de NPK que se espera lixiviar das amostras, sabendo-se, assim, qual a quantidade que ira ficar retida na blenda.



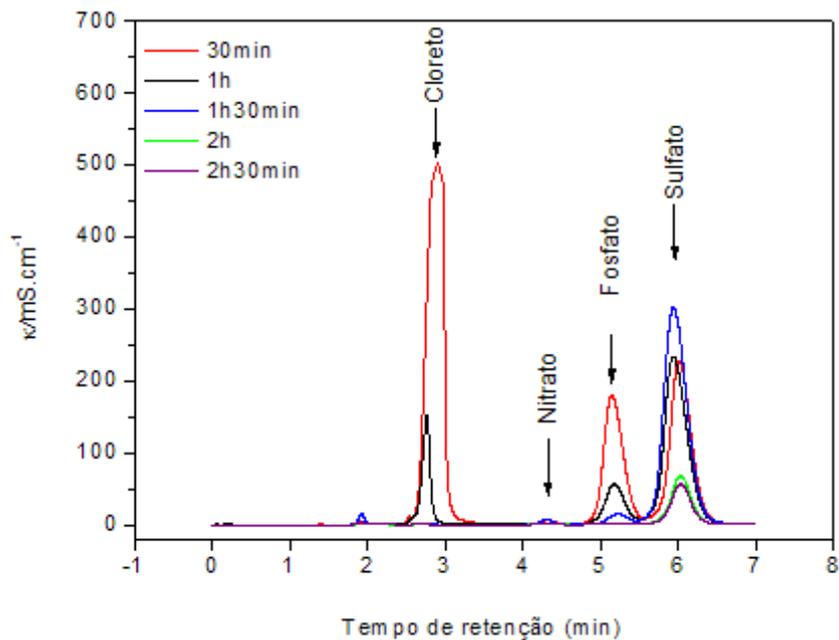
**Figura 12- Cromatograma das amostras de NPK na mesma concentração presente nas blendas, não submetidas aos ensaios de lixiviação.**

A Tabela 4 apresenta as áreas dos picos referentes à liberação de cloreto, nitrato, fosfato e sulfato em uma mistura de padrões com concentração conhecida. Pode-se observar que o sulfato apresenta a maior área sob o pico cromatográfico. Isto deve, provavelmente, ao fato de que o sulfato é o contra-íon do nitrogênio e do potássio, na formulação do agroquímico.

**Tabela 4. Áreas dos picos correspondentes a amostra de NPK total ( $\text{k/mS}\cdot\text{cm}^{-1} \pm$  desvio-padrão ), submetidas apenas a análise de troca iônica.**

Íon	Área do pico cromatográfico
Cloreto	198,50±0,01
Nitrato	5,10 ±0,15
Fosfato	86,9±0,01
Sulfato	408,12±0,15

A Figura 13 apresenta os resultados de lixiviação para as amostras de NPK, podendo-se verificar, que alguns dos componentes das formulações do NPK, são lixiviados em diferentes tempos. Por exemplo, o sulfato, tem sua maior condutividade a partir de 90 minutos, já o cloreto e o fosfato são lixiviados, nos primeiros 30 minutos de ensaio. Estes resultados são importantes para a seleção da blenda com melhor comportamento frente à velocidade de lixiviação do agroquímico.



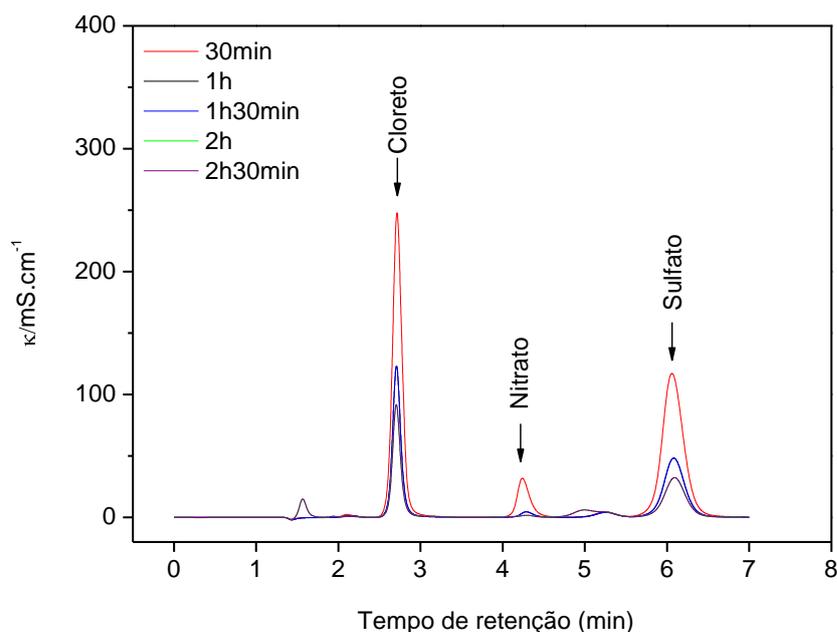
**Figura 13- Cromatograma das amostras NPK depois de submetidas à lixiviação em diferentes tempos.**

Na Tabela 5 estão relacionados às áreas referentes aos picos detectados após a lixiviação do NPK.

**Tabela 5. Áreas dos picos correspondente a amostra de NPK ( $k/mS \cdot cm^{-1} \pm$  desvio-padrão) submetidas à lixiviação em diferentes tempos.**

Íon	Tempo de lixiviação (min)				
	30	60	90	120	150
Cloreto	133,00 $\pm$ 0,01	15,63 $\pm$ 0,003	0,32 $\pm$ 0,08	0,06 $\pm$ 0,01	0,03 $\pm$ 0,01
Nitrato	1,10 $\pm$ 0,15	0,22 $\pm$ 0,002	1,42 $\pm$ 0,15	0,31 $\pm$ 0,002	0,11 $\pm$ 0,01
Fosfato	50,64 $\pm$ 0,11	18,20 $\pm$ 0,11	2,24 $\pm$ 0,12	0,43 $\pm$ 0,11	0,39 $\pm$ 0,002
Sulfato	70,05 $\pm$ 0,29	78,59 $\pm$ 4,85	112,24 $\pm$ 0,16	20,87 $\pm$ 0,10	17,58 $\pm$ 0,19

Para as amostras com razão SPI/PLA de 1,5, (Figura 14) comparadas com a amostra lixiviada de NPK, observa-se que o agroquímico é liberado da blenda mais lentamente, com velocidade aproximadamente 4 vezes menor para o cloreto e 2 vezes menor para o sulfato. Após 60 min de lixiviação mantém-se um platô. Já para o NPK puro, nos primeiros 30 minutos de ensaio, a maior parte dos sais já foi lixiviada.



**Figura 14-** Cromatograma das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 (5%TA) depois de submetidas à lixiviação em diferentes tempos.

Na tabela 6 estão listadas as áreas dos picos dos sais, referentes à blenda com razão SPI/PLA de 1,5. Como verificado anteriormente, as maiores frações de nitratos e sulfatos são lixiviadas nos primeiros 30 minutos. Porém, é provável que uma grande quantidade do agroquímico permaneça retida na matriz polimérica, configurando, desta forma, uma liberação controlada do NPK.

**Tabela 6.** Áreas dos picos correspondentes a amostra com razão SPI/PLA ( $k/mS.cm^{-1} \pm$  desvio-padrão) de 1,5 (5%TA) submetidas a lixiviação em diferentes tempos.

Íon	Tempo de lixiviação (min)				
	30	60	90	120	150
Clorato	$34,91 \pm 0,12$	$15,28 \pm 0,78$	$11,14 \pm 0,09$	$10,65 \pm 0,24$	$0,82 \pm 0,37$
Nitrato	$5,83 \pm 0,02$	$0,85 \pm 0,12$	$0,66 \pm 0,007$	$0,25 \pm 0,005$	$0,15 \pm 0,003$
Sulfato	$36,01 \pm 0,29$	$14,63 \pm 0,94$	$9,96 \pm 0,15$	$0,94 \pm 0,36$	$7,57 \pm 0,32$

Para a blenda com razão SPI/PLA de 1,5 com 9% de TA, não foram observadas maiores quantidades de agroquímico liberado, mesmo havendo uma maior mobilidade molecular. Provavelmente, devido ao espaçamento entre moléculas proporcionado pelo plastificante, o agroquímico permanece alojado entre os mesmos, sendo liberado da matriz polimérica mais lentamente. A Figura 15 e a Tabela 7 apresentam os resultados de condutividade e lixiviação, respectivamente, das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 (9% TA).

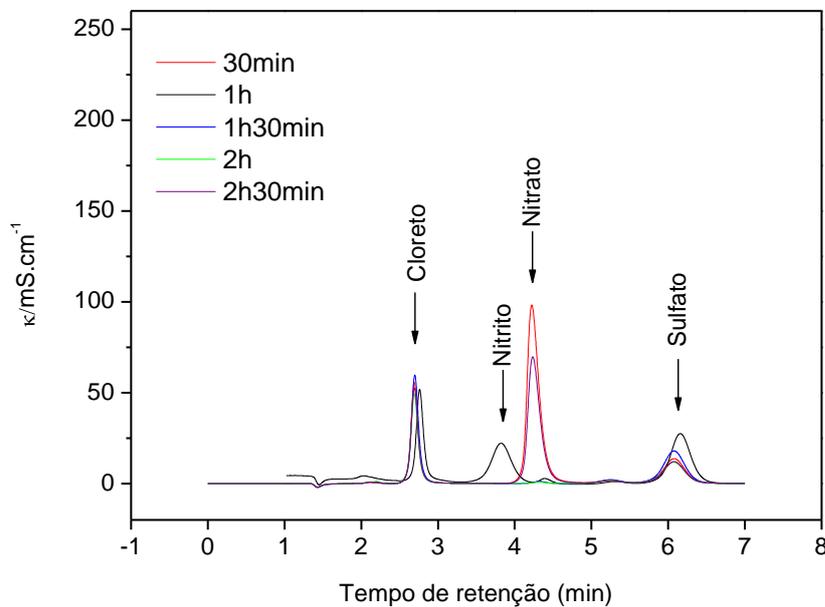


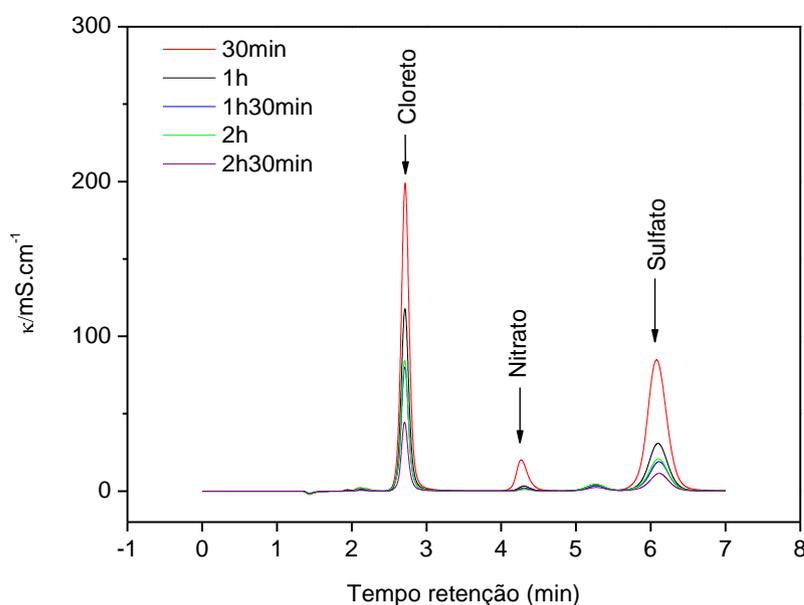
Figura 15- Cromatograma das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 (9% TA) depois de submetidas a lixiviação em diferentes tempos .

Tabela 7. Áreas dos picos correspondentes a amostra com razão SPI/PLA ( $k/mS \cdot cm^{-1} \pm$  desvio-padrão) de 1,5 (9%TA) submetidas à lixiviação em diferentes tempos.

Íon	Tempo de lixiviação (min)				
	30	60	90	120	150
Cloro	6,56	6,04	7,08 $\pm$ 0,18	5,85 $\pm$ 0,61	6,18 $\pm$ 0,16

Nitrito	-	6,60	0,002±0,002	0,0018	-
Nitrato	18,70	0,39	0,23 ±0,011	0,157 ±0,28	13,56±4,86
Sulfato	4,53	9,02	5,95±0,11	3,94 ±0,35	4,00 ±0,01

A Figura 16 representa a blenda com razão SPI/PLA de 1,5 (16% de TA). Verificou-se o mesmo comportamento descrito para a amostra com 5% de TA, porém para o cloreto e o nitrato, observaram-se menores taxas de lixiviação, com relação à amostra com 5% de TA.



**Figura 16- Cromatograma das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 (16%TA) depois de submetidas à lixiviação em diferentes tempos.**

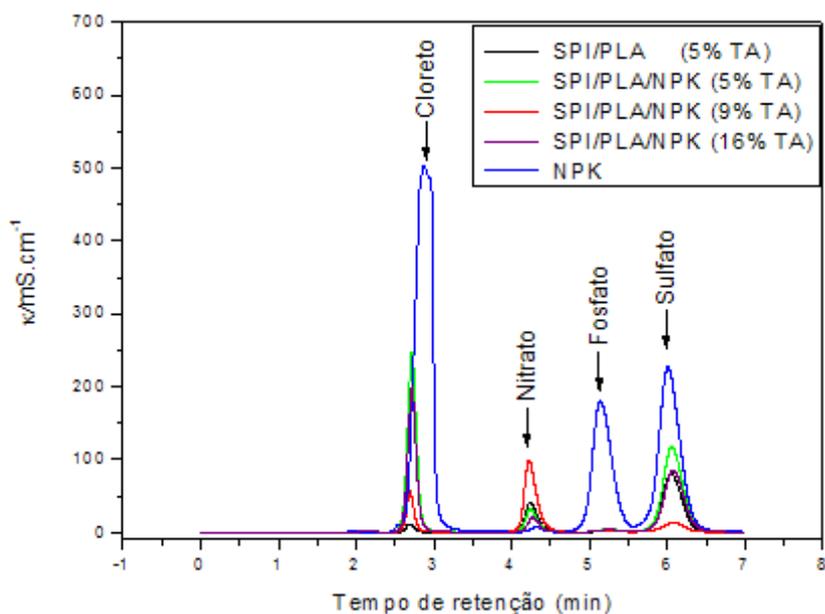
Para esta mesma amostra, os valores lixiviados de sulfato para 30 minutos (Tabela 8), foram 1,6 vezes maiores do que para a amostra com 5% de TA. É extremamente complexa a forma como o material é lixiviado do substrato e não se pode afirmar ao certo o que ocorre, uma vez que o ensaio de lixiviação sofre interferência da temperatura, do tipo de solução

lixivante, da relação resíduo/lixivante, do número de extrações, da superfície específica do resíduo e do grau de agitação utilizado no ensaio [45].

**Tabela 8. Áreas dos picos correspondentes a amostra com razão SPI/PLA ( $\text{k/mS}\cdot\text{cm}^{-1} \pm \text{desvio-padrão}$ ) de 1,5 (16%TA) submetidas à lixiviação em diferentes tempos.**

Íon	Tempo de lixiviação (min)				
	30	60	90	120	150
Cloreto	26,42 $\pm$ 0,18	15,18 $\pm$ 0,13	10,05 $\pm$ 1,83	10,66 $\pm$ 0,24	7,87 $\pm$ 0,01
Nitrato	3,80 $\pm$ 0,07	0,65 $\pm$ 0,01	0,24 $\pm$ 0,01	0,21 $\pm$ 0,01	0,58 $\pm$ 0,07
Sulfato	58,18 $\pm$ 0,50	9,68 $\pm$ 0,14	5,97 $\pm$ 0,99	6,53 $\pm$ 0,16	5,30 $\pm$ 0,01

Verifica-se na Figura 17, na curva em azul que representa a amostra de NPK, um pico referente ao fosfato que não está presente nas curvas das demais amostras. Provavelmente, estes sais de fosfato estão sendo retidos, de alguma forma, no substrato polimérico.



