



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS**

MAÍRA LOPES SILVA DO COUTO

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA POLIMÉRICO A BASE DE AMIDO E
COLÁGENO PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES NO SOLO**

BELO HORIZONTE

2022

MAÍRA LOPES SILVA DO COUTO

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA POLIMÉRICO A BASE DE AMIDO E COLÁGENO PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES NO SOLO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, na área de concentração de ciência e desenvolvimento de materiais, na linha de pesquisa em polímeros biodegradáveis, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

BELO HORIZONTE

2022

C871d Couto, Maíra Lopes Silva do.
Desenvolvimento de sistema polimérico a base de amido e colágeno para liberação controlada de nutrientes no solo / Maíra Lopes Silva do Couto. – 2022.

101 f. : il.

Orientadora: Patrícia Santiago de Oliveira Patrício.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.
Bibliografia.

1. Amido. 2. Polímeros - Biodegradação. 3. Colágeno. 4. Fertilizantes. 5. Liberação controlada. I. Patrício, Patrícia Santiago de Oliveira. II. Título.

CDD: 620.192

MAÍRA LOPES SILVA DO COUTO

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA POLIMÉRICO A BASE DE AMIDO E COLÁGENO PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES NO SOLO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Belo Horizonte, 08 de agosto de 2022.

Aprovada pela Banca Examinadora:

Prof.ª Dr.ª. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio
(Orientadora)

gov.br

Documento assinado digitalmente
LUIZ CARLOS ALVES DE OLIVEIRA
Data: 22/08/2022 15:35:47-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

Prof. Dr. Patterson Patricio de Souza

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível!

Aos meus pais, Maria Lúcia e Valdir, e ao meu irmão, Mateus, por estarem sempre ao meu lado, apoiando e dando força em toda a minha trajetória, por todo amor e carinho a mim dedicados, e por não terem medido esforços para me auxiliarem na realização deste trabalho.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Patrícia Patrício, pela oportunidade concedida e por todo ensinamento e conhecimento transmitido, contribuindo para meu crescimento científico.

Ao meu namorado, Allan, por todo apoio prestado durante esta minha trajetória.

Ao grupo de pesquisa de polímeros do laboratório IntechLab do Cefet-MG pelo companheirismo e auxílios durante a realização deste trabalho.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a execução e conclusão do presente trabalho.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original”

(Albert Einstein)

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA POLIMÉRICO A BASE DE AMIDO PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES NO SOLO

COUTO, M. L. S.; PATRÍCIO, P. S. O

O emprego de polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis nos mais diversos setores industriais e comerciais vêm sendo motivado pela necessidade de minimizar os impactos ambientais ocasionados pelos resíduos e descartes associados aos polímeros derivados de combustíveis fósseis (popularmente denominados de plásticos). Por consequência, a necessidade de substituição dos polímeros convencionais impulsiona as pesquisas voltadas para o desenvolvimento de materiais baseados em polímeros biodegradáveis e controle de suas propriedades. Especialmente, no setor agrícola, a aplicação de polímeros biodegradáveis na elaboração de sistemas de liberação controlada de fertilizantes vem recebendo cada vez mais atenção. Um grupo extenso de materiais é estudado para tal aplicação, dentre estes o amido tem apresentado um crescente interesse no que se refere ao uso de polímeros biodegradáveis. Já em relação aos fertilizantes nitrogenados, destaca-se o uso de fontes de nitrogênio proveniente de compostos orgânicos diferentes da uréia, que é comercialmente usada para esse fim, mas ainda apresenta algumas limitações. Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver um sistema polimérico a base de amido para liberação controlada de nutrientes no solo, incluindo nitrogênio de fonte orgânica, que promoverá a liberação dos componentes de forma lenta e contínua. Destaca-se como vantagens do sistema proposto o atendimento da demanda de nutrientes para determinadas culturas de plantas em um período adequado, evitando a ocorrência de sobredosagens e de perdas dos nutrientes para o ambiente e consequentemente o aumento na eficiência da fertilização. Como diferencial destaca-se, a presença do colágeno como fonte de nitrogênio aliada a biodegradabilidade dos polímeros envolvidos e a minimização dos danos ambientais causados pelas práticas agrícolas que demandam uso de fertilizantes. Em tal sistema polimérico se utilizou, além do colágeno, o fosfato de potássio (K_2HPO_4) como fonte de fósforo e potássio. Foram produzidos diferentes sistemas poliméricos via extrusão variando-se a composição ou o tipo de processamento, que pode ser reativo ou não. Para fins comparativos, foi realizado também o desenvolvimento de sistemas poliméricos com a incorporação de uréia. A caracterização dos materiais desenvolvidos ocorreu por meio da análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difração de raio-X (DRX) e ângulo de contato. A avaliação da biodegradabilidade no solo foi realizada por meio da análise da percentagem de perda de massa. O aspecto físico macroscópico dos sistemas poliméricos desenvolvidos, se apresentaram semelhantes, com exceção aos sistemas nos quais houve a incorporação de uréia, apresentando coloração amarelada e integridade física no sentido do comprimento. A TGA indicou que a modificação do amido promove um aumento na estabilidade térmica; enquanto a incorporação do colágeno ocasiona uma redução na temperatura de ocorrência da decomposição do material. Na análise de FTIR detectou-se as bandas de absorção características do amido termoplástico, assim como aquelas formadas de ligações relativas às interações formadas entre a cadeia de amido e os compostos adicionados. O DRX evidenciou alterações no padrão cristalográfico das amostras desenvolvidas, de maneira que a

modificação resulta em um aumento na cristalinidade e a incorporação dos compostos nutrientes em uma redução da cristalinidade. A incorporação dos compostos nutrientes, assim como a modificação do amido, ocasionou alterações estruturais que refletiram em mudanças nas propriedades térmicas, na cristalinidade e na hidrofobicidade do sistema polimérico e, conseqüentemente, na taxa de biodegradação. O sistema polimérico a base de amido para liberação controlada de nutriente se mostrou ser promissor, sendo atestado pela avaliação do desenvolvimento de mudas de pimenta malagueta em solos contendo tal sistema.

Palavras-chave: Amido. Polímero biodegradável. Colágeno. Fertilizante. Liberação controlada.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química dos polímeros biodegradáveis de base biológica (PHB e PLA) e de base petroquímica (PBS e PVA)	20
Figura 2 – Esquema representativo da estrutura molecular do amido	23
Figura 3 – Esquema representativo da projeção da estrutura dos grânulos de amido	25
Figura 4 – Representação esquemática das mudanças que ocorrem no grânulo de amido no processo de retrogradação	26
Figura 5 – Representação do processo de retrogradação do amido em nível molecular.....	27
Figura 6 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície a) do amido granular b) do amido termoplástico	31
Figura 7 – Tempo de liberação do nutriente por mecanismos distintos.....	39
Figura 8 – Representação esquemática da estrutura química e organização do colágeno.....	42
Figura 9 – Representação das interações químicas presentes na formação da tripla hélice de colágeno	42
Figura 10 – Representação esquemática simplificada da degradação da molécula de colágeno.....	43
Figura 11 – Representação esquemática do processo de extrusão do amido	47
Figura 12 – Maneira como os sistemas poliméricos foram aterrados para avaliação da biodegradabilidade	50
Figura 13 – Replicatas dos sistemas aterrados para avaliação da biodegradabilidade	50
Figura 14 – Modo de aplicação dos sistemas poliméricos no solo	52
Figura 15 – Estrutura construída para acondicionamento das mudas durante o período de análise.....	52
Figura 16 – Curva termogravimétrica (TGA) do filme de colágeno.....	53
Figura 17 – Fotografia dos materiais poliméricos produzidos: a) TPS _P b) TPS _R c) TPS _P Col d) TPS _R Col e) TPS _P U ₂₀ f) TPS _R U ₂₀ g) TPS _P U _{6,2}	55
Figura 18 – Curvas TGA e DTG do amido termoplástico (TPS _P) e do amido termoplástico modificado (TPS _R).	56

Figura 19 – Curvas TGA e DTG dos sistemas poliméricos desenvolvidos com incorporação de colágeno (TPS _P Col e TPS _R Col).....	58
Figura 20 – Curvas TGA e DTG dos sistemas poliméricos desenvolvidos com incorporação de colágeno e K ₂ HPO ₄ (TPS _P N _{Col} PK e TPS _R N _{Col} PK).....	59
Figura 21 – Curvas TGA e DTG dos sistemas poliméricos com 6,2% m/m de uréia incorporada	60
Figura 22 – Curvas TGA e DTG dos sistemas poliméricos com 20% m/m de uréia incorporada	60
Figura 23 – Espectro de absorção na região do infravermelho do TPS _P e do TPS _R	61
Figura 24 – Espectro de absorção na região do infravermelho dos sistemas poliméricos desenvolvidos com a incorporação de colágeno e de PK.....	63
Figura 25 – Espectro de absorção na região do infravermelho dos sistemas poliméricos desenvolvidos com a incorporação de uréia	64
Figura 26 – Difratoograma de raios-X do TPS _P e TPS _R	65
Figura 27 – Difratoogramas de raios-X dos sistemas poliméricos desenvolvidos com a incorporação de nutrientes.....	67
Figura 28 – Ângulo de contato entre a gota d'água e a superfície dos materiais poliméricos desenvolvidos.....	69
Figura 29 – Gráfico da perda de massa dos sistemas poliméricos de liberação controlada com o tempo.....	71
Figura 30 – Fotografia das mudas de pimenta após dois dias de plantio em solo contendo cerca de 5 g de uréia pura.....	74
Figura 31 – Fotografia das mudas de pimenta plantadas em solo contendo o sistema polimérico TPS _P U20 e TPS _R U20.....	75
Figura 32 – Fotografia das mudas de pimenta após 4 dias de plantio em solo contendo 0,30 g de uréia.....	75
Figura 33 – Fotografia da muda da duplicata em solo contendo 0,30 g de uréia após 15 dias do plantio	76
Figura 34 – Fotografia das mudas no dia do plantio (a) e após 15 dias do plantio em solo (b) contendo TPS _P U _{6,2} e TPS _R U _{6,2}	77
Figura 35 – Desenvolvimento das mudas plantadas em solo com o sistema polimérico desenvolvido com colágeno: a) TPS _P Col; b) TPS _R Col; c) TPS _P N _{Col} PK; d) TPS _R N _{Col} PK	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Temperaturas dos eventos térmicos determinadas durante a análise de TGA das amostras de TPS _P e TPS _R	57
Tabela 2 – Temperaturas dos eventos térmicos determinadas durante a análise de TGA das amostras de TPS _P Col e TPS _R Col.....	58
Tabela 3 – Temperaturas dos eventos térmicos determinadas durante a análise de TGA das amostras de TPS _P U _{6,2} e TPS _R U _{6,2}	61
Tabela 4 – Porcentagem de cristalinidade dos sistemas poliméricos desenvolvidos	66
Tabela 5 – Porcentagem de perda média de massa obtida no teste de biodegradação em função do tempo de análise	72
Tabela 6 – Valores da altura das mudas de pimenta após 15 dias do plantio	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CRF: Fertilizante de liberação controlada