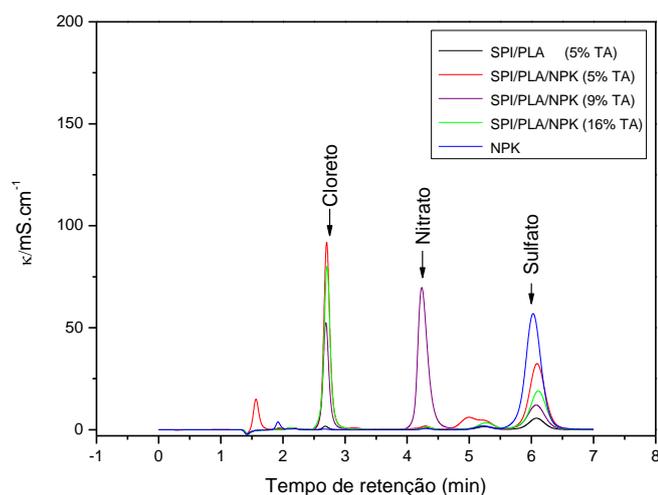
**Figura 17- Cromatograma das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 (com e sem NPK) e diferentes teores de plastificantes, depois de submetidas à lixiviação por 30 minutos.**

Para 30 minutos de lixiviação (Tabela 9) as amostras se comportaram de maneiras distintas. Para retenção de nitrato, a blenda com 16% de TA apresentou o melhor resultado, já para o cloreto e sulfato a amostra com 9% reteve de maneira mais eficiente os sais.

**Tabela 9. Áreas dos picos correspondente a amostra com razão SPI/PLA de 1,5 (k/mS'cm<sup>-1</sup> ± desvio-padrão) com diferentes teores de plastificantes, submetidas a lixiviação para o tempo de 30 min.**

Íon	Amostra				
	SPI/PLA	5%(TA)	9%(TA)	16%(TA)	NPK
Cloreto	1,90 ±0,009	34,91 ± 0,12	6,56	26,42 ±0,18	133,0±0,008
Nitrato	11,17 ±0,28	5,83 ± 0,02	18,70	3,80 ±0,07	1,10 ±0,15
Fosfato	-	-	-	-	50,64 ±0,11
Sulfato	35,34 ±0,24	36,01 ± 0,29	4,53	58,18 ±0,50	70,05 ±0,29

A Figura 18 apresenta o comportamento de todas as amostras para o tempo de lixiviação de 150 minutos. Pode-se verificar nesta figura, que um pico referente ao nitrato foi detectado apenas na amostra com 9% de TA. Após 150 minutos, os sais presentes na composição do NPK, praticamente não apresentam picos, evidenciando a liberação máxima da matriz. Somente o pico referente ao sulfato continua a ser detectado, devido a sua grande quantidade na composição do agroquímico.



**Figura 18-** Cromatograma das amostras com razão SPI/PLA de 1,5 com e sem NPK, e diferentes teores de plastificantes, depois de submetidas à lixiviação por 150 minutos.

A Tabela 10 corrobora com os resultados descritos anteriormente, além de demonstrar que os sais presentes na amostra de SPI/PLA sem o agroquímico, não ficaram retidos na blenda, e foram lixiviados nos primeiros 30 minutos de ensaio.

**Tabela 10.** Áreas dos picos correspondentes a amostra com razão SPI/PLA ( $k/mS\cdot cm^{-1} \pm desvio-padrão$ ) de 1,5 com diferentes teores de plastificantes submetidas a lixiviação por 150 minutos.

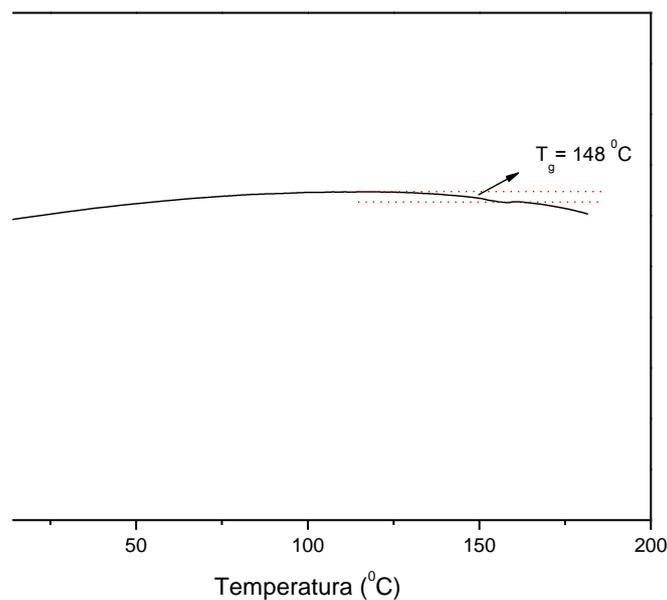
Íon	Amostra				
	SPI/PLA	5%(TA)	9%(TA)	16%(TA)	NPK
Cloreto	0,21 ±0,01	0,82 ± 0,37	6,18 ±0,16	7,87 ±0,01	0,03 ±0,01
Nitrato	0,20 ±0,02	0,15 ±0,003	13,56±4,86	0,58 ±0,07	0,11 ±0,006
Sulfato	1,72 ±0,03	7,57 ±0,32	4,00 ±0,01	5,30 ±0,01	17,58 ±0,19

### *Conclusões parciais*

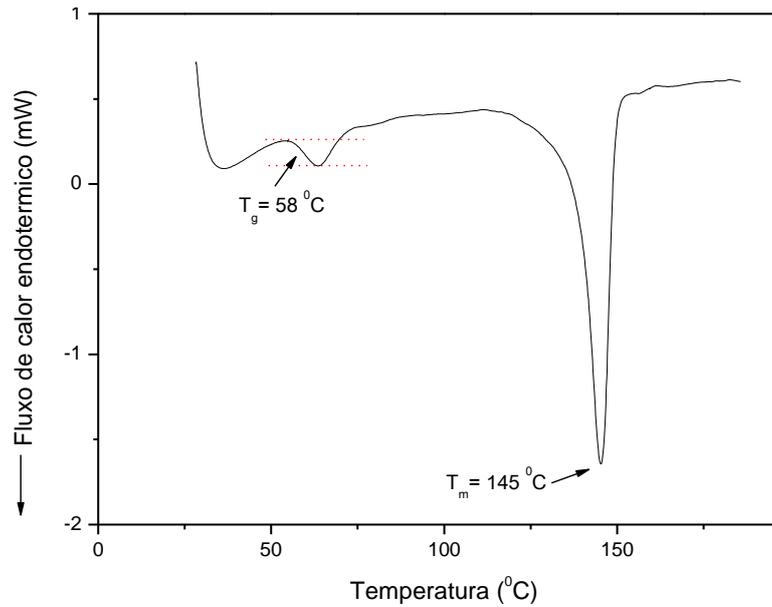
A forma como os materiais são lixiviados dos substratos é extremamente complexa e dependente, entre outros fatores, da temperatura, do tipo de solução lixivante, da relação resíduo/lixivante, do número de extrações, da superfície específica do resíduo e do grau de agitação utilizado no ensaio [32]. O processo de lixiviação é fundamental para avaliar a periculosidade do resíduo, em termos ambientais. Se as águas superficiais ou subterrâneas entram em contato com um material, cada um de seus constituintes se dissolve em uma taxa finita. Os resultados obtidos até o momento permitem afirmar que o substrato (blenda) que melhor se comportou no ensaio de lixiviação, isto é, liberou mais lentamente o agroquímico, foi a amostra com razão SPI/PLA de 1,5 e 9% de plastificante.

## 5.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

A proteína isolada de soja tem estrutura amorfa, é não é composto puro, mas sim uma msitura complexa de substâncias (aminoçidos) com diferentes estruturas químicas e massas molares, apresentando somente uma transição detectável a transição vítrea ( $T_g$ ) como visto na Figura 19, em 148 °C. Já o PLA (Figura 20) por ter estrutura cristalina, além de apresentar uma  $T_g$  em 57 °C, sofre uma transição térmica de primeira ordem, ou seja, possui uma temperatura de fusão ( $T_m$ ) em 145 °C. Porém, este último evento é dificilmente observado na segunda curva de aquecimento do PLA devido à sua massa molar elevada e estreitamente distribuída, o que dificulta o processo de recristalização após a fusão no primeiro aquecimento [41].



**Figura 19- Termograma de DSC observado para amostras de SPI.**

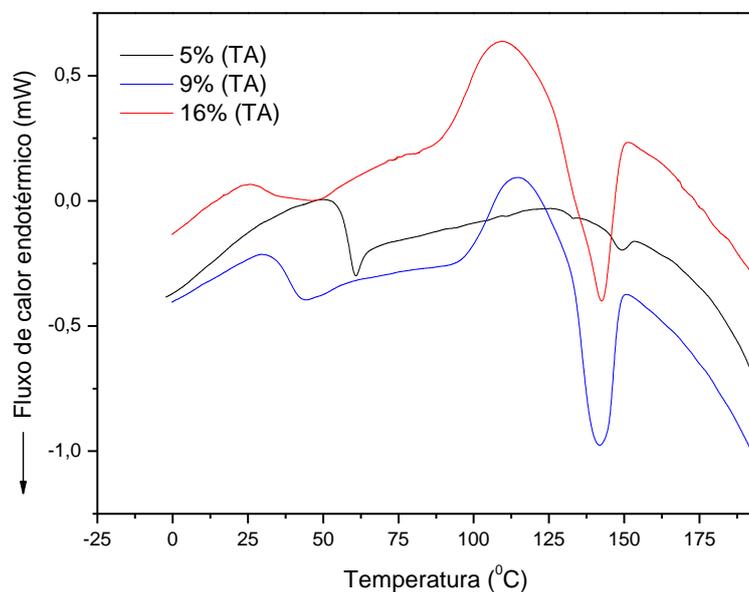


**Figura 20- Termograma de DSC (primeira curva de aquecimento) observado para amostras de PLA puro.**

As blendas formadas por SPI, PLA e TA apresentam transições térmicas em duas faixas de temperatura distintas: a primeira correspondendo à transição vítrea do PLA e a segunda correspondendo à fusão do PLA e à transição vítrea da SPI, simultaneamente. O estudo destas transições por DMA será apresentado em seção a seguir para que seja possível analisar separadamente estes dois eventos.

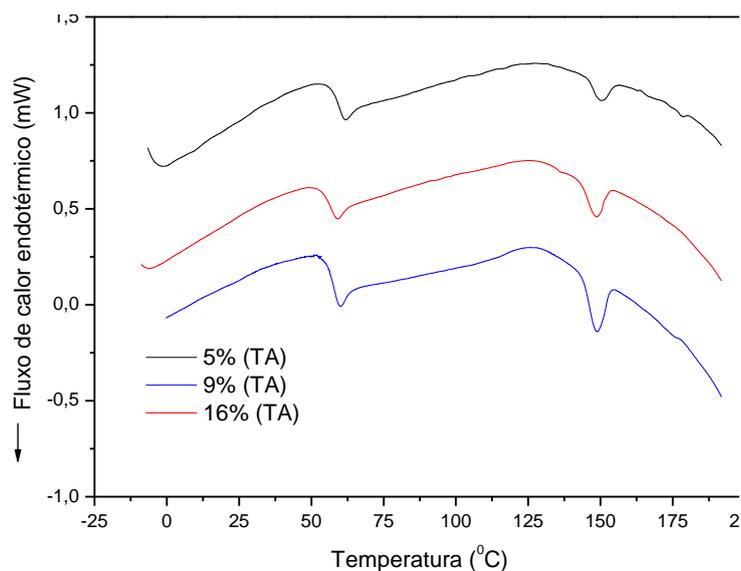
Na Figura 21 apresentam-se os termogramas referentes às blendas com razão SPI/PLA de 1,5 com diferentes teores de TA. Para as curvas com 9% e 16% de TA há uma considerável mudança nas temperaturas menores da  $T_g$  e na cristalização a frio, que ocorre acima dos  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que era praticamente imperceptível na curva com 5% de TA. As amplitudes associadas a este evento são magnificadas tanto com relação ao PLA puro, quanto à blenda com 5% de TA. Outra mudança importante está relacionada à  $T_m$  e à amplitude do evento, no termograma com 5% de TA. Esta transição é de difícil percepção, porém, à medida que é aumentado o teor de plastificante na blenda, as áreas dos picos também são aumentadas. Este efeito está relacionado ao ganho de mobilidade da molécula devido à atuação do

plastificante, melhorando assim, a movimentação molecular e possibilitando maior espaço para que ocorra a cristalização do PLA.



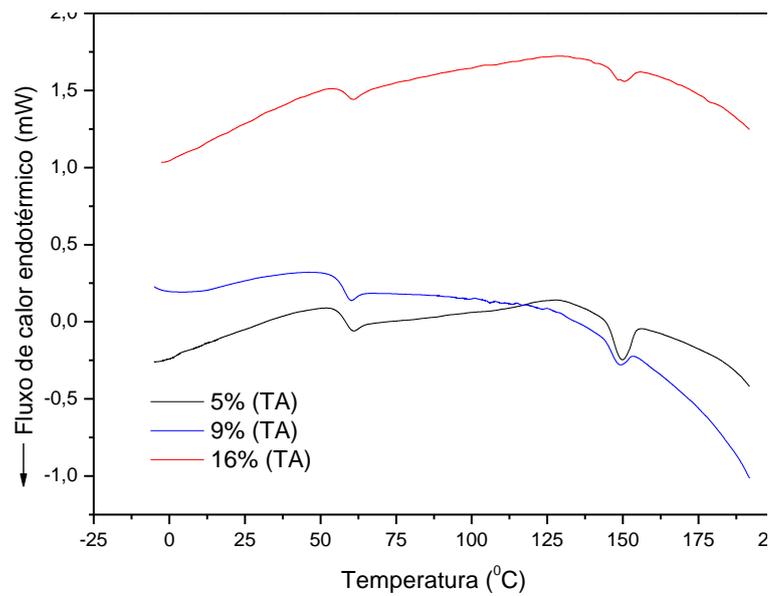
**Figura 21-** Termograma de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para amostras com razão SPI/PLA de 1,5 com diferentes concentrações de TA.

Para as blendas SPI/PLA com razão 2,3, (Figura 22) não foram observadas mudanças importantes, em relação às blendas com razão SPI/PLA de 1,5. Há uma pequena redução na  $T_g$ , que não chega a ser expressiva, e para os demais eventos agindo da mesma forma. Mesmo ocorrendo uma importante incorporação de TA nas blendas a fração amorfa representada pela SPI é muito maior, fazendo com que o plastificante não apresente mobilidade suficiente para que os eventos se tornem expressivos.



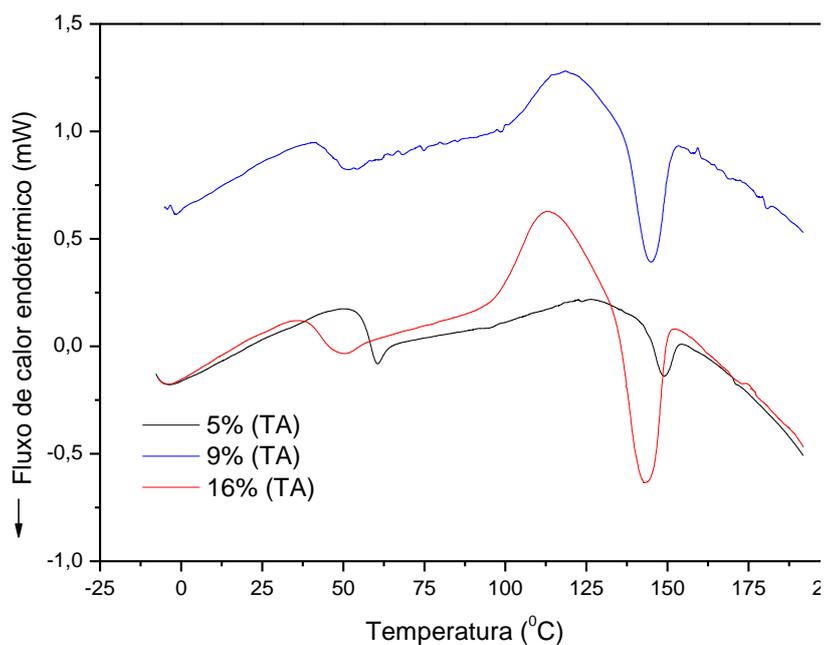
**Figura 22- Termograma de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para amostras com razão SPI/ PLA de 2,3 com diferentes concentrações de TA.**

Da mesma forma como descrito anteriormente, o efeito do plastificante como um promotor de mobilidade, para as blendas com razão SPI/PLA de 4,0 (Figura 23) com uma fração ainda maior de SPI, é praticamente nulo. Desta forma, as transições nas temperaturas do material puro são mantidas.