DRX: Difração de raio-X

DTG: Termogravimetria derivada

FTIR: Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

NPK: Nitrogênio-fósforo-potássio

PBAT: Polibutileno adipato-co-tereftalato

PBS: Polibutileno succinato

PCL: Policaprolactona

PE: Polietileno

PHA's: Polihidroxialcanoatos

PHB: Polihidroxibutirato

PLA: Poliacido láctico

PP: Polipropileno

PVA: Poli álcool vinílico

TGA: Análise termogravimétrica

T_g: Transição vítrea

TPS: Amido termoplástico

TPS_P: Amido termoplástico puro

TPS_R: Amido termoplástico reticulado

TPS_P Col: Amido termoplástico puro + 20 %m/m de colágeno

TPS_R Col: Amido termoplástico reticulado + 20 %m/m de colágeno

TPS_P U: Amido termoplástico puro + 20 %m/m de uréia

TPS_R U: Amido termoplástico reticulado + 20 %m/m de uréia

TPS_P N_{col}PK: Amido termoplástico puro + 20 %m/m de colágeno + 15 %m/m K₂HPO₄

TPS_R N_{col}PK: Amido termoplástico reticulado + 20 %m/m de colágeno + 15 %m/m K₂HPO₄

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	17
3.2 AMIDO	22
3.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS NA AGRICULTURA	33
3.4 COLÁGENO COMO FONTE DE NITROGÊNIO	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 CARACTERIZAÇÃO COLÁGENO	46
4.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	46
4.2 DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA FERTILIZANTE A BASE DE AMIDO ...	46
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS DESENVOLVIDOS ...	48
4.3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	48
4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	48
4.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)	48
4.3.4 AVALIAÇÃO HIDROFILICIDADE – ÂNGULO DE CONTATO	49
4.4 AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS DESENVOLVIDOS	49
4.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA	51
4.4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	51
4.5 AVALIAÇÃO DO DESENVOLVIDO DE MUDAS COM APLICAÇÃO DO FERTILIZANTE DESENVOLVIDO	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO COLÁGENO	53
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS DESENVOLVIDOS ...	56
5.3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	56
5.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	61
5.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)	64

5.3.4 AVALIAÇÃO DA HIDROFILICIDADE – ÂNGULO DE CONTATO	68
5.4 AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS DESENVOLVIDOS	70
5.5 AVALIAÇÃO DO DESENVOLVIDO DE MUDAS COM APLICAÇÃO DO FERTILIZANTE	73
5.6 RESULTADO GERAL	79
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
7 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	82
ANEXO 1 – Organograma da Parte Experimental.....	94
ANEXO 2– Fotografia da gota d’água sob a superfície dos materiais na determinação do ângulo de contato.....	95
Anexo 3– Acompanhamento da biodegradação dos sistemas poliméricos por análise de FTIR.....	96

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional vem demandando o aumento da produção agrícola e, conseqüentemente, intensifica o uso dos fertilizantes para o desenvolvimento das plantas. O desenvolvimento das plantas depende tanto de fatores como água, luz, gás carbônico, bem como do fornecimento de nutrientes. Entretanto o solo não é capaz de fornecer e atender a demanda de nutrientes exigidas pelas plantas, fazendo-se necessário o emprego de substâncias fertilizantes. É esperado que a demanda global de nitrogênio-fósforo-potássio (NPK) aumente de cerca de 135 milhões de toneladas em 2000/2001 para 204 milhões de toneladas em 2023/2024.^{1;2} Entretanto, a eficiência de fertilização ainda é relativamente baixa, já que estima-se que apenas 50-60% de nitrogênio e potássio e 10-25% de fósforo são absorvidos pelas culturas agrícolas, em consequência da liberação imediata dos componentes ativos. A ineficiência da absorção dos nutrientes é resultado da rápida perda dos produtos químicos no campo, devido a processo de degradação (fotolítica, hidrolítica e microbiana), além da perda por volatilização, evaporação e lixiviação, que promovem a diminuição da concentração mínima efetiva para se ter elevada eficiência biológica.^{1;3;4} Os perigos potenciais, os fatores associados aos danos ambientais e à saúde e as perdas econômicas têm imposto limitações ao uso desses fertilizantes convencionais para fornecer os nutrientes necessários ao desenvolvimento das plantas.

Garantir uma boa eficiência de fertilização e, conseqüentemente, o aumento da produção agrícola em decorrência da melhor taxa de absorção dos nutrientes pelas culturas, é uma ação de grande interesse, uma vez que a demanda alimentar apresenta exigências de aumento em razão do crescimento populacional acelerado e contínuo. Segundo a FAO (2020) o número de pessoas afetadas pela falta alimentar em todo o mundo vem crescendo lentamente desde 2014, e cerca de 2 bilhões de pessoas no mundo não tinham acesso regular a alimentos nutritivos e suficientes em 2019. Caso essas tendências recentes continuem, o número de pessoas atingidas pela falta de alimentos, ultrapassará 840 milhões até 2030.

Racionalmente, o aumento da produção agrícola deve ocorrer atentando as questões ambientais, de tal modo que supra a demanda alimentar populacional dando importância a preservação ambiental.

Uma maneira de controlar e desacelerar a taxa de liberação dos nutrientes de fertilizantes, e assegurar uma boa eficiência de fertilização, é a partir do

desenvolvimento, produção e aplicação de fertilizantes de liberação controlada (CRF). O objetivo do uso desse tipo de sistema é promover a liberação dos componentes de forma lenta e controlada, de acordo com as necessidades nutricionais das plantas, evitando a sobredosagem e a perda de nutrientes para o meio ambiente, aumentando, por consequência, a eficiência de fertilização.^{5; 6} Além disso, os CRF minimizam os perigos ambientais.

Em um fertilizante de liberação controlada o componente bio-ativo pode ser disperso ou encapsulado em uma matriz polimérica, capaz de disponibilizar o mesmo de forma lenta e contínua.⁷ Aplicação de materiais biodegradáveis na elaboração de revestimentos para fertilizantes de liberação controlada vem recebendo cada vez mais atenção para um desenvolvimento sustentável e ecológico.

Um grupo extenso de materiais biodegradáveis testados para uso em fertilizantes de liberação controlada são os polissacarídeos, como o amido e seus derivados, a celulose e seus derivados e a quitina e seus derivados.⁶ Recentemente o interesse por materiais a base de amido para aplicações na agricultura e em indústrias agroquímicas tem aumentado, por exemplo, para encapsulação de ureia e outros fertilizantes e como agente de liberação controlada ou como transportador de fungicidas, por ser um polímero proveniente de fontes renováveis, derivado de vários tipos de plantas, além de ser de baixo custo e totalmente biodegradável.⁵

Nota-se o crescente interesse em utilizar revestimentos a base de amido, apesar deste ainda ter aplicação restrita devido à sua hidrofiliabilidade e natural fragilidade.⁸ A fim de melhorar as propriedades do material, frequentemente o amido é misturado com plastificantes e outros polímeros, produzindo assim amidos modificados, aditivados ou blendas de amido e, conseqüentemente, estendendo a sua aplicação.⁴

Por fim, verificou-se o interesse em pesquisas visando a aplicação de colágeno como adubo orgânico de elevada fonte nitrogenada. O estudo do colágeno para formação de hidrogéis superabsorventes, suporte de nutriente vegetais, que permite a aplicação como material fertilizante e para o uso dos rejeitos de curtume tratado (extratos de colágeno) também está descrito na literatura e indica resultados promissores.

Tendo em vista a crescente necessidade de solucionar os problemas ambientais e econômicos, relacionados ao uso dos fertilizantes convencionais, o

presente trabalho tem como proposta o desenvolvimento de um sistema a base de amido para promover a liberação lenta e controlada de nutrientes NPK, sendo o nitrogênio proveniente de colágeno. Pretende-se desenvolver um sistema adaptado para as características de determinadas plantas e que, portanto, atendam a demanda de nutrientes em um período adequado. Como diferenciais destaca-se, ainda a biodegradabilidade dos polímeros envolvidos e a minimização dos danos ambientais causados pelas práticas agrícolas que demandam uso de fertilizantes. Pretende-se desenvolver um sistema de liberação via extrusão variando-se a composição ou o tipo de processamento que pode ser reativo ou não. Os materiais obtidos serão caracterizados por meio da análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difração de raio- X (DRX) e ângulo de contato. A biodegradabilidade no solo será avaliada por meio de testes de percentagem de perda de massa, além de registros fotográficos da cultura cultivada.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um sistema polimérico a base de amido, polímero biodegradável, modificado ou não, para aplicação na liberação controlada fertilizantes, especialmente nitrogênio de fonte orgânica, que permita melhor aproveitamento nutricional pela cultura agrícola cultivada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir o amido termoplástico por meio da extrusão;
- Avaliar a estabilidade térmica do colágeno pela técnica de análise termogravimétrica (TGA);
- Incorporar colágeno na matriz polimérica, o qual será a fonte de nitrogênio, via processo de extrusão;
- Incorporar uréia na matriz polimérica, fonte comercial de nitrogênio, via processo de extrusão;
- Incorporar compostos contendo fósforo e potássio usado como fertilizante via processo de extrusão;
- Produzir os materiais por extrusão reativa para comparação;
- Caracterizar o material desenvolvido por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e difração de raio-X (DRX);
- Avaliar a biodegradabilidade do sistema desenvolvido em solo, a partir da análise de perda de massa;
- Acompanhar a biodegradabilidade por FTIR e por microscopia óptica;
- Avaliar a hidrofobicidade a partir de medidas de ângulo de contato;
- Acompanhar o crescimento e desenvolvimento de mudas de pimenta malagueta com aplicação do fertilizante de liberação controlada, principalmente por registros fotográficos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A degradação de polímeros envolve diferentes processos que são ativados por um ou mais fatores, como, calor, luz, microrganismos ou produtos químicos, que deterioram o material, promovendo alterações em suas propriedades. A biodegradação é um processo de atividade biológica de organismos vivos, que decompõem compostos orgânicos de estrutura complexa em compostos não tóxicos de baixa massa molar.^{9; 10}

A denominação 'Polímeros biodegradáveis' se refere aos materiais poliméricos que possuem a capacidade de se decompor em moléculas de menor complexidade e portanto, menor massa molecular, no qual o mecanismo predominante é a ação enzimática e/ ou deterioração química associada aos microrganismos.^{11; 12} A biodegradação é acompanhada, principalmente, por atividades enzimáticas e metabólicas de microrganismos para a decomposição do polímero, e é alcançada via cinco principais etapas, incluindo colonização, biodeterioração, biofragmentação, assimilação e mineralização.¹³



A colonização é a etapa do mecanismo de degradação microbiana, na qual os microrganismos se aderem à superfície do polímero, pela produção de proteína e polissacarídeos, levando a formação de biofilmes, que se infiltram nos poros do material ocasionando modificações no tamanho destes e, conseqüentemente induzindo a formação de fissuras e diminuindo a resistência e durabilidade do polímero, processo denominado de biodeterioração. O processo de fragmentação, também denominado de despolimerização, envolve a clivagem das ligações da cadeia polimérica com formação de oligômeros, dímeros e/ou monômeros, sendo um processo que ocorre extracelularmente, por ação enzimática. Os compostos formados na despolimerização, penetram nas células microbianas, através de

portadores de membranas específicos, onde serão oxidados nas vias catabólicas microbianas, para produção de organelas celulares e de moléculas transportadoras de energia (como o trifosfato de adenosina- ATP), podendo ser realizada por meio de três vias, sendo respiração aeróbica, respiração anaeróbica ou fermentação, etapa designada de mineralização.^{13; 14} Na via aeróbica a mineralização dos compostos leva a formação de gás carbônico (CO₂) e água (H₂O), enquanto na anaeróbica há a formação de metano (CH₄), CO₂ e H₂O.¹⁴

Apesar do termo biodegradação ser indicativo de predominância de atividade biológica, na natureza fatores bióticos e abióticos agem sinergicamente e portanto os fatores abióticos tais como pH, temperatura, umidade, salinidade e presença ou ausência de oxigênio, não podem ser negligenciados na biodegradação, uma vez que estes são de suma importância como fator sinérgico ou como indicador do processo. A biodegradação de polímeros depende de várias características físico-químicas (ligações químicas, composição, cristalinidade e morfologia) e ambientais (oxigênio, temperatura, agentes biológicos, microrganismos e enzimas).^{9; 10} PANTANI & SORRENTINO (2013)¹⁵ estudaram o efeito de diferentes cristalinidades de amostras de poliácido láctico (PLA), obtidas por moldagem por injeção, sobre a biodegradação, conduzida por meio de teste de degradação que avaliou a quantidade de CO₂ produzido. Os dados obtidos demonstraram um comportamento significativamente diferente entre amostras amorfas e semicristalinas, o polímero semicristalino mostrou uma taxa de degradação muito mais lenta. A cristalinidade exerce influência na mudança de acessibilidade das cadeias poliméricas pelos microrganismos, sendo as regiões amorfas mais acessíveis ao ataque enzimático. Isso se deve, principalmente, a presença das cavidades vazias de maneira desordenada entre as cadeias poliméricas de modo a permitir a penetração de oxigênio e água com maior facilidade.

Já RUDNIK & BRIASSOULIS (2011)¹⁶ avaliaram o comportamento da biodegradação do PLA em ambiente natural de solo Mediterrâneo, investigando a influência da espessura e da morfologia do material (filme ou fibra). Os resultados obtidos mostraram que a espessura influencia na extensão da degradação, de maneira que quanto mais fino os filmes maiores as mudanças observadas. Constatou-se também a influência da forma da amostra, já que não houve alteração visual das amostras em fibras, em decorrência da menor superfície de contato e da maior cristalinidade das fibras, em comparação aos filmes. Entretanto, para ambas

as amostras, a taxa de degradação alcançada foi relativamente baixa, sugerindo uma escassez de microrganismos degradadores de PLA no ambiente natural do Mediterrâneo, além da temperatura também ser relativamente baixa, já que a compostagem de PLA em instalações industriais prossegue em temperaturas mais altas, geralmente a 60°C, e em condições naturais essa temperatura não é atingida.

Estudo da biodegradação dos polímeros polihidroxibutirato (PHB) e policaprolactona (PCL) e de blendas destes com amido, foi realizado por ROSA, *et al.*, (2003)¹⁷, o qual se constatou que os filmes de PHB apresentavam maior biodegradabilidade do que os de PCL. A adição de amido aumentou ainda mais a biodegradação do PHB, já que a mistura dos polímeros reduziu a cristalinidade de ambos, e conseqüentemente, aumentou a fase amorfa das blendas, tornando-os mais suscetíveis a biodegradação. A maior suscetibilidade a degradação do PHB refletiu em sua estrutura química, que além de possuir grupos ésteres é altamente ramificada e, conseqüentemente, possui grande quantidade de carbonos terciários, que facilitam a hidrólise e clivagem das cadeias poliméricas. Além disso, o pH alcalino do solo demonstrou aumentar a taxa de biodegradação dos polímeros. Os autores também avaliaram a influência do envelhecimento térmico no tempo de biodegradação dos materiais, os dados revelaram que o envelhecimento causou termooxidação com conseqüente ruptura da ligação nas cadeias poliméricas para produzir fragmentos de baixa massa molar. Para o PHB essa termooxidação produziu estruturas reoregulares inferiores o que dificultou a organização das cadeias, que por sua vez reduziu a cristalinidade e, por conseqüência, tornou a mistura mais suscetível a biodegradação, efeito não observado para o PCL porque o envelhecimento não causou degradação térmica significativa no material.

Os polímeros derivados de fontes renováveis, são classificados de acordo com o método de produção, sendo as três principais categorias: polímeros extraídos de materiais naturais (principalmente de plantas), como os polissacarídeos, amido e colágeno; polímeros produzidos por síntese química clássica com monômeros provenientes de fontes renováveis, como o poliácido láctico; e polímeros produzidos por microrganismos ou bactérias geneticamente modificadas, como o polihidroxibutirato.¹⁸

Muitos materiais biodegradáveis disponíveis na forma comercial são produzidos não apenas a partir de fontes renováveis, podendo ser de base biológica

ou petroquímica. Determinados poliésteres alifáticos produzidos por microrganismos/planta, como por exemplo, os polihidroxicanoatos sendo o mais comum o PHB, bem como àqueles sintetizados a partir de monômeros de origem biológica, como o PLA, são classificados como polímeros de base biológica. Enquanto os que possuem certo grau de biodegradabilidade e são sintetizados a partir de monômeros derivados do refino petroquímico, tal como o polibutileno succinato (PBS) – também pertencente a função dos poliésteres alifáticos – e o poliálcool vinílico (PVA), pertencem a classe dos biodegradáveis de base petroquímica.^{19; 11} As estruturas químicas dos polímeros anteriormente mencionados se encontram representadas na Figura 1. Os poliésteres alifáticos são uma grande família de polímeros de origem natural, derivados de compostos de ocorrência natural como lactídeo, glicolídeo e ϵ -caprolactona, ou de origem sintética, por policondensação de hidróxiácidos e de diácidos e diálcoois ou polimerização, por abertura de anel, de heterocíclicos do tipo lactona.^{20; 21} Estes representam uma importante classe de materiais biocompatíveis e biodegradáveis.²⁰ Para degradação enzimática a cadeia do polímero deve ser capaz de se ajustar ao sítio ativo da enzima, principal motivo pelo qual os poliésteres alifáticos, que flexíveis, são degradáveis.²² A degradação é em grande parte devido a hidrólise das funções éster presente na espinha dorsal do copolímero, levando a liberação de água e dióxido de carbono como produtos de degradação.²³

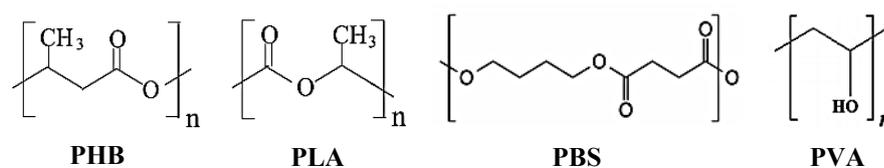


Figura 1– Estrutura química dos polímeros biodegradáveis de base biológica (PHB e PLA) e de base petroquímica (PBS e PVA)

Fonte:(ASLAM, *et. al.*, 2018; FRANCHETTI & MARCONATO, 2006; MIZUNO, *et. al.*, 2015)^{24; 25; 26}

Os polímeros biodegradáveis podem ser processados pela maioria das técnicas convencionais de processamento de plásticos (extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro e termoformagem), com alguns ajustes nas condições de processamento.¹² Os principais setores nos quais se introduziu o uso de polímeros biodegradáveis incluem aplicações biomédicas, embalagens e agricultura. ORŁOWSKA, *et al.*, (2015)²⁷ demonstrou a utilização de polímeros biodegradáveis de

alginate de cálcio e dibutirilquitina, no projeto de estruturas celulares (*scaffolds* celulares) com ampla aplicação em terapia reconstrutiva (odontologia, ortopedia). O estudo mostrou que os materiais testados têm uma influência positiva na adesão celular crucial, revelando serem de grande interesse e promissores para projeto de *scaffolds* celulares. SERINO, *et al.*, (2021)²⁸ estudaram o desenvolvimento de novos produtos bioherbicidas por meio da incorporação de extratos orgânicos de *Dittrichia viscosa* (que mostraram possuir propriedades herbicidas) em PBS e PCL, no qual os ensaios realizados evidenciaram uma liberação do extrato mais controlada e efetiva e uma eficácia mais duradoura pelos polímeros com maior teor de extrato, podendo tornar um instrumento adequado e ecologicamente correto em manejo de ervas daninhas. Polímeros biodegradáveis permitem melhorar a eficácia e ajustar a liberação dos compostos bioativos.