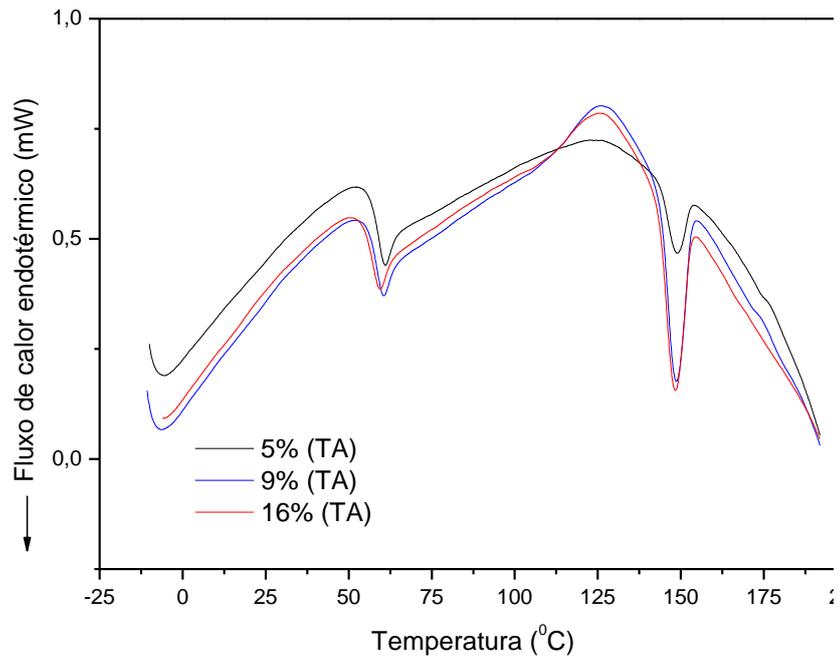
**Figura 23- Termograma de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para amostras com razão SPI/ PLA de 4,0 com diferentes concentrações de TA.**

Para as blendas SPI/PLA/NPK, com razão SPI/PLA de 1,5, (Figura 24) é observado o mesmo comportamento da blenda com mesma razão sem adição de NPK. Para as blendas onde a fração de SPI é menor, o plastificante tem melhor atuação, ou seja, o plastificante tem melhor efeito sobre domínios cristalinos, que são mais suscetíveis ao efeito plastificante.



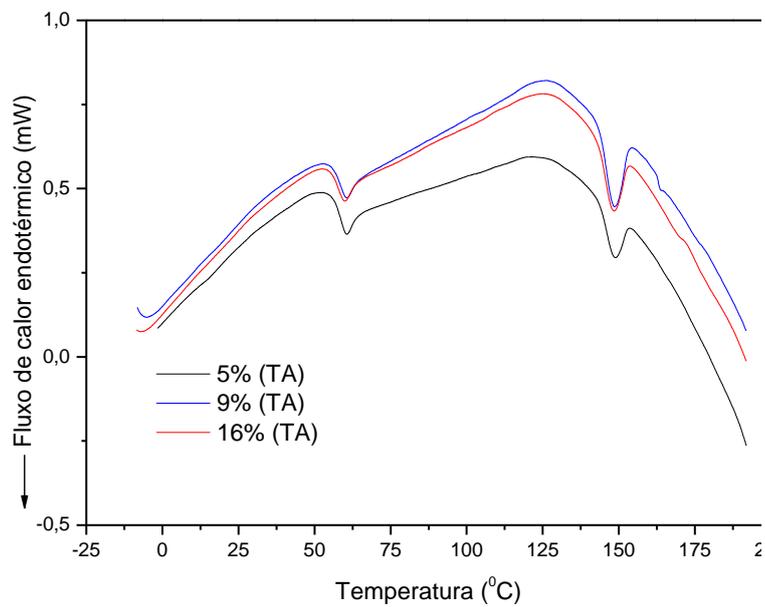
**Figura 24- Termograma de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para blendas SPI/PLA/NPK, com razão SPI/ PLA de 1,5 e diferentes concentrações de TA.**

Como descrito anteriormente, para a blenda com razão SPI/PLA de 2,3 sem adição de NPK, não foram observadas grandes variações nas temperaturas das transições, o mesmo é observado para a mesma blenda com adição de NPK, (Figura 25), sugerindo o mesmo comportamento.



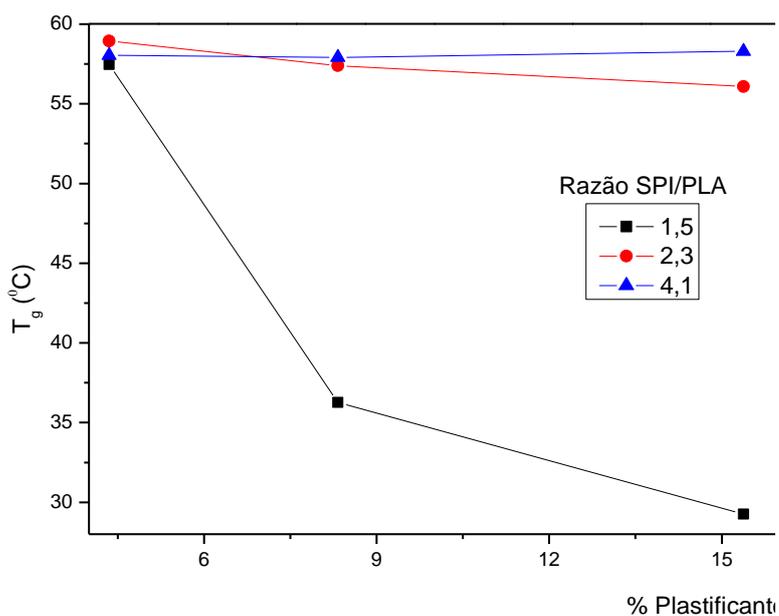
**Figura 25- Termograma de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para blendas SPI/PLA/NPK, com razão SPI/ PLA de 2,3 e diferentes concentrações de TA.**

O mesmo comportamento foi observado para a blenda com razão SPI/PLA com razão 4,0 com adição de NPK (Figura 26).

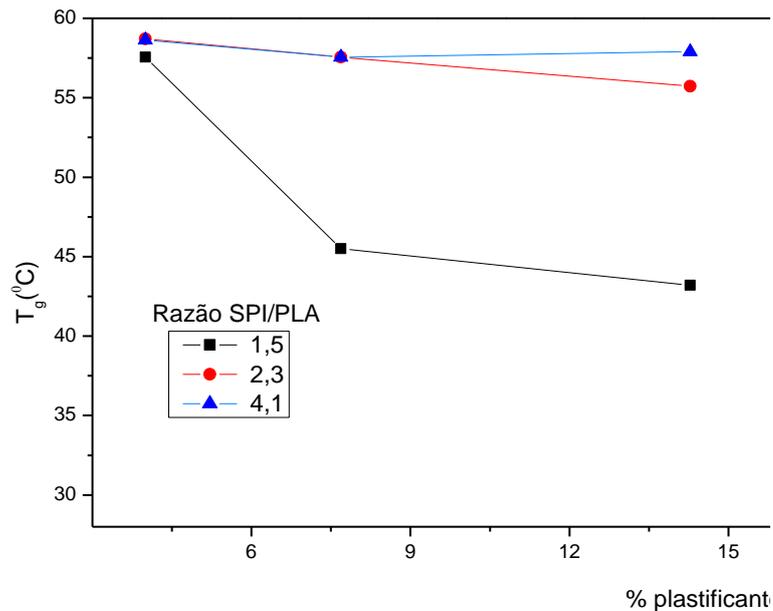


**Figura 26- Termograma de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para blendas SPI/PLA/NPK, com razão SPI/ PLA de 4,0 e diferentes concentrações de TA.**

A figura 27 mostra a variação da  $T_g$  do PLA em função da quantidade de plastificante (TA) usada na preparação da blenda SPI/PLA sem (Figura 27(a)) e com (Figura 27(b)) a adição de 8% de NPK. Conforme pode ser observado na Figura 27 (a), as blendas de SPI/PLA com maiores teores de PLA (razão SPI/PLA 1,5), sofrem uma redução de aproximadamente 30 °C na  $T_g$  com o aumento na quantidade de plastificante, devido ao aumento da mobilidade da cadeia polimérica proporcionada pelo plastificante. Para as misturas com razão de SPI/PLA de 2,3 e 4,0, pequenas reduções (5 °C e 2 °C, respectivamente) podem ser observadas com a maior adição de plastificante. O efeito produzido é menos importante devido à redução da fase cristalina passível de plastificação.



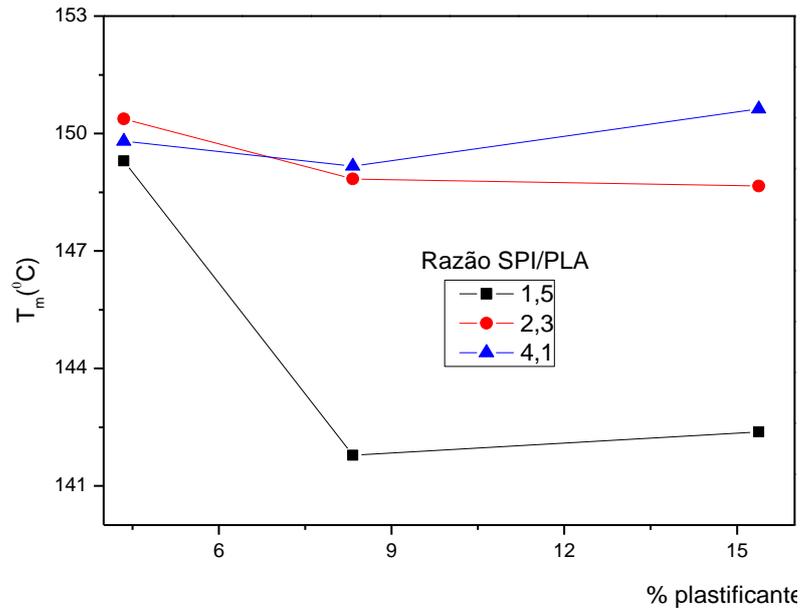
(a)



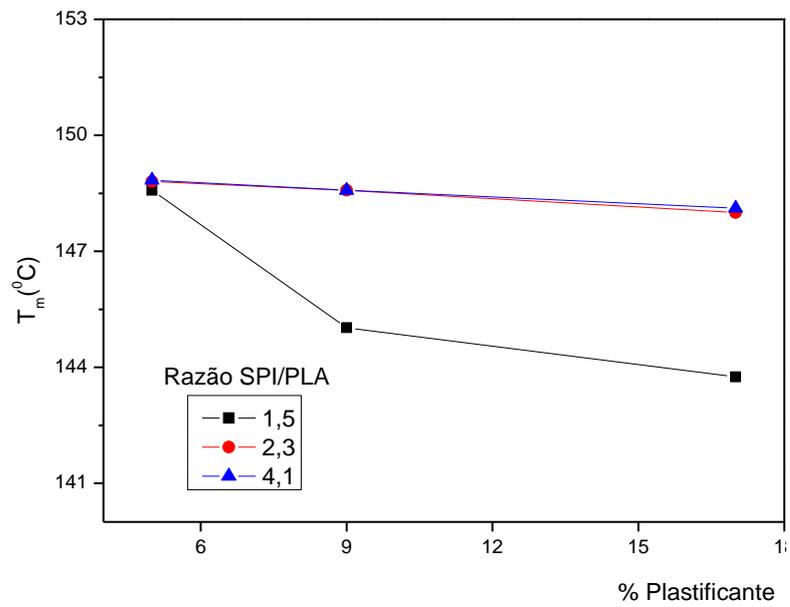
(b)

**Figura 27-** Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da quantidade de plastificante (TA) usada na preparação da blenda SPI/PLA/TA sem (a) e com a adição de NPK (b). As linhas contínuas unem os pontos experimentais para melhor visualização.

Na Figura 28 (a) e (b) estão representadas as transições cristalinas ( $T_m$ ) do PLA para os sistemas com e sem agroquímico. Conforme já mencionado, a SPI tem estrutura amorfa e, portanto, não apresenta transição cristalina. Para as amostras com razão SPI/PLA de 1,5 uma alteração de aproximadamente 8 °C na temperatura desta transição é visualizada, para as blendas sem N-P-K e em torno de 5 °C para as blendas com o agroquímico. A redução da  $T_m$  é importante nestas blendas devido ao alto teor de PLA que conseqüentemente, sofre um efeito plastificante, também importante, com o aumento na quantidade de TA. Já para os demais sistemas, a adição de plastificante produziu um efeito menos significativo como observado para a  $T_g$  anteriormente.



(a)



(b)

Figura 28- Transição Cristalina ( $T_m$ ) para blendas SPI/PLA/TA (a), blendas SPI/PLA/TA/NPK (b). As linhas contínuas unem os pontos experimentais para melhor visualização.

### ***Conclusões parciais***

A adição do plastificante na blenda proporcionou mobilidade para as cadeias poliméricas, evidenciando os eventos associados às transições e relaxações do PLA. Tais eventos não foram evidenciados no PLA puro.

### 5.3. Termogravimetria

As tabelas 11, 12 e 13 agrupam os dados obtidos por TGA para as blendas em estudo. Nas amostras com razão SPI/PLA de 1,5 há uma separação das perdas de massa por componentes da blenda, com o aumento do teor de plastificante. Esta perda de massa individual dos componentes da blenda se torna visível, devido ao aumento da mobilidade da cadeia polimérica. Para as amostras com razão SPI/PLA de 2,3 e 4,0 o comportamento é semelhante, porém não tão visível. O que é claramente observável é a perda de massa da SPI e do PLA, com o aumento do plastificante na blenda.

Para os sistemas contendo NPK, somente pode ser verificada a perda de massa referente ao mesmo com o aumento proporcional do teor de plastificante. Isto leva a crer que o aumento da mobilidade da cadeia polimérica propicia a aceleração dos processos de decomposição térmica da blenda.

**Tabela 11. Temperaturas de início e de máxima degradação térmica para os materiais puros.**

Composição do sistema	Estágio	T onset (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Degradação (%)
SPI	I	50	66	6,4
	II	269	309	75,2
PLA	I	339	356	99,5
TA	I	164	181	98
SPI/PLA	I	50	76	0,90
	II	300	325	80,5

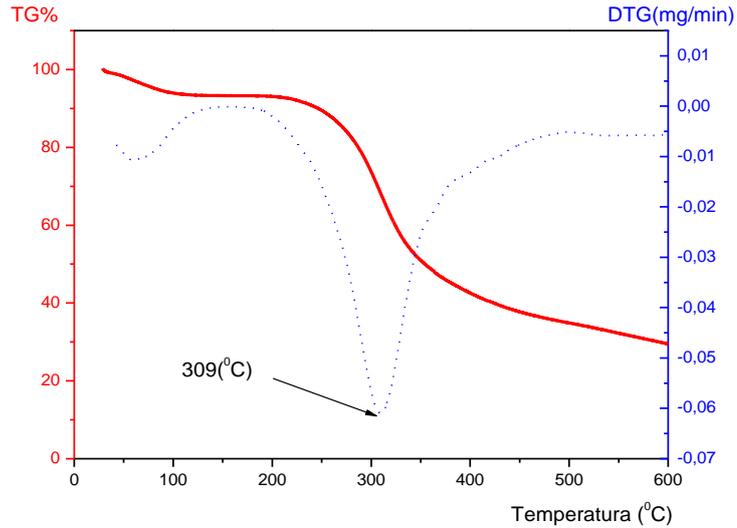
**Tabela 12. Temperaturas de início e de máxima degradação térmica para as blendas sem agroquímico.**

<b>Razão SPI/PLA</b>	<b>Plastificante (%)</b>	<b>Estágio</b>	<b>T onset (°C)</b>	<b>T<sub>max</sub> (°C)</b>	<b>Degradação (%)</b>
1,5	5	I	113	136	1,1
		II	284	305	88,4
1,5	9	I	87	124	2,6
		II	280	307	90,1
1,5	16	I	39	60	3,2
		II	120	135	4,5
		III	218	231	7,2
		IV	290	305	66,9
2,3	5	I	45	61	3,2
		II	118	129	4,1
		III	217	228	6,9
		IV	288	304	65,8
2,3	9	I	45	81	7,6
		II	277	303	69,7
2,3	16	I	108	136	6,8
		II	211	211	4,4
		III	240	244	4,1
		III	289	304	66,9
4,0	9	I	112	137	8,3
		II	217	222	11,4
		III	289	309	76,2
4,0	16	I	100	122	13,5
		II	278	302	65,4

**Tabela 13. Temperaturas de início e de máxima degradação térmica para as blendas com agroquímico.**

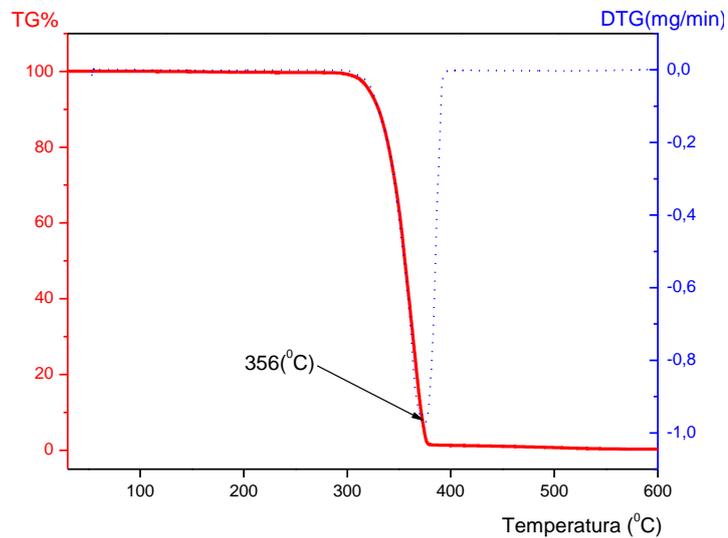
<b>Razão SPI/PLA</b>	<b>Plastificante (%)</b>	<b>NPK</b>	<b>Estágio</b>	<b>T onset (°C)</b>	<b>T<sub>max</sub> (°C)</b>	<b>Degradação (%)</b>
1,5	5	8	I	83	86	1,90
			II	301	322	69,53
1,5	9	8	I	208	222	13,22
			II	311	327	78,16
			III	698	749	16,89
1,5	16	8	II	292	317	75,27
2,3	9	8	I	109	138	10,21
			II	226	230	11,04
			III	310	324	61,09
			IV	640	689	24,98
2,3	16	8	I	107	136	7,94
			II	295	320	67,12
			III	677	732	17,21
4,0	16	8	I	105	127	9,21
			II	292	319	55,31
			III	675	721	14,77

A curva de decomposição térmica obtida para o componente puro usado na preparação das blendas é apresentada na Figura 29. Nesta curva de decomposição térmica, típica da SPI, verificam-se duas perdas de massa importantes. A primeira etapa (até 100 °C) corresponde a eliminação de moléculas de água presentes na SPI. O segundo processo, tendo início em 190 °C e atingindo a máxima velocidade de decomposição em 309 °C, correspondente à degradação das diferentes frações protéicas presentes na SPI.



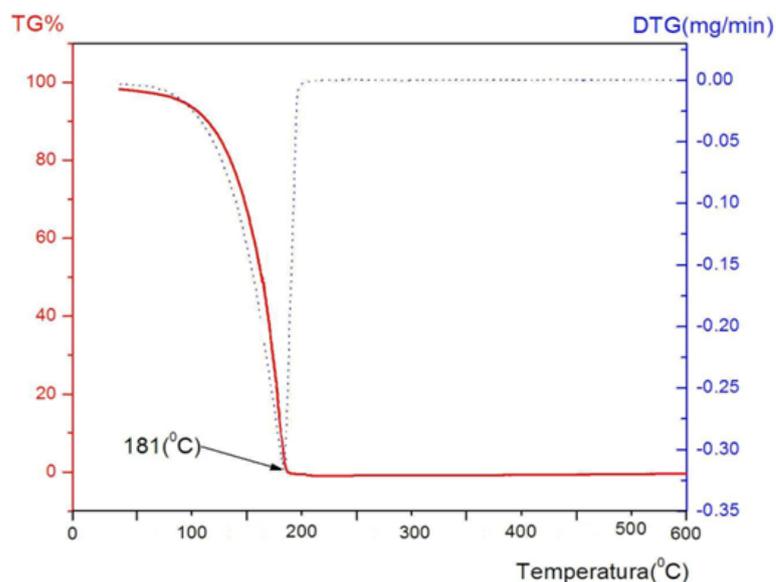
**Figura 29- Curvas de decomposição térmica (TG (—) e DTG (---)) típica para o componente puro (SPI), medida com velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.**

Na Figura 30 é apresentada a curva de decomposição térmica referente ao PLA, onde se observa uma única perda de massa concisa, com temperatura de máxima decomposição em 356 °C.



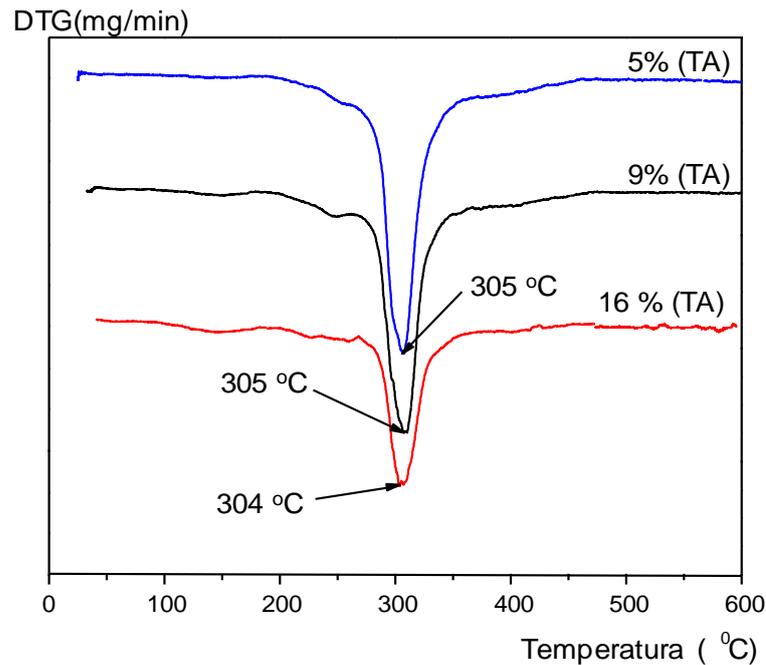
**Figura 30- Curvas de decomposição térmica (TG (—) e DTG (---)) típica para o componente puro (PLA), medida com velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.**

A curva de decomposição térmica referente à TA (Figura 31) apresentou uma única perda de massa igualmente concisa, com temperatura de máxima decomposição em 181 °C.



**Figura 31- Curvas de decomposição térmica (TG (—) e DTG (---)) típica para o componente puro (TA), medida com velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.**

As blendas SPI/PLA/TA, cujas curvas de decomposição térmica são ilustradas na Figura 32, apresentaram uma superposição dos processos de perda de massa dos componentes puros. Com o aumento do teor de plastificante é possível observar um aumento da perda de massa referente ao mesmo (180 °C). Além disto, quando comparadas aos polímeros puros (SPI e PLA), as blendas apresentaram uma ligeira redução (aproximadamente 5 °C) em comparação com a temperatura de máxima decomposição da proteína pura e cerca de 50 °C comparado ao PLA puro para a perda de massa mais importante. Esta redução ocorre devido ao aumento da mobilidade da cadeia polimérica proporcionada pela TA.



**Figura 32 – Curva de decomposição térmica (DTG) para as blendas com razão SPI/PLA de 1,5 com diferentes concentrações de plastificante (TA) obtidas com velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.**

### ***Conclusões parciais***

A mobilidade das macromoléculas é afetada pelo grau de cristalinidade, ou seja, a dissipação de energia térmica e o grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas, ou envelhecimento estão diretamente ligados. Desta forma, no momento em que o plastificante é adicionado às blendas, é favorecida uma maior mobilidade e, conseqüentemente, maior dissipação da energia térmica, fazendo com que as temperaturas de máxima decomposição dos materiais se movam para menores valores.

#### 5.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR dos produtos gasosos das blendas SPI/PLA/TA e SPI/PLA/TA/NPK foram analisados com o intuito de melhor compreender a degradação térmica das blendas.

A Figura 33 fornece dados relevantes como base para análise dos espectros obtidos por FTIR para a amostra de SPI. Pode-se verificar o tempo de máxima degradação em função da banda de absorção para as amostras, coletando-se assim os espectros na região de interesse.

A taxa de aquecimento deste experimento foi de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , e pode ser visualizada a liberação dos gases provenientes da degradação térmica do polímero. Esta degradação se inicia em 20 minutos e finaliza em aproximadamente 40 minutos, equivalendo às temperaturas  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Estas análises revelaram as bandas de absorção características que são apresentadas na Figura 33.

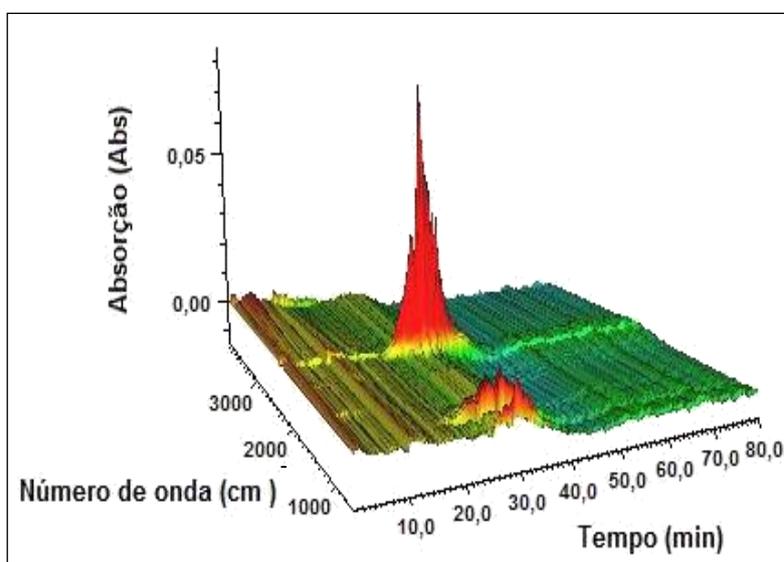
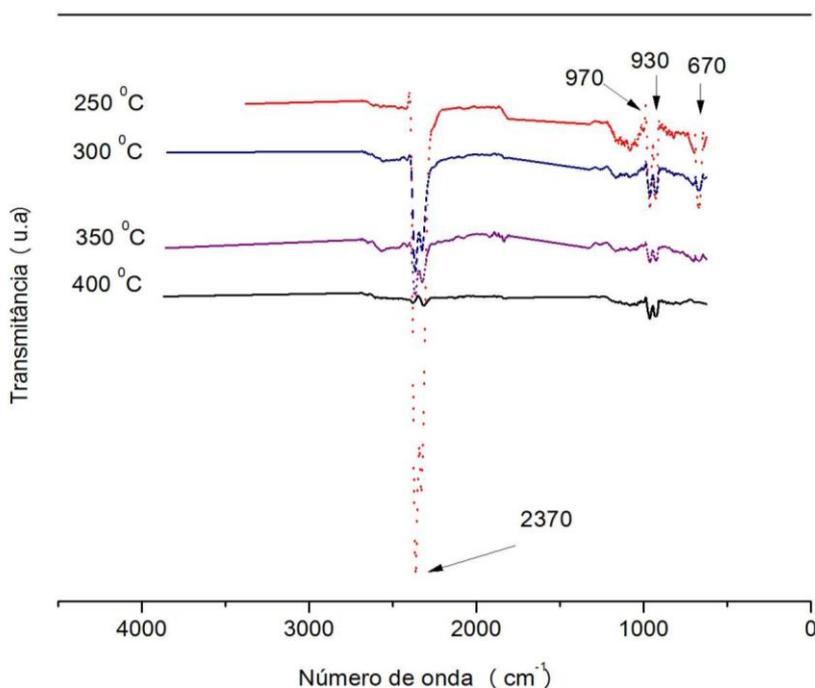


Figura 33- Imagem 3D obtida a partir dos resíduos gasosos de SPI analisados por FTIR, durante a degradação térmica.

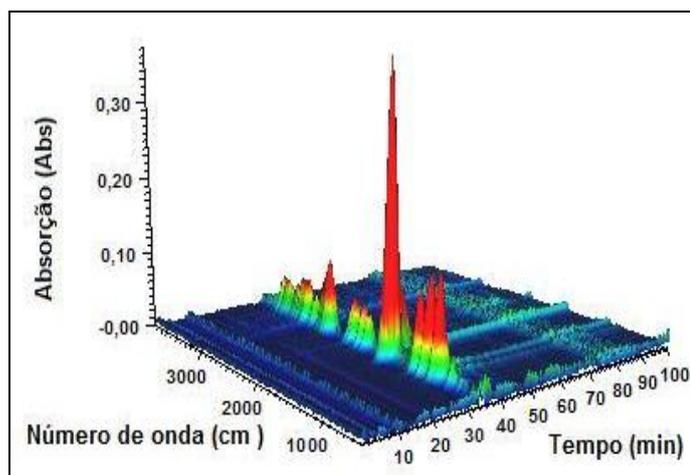
A Figura 34 corrobora os dados apresentados na Figura 11 e mostra os espectros na região do infravermelho dos resíduos gasosos da SPI durante a degradação térmica em

diferentes temperaturas, as quais foram definidas na imagem 3D para o principal estágio de decomposição do sistema analisado. Foram visualizadas bandas características de  $\text{CO}_2(\text{g})$  em  $2370\text{ cm}^{-1}$  e em  $970$  e  $930\text{ cm}^{-1}$ , bandas características de  $\text{NH}_3(\text{g})$ . Outra banda vibracional pode ser observada em  $670\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{CH}_2)$ ) que sugere a liberação de hidrocarbonetos insaturados.



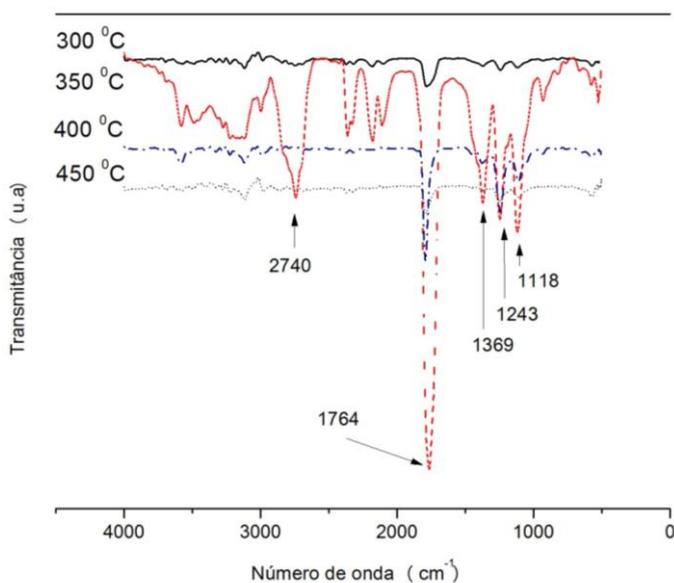
**Figura 34-** Espectros FTIR para os resíduos gasosos de SPI, durante a degradação térmica em diferentes temperaturas.