Os polímeros que não são biodegradáveis, ocasionam impactos ambientais gerados pelo grande volume de resíduos “plásticos”^a (denominação associada inadequadamente a polímeros usados na produção de descartáveis) vem aumentando o nível da preocupação global acerca da necessidade de um ambiente sustentável. A elevada resistência à degradação, bem como as limitações dos métodos de disposição final para os plásticos chamam atenção em relação à problemática ambiental. Além disso, destaca-se a limitação dos métodos de disposição existente (incineração, aterro e reciclo), seja por liberar poluentes tóxicos no ar, ter local limitado ou de alto custo energético, ou até mesmo pela complexidade da matriz do composto e o fato de serem provenientes de fontes não renováveis e, portanto, limitadas, como o petróleo. O conjunto de fatores mencionados vem impulsionando o interesse por pesquisas no desenvolvimento de polímeros alternativos àqueles convencionalmente utilizados, especialmente em embalagens de uso de curto prazo e com aplicações descartáveis.¹⁸ Desse modo, polímeros biodegradáveis com funcionalidades e processabilidades comparável aos polímeros tradicionais de base petroquímica têm sido desenvolvidos.¹¹

SID, *et al.*, (2021)²⁹ destacou diferentes polímeros de origem biológica e biodegradáveis que vêm sendo desenvolvidos com perspectivas para aplicações em embalagens de alimentos em substituição aos polímeros convencionais de base

^a Plástico (do Grego “adequado à moldagem”) é um material macromolecular que apesar de sólido em seu estado final em algum estágio do processamento pode-se tornar fluido e moldável, por ação de calor e/ou pressão (MANO & MENDES, 2004)³¹.

petroquímica (polietileno tereftalato, cloreto de polivinila, poliamida, poliestireno, polipropileno, dentre outros). O polietileno furanoato (PEF) é uma alternativa já aprovada para uso e embalagens, que ainda está sob desenvolvimento. Biopolímeros naturais são comumente selecionados para o desenvolvimento de materiais alternativos aos polímeros convencionais, devido a disponibilidade em grandes quantidades e facilidade de síntese a partir de simples modificações, dentre os quais o amido e a celulose são amplamente escolhidos pelos pesquisadores para gerar materiais alternativos. Desenvolvimento de filmes de celulose com inclusão de peptídeo antimicrobiano nisina, foi efetuado por WU, *et. al.*, (2019a)³⁰, os quais possuíram microestrutura mais densa, menor capacidade de retenção de água, melhores propriedades mecânicas, maior resistência ao oxigênio do que o filme de celulose puro, e exibiram atividade antimicrobiana promissora e capacidade de induzir bacteriostase. Os filmes de celulose com o peptídeo nisina foram usados como materiais de embalagem para carne de porco fresca, e mostraram ser capaz de estender a vida útil da carne por pelo menos 6 dias em comparação com o envoltório de polietileno.

Atualmente muitos polímeros alternativos apresentam propriedades equivalentes aos polímeros convencionais, entretanto ocupam uma parcela pequena, porém emergente, do mercado de polímeros. A utilização de polímeros biodegradáveis como *commodities* a granel ainda é restrita a poucas aplicações por causa da competição de custos com polímeros a base de petróleo mais barato e por suas propriedades termomecânicas limitadas.³²

3.2 AMIDO

O amido, depois da celulose, é o segundo polímero natural mais abundante, o qual é derivado de recursos renováveis como milho, trigo, batata e mandioca. Ocorre como grânulos no tecido vegetal, encontrado principalmente em sementes, raízes e tubérculos, podendo ser recuperado em grandes quantidades. O amido é essencialmente um polímero de condensação de moléculas de glicose por ligações acetais. A molécula de amido apresenta duas características que o tornam um material versátil: i) a primeira é a sua natural biodegradabilidade, que degrada em açúcares e ácidos orgânicos, podendo servir de matéria-prima para a fabricação de muitos produtos químicos industriais e ii) a segunda refere-se a estrutura química (Figura 2), que torna o polímero de amido passível de modificações químicas e

enzimáticas, devido à presença de muitos grupos hidroxilas, permitindo a criação de funcionalidades novas e inovadoras ao polímero.³³

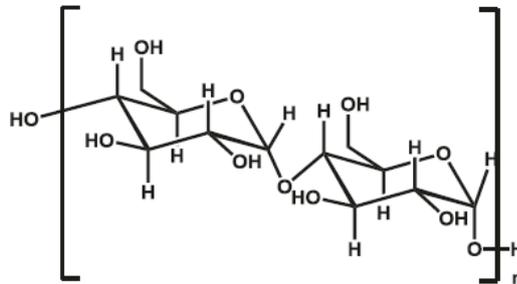


Figura 2– Esquema representativo da estrutura molecular do amido

Fonte: (GUTIÉRREZ, 2019)⁴

Unidades de glicose (D-glicopirranose) são as únicas unidades monoméricas presente no amido, tendo como principais componentes a amilose e a amilopectina, estruturas quimicamente semelhantes que diferem pela presença de ramificações da cadeia principal da segunda, resultando em mudanças significativa em suas propriedades e funcionalidades. A razão de quantidades de amilose e amilopectina é dependente da fonte vegetal da qual o amido é proveniente bem como da idade do amido. Contudo, geralmente o amido contém de 20-25% de amilose e 75-80% de amilopectina.³⁴ As unidades estão ligadas entre si por meio de ligações acetais formadas entre o átomo de carbono hemiacetal da estrutura cíclica da glicose em uma unidade e um grupo hidroxila no quarto átomo de carbono ou no sexto átomo de carbono na unidade adjacente,³⁵ como pode ser observado na estrutura química representadas na Figura 2. A amilose é um polímero quase linear composto por unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas α -D-(1,4), tem alta tendência a retroceder e produzir géis resistentes na presença de água quando em quantidade suficiente e filmes fortes. Enquanto a amilopectina é um polímero altamente ramificado formado por cadeias de D-glicose unidas por ligações glicosídicas α -D-(1,4) e α -D-(1,6) e quando dispersa em água é mais estável e produz géis macios e filmes frágeis.^{34; 36}

O amido contém em sua estrutura, porém em quantidade minoritária, lipídeos (0,15 a 0,55%) em forma de fosfolipídeos e ácidos graxos livres, e proteínas (0,60%), os quais se situam na superfície do grânulo. Apesar de representar uma pequena fração, a presença de lipídeos pode reduzir significativamente a capacidade de absorção de água do amido. Os grânulos de amido possuem também

quantidades pequenas (0,40%) de minerais (cálcio, magnésio, fósforo, potássio e sódio). Dentre eles, o fósforo é de importância primária e está presente no amido em três principais formas: ésteres de monofosfatos, fosfolipídeos, e fosfato inorgânico.³⁷

Nos grânulos do amido nativo, a amilose e amilopectina são estruturados por ligações de hidrogênio, contendo regiões cristalinas e não cristalinas em camadas alternadas, conforme representado pela Figura 3, conferindo uma identidade semicristalina ao polímero, apresentando cristalinidade entre 20-45%. As cadeias ramificadas de amilopectina são o principal componente cristalino no amido granular, desse modo, o alto conteúdo de amilopectina no amido nativo significa maior cristalinidade, por outro lado, a amilose é largamente amorfa.^{34; 38}

O amido nativo exibe três padrões de cristalinidade, a depender de sua origem botânica. As zonas cristalinas formadas devido à seção linear das cadeias de amilopectina tem um padrão de difração de raio-X, indicando uma periodicidade de cerca de 9-10 nm dentro da estrutura granular. Desse modo no padrão de cristalinidade denominado de tipo A, as cadeias de amilopectina são cristalizadas em uma rede monoclinica, padrão encontrado para o amido de cereais e de mandioca, enquanto o padrão denominado de tipo B, que aparece para os demais amidos de tubérculos e raízes, possuem alto teor de amilose, e neste as cadeias são cristalizadas em uma rede hexagonal. Já o padrão de cristalinidade designado de tipo C, é uma mistura dos tipos A e B, e este é encontrado em amidos provenientes de algumas sementes e leguminosas.^{36; 38}

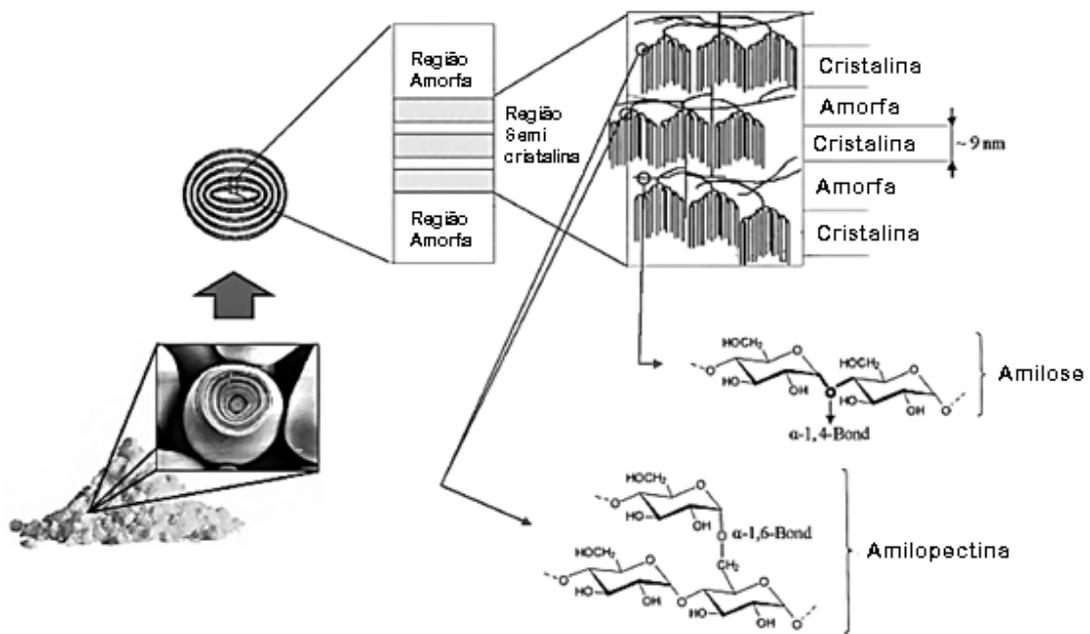
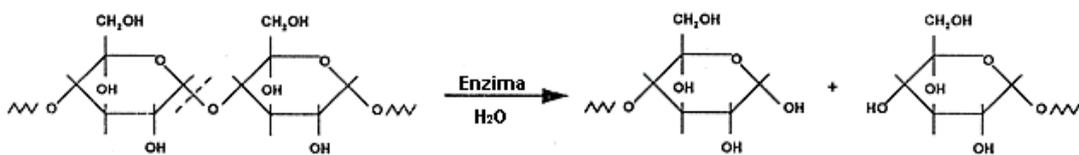


Figura 3– Esquema representativo da projeção da estrutura dos grânulos de amido

Fonte: (PEREZ & AGAMA-ACEVEDO, 2017)³⁸

O amido, quando colocado em contato com microrganismos do solo, se degrada não deixando resíduo tóxico ou prejudicial ao meio ambiente. Ambas as frações, amilose e amilopectina, são prontamente hidrolisadas na ligação acetal por meio de ação de enzimática. A biodegradação ocorre pela hidrólise, sob ação de enzimas glicosídicas, da cadeia polimérica, conforme representado pela equação da reação demonstrada na Equação 1. A ligação α -1,4 da estrutura química dos componentes do amido sofre ataque enzimático pelas enzimas amilases; e a ligação α -1,6, presente na amilopectina, é atacada pelas enzimas glicosidasas.³⁵



Equação 1– Representação da reação de hidrólise enzimática do amido por ação da enzima amilase

Fonte: (CHANDRA & RUSTGI, 1998)³⁵

Comparado aos polímeros convencionais, o processamento do amido é considerado complexo e de difícil controle, uma vez que o amido é suscetível a

transição de fase, exibe alta viscosidade e rápida perda de umidade, além do processo denominado de retrogradação. O referido processo é definido como a reassociação ou recristalização de cadeias polissacarídicas em regiões amorfas, para formar uma fase cristalina, e geralmente é acompanhado por uma série de mudanças físicas, como aumento da viscosidade e turbidez de pastas, formação de gel, exsudação de água ou plastificantes, aumento do grau de cristalinidade, diminuição da solubilidade e da suscetibilidade a hidrólise ácida e enzimática.^{39; 40; 41} As cadeias de amido em regiões amorfas são metaestáveis e como resultado as cadeias de amilose e amilopectina vibram, se movem e retrogradam ao longo do tempo durante o armazenamento. O processo de retrogradação pode ser esquematicamente representado conforme Figura 4, na qual é descrito em três etapas contínuas. Os grânulos de amido nativo incham e se rompem, com água sob aquecimento, resultando na lixiviação das moléculas de amilose e amilopectina dos grânulos, as moléculas liberadas então se associam, se realinham e formam uma rede sob condições de resfriamento e por fim se cristalizam para formar uma estrutura ordenada.⁴¹

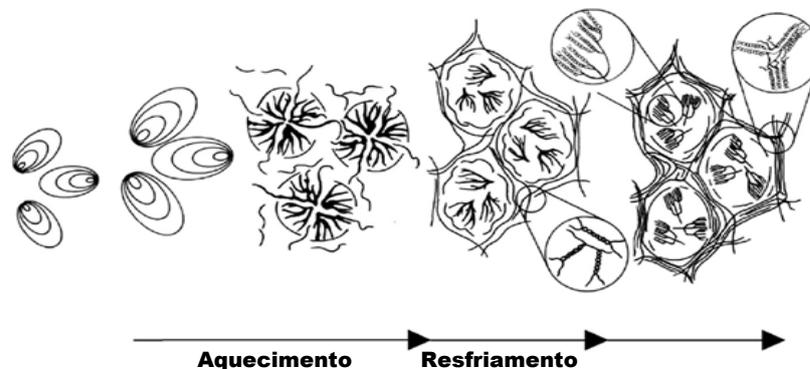


Figura 4– Representação esquemática das mudanças que ocorrem no grânulo de amido no processo de retrogradação

Fonte: (ZHANG & GENG, 2020)⁴¹

Em nível molecular, conforme ilustrado pela Figura 5, quando ocorre a retrogradação, o átomo de oxigênio (O-6) de resíduos de D-glicosil de moléculas de amilose e o grupo hidroxila (OH-2) de resíduos de D-glicosil de cadeias laterais curtas de moléculas de amilopectina, interagem a partir de ligações de hidrogênio. Ao mesmo tempo em que o grupo OH- 2 de resíduos de D-glicosil de moléculas de amilose e o átomo O-6 de resíduos de D-glicosil de cadeias laterais curtas de

moléculas de amilopectina também se interagem por meio de ligações de hidrogênio.⁴¹

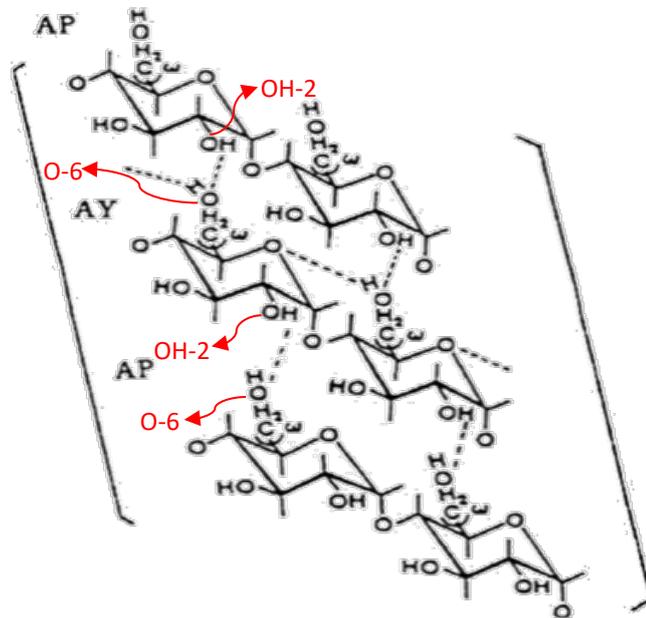


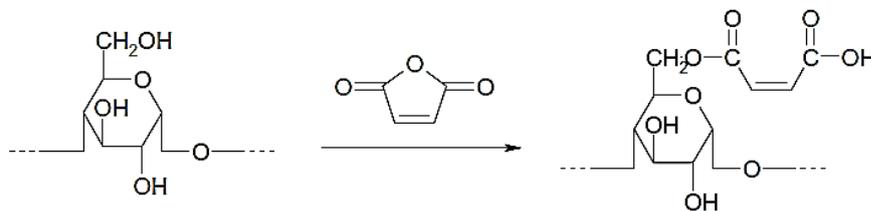
Figura 5– Representação do processo de retrogradação do amido em nível molecular

Fonte: Adaptado de (ZHANG & GENG, 2020)⁴¹

Entretanto, empregando formulações apropriadas e condições de processamento adequadas muitos desses desafios podem ser superados. Dentre as estratégias utilizadas pode-se citar o uso apropriado de um plastificante, a formação de blendas com polímeros hidrofóbicos como os poliésteres biodegradáveis, PLA e PCL (policaprolactona), e modificações químicas na estrutura do amido.³³

FAHRNGRUBER, *et al.*, (2017)⁴² focou no estudo do efeito da incorporação de ácido maléico nos parâmetros de processamento e propriedades de blendas de amido/polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT), usando mais de 50 % de amido, o qual indicou que a adição de ácido maléico em concentrações de 0,2 a 0,4 % em massa melhorou significativamente a processabilidade do amido, uma vez que com a adição deste a viscosidade intrínseca do amido foi reduzida significativamente. O ácido maléico facilita a plastificação externa pela proteção dos grupos hidroxilas polares do amido, o que melhora as características de fusão e, conseqüentemente, a processabilidade, bem como a miscibilidade da blenda amido/poliéster. Os autores indicaram também a possibilidade de ocorrência da hidrólise do amido, com pH controlado, devido a adição de ácido maléico, efeito que provoca a desintegração do

amido que posteriormente influencia na miscibilidade e portanto pressão e torque de extrusão. A modificação química na estrutura do amido também foi abordada por RAQUEZ, *et al.*, (2008b)⁴³ no preparo de amido termoplástico maleado, em que se promoveu a extrusão reativa do amido termoplástico (TPS) com anidrido maléico, no qual as reações promovidas por frações de anidrido maléico, conforme representada na Equação 2, reduziram a viscosidade intrínseca do amido, promovendo melhora na processabilidade. Concluiu-se então, que o ácido maléico influenciou nas características de fusão e transição de fase do amido.



Equação 2– Representação da reação de esterificação do amido com anidrido maléico

Fonte: (RAQUEZ, *et al.*, 2008b)⁴³

Amidos nativos provenientes de distintas fontes botânicas possuem propriedades únicas, entretanto para muitas aplicações tais propriedades não são apropriadas e frequentemente falta versatilidade. Limitações como baixa resistência ao cisalhamento, decomposição térmica e tendência para retrogradação reduz a faixa de aplicações e induz a realização de modificações em sua estrutura, por métodos físicos, químicos e enzimáticos, com o intuito de desenvolver propriedades específicas tais como solubilidade, textura, adesivação e tolerância para aquecimento em temperaturas usadas em processos industriais.^{37; 44} As modificações têm a finalidade de realçar os atributos do polímero de amido, bem como eliminar suas deficiências, aumentando a sua possibilidade de aplicação. Os métodos de modificações existentes, podem ser combinados, para produzir amidos com propriedades funcionais específicas, métodos químicos podem ser combinados com métodos físicos ou enzimáticos.⁴⁵

Os métodos físicos de tratamento do amido incluem diferentes combinações de temperatura, mistura, pressão, cisalhamento e irradiação, que inclui tratamento por microondas, por ultravioleta, por irradiação gama de alta pressão, homogeneização de alta pressão, tratamento ultrassônico.^{37; 46} O método de tratamento físico é normalmente empregado quando o produto final é destinado ao

consumo humano, uma vez que este não requer o uso de agentes químicos ou biológicos.³⁷ SUJKA (2017)⁴⁷ estudou o impacto do tratamento ultrassônico, realizado em água e etanol, sob a porosidade dos grânulos de amido de diferentes fontes botânicas (arroz, milho, trigo e batata), a qual foi avaliada através da área superficial específica, o tamanho e distribuição dos poros, se constatou que a modificação resultou na formação de novos poros e, conseqüentemente, no aumento da área superficial dos grânulos de amido, resultado, entretanto, dependente da origem botânica do amido e do solvente utilizado para preparar a suspensão. O tratamento ultrassônico de grânulos suspensos em água causou significativa alteração da área superficial específica para todos os amidos estudados, porém para o processo realizado em etanol a alteração significativa no valor deste parâmetro ocorreu apenas para o amido de batata.