Observa-se na Figura 35 que, entre os tempos de 30 e 40 minutos, houve a formação das bandas características do PLA. O tempo de máxima degradação se situa em aproximadamente 35 min de análise, o que corresponde a 350 °C. O espectro (Figura 36) foi coletado nesta temperatura.



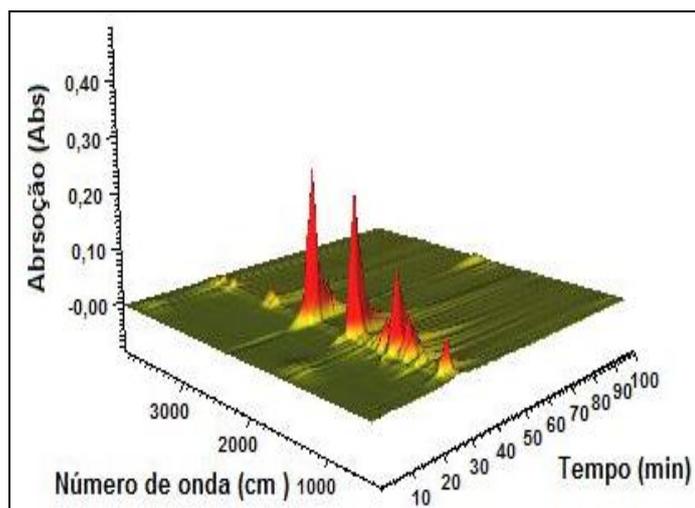
**Figura 35-** Imagem 3D obtida a partir dos resíduos gasosos do material puro PLA analisados por FTIR, durante a degradação térmica.

A degradação térmica do PLA produz compostos gasosos com bandas características. Estas bandas estão associadas às vibrações dos grupos C=O em  $1764\text{ cm}^{-1}$ , -C-O-C- e -C-O entre  $1050\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ , e -O-H em  $2740\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1369\text{ cm}^{-1}$  é atribuída á deformação angular de grupos -CH<sub>3</sub> presentes na cadeia alifática do PLA.



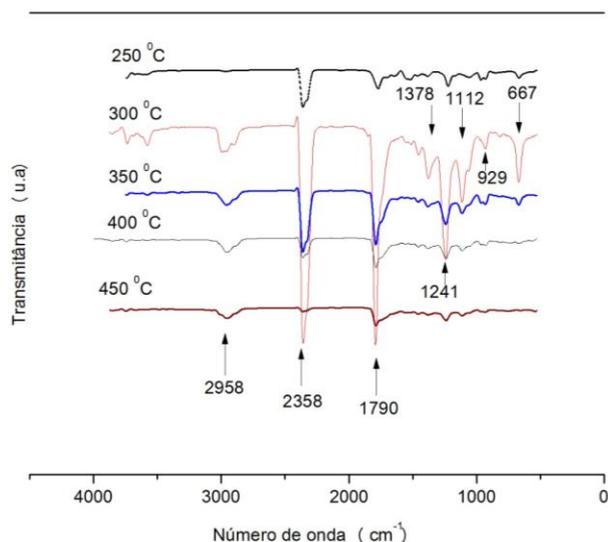
**Figura 36-** Espectros FTIR para os resíduos gasosos de PLA, durante a degradação térmica em diferentes temperaturas.

A partir da Figura 37, podem ser visualizadas as bandas de absorção para a blenda SPI/PLA, com máxima degradação em aproximadamente 30 minutos. Os espectros coletados com base nesta imagem podem ser visualizados na Figura 37.



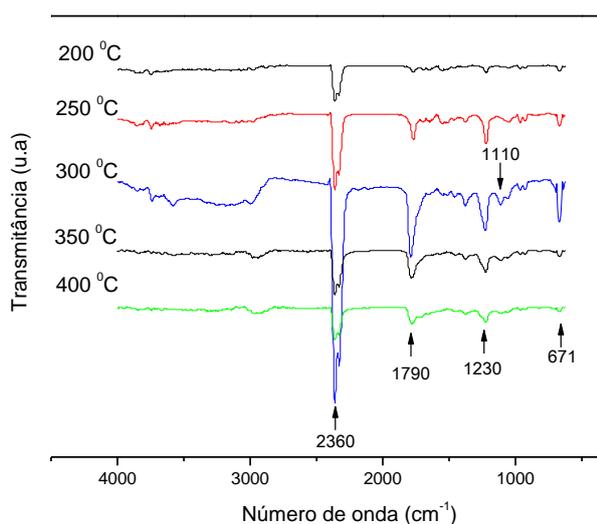
**Figura 37-** Imagem 3D obtida a partir dos resíduos gasosos para a amostra SPI/PLA analisados por FTIR, durante a degradação térmica.

Podem-se verificar bandas de absorção características dos componentes da blenda (Figura 38), com maior absorção em 300 °C. Bandas características associadas às vibrações do grupo C=O são verificadas em 1790 cm<sup>-1</sup>. A banda em 1378 cm<sup>-1</sup> é atribuída á deformação angular de grupos -CH<sub>3</sub>, presentes na molécula do PLA. Em 3580 cm<sup>-1</sup> é observada uma banda referente aos grupos O-H e N-H, enquanto que as deformações axiais C-H referentes aos grupos -CH<sub>2</sub> e -CH<sub>3</sub> aparecem na faixa 2980-2850 cm<sup>-1</sup>. A 400 °C são observadas as bandas de absorção referentes à v(C-H) na faixa de 2980- 2850 cm<sup>-1</sup> que exibiram menor transmitância devido às cadeias alifáticas do PLA.



**Figura 38- Espectro de FTIR obtido a partir dos resíduos gasosos para a amostra SPI/PLA/TA analisados por FTIR, durante a degradação térmica.**

Na Figura 39 verificam-se as mesmas bandas observadas nos espectros dos materiais puros e da blenda sem NPK. Para temperaturas até 400 °C, não foram identificadas novas bandas, referentes ao NPK. Porém a banda em aproximadamente 1110  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída,  $\nu(\text{PO}_2^-)$  ou  $\nu(\text{P-OH})$  de ésteres de fosfato, os quais estão presentes tanto na SPI como na composição do agroquímico.



**Figura 39- Espectro de FTIR obtido a partir dos resíduos gasosos para a amostra SPI/PLA/TA/NPK analisados por FTIR, durante a degradação térmica.**

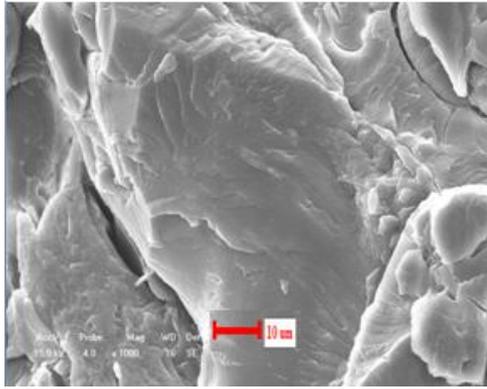
### *Conclusões parciais*

De acordo com estes resultados, pode-se dizer que as blendas não apresentaram formação de novas ligação química entre as fases, o que não se descarta interações físico-químicas entre determinados grupos atômicos. Somente foram identificadas as ligações referentes aos materiais puros. Também não foi evidenciada a ligação efetiva do NPK à matriz.

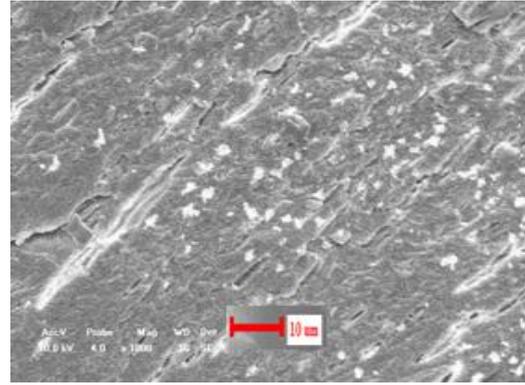
### ***5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura***

Observa-se através das micrografias das blendas Figura 40 que não existe formação ou separação de fases em escala micrométrica para as amostras com razão SPI/PLA de 1,5 (Figuras 40 (a) (b) (c)) com diferentes concentrações de plastificante. Somente com a adição do nutriente NPK (Figuras 40 (d) (e) (f)) torna-se possível a distinção das fases, observando-se uma dispersão do nutriente na ordem micrométrica. Esta dispersão (onde também pode ser observada a dispersão regular do agroquímico) evidencia que os nutrientes não estão ligados de forma alguma a matriz polimérica.

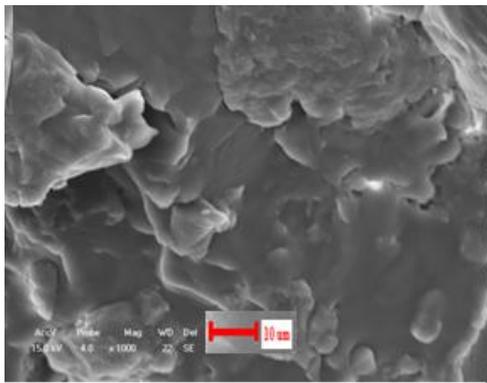
Também pode ser observado na Figura 40 que os domínios de SPI são contínuos para as misturas, enquanto que os domínios de PLA estão dispersos na fase SPI. A morfologia de uma blenda polimérica depende de vários fatores, tais como: adesão interfacial (incluindo, relação de volume de fase), relação de viscosidade, dos componentes e das condições de processamento [42]. A SPI contém 90% de proteína de soja que é altamente polar e hidrofílica, enquanto que o PLA é hidrofóbico. Estas características antagônicas conduzem à pobre adesão interfacial entre as duas fases. Porém, o que foi observado neste experimento é uma fase contínua, não podemos afirmar qual a fase pertencente a cada composto, mas isso não indica a presença de uma única fase. Segundo Signori, a alta viscosidade da fase SPI proporciona uma fase contínua para blendas SPI/PLA [41].



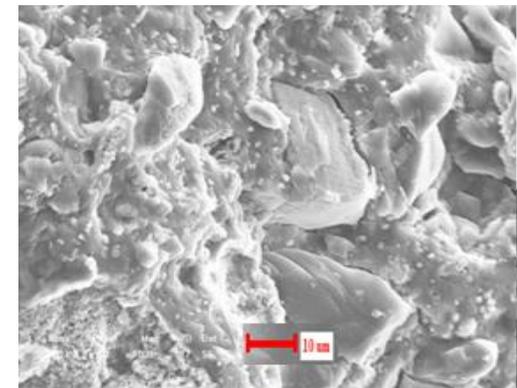
(a)



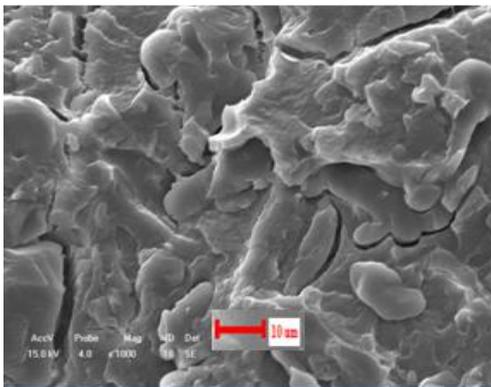
(d)



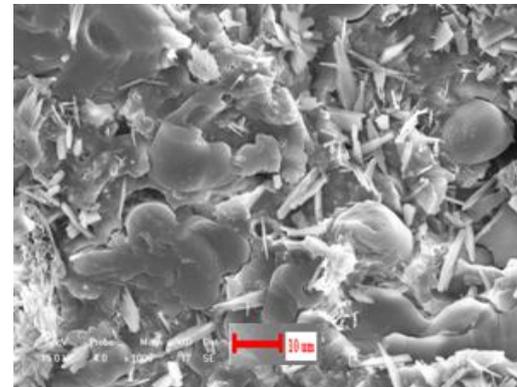
(b)



(e)



(c)

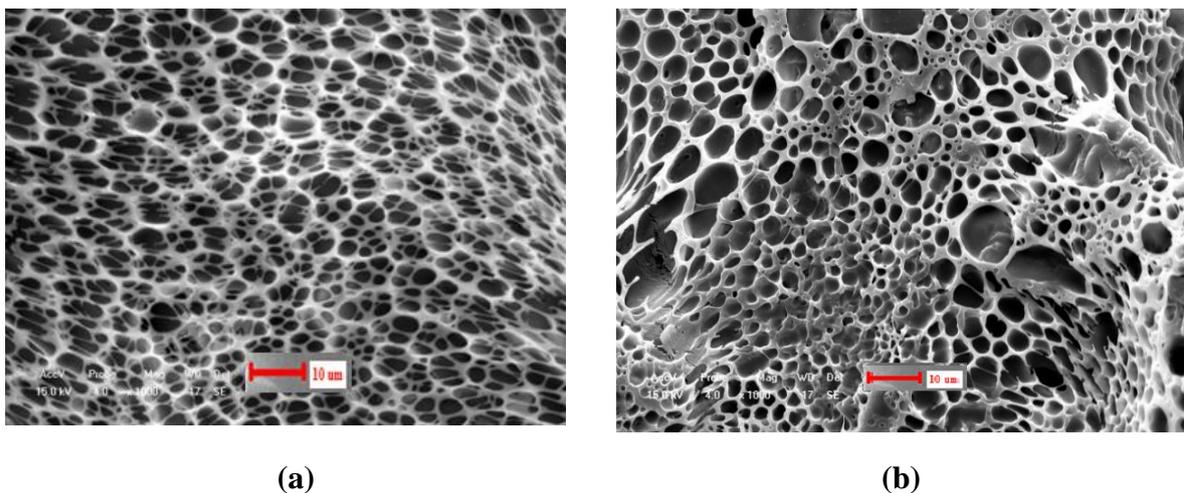


(f)

**Figura 40- Microscopia das amostras com mesma razão SPI/PLA (1,5) e diferentes teores de plastificantes sem ((a) 5% (b) 9%, (c) 16%) e com NPK ((d) 5%, (e) 9%, (f) 16%) com magnificação de 1000x.**

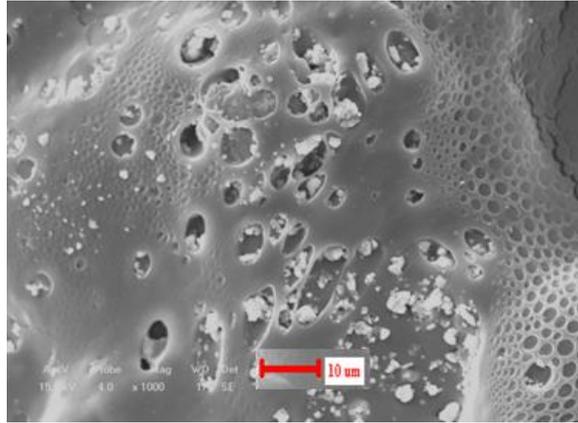
Na Figura 41 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura da secção transversal das blendas SPI/PLA/TA das amostras com razão SPI/PLA 1,5 (Figura 41 (a)) e

4,0 (Figura 41 (b)) após imersão em  $\text{CHCl}_3$ . É possível observar que não existe formação ou separação de fases. Porém, após revelação de fases usando solvente seletivo para o PLA, verifica-se a presença de uma matriz porosa e altamente ordenada de SPI na qual os domínios de PLA estão dispersos como resultado de uma boa adesão interfacial. Resultados semelhantes foram obtidos por Zhang e colaboradores [43] para blendas a base de proteína concentrada de soja (SPC), PLA e glicerol compatibilizadas com poli(2-etil-2-oxazolina) (PEOX). Segundo os autores, este tipo de estrutura pode ser obtido quando a adesão entre as fases é aumentada pela redução da viscosidade da proteína de soja devido às fracas interações intermoleculares.



**Figura 41-** Micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a blenda SPI/PLA/TA – com razão SPI/PLA 1,5 (a) e 4,0 (b), com imersão em  $\text{CHCl}_3$ . Magnificação de 1000x.

Na Figura 42 a amostra SPI/PLA/TA/NPK, foi igualmente submetida a ataque químico. Observa-se que o NPK está disperso de forma regular nos sítios onde o PLA da mesma forma está alojado. Este teste confirma que o NPK não interage e não se liga à matriz.



**Figura 42-** Micrografia eletrônica de varredura da blenda SPI/PLA/TA/NPK – com razão SPI/PLA 4,0 com imersão em  $\text{CHCl}_3$ . Magnificação de 1000x.

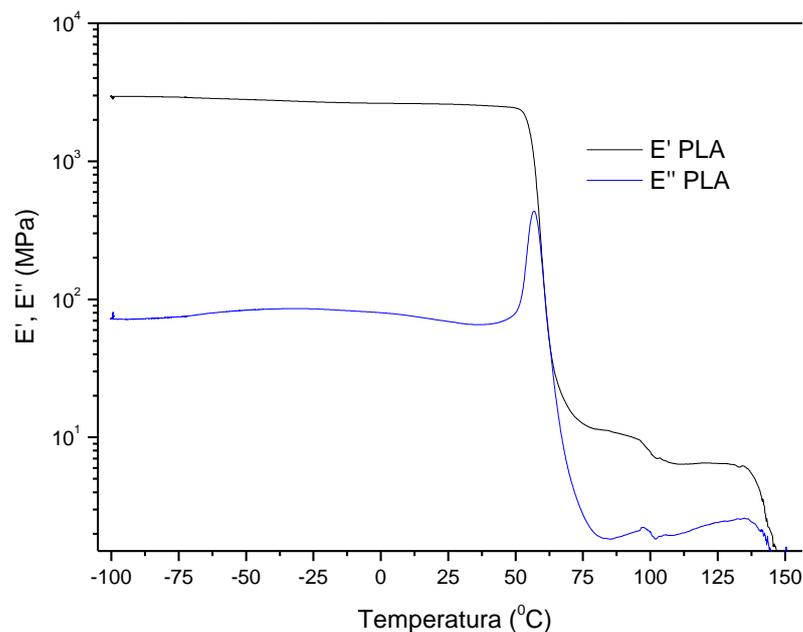
### ***Conclusões parciais***

Os resultados dos ensaios de micrografia evidenciam que as blendas apresentam boa homogeneidade, observamos uma fase contínua não podendo concluir a quem pertence essa fase, possivelmente a SPI por possuir uma alta viscosidade. Para as blendas com NPK, a regularidade na dispersão do mesmo na matriz polimérica ocorre em escala micrométrica.

## 5.6. Análise Dinâmico-Mecânica

Através das análises dinâmico-mecânicas obtém-se o comportamento viscoelástico de sólidos. Desta forma, a Figura 43 apresenta o comportamento dos módulos de armazenamento e de perda para o PLA puro, em função da temperatura.

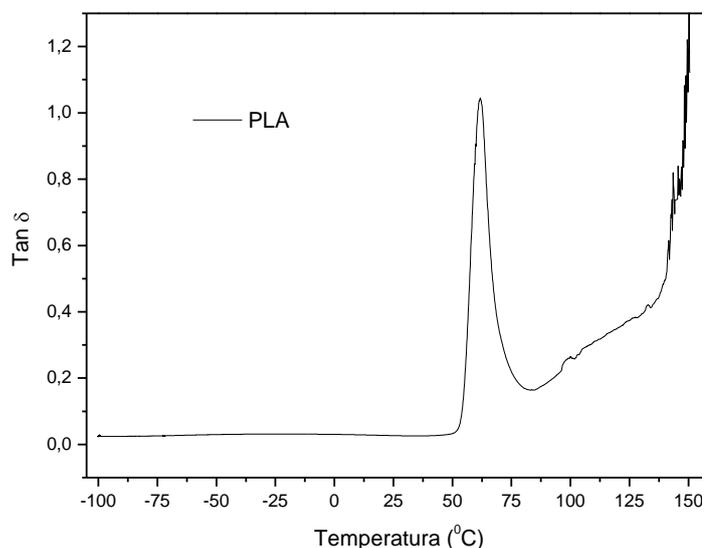
O PLA puro tornou-se quase amorfo, como visto por DSC, depois do preparo das blendas. O PLA torna-se flexível quando as temperaturas elevam-se acima da transição- $\alpha$  (pico em aproximadamente 60 °C). Consequentemente foi observado um grande pico referente à esta transição no termograma de DMA. Uma deformação severa do PLA puro acontece à temperaturas acima da  $T_g$ , essa deformação finaliza em aproximadamente 80 °C.



**Figura 43- Comportamento do módulo de armazenamento e perda em função da temperatura para o PLA puro.**

Na Figura 44 visualiza-se um único pico na curva  $\text{Tan } \delta$ , este pico é característico da transição- $\alpha$ , caracterizando assim a  $T_g$  do material (PLA), que está situada em 61 °C. A

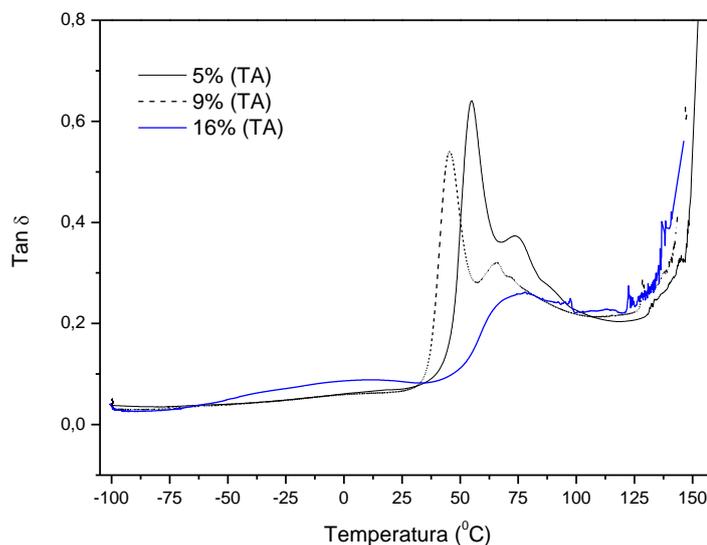
elevação na curva a partir dos 80 °C pode estar associada a uma possível cristalização a frio, característica do PLA.



**Figura 44- Comportamento da  $\tan\delta$  em função da temperatura para o PLA puro.**

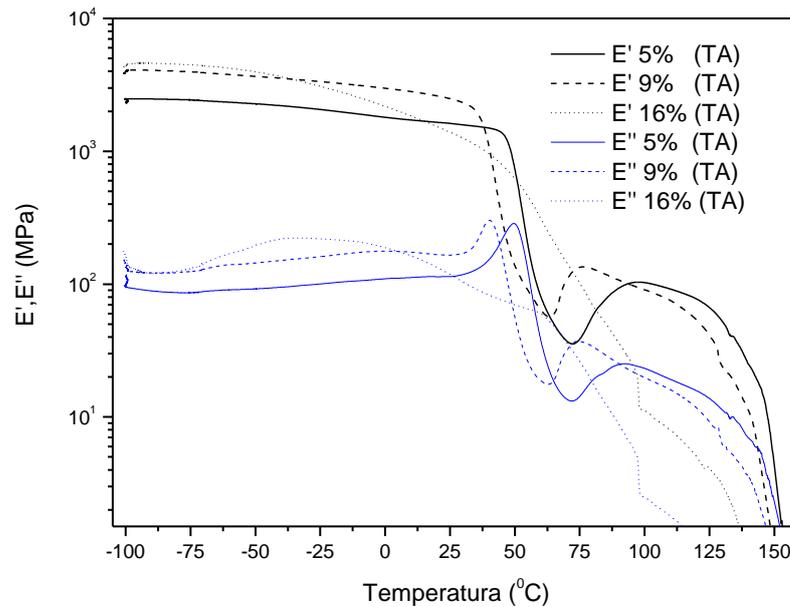
A Figura 45 apresenta as curvas da variação de  $\tan \delta$ , ambos em função da temperatura, para blendas de SPI/PLA com diferentes concentrações de plastificante à frequência constante de 1 Hz. As propriedades mecânicas dinâmicas das blendas sofreram grandes mudanças devido à adição do plastificante. Houve um aumento considerável na mobilidade de cadeias moleculares do material quando as temperaturas situaram-se acima da transição- $\alpha$  (pico em aproximadamente 60 °C) . Uma deformação elástica referente ao PLA ocorreu próxima à temperatura de sua  $T_g$ , finalizando em 80 °C. Na curva correspondente à blenda com 9% de TA, observou-se um deslocamento para temperaturas mais baixas da  $T_g$ , confirmando os resultados obtidos por DSC e evidenciando o efeito plastificante. O pico de  $\tan \delta$  para a amostra com 16% de TA é muito discreto e na forma de ombro. Com a redução da temperatura o valor de  $\tan \delta$  aumenta até um máximo. Uma possível interpretação para esse fato é a ocorrência de separação de fase no sistema, gerando uma fase rígida e uma

móvel. A fase móvel amortece as respostas dos cristais referentes ao PLA, tornando difícil a detecção de suas transições.



**Figura 45- Efeito do plastificante (TA) na curva  $\text{Tan } \delta$  obtidos por análises dinâmico- mecânicas, para as blendas com razão SPI/PLA de 1,5.**

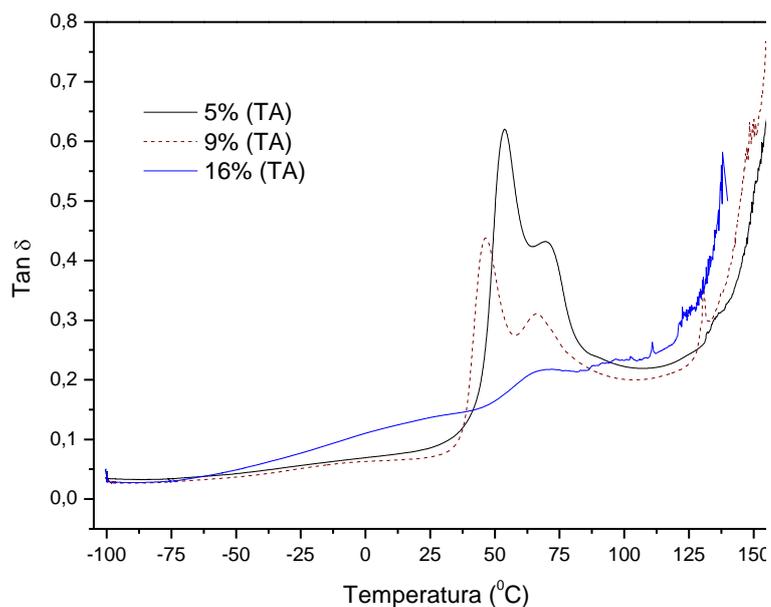
Os módulos de armazenamento,  $E'$  e de perda  $E''$ , das blendas com razão SPI/PLA 1,5 em função da temperatura são apresentados na Figura 46. Caracterizadas por um decréscimo abrupto no módulo de armazenamento em aproximadamente 50 °C, estão situadas as relaxações referentes à transição vítrea do PLA. Também pode ser verificado que à medida que é aumentada a concentração de TA, a relaxação associada à  $T_g$  move-se para baixas temperaturas, como visto anteriormente por DSC. Pode-se visualizar uma segunda relaxação acentuada em torno de 140 °C, esta mudança pode estar relacionada à transição-  $\alpha_a$ , ou seja, à  $T_g$  da SPI, e em seguida a fusão do PLA, como discutido anteriormente. Não foi possível identificar a temperatura exata da  $T_g$  da SPI, devido à sua localização (juntamente com a fusão do PLA).



**Figura 46- Comportamento dos módulos de armazenamento e perda em função da temperatura para os sistemas com diferentes teores de TA, para as blendas com razão SPI/PLA de 1,5.**

O  $E'$  da SPI exibiu um pico na mesma faixa de temperatura (140 °C). Porém, em seguida inicia-se a fusão dos primeiros cristais do PLA, tornando difícil a identificação da mesma (Figura 47). Estudos prévios indicaram que a  $T_g$  da SPI pura está situada por volta de 140 °C e que seu valor poderia ser reduzido por meio de absorção de umidade ou por acréscimo de plastificantes [44]. O pico referente ao PLA nas misturas foi reduzido, quando comparado ao material puro, devido ao componente SPI ainda estar no estado vítreo na faixa da transição- $\alpha$  do PLA. Na Figura 47, duas transições podem ser observadas para a blenda SPI/PLA/NPK. O primeiro pico corresponde à transição- $\alpha$  dos domínios de PLA enquanto que o segundo pico é atribuído à transição- $\alpha$  dos domínios de SPI nas misturas. Com relação à adição de TA, a transição- $\alpha$  do domínio de SPI praticamente não se altera, enquanto que os domínios de PLA mostraram grande mudança. Esta mudança pode estar relacionada a uma melhor compatibilidade entre os dois domínios, podendo haver uma miscibilidade entre o PLA e a TA. As blendas demonstraram um  $E'$  mais alto que o PLA e a SPI isoladamente, à

temperaturas abaixo da transição- $\alpha$  do domínio de PLA. Esta mudança poderia ser relacionada à baixa absorção de umidade da SPI, fazendo com que o material se torne mais duro. Para a curva com 16% de TA, já não são perceptíveis picos e a amplitude cai drasticamente, tornando difícil a identificação das fases rígida e móvel. Esta mudança pode ser explicada pela grande mobilidade das cadeias poliméricas, proporcionada pelo plastificante.



**Figura 47- Comportamento da  $\text{Tan } \delta$  em função da temperatura para os sistemas SPI/PLA/NPK com razão SPI/PLA de 1,5 e diferentes teores de TA.**

### ***Conclusões parciais***

As técnicas de caracterização das propriedades mecânicas das blendas no estado sólido (DMA) foram de grande importância na avaliação morfológica das mesmas. A adição de TA revelou ser mais influente principalmente na componente elástica ( $E'$ ) das blendas. Essa resposta elástica é muito superior a resposta viscosa, sendo, desta forma, a principal componente do módulo elástico complexo, evidenciando a influência do plastificante na mobilidade das macromoléculas.

### 5.7. Biodegradação e Análise de Solo

A biodegradação das blendas foi realizada em solo, simulando um ambiente favorável ao crescimento de microrganismos. A Tabela 14 apresenta os resultados das análises físico-químicas do solo utilizado no ensaio antes e após a biodegradação. As mudanças nos valores do pH, após 15 dias de ensaio, pode estar relacionada à grande quantidade de sulfato presente na blenda. As quantidades de enxofre, potássio e fósforo foram duplicadas, comprovando que houve liberação do agroquímico presente na blenda. O monitoramento de parâmetros do solo, tais como pH e percentual de matéria orgânica são de extrema importância, visto que constituem um meio para o desenvolvimento e crescimento de variados tipos de microrganismos.