Métodos distintos de modificação física incluindo tratamento por calor e umidade, tratamento por microondas e também o tratamento ultrassônico, foram estudados por DAS & SIT (2021)⁴⁶, em que se preparou nanopartículas de amido a partir do amido nativo, e ambos, amido nativo e nanopartículas de amido, foram modificados pelos métodos físicos. A modificação adicional das nanopartículas pela copolimerização de enxerto auxiliou alcançar propriedades adequadas para aplicações específicas, as nanopartículas modificadas resultaram em géis que podem ter aplicação em certas formulações de alimentos, como mistura para sopa. As propriedades também foram dependentes do tipo de modificação realizada, a estabilidade de congelamento-descongelamento melhorou para os materiais modificados, particularmente para amidos modificados pelo tratamento por calor e umidade e pelo tratamento por microondas.

A modificação química envolve a introdução de grupos funcionais na molécula de amido, gerando significantes mudanças no comportamento do amido, capacidade de gelatinização, retrogradação e nas propriedades da pasta.³⁷ Dentre os vários métodos de modificação que vêm sendo desenvolvidos para a produção de amido modificado com variadas características, a modificação química possui muitos relatos na literatura. O espectro de modificação química inclui redução da massa molar das cadeias, adição de grupos funcionais, como por exemplo o acetil, ou até oxidação dos grupos OH presentes na estrutura dos monômeros que constituem o biopolímero de amido e associação de cadeias de amido, como em reações de reticulação.⁴⁸

Modificação pela introdução de ácidos carboxílicos foi estudada por CARVALHO, *et al.*, (2005)⁴⁹, em que descreve o uso de ácido ascórbico e ácido cítrico como catalisadores para a clivagem hidrolítica controlada da macromolécula de amido, realizado pelo processamento por fusão na presença de glicerol. O processamento por fusão do amido plastificado com glicerol na presença de ácidos carboxílicos resulta em uma perda progressiva da massa molar, visto que a umidade residual na mistura induz a uma hidrólise catalisada por ácidos das ligações éter nas cadeias de polissacarídeos, sendo a extensão da reação dependente da força do ácido, da concentração e da duração do processo. O estudo de tal reação fornece é útil para ajustar o seu curso e assim preparar materiais de amido com propriedades controladas. O ácido cítrico se mostrou mais eficiente neste papel do que o ácido ascórbico sob as mesmas condições de processamento, em decorrência da força do ácido, controlada pelo valor da sua constante de acidez (K_a). A possibilidade de ajustar a massa molar da cadeia polissacarídica pelo uso criterioso de pequenas quantidades de ácidos carboxílicos, como aditivos modificadores, durante o processamento por fusão, se constitui uma maneira promissora de produzir materiais de amido termoplástico (TPS) com controle de suas propriedades funcionais. REMYA, *et al.*, (2018)⁵⁰ também estudou a modificação química de amidos por meio de reação com ácido cítrico, adotando um método de aquecimento a seco, e avaliou o efeito da modificação nas propriedades físico-químicas dos mesmos. O padrão cristalino e a morfologia dos grânulos, analisados pelas técnicas de DRX e MEV, respectivamente, não mostraram mudanças substanciais em decorrência da modificação, no entanto houve alteração na cristalinidade relativa dependendo da fonte de amido. Entre o amido e o ácido cítrico ocorre reação de esterificação, que com aquecimento adicional do meio resulta em uma reação de reticulação.

ABBOTT, *et al.*, (2012)⁵¹ relatou o uso de cloreto de colina como agente plastificante juntamente com ureia. O sal (que é bifuncional, pois é um quaternário de amônio que contém em sua estrutura também a função orgânica álcool) auxilia na clivagem das ligações de hidrogênio intermoleculares das cadeias de amido e atua como uma ponte entre a uréia e as unidades glicose. As extensas interações intermoleculares de ligação de hidrogênio existentes nas cadeias de amido, torna a plastificação difícil, no entanto o estudo mostra que a incorporação de um sal de amônio quaternário simples pode levar a um plástico flexível com propriedades semelhantes a plásticos derivados de petróleo. O sal ajuda no rompimento das

interações intermoleculares das cadeias e além disso, quando o cloreto de colina e a ureia são misturados, pode-se verificar uma depressão significativa no ponto de fusão. E os materiais obtidos por esta modificação química se mostraram menos suscetíveis a absorção de água da atmosfera.

A incorporação de uma substância plastificante, a altas temperaturas e sob tensão de cisalhamento, converte o amido granular em um material termoplástico. A região cristalina presente na estrutura do amido é destruída durante o processamento, no qual os seus grupos hidroxilas expostos formam ligações de hidrogênio com as moléculas do plastificante ou de água, transformando-o em um material homogêneo.³³ Com o processamento a estrutura granular do amido é destruída, originando uma fase totalmente contínua, conforme representado na imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) na Figura 6.⁵²

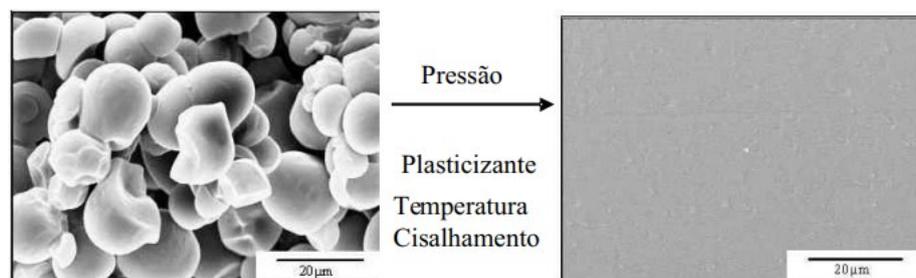


Figura 6– Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície a) do amido granular b) do amido termoplástico

Fonte: (CORRADINI, *et al.*, 2007)⁵²

O tratamento químico também pode envolver adição de monômeros ou polímeros sintéticos ou polímeros semi-sintéticos ao biopolímero de amido, denominado de copolimerização de enxerto, sendo esta uma forma versátil de funcionalização, que permite acesso a materiais com uma combinação das propriedades dos polímeros envolvidos.^{48; 53} Grande variedade de polímeros pode ser enxertada no amido por polimerização de abertura de anel ou por polimerização radicalar, a fim de se modular as propriedades do produto final. Existem duas principais maneiras de executar a copolimerização de enxerto, no qual uma das vias de síntese consiste na polimerização do monômero diretamente na cadeia principal, que por conter uma função potencialmente ativa na estrutura, ou após modificação química de sua estrutura, permite o início da polimerização. A segunda maneira

possível consiste em enxertar diretamente um polímero funcionalizado, que contenha um grupo funcional capaz de reagir com a cadeia polimérica, na extremidade da cadeia principal do amido.⁵³ O conhecimento acerca da compatibilidade química entre os polímeros, é importante para se propor um meio de reação para realizar a interação química entre os mesmos, bem como avaliar se é necessário a adição de alguma substância compatibilizante para facilitar a interação química entre os polímeros.⁴⁸

SHEIKH, *et al.*, (2013)⁵⁴ investigou o enxerto de estireno em amido de trigo por radiação gama e o método de síntese para obter alta eficiência de enxerto. A reação de transferência em cadeia iniciada por radicais poliméricos e formação de estruturas ramificadas de enxerto, é responsável pela alta eficiência de enxertia. Pelos resultados o sistema com 10 g de amido e 30 g de estireno irradiado com doses de 10 kGy de raios gama, resultou em uma alta eficiência de enxerto. Análise de espectroscopia de absorção no infravermelho e análise de difração de raio-X, evidenciaram mudanças na estrutura química e cristalina, respectivamente, do amido após a copolimerização de enxerto. Enquanto por meio da análise termogravimétrica se constatou mudanças na estabilidade térmica do copolímero de amido, apresentando estabilidade superior a do amido nativo.

A indução da copolimerização de enxerto por radiação gama também foi estudada por LV, *et al.*, (2013)⁵⁵, em que se conduziu a síntese de amido catiônico por copolimerização de enxerto de amido de milho preparados a partir de monômeros binários de acrilamida/cloreto de dimetil dialil amônio por um método de enxerto de irradiação gama simultânea. As técnicas de espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) confirmaram a formação do copolímero de enxerto. Os resultados demonstraram que uma alta eficiência de enxerto foi alcançada em doses de radiação de 2 kGy e 3 kGy usando uma razão de 6:9,8:4,2 (m/m/m) de amido/ acrilamida/ cloreto de dimetil dialil amônio.

WANG, *et al.*, (2014)⁵⁶ relataram os efeitos das condições de polimerização na eficiência e na taxa de enxerto de poliestireno em amido, usado nanocristais de amido em vez de amido nativo, visto que os materiais manométricos podem ter propriedades melhoradas em comparação ao material do qual o origina. A síntese do copolímero de enxerto foi realizada por polimerização por radicais livres em emulsão. Os locais de enxerto na estrutura do amido, bem como as propriedades do

copolímero obtido, foram investigados. A eficiência e na taxa de enxerto aumentam com o aumento da concentração do monômero e do tempo de reação. A polimerização de enxerto ocorre principalmente na superfície dos nanocristais de amido e as cadeias laterais de poliestireno enxertado podem melhorar a compatibilidade da interface de nanocristais de amido. A difração de raio-X mostrou que a cristalinidade do copolímero de enxerto diminuiu ligeiramente com o aumento da taxa de enxerto. Constatou-se também, a partir de medidas de ângulo de contato, que o copolímero se tornou mais hidrofóbico, a hidrofobicidade aumenta com o aumento da taxa de enxerto.

HU & TANG (2015)⁵⁷ investigaram um novo sistema sintético para a síntese do copolímero de amido com ácido láctico, com o intuito de fornecer condições adequadas de síntese e um alto grau de enxerto, já que o estudo deste copolímero tem significativa atenção em decorrência de ser completamente biodegradável. A investigação da eficiência sintética do copolímero foi realizada utilizando a ureia como agente ativador da geleificação do amido. A síntese foi realizada em etapa única, catalisada por solução aquosa de amônia (água amoniacal) sob condições amenas, no qual se pôde obter o copolímero com um grau de enxerto de amido de 58,9%.

A modificação do amido abre caminho para alterar as propriedades do polímero, possibilitando a obtenção de vários tipos de amidos modificados capazes de atender ao desempenho de determinadas aplicações específicas. Além disso, pode-se empregar diferentes técnicas de modificação no desenvolvimento do amido modificado.

3.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS NA AGRICULTURA

Materiais poliméricos vêm sendo amplamente utilizado no campo da agricultura para vários tipos de produtos plásticos, como filamentos, embalagens, tubos de irrigação, recipientes para mudas (tubetes), cobertura de efeito estufa, revestimentos para liberação controlada de pesticidas e nutrientes, entre outros. Entretanto o uso crescente e generalizado de materiais plásticos, contribui para o aumento dos danos ao meio ambiente, devido ao descarte inadequado após finalizada a aplicação.^{9; 10}

Nos últimos anos houve um aumento no uso de polímeros biodegradáveis no contexto agrícola, principalmente sob a forma de filmes de cobertura. Os filmes

devem conservar a umidade, aumentar a temperatura do solo e reduzir as ervas daninha, melhorando a taxa de crescimento das plantas. O rápido crescimento na tecnologia de cobertura do solo gera condições para se obter elevados rendimentos de produção em vários climas. Paralelamente contribui para o desenvolvimento da consciência ambiental, uma vez que colabora para a redução de resíduos plásticos, já que o resíduo poderá permanecer no solo, onde será biodegradado e convertido em compostos que podem ser úteis para o solo.^{12; 19}

Os polímeros biodegradáveis apresentam potencial de substituição aos polímeros convencionais, como por exemplo, polietileno (PE) e polipropileno (PP), comumente utilizado na agricultura. Poliésteres alifáticos, como os polihidroxicanoatos (PHA's), PLA e PCL, estão entre os materiais biodegradáveis mais empregado em aplicações de embalagens, bem como no campo agrícola.⁹ De fato, para aplicação no campo agrícola uma das propriedades de maior importância é a biodegradabilidade.

O grau de biodegradabilidade do polímero pode ser determinado por meio da massa de dióxido de carbono e/ou metano liberada, pelo consumo de oxigênio, pelos produtos de degradação liberado e carbono convertido em biomassa, assim como pela análise perda de massa polimérica em condições simuladas de compostagem, os quais são métodos de testes padrão propostos por várias organizações (ASTM, ISO e OECD).^{58; 59} KALE, *et al.*, (2007)⁵⁸ investigou o desempenho da biodegradação de frascos de PLA sob condições simulada de compostagem de acordo com os padrões ASTM e ISO, e sob condições reais de compostagem. A biodegradação em ambas as condições exploradas no estudo se ajusta bem com a degradação teórica e os mecanismos de biodegradação do polímero em questão, no entanto existe uma variabilidade da biodegradação entre ambas as condições. Em condições reais, a degradação, e conseqüente variação da massa, ocorre devido à ação conjunta de hidrólise e ação dos microrganismos. MOURA, *et al.*, (2011)⁵⁹ avaliou a biodegradabilidade aeróbica de blendas de polietileno de alta densidade e polímeros biodegradáveis (PLA, PCL e TPS com PLA ou PCL) por meio do crescimento microbiano e da demanda bioquímica de oxigênio, no qual os resultados mostraram que blendas contendo PCL apresentaram maior biodegradabilidade do que aquelas contendo PLA. A adição de amido promove o aumento da biodegradabilidade do PLA, no entanto, para o caso do PCL tal efeito

não foi observado. Os testes sugeriram que o amido é mais biodegradável que o PLA porém menos do que o PCL.

Com o intuito de solucionar questões ambientais, como a poluição dos solos por fragmentos não biodegradáveis e não recuperáveis de PE, TOUCHALEAUME, *et al.*, (2016)⁶⁰ montou experimentos de campo, em grande escala, para avaliar a adequação de materiais biodegradáveis a base de PBAT, para serem utilizados como alternativa sustentável ao PE em aplicações de filmes de cobertura morta em vinhedo. Em que pelos resultados obtidos, os materiais satisfizeram as propriedades funcionais solicitadas e levaram a um desempenho agrônômico tão alto quanto o polietileno. Tendo em vista a sua eficiência e biodegradabilidade os materiais estudados a base de PBAT, comprovadamente, são alternativas adequadas aos materiais de PE. CASTELLANI, *et al.*, (2016)⁶¹ projetou e usou um aparato experimental para avaliar a taxa de biodegradação, em condições de compostagem, de blendas de biopolímeros provenientes de recursos renováveis (PCL, PLA e PBAT), para aplicações agrícolas, no qual a avaliação se baseava nas emissões de CO₂. As emissões de dióxido de carbono foram registradas automaticamente por detectores de gás infravermelho e também fixadas em solução saturada de hidróxido de bário – Ba(OH)₂ – e avaliadas por meio de um método de titulação padrão para verificar os resultados. Algumas amostras atingiram mais de 80% de biodegradação em menos de 20 dias.

As características dos polímeros biodegradáveis, que reduz os danos ao meio ambiente, podem restringir as aplicações, devido a limitada resistência mecânica e sensibilidade a umidade. Para aplicação em tubetes, por exemplo, a limitação das propriedades mecânicas e a sensibilidade a umidade não é visto como um problema, já que a aplicação é de vida útil curta e, portanto, as características limitadas é uma vantagem.¹⁰

Os tubetes de plásticos convencionais usados para a produção de mudas são feitos de PP e o seu uso revolucionou os viveiros de plantas tradicionais nos anos 80, promovendo avanços em termos de renda operacional, redução do trabalho e possibilidade de automação operacional. Além disso, pode reduzir o consumo de insumos e o período de produção de mudas. O uso de tubetes biodegradáveis pode reduzir o uso dos tradicionais tubetes de PP, uma vez que se reduz o tempo de plantio, já que as mudas não precisam ser removidas deles para o plantio no campo. O recipiente é semeado diretamente no solo e se decompõe à medida que a planta

começa a se desenvolver. Desse modo os recipientes produzidos por polímeros biodegradáveis se apresentam como uma alternativa interessante do ponto de vista ecológico.¹⁰ As características dos polímeros biodegradáveis, limitada resistência mecânica e sensibilidade a umidade, que podem restringir determinadas aplicações não são vistas como limitação para aplicação em tubetes.

O tempo ótimo para o tubete permanecer no solo depende do tipo de muda a ser plantada, uma vez que cada tipo de muda apresenta um tempo ideal para a raiz ganhar força e se adaptar ao solo. Dependendo do tipo de muda, torna-se necessário a incorporação de componentes reforços ao material, no caso de plantas que exigem um tempo reduzido para ganhar força, uma vez que a adição de reforços pode acelerar o tempo de biodegradação.¹⁰ Desse modo, as vantagens do uso de tubetes produzidos por meio de polímeros biodegradáveis incluem facilidade de introdução de novas espécies de cultura, redução do uso de fertilizantes, aceleração do crescimento das plantas, bem como a possibilidade de proteção do solo e do sistema radicular.

O crescimento das plantas depende além de fatores como água, luz e gás carbônico, do fornecimento de nutrientes. As plantas, geralmente, apresentam necessidades específicas de nutrientes, demandando um fornecimento na quantidade e forma adequada. Entretanto, o solo não é capaz de fornecer todos os nutrientes que as plantas necessitam, em quantidades e proporções adequadas, para o desenvolvimento, sendo essencial a aplicação de fertilizantes que contenham esses nutrientes e seja capaz de suprir a demanda das plantas.

A concentração de nutrientes na solução do solo varia amplamente, sendo dependente de fatores como o teor de água, a profundidade, quantidade de matéria orgânica e o pH do solo, capacidade de troca iônica, potencial redox, atividade microbiana e estação/clima do ano. Em climas secos, a disponibilidade de nutrientes na camada superficial do solo diminui durante a estação de crescimento, em razão de o baixo teor de água do solo se tornar o fator limitante para a entrega de nutrientes a superfície da raiz. Em solos aeróbios de pH neutro, por exemplo, a concentração de cálcio, magnésio, sulfato e nitrato é bastante alta, enquanto a de íon amônio e fosfato particularmente são muito baixos.⁶²

Os elementos considerados essenciais para crescimento e desenvolvimento das plantas são, em geral, classificados em macro e micronutrientes, de acordo com a concentração dos mesmos nos tecidos vegetais, na qual os macronutrientes

(nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre) são necessários em maiores quantidades e os micronutrientes (ferro, cobre, manganês, zinco, níquel, boro, cloro e molibdênio) em pequenas quantidades, tendo cada um deles função específica no metabolismo da planta.^{63; 64}

Um elemento é definido como essencial se a sua deficiência impedir o completo desenvolvimento da planta, se não for possível substituí-lo por outro elemento com propriedades similares e se participar diretamente do metabolismo da planta promovendo benefícios à planta. Desse modo, elementos que reduzem os efeitos tóxicos de outro elemento ou que é capaz de substituir algum outro, não devem ser descritos como essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas.^{63; 65} A deficiência de nutrientes muitas vezes reduz o tamanho de frutas e vegetais, o que pode levar a aplicação de altas taxas de aplicação de nutrientes para se atingir os padrões de qualidade exigidos em relação ao tamanho e distribuição de tamanho uniforme em vegetais. Entre os parâmetros de aparência, o tamanho (comprimento, largura, peso ou volume) é influenciado pela nutrição da planta.⁶⁶

O fornecimento de nutrientes pode influenciar nas características de qualidade das plantas, bem como no rendimento, que é outro fator agrônômico importante, e o rendimento e a qualidade muitas vezes não são aumentados de forma síncrona pelo suprimento de nutrientes, pois a qualidade máxima pode exigir um suprimento de nutrientes mais alto do que o necessário para o rendimento máximo.⁶⁶

O nitrogênio é o nutriente mais vital para a fertilidade do solo e crescimento das plantas e desempenham um papel importante na produtividade agrícola. O fósforo é o segundo macronutriente de grande importância para as plantas.⁴ Os nutrientes podem ser obtidos do solo ou de soluções nutritivas (fertilizantes). O nitrogênio é obtido pelas plantas principalmente a partir do solo. A conversão biológica de N_2 do ar em amônio disponível para as plantas, por bactérias simbióticas, é outra fonte importante de insumos na agricultura. Entretanto, a maioria das plantas não consegue aproveitar a grande reserva de nitrogênio da atmosfera. O nitrato e o amônio são as principais fontes de nitrogênio para as plantas. Em condições normais de aeração nos solos (em solos aeróbicos) a principal fonte de nitrogênio é o nitrato, enquanto em pântanos inundados ou em solos ácidos a principal fonte é o amônio. Para muitas plantas algum nitrato absorvido pelas raízes é assimilado nas raízes, mas a maior parte é transportada para o caule, e é reduzido

a nitrito, pela enzima nitrato redutase, e posteriormente a amônio, pela enzima nitrito redutase. O amônio, derivado de nitrato ou diretamente da captação de amônio, é assimilado em aminoácidos.^{67; 68} Já o fósforo é utilizado na forma totalmente oxidada e hidratada como ortofosfato. Normalmente as plantas absorvem H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} dependendo do pH do meio de cultivo. A maioria dos fertilizantes contendo fósforo são derivados de rocha fosfática. A maior parte dos sistemas de cultivo mostra melhor resposta aos fertilizantes de fósforo solúveis em água.⁶⁷

Na produção agrícola o fornecimento ideal de nutrientes é geralmente alcançado pela aplicação de fertilizante. No entanto, o uso inadequado de fertilizantes ou a falta de recomendação, muitas vezes acaba por ocasionar perdas pronunciadas de rendimento, baixa qualidade do produto, além dos impactos ambientais.⁶⁹ A liberação controlada de nutrientes mostra-se como uma boa alternativa frente a esse tipo de inconveniente.

A *Association of American Plant Food Control Officials* (AAPFCO) define fertilizantes de liberação lenta ou controlada como um fertilizante contendo um nutriente para a planta em uma forma que ou atrasa a sua disponibilidade para absorção pela planta após a aplicação ou que estenda a disponibilidade à planta por um tempo significativamente mais longo do que um fertilizante que disponibiliza o nutriente rapidamente (como nitrato de amônio ou ureia, fosfato de amônio ou cloreto de potássio). Sendo esse atraso na disponibilidade do nutriente ou tempo de disponibilização prolongado possibilitado por uma variedade de mecanismos, que incluem solubilidade controlada do material em água, degradação da matriz e por difusão controlada dos compostos através de membranas.⁷

Pesquisas voltadas ao desenvolvimento de tecnologias capazes de aumentar a eficiência de fertilização, de forma a minimizar os efeitos nocivos ao ambiente e a saúde, devido ao uso excessivo dos fertilizantes convencionais, tem sido explorada. HIMMAH *et al* (2018)⁵ estudou o desenvolvimento de fertilizante de liberação lenta utilizando amido e carboximetil celulose como material de revestimento para fertilizante NPK granular, e taxa de liberação dos nutrientes dos mesmos foi avaliada pela sua taxa de lixiviação no solo por experimentos de percolação. Os resultados mostraram que o tipo de amido utilizado influencia na taxa de liberação de NPK no solo, mostrando que o amido de sagu é um material com alto potencial de ser aplicado como base para revestimento de fertilizantes de liberação lenta devido a lenta taxa de liberação de nutrientes, observada a partir da quantidade de nutrientes

lixiviados do teste de percolação. Entretanto o uso do amido não modificado como material de revestimento pode tornar a liberação mais rápida, uma vez que pode ser afetado pela atividade microbiana. KUSUMASTUTI *et al* (2019)⁷⁰ estudou o efeito da preparação de fertilizantes de liberação controlada por meio do revestimento em multicamadas de grânulos de fertilizante de NPK comercial com quitosana, alginato, pectina e tripolifosfato de sódio. O efeito das interações entre os polímeros utilizados nas camadas sob a taxa de liberação dos nutrientes foi avaliado. Os autores constataram que a modificação do arranjo das camadas e, conseqüente alteração das interações intermoleculares, modifica a resistência mecânica do fertilizante obtido e a taxa de liberação do nutriente.

Sistemas de liberação controlada, tal como encapsulação, são desenvolvidos para o controle da disponibilidade dos agroquímicos. Os polímeros, pelas suas propriedades adaptáveis podem ser utilizados em encapsulações. A criação de mecanismos de liberação lenta e controlada de fertilizantes busca reduzir as perdas do nutriente no ambiente, e assim atender a demanda nutricional da planta, melhorando a qualidade e o rendimento da produção.^{1; 4}

O uso da liberação controlada maximiza a eficiência de absorção de nutrientes, uma vez que reduz a sua perda do componente ativo. Além disso, evita interações indesejadas do fertilizante com microorganismos, solo e água, reduz a sua toxicidade para o solo, fornece um maior tempo de residência do nutriente no solo, conforme demonstrado no gráfico da Figura 7. Como resultado do uso desse sistema, se tem ainda a diminuição da frequência de aplicação do fertilizante que impacta também economicamente no processo.⁴

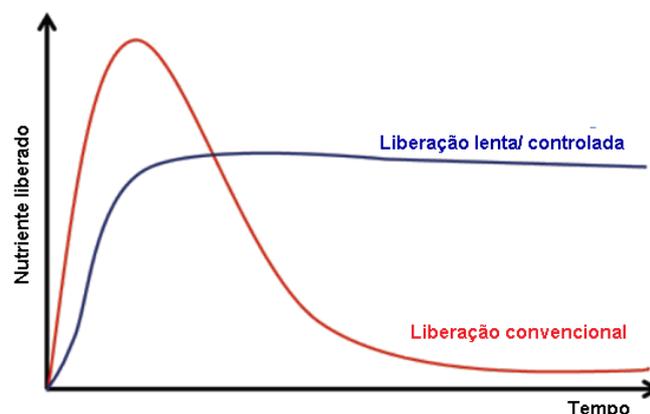


Figura 7– Tempo de liberação do nutriente por mecanismos distintos

Fonte: Adaptado de (MILANI *et al.*, 2017)⁷¹

Em um sistema de liberação controlada o agente bio-ativo pode ser disperso em uma matriz polimérica, capaz de disponibilizar a substância ativa de forma lenta e contínua, atendendo a demanda nutricional ao longo das fases de crescimento da planta, dispensando a realização múltiplas aplicações. Entretanto, o uso de matrizes para liberação controlada de nutriente é menos comum que fertilizantes revestidos.^{3;}
⁸ Atualmente a maioria dos fertilizantes de liberação controlada são revestidos com polímeros orgânicos, como polioleofinas, dicitlopentadieno, poliestireno e polissulfonas.⁷² A liberação do componente ativo de polímeros não-biodegradáveis pode ser alcançada por meio do mecanismo de difusão, de taxa controlada, através da membrana polimérica.⁷ Entretanto o alto custo, comparado aos fertilizantes convencionais, e o complexo processo de produção desses materiais limitam a sua aplicação em larga escala em fertilização de liberação controlada.⁷² Constatando a necessidade de trabalhos de pesquisas para diminuir o custo dos produtos e melhorar a eficiência de liberação do ativo.

Os principais parâmetros que influenciam na liberação controlada incluem as propriedades do material utilizado para envolver o ativo, que são densidade, cristalinidade, solubilidade, polaridade, reticulação, degradação química, e biodegradação; além dos parâmetros externos, como pH do solo, temperatura e umidade. Desse modo, o tipo do material de revestimento bem como a sua espessura, determina a liberação gradual do componente ativo revestido.⁴

Polímeros biodegradáveis podem ser utilizados e são um componente importante de muitos dispositivos de liberação controlada. Vem sendo aplicados sozinhos ou em combinação como materiais de encapsulamento para liberação controlada de fertilizantes/pesticidas, especialmente em forma de grânulos revestidos. O composto a ser liberado pode ser dissolvido, disperso ou encapsulado pela matriz ou revestimento polimérico. Os polímeros naturais tipicamente aplicados em sistemas de liberação controlada são amido, celulose, quitina, ácido algínico e lignina.^{1; 12}

A maioria dos materiais de liberação lenta e controlada de nutrientes são compostos químicos que são ligeiramente solúveis em água ou que são lentamente decompostos por ação microbiana.⁷³ Portanto, formulações de polissacarídeos podem ser utilizadas para uso mais seguro de agroquímicos. Alguns polissacarídeos empregados na agricultura como meio suporte de formulações de liberação controlada são: alginato, amido, celulose, ciclodextrina, dextrano, goma guar,

pectina e quitosana.³ Estes materiais naturais apresentam múltiplas vantagens de uso, como fácil disponibilidade, baixo custo, ecológico e degradabilidade.

3.4 COLÁGENO COMO FONTE DE NITROGÊNIO

O colágeno é uma proteína fascinante devido a sua ocorrência onipresente em animais multicelulares, podendo ser encontrada em tecidos conjuntivos tais como tendões, ligamentos, cartilagens, e peles e forma a matriz de ossos e dentes, tendo ampla diversidade funcional, e por sua estrutura química única.

O colágeno é a proteína mais abundante nos mamíferos, representando cerca de 30% de todas as proteínas corporais. Ela desempenha papéis estruturais e contribui para as propriedades mecânicas, organização e forma dos tecidos conjuntivos, desse modo o colágeno compreende uma família de moléculas geneticamente distintas, sendo 28 tipos de colágenos. Todos os tipos possuem uma estrutura de tripla hélice única, a qual se constitui de três subunidades polipeptídicas denominadas cadeias alfa (α).^{74; 75} As três cadeias α de polipeptídeos consistem cada uma em mais de 1000 aminoácidos organizados em uma sequência única de formação da estrutura de tripla hélice, sendo que duas destas cadeias α são idênticas e uma apresenta composição diferente de aminoácidos.⁷⁵ Em geral, a sequência de aminoácidos é uma unidade tripeptídica, Glicina-Prolina-X ou Glicina-X-Hidroxirolina, na qual o X pode