**Tabela 14. Caracterização completa do solo utilizado antes e após ensaio de biodegradação.**

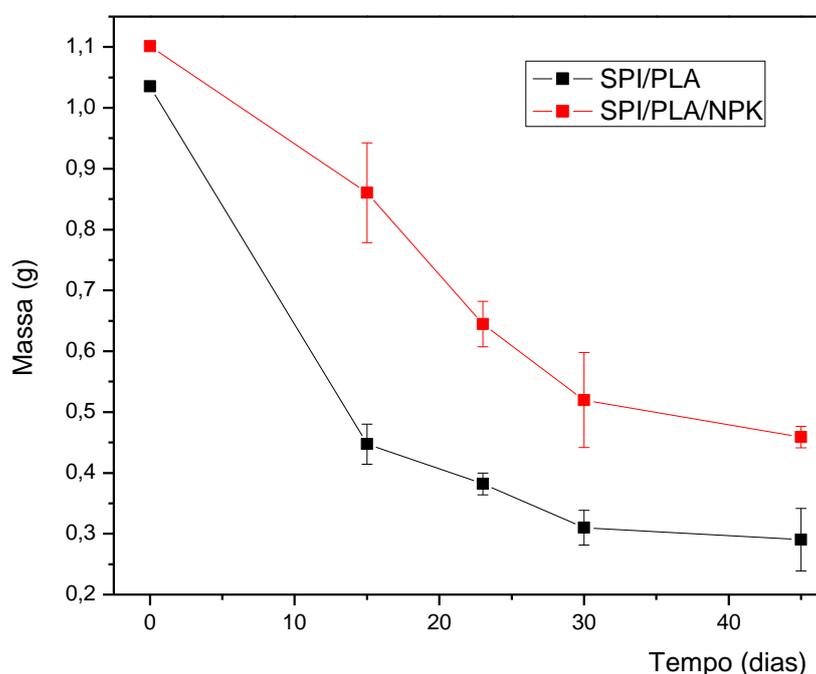
Tempo (dias)	Parâmetro							
	pH	Ca <sup>a</sup>	Mg	S	K	P	%MO <sup>b</sup>	%Argila
0	7,3	13,0	2,9	8,2	1,1	174,3	4,4	25
15	6,3	18,1	3,3	66,4	2,1	313,6	5,2	20
23	6,2	17,2	3,2	69,0	2,1	309,3	5,4	20

<sup>a</sup>Concentração em mg/dm<sup>3</sup> de solo

<sup>b</sup>Percentual de matéria orgânica no solo

Na Figura 48 pode-se visualizar a perda de massa das amostras após serem submetidas ao ensaio de biodegradação em solo simulado segundo ASTM G160 [39]. Verificou-se perda de massa de 55% nos primeiros 15 dias para as blendas SPI/PLA sem NPK. Essa perda é contínua, porém aos 45 dias de ensaio já não é possível dar continuidade ao mesmo, pois as amostras se encontram totalmente sem propriedades mecânicas e a qualquer contato se fragmentam, impossibilitando a pesagem das mesmas. Essa perda de massa evidencia que

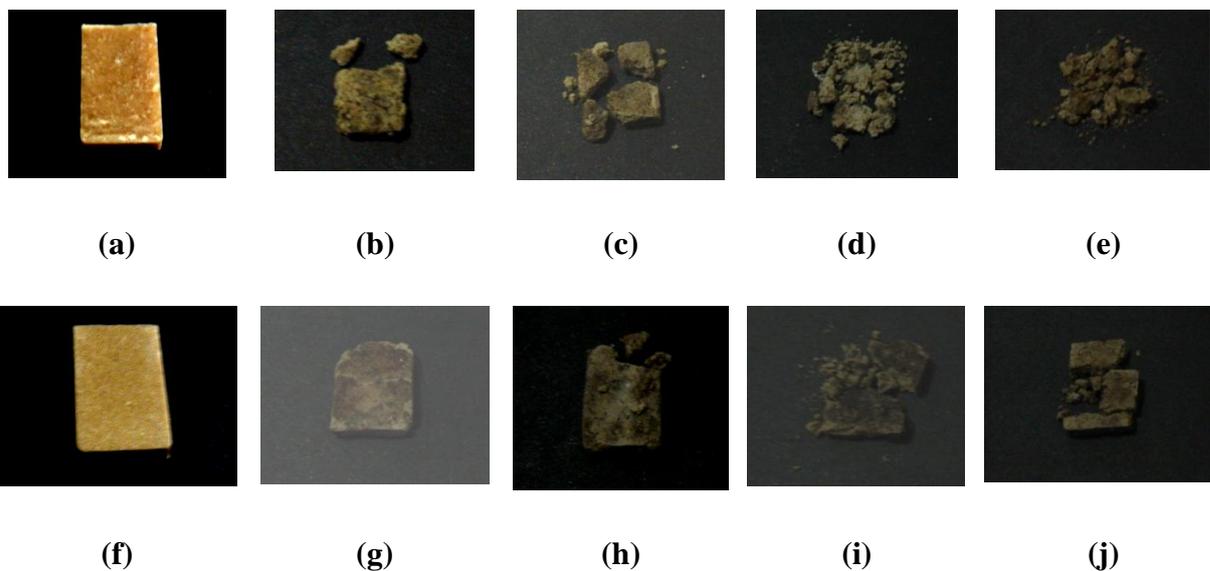
todos os componentes da blenda são biodegradáveis. O efeito observado para as blendas com NPK é semelhante, porém um pouco retardado quando comparado à blenda sem o agroquímico. Os sais podem criar um ambiente hostil aos microrganismos, devido a alta pressão osmótica, que provoca a ruptura das membranas celulares. Também foi observado que as propriedades mecânicas se mantiveram por mais tempo, sendo assim possível modular a degradação e, conseqüentemente, a liberação do agroquímico no solo. Em comparação com a blenda sem NPK, a perda de massa das blendas com o NPK foi 30% menor.



**Figura 48-** Perda de massa em função do tempo para amostras SPI/PLA/TA e SPI/PLA/TA/NPK submetidas à degradação em solo simulado.

Para melhor visualização dos resultados, foram feitas fotografias para acompanhar a evolução da degradação das blendas. Na Figura 49 (b) 15 dias, (c) 23 dias, (d) 30 dias, (e) 45 dias de ensaio para as blendas sem NPK, podem-se verificar as perdas de propriedades mecânicas das amostras. Juntamente com a perda de massa descrita anteriormente, é notável a degradação. A fragmentação das amostras se torna mais acentuada após 23 dias (Figuras 49

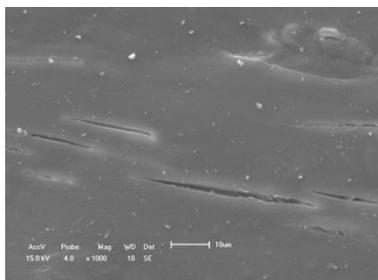
(d) e (e)). Já para as amostras com NPK, correspondentes as Figuras 49 (g), (h), (i) e (j), (15, 23, 30 e 45 dias, respectivamente) não foi verificado o mesmo padrão de fragmentação das amostras sem NPK. Estes resultados sugerem que os sais mantiveram por mais tempo as propriedades mecânicas e retardaram a biodegradação do substrato.



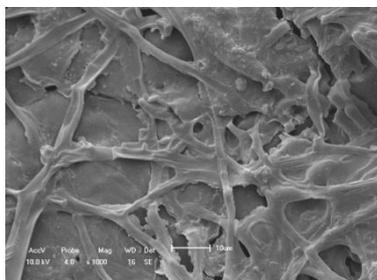
**Figura 49-** Fotografia para amostras submetidas a ensaios de biodegradação SPI/PLA, (a) 0 dias (b) 15 dias (c) 23 dias (d) 30 dias (e) 45 dias e para as blendas SPI/PLA/NPK (f) 0 dias, (g) 15 dias, (h) 23 dias, (i) 30 dias, (j) 45 dias.

Foram realizadas micrografias das amostras SPI/PLA (Figura 50 (a)) e SPI/PLA/NPK (Figura 50 (f)), antes e após o ensaio de biodegradação. Foi observada, antes do ensaio, uma superfície regular, para as amostras sem e com NPK. Após 15 dias (Figura 50 (b)) de exposição, verificou-se o crescimento do micélio (conjuntos de hifas emaranhadas de um fungo) que também pode ser denominado como biofilme. Estas hifas estão em toda superfície da amostra, independentemente da presença do NPK (Figura 50 (g)). À medida que o ensaio decorreu foram observadas ainda colônias de fungos, porém sem a formação de uma superfície (como anteriormente, na Figura 50 (c)). Nas amostras com 23 dias, há o aparecimento de espaços vazios e o biofilme já não é predominante. Na Figura 50(h) ainda é

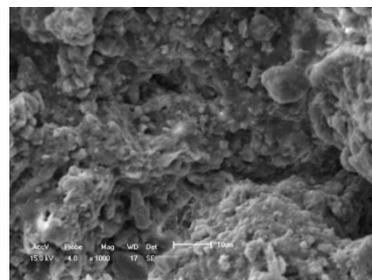
possível verificar a presença das hifas ao longo da superfície. Nas amostras com 45 dias de ensaio (Figura 50 (e) e (j)), já não é possível visualizar superfície remanescente.



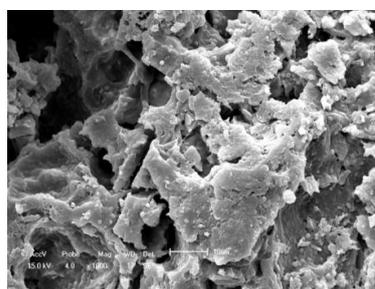
(a)



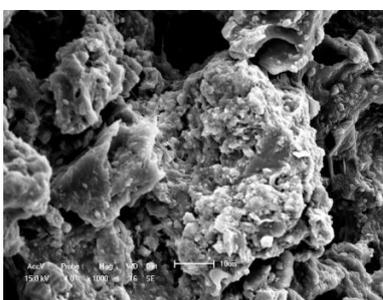
(b)



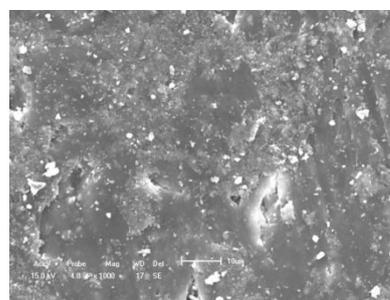
(c)



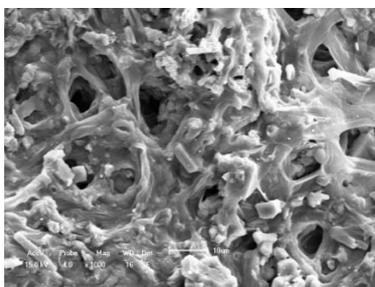
(d)



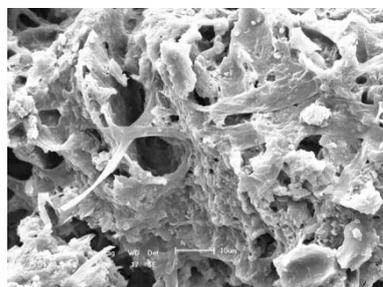
(e)



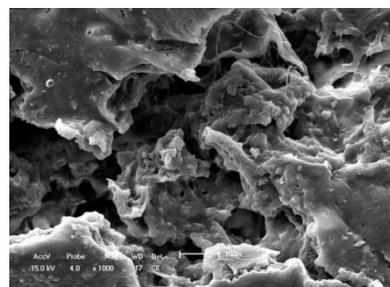
(f)



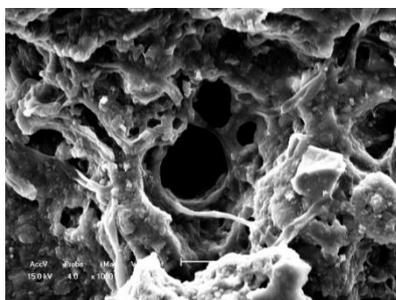
(g)



(h)



(i)

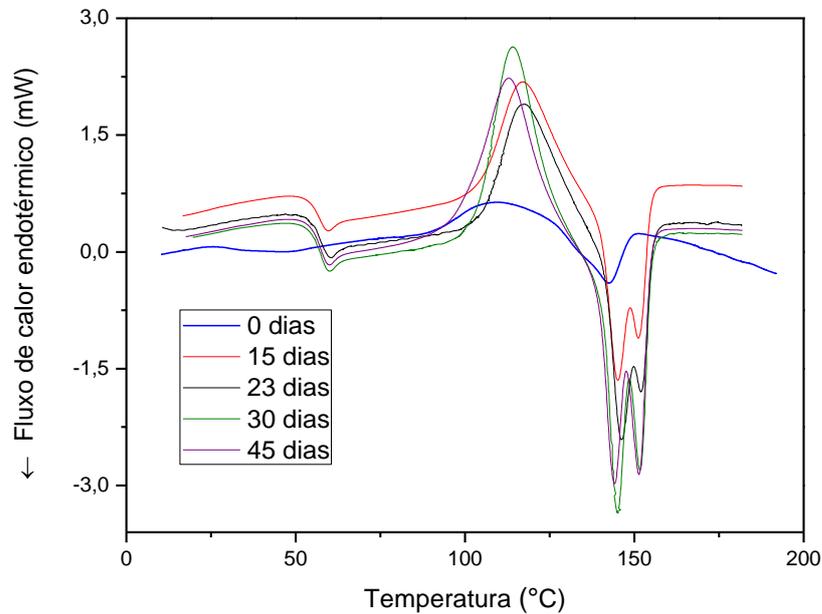


(j)

**Figura 50- Microscopia para amostras submetidas a ensaios de biodegradação SPI/PLA, (a) 0 dias (b) 15 dias (c) 23 dias (d) 30 dias (e) 45 dias e para as blendas SPI/PLA/NPK (f) 0 dias, (g) 15 dias, (h) 23 dias, (i) 30 dias, (j) 45 dias, com magnificação de 1000x.**

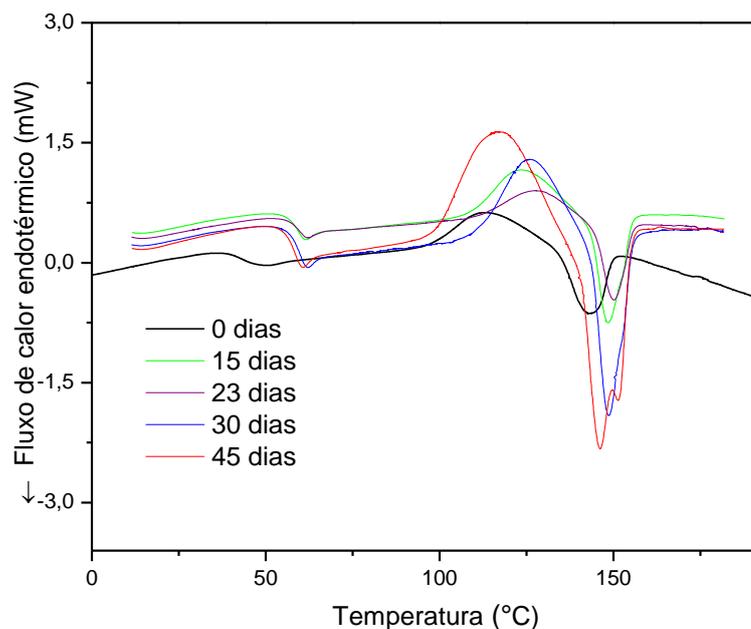
Na Figura 51 estão apresentados os termogramas para as blendas SPI/PLA sem NPK. As amostras foram coletadas semanalmente e submetidas ao ensaio térmico. Pode-se verificar para a curva em azul correspondente a amostra antes do ensaio, a  $T_g$  em aproximadamente 30 °C. Também é verificada uma cristalização a frio com início a 90 °C. Esta cristalização a frio se dá pela movimentação das cadeias poliméricas após a  $T_g$ , permitindo a organização da parte cristalina da blenda. Logo após com pico em 141 °C, verificou-se a fusão do PLA. Para as amostras com 15 dias (curva em vermelho) de ensaio, a  $T_g$  do material se deslocou para temperaturas maiores, por volta dos 56 °C como no PLA puro. Isto pode estar ocorrendo devido a uma possível exsudação do plastificante presente nas amostras. Outro processo é observado quando um pico endotérmico surge após a  $T_g$ . Este pico pode estar associado à relaxação entálpica que é dependente da história térmica da amostra, ou seja, do tempo em que a amostra fica submetida a um tratamento térmico de envelhecimento. Possivelmente devido à biodegradação esta relaxação se faz presente. Também se verifica que a amplitude associada à cristalização a frio do PLA aumenta de maneira importante, em relação à blenda que não foi submetida ao ensaio de biodegradação. Este pico exotérmico está relacionado à reorganização dos domínios amorfos em cristalinos, por causa da flexibilidade macromolecular aumentada e mobilidade em temperatura crescente, que também pode estar associada à redução da massa molecular das amostras. Outro fator importante observado nesse termograma é a formação de dois picos referentes à fusão do PLA. Este duplo pico, juntamente com o aumento da amplitude da cristalização a frio descrita anteriormente evidencia a redução do peso molecular do PLA devido à biodegradação. A polidispersão associada ao PLA é muito pequena, sendo

esta uma característica dos biopolímeros. A biodegradação promove a redução do tamanho dos cristais, que são divididos em dois grupos, sendo esta a causa dos dois picos referentes à  $T_m$ .



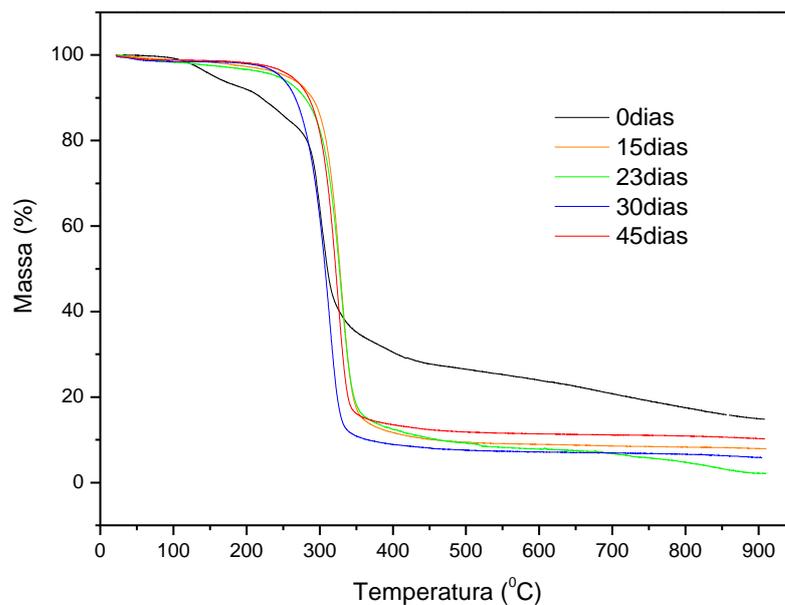
**Figura 51- Termogramas de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para as blendas SPI/PLA submetidas ao ensaio de biodegradação.**

Para as amostras com NPK submetidas à biodegradação (Figura 52), verifica-se o mesmo comportamento para as blendas sem NPK e uma possível exsudação do plastificante, fazendo com que a  $T_g$  vá para temperaturas maiores e próximas ao do PLA puro. Também foi verificado que as amplitudes associadas à cristalização a frio aumentam à medida que a degradação é maior. Conforme descrito anteriormente, a degradação das blendas com NPK, não ocorreu no mesmo ritmo comparado com as blendas sem NPK, o que se verifica somente para a curva após 45 dias de ensaio, onde se observa a redução importante da massa molar e o aparecimento do pico duplo de fusão.



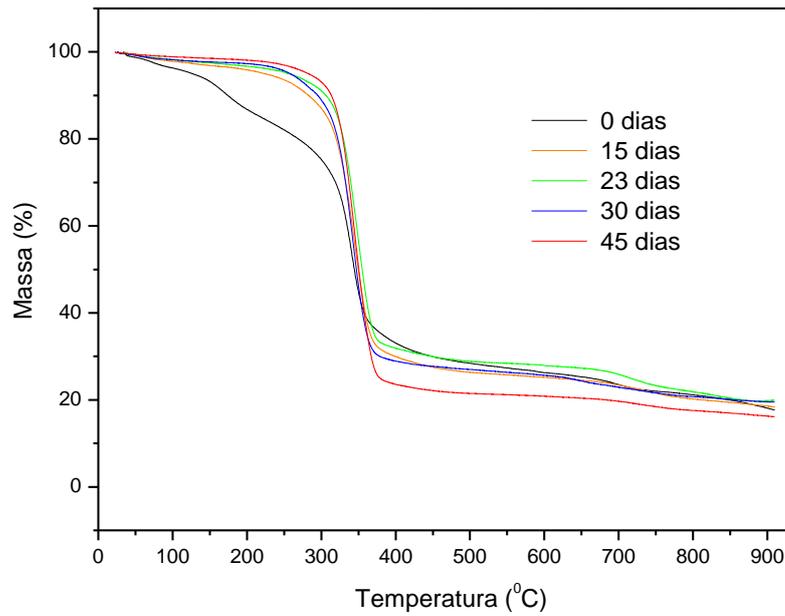
**Figura 52-** Termogramas de DSC (segunda curva de aquecimento) observado para as blendas SPI/PLA/NPK submetidas ao ensaio de biodegradação.

Submetendo as amostras SPI/PLA a análise termogravimétrica, (Figura 54) verifica-se que a perda de massa referente ao plastificante (TA), não está presente nas curvas referentes às amostras ensaiadas por biodegradação, o que corrobora com o que foi observado anteriormente por DSC, ou seja, a exsudação, biodegradação/degradação/solubilização do plastificante. Pode-se visualizar que as perdas de massa, no seu total, foram maiores, se comparadas às amostras não submetidas ao ensaio. Com isso verificou-se que a degradação dos componentes chegou a aproximadamente 100%.



**Figura 53-** Curvas de decomposição térmica para as blendas SPI/PLA submetidas ao ensaio de biodegradação, medida com velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.

Na Figura 55, referente às amostras SPI/PLA/NPK, verifica-se o mesmo comportamento referente ao plastificante. Porém, os sais presentes (NPK) fazem com que não se possa visualizar a degradação total das amostras, ficando assim somente os resíduos referentes ao NPK e outros possíveis sais presentes na composição.



**Figura 54-** Curvas de decomposição térmica para as blendas SPI/PLA/NPK submetidas ao ensaio de biodegradação, medida com velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.

### *Conclusões parciais*

Com a formação do biofilme na superfície das blendas submetidas à biodegradação, evidenciou-se que o material é biodegradável. A incorporação de NPK promoveu um retardo no tempo de biodegradação, provavelmente em função de um efeito de carga do agroquímico.

## CAPÍTULO VI

### 6. CONCLUSÕES DO TRABALHO E PERSPECTIVAS

#### 6.1 CONCLUSÕES

As blendas foram obtidas com boas propriedades físico-químicas, apesar de algumas não terem comportamento plástico suficiente para serem injetadas. Este é o caso das blendas com razão SPI/PLA de 4,0 para todos os teores de plastificantes.

A partir das análises térmicas pode-se concluir que a adição de plastificante aumenta a mobilidade molecular e, por consequência, há um decréscimo na  $T_g$ . Entretanto, este efeito só é observado nos sistemas onde a concentração de SPI é menor. À medida que é aumentada a concentração da mesma, não são observadas mudanças significativas na  $T_g$ . Este fato pode ser explicado pelo aumento da fase amorfa nas blendas e maior dificuldade na ação do plastificante, em nível intermolecular. O mesmo foi verificado para a  $T_m$ , onde o aumento da fase amorfa corresponde a um decréscimo pouco expressivo desta transição ocasionado pela maior facilidade para a fusão dos cristais.

Para as análises de degradação térmica, a adição de plastificante ou o aumento do teor de SPI não alterou substancialmente as temperaturas de decomposição das blendas, indicando a manutenção dos mecanismos de decomposição térmica. Para as blendas com agroquímicos o mesmo acontece. Supõe-se que os nutrientes estejam localizados entre os emaranhados macromoleculares das cadeias da blenda, fazendo com que as forças de interação intermoleculares diminuam, não modificando, desta forma, as propriedades térmicas das mesmas.

Na microscopia eletrônica de varredura foi observada uma boa homogeneidade do sistema, sendo observada apenas uma única fase para as blendas sem agroquímicos. Já para as blendas com agroquímico, se observa uma nova fase referente ao mesmo com boa dispersão em escala micrométrica.

Nos estudos de liberação controlada as blendas analisadas demonstraram um retardo de aproximadamente oito vezes, comparativamente à liberação somente do nutriente. O que leva a concluir que as blendas são potencialmente eficientes para os objetivos propostos neste trabalho. Portanto, a incorporação de agroquímicos na produção de blendas torna-se viável, pois quando incorporado à blenda não interfere diretamente nas características físicas do polímero tampouco em suas propriedades morfológicas, proporcionando liberação controlada eficiente.

Os ensaios de lixiviação demonstraram que o NPK lixívia do substrato polimérico (blendas) de maneira distinta, mas sem nenhuma dúvida o decréscimo de sais lixiviados é consideravelmente menor comparado ao NPK puro quando submetido ao ensaio, viabilizando o uso das blendas como redutor da lixiviação e, conseqüentemente, como importantes auxiliares na redução da contaminação de solos e águas.

Com os ensaios de biodegradação pode-se determinar que as blendas são biodegradáveis, devido à presença de fungos e bactérias formadoras do biofilme na superfície das amostras analisadas.

## **6.2 PERPECTIVAS**

- Estudo quantitativo da liberação e agroquímicos, por outras técnicas;
- Teste de campo com as blendas, usando uma cultura de plantas específicas, e análise posterior da mesma, para real compreensão da liberação/absorção do agroquímico;
- Estudo com outros biopolímeros, como por exemplo, celulose;
- Desenvolvimento de estudos de análise de ciclo de vida dos biopolímeros obtidos.

## REFERÊNCIAS

- [1] Creighton, T. E. *Proteins, Structure and Molecular Properties*: New York, USA, 1996; 507 p.
- [2] Página eletrônica do Ministério da Agricultura, [www.agricultura.gov.br](http://www.agricultura.gov.br), acessada em 18/03/2009.
- [3] Schmidt, V.; Giacomelli, C.; Soldi, V. *Thermal stability of films formed by soy protein isolate-sodium dodecyl sulfate*. *Polym Degrad Stab* 2005, 37, 25-31.
- [4] Rosa, D. S.; Pantano, R. F. *Biodegradação: Um Ensaio com Polímeros*. Itatiba: Editora Moara, 2003. 112 p.
- [5] Toshiaki N.K.; et al.; *Degradation of aliphatic-aromatic copolyesters by bacteria that can degrade aliphatic polyesters*, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 94, Issue 11, November 2009, Pages 1901-1905.
- [6] Elke Marten, Rolf-Joachim Muller, Wolf-Dieter Deckwer, *Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters. II. Aliphatic-aromatic copolyesters*. *Polymer Degradation and Stability*, Volume 88, Issue 3, June 2005, Pages 371-381
- [7] Zhang J. *Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets*. *Polymer*. - 08 15, 2000. - pp. 2569-2578.
- [8] Huang, W.; Sun, X. *Adhesive properties of soy proteins modified by sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl benzene sulfonate*. *J Am Oil Chem Soc* 2000, 77, 705-708.
- [9] Kumbar, S.; Kulkarni, A.; Dave, A.; Aminabhavi, T. *Encapsulation efficiency and release kinetics of solid and liquid pesticides through urea formaldehyde crosslinked starch, guar gum, and starch + guar gum matrices*. *J. applied Polymer Science*, 2001, 82, 2863-2866.
- [10] Yu, L. *Polymer blends and composites from renewable resources*. *Progress in polymer science* 2006, pp. 576-602 .

- [11] Chen, L.; Xie, Z.; Zhuang, X.; Chen, X.; Jing, X. *Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(L-lactide)*. Carbohydrate polymers 2008, 72, 342-348.
- [12] Kumar, R.; Choudhary, V.; Mishra, S.; Varma, I. K.; Mattiason, B. *Adhesives and plastics based on soy protein products*. Ind Crops Prod 2002, 16, 155-172.
- [13] Kaplan, D. L. *Introduction to biopolymers from renewable resources*. In Biopolymers from renewable resources; D. L. Kaplan, Ed.; Springer: Berlin, 1998; pp 1-29.
- [14] Garlotta, D. *A literature review of poly(lactic acid)*. Journal of polymers and the environment 2001, pp. 63-84
- [15] Voet, D. V., J.; Pratt, C.W. *Fundamentos de Bioquímica*; Ed. Artmed: São Paulo, 2000; 931p.
- [16] Lunt, J. (1998, 07 12). *Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers*. Polymer degradation and stability 1998, pp. 145-152.
- [17] Michel A. Huneault, Hongbo Li, *Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends*, Polymer, Volume 48, Issue 1, 5 January 2007, Pages 270-280.
- [18] P.Chermisinoff, N. (1989). *Handbook of Polymer Science and Technology*. Munich: Hanser.
- [19] Paul, D. R. (1978). *Polymer blends*. New York: D. R. Paul, Seymour Newman Academic Press.
- [20] Xanthos, M. (1988). *Interfacial agents for multiphase polymer system: recent advances*. Polym. Eng. Sci. , 1392.
- [21] Embrapa, [www.cnpma.embrapa.br](http://www.cnpma.embrapa.br), acessado em 21/03/2009.
- [22] Armenta, S. G. Q. (2005). *Mid-infrared and Raman spectrometry for quality control of pesticide formulations*. Trends in Analytical Chemistry , 772-782.
- [23] Javaroni, R. C. A.; Landgraf, M.D.; Rezende, M. O. O.; *Quim.Nova* 1999, 22, 58.

- [24] Alister, C. M. Kogan, *ERI: Environmental risk index. A simple proposal to select agrochemicals for agricultural use*. Crop Protection, Volume 25, Issue 3, March 2006, Pages 202-211.
- [25] Dunn, R. L. *Polymeric Matrices*. In: DUNN, R. L., OTTENBRITE, R., M. *Polymeric Drugs and Drug Delivery Systems*. USA: American Chemical Society, 1990. p. 11-23.
- [26] Meier, M. M. *Filmes de acetato de celulose/poli(caprolactona-triol): diagramas de fases, propriedades térmicas, mecânicas e controle de permeação de um fármaco modelo*. UFSC, 2004.
- [27] Kumbar, S.; Dave, A.; Aminabhavi, T. *Release kinetics and diffusion coefficients of solid and liquid pesticides through interpenetrating polymer network beads of polyacrylamide-guar gum with Sodium Alginate*. J. Applied Polymer Science, 2003, 90, 451-457.
- [28] Swain, S.; Biswal, S.; Nanda, P.; Nayak, P.; *Biodegradable Soy-Based Plastics: Opportunities and Challenges*. Journal of Polymers and the Environment, 2004, . 12, 35-42.
- [29] Rhim, J. W. G., A.; Weller, C. L.; Cezeirat, C.; Hanna, M. A. *Soy protein isolate - dialdehyde starch films*. Industrial Crops and Products 1998, 8, 195-203.
- [30] Gross, R.A.; Kalra, B. *Biodegradable polymers for the environment*. Science, v. 297, p. 803-807, 2002.
- [31] Flemming, H.C. *Biofouling and biocorrosion in industrial water systems*, Springer, Heidelberg, 1991, p.3.
- [32] Smith, Ray. *Biodegradable polymers for industrial applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. 531 p.
- [33] Oliveira, A. F., Soldi, V., Silveira, C. B., Ernani, P.R. 2006. *Desenvolvimento, caracterização e aplicação de biofilmes obtidos a partir de carboximetilcelulose e alginato de sódio na liberação de nutrientes*. IN: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 7858-7869

- [34] Silverstein, R. M., Webster, F. X., *Spectroscopic identification of organic compounds*. 6 ed, New York: John Wiley & Sons Inc. 496, 1998.
- [35] Höhne, G. W. H., Hemminger, W. F., Flammersheim, H.-J., *Differential Scanning Calorimetry*. 2 ed, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 298, 2003.
- [36] Lucas, E. F. ; Soares, B. G. ; Monteiro, E. E. C. . *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001. v. 01. 380 p.
- [37] Menard, K. P., *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, New York: CRC Press. 206, 1999.
- [38] Gomez, J. G. C, Netto, C.L.B. *Produção de poliésteres bacterianos*. In: *LIMA, Urgel de Almeida Biotecnologia Industrial: Processos fermentativos e enzimáticos*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2001. p. 219-248.
- [39] American Society for Testing and Materials, *Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial: ASTM G 160-04-99*, Annual Book of ASTM Standards, v. 08.03, 1993.
- [40] Young, J.F., 1967, *Humidity Control in the Laboratory Using Salt Solutions - A Review*, J. Appl. Chem, vol 17, p. 241.
- [41] Signori, F. (2008). *Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate (PBAT) and their blends upon melt processing*. Polymer degradation and stability , 1-9.
- [42] Cho, S. Y. R., C. *Sorption Characteristics of Soy Protein Films and their Relation to Mechanical Properties*. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie 2002, 35, 151-157.
- [43] Zhang, J. (2006). *Morphology and properties of soy protein and polylactide blends*. Biomacromolecules , 1551-1561.
- [44] Graiver, D.; Waikul, L. H.; Berger, C.; Narayan, R. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92, 3231.

[45] Chamie, S. *Encapsulamento de resíduos de lamas galvânicas através da solidificação em matriz de cimento*. São Paulo, 1994. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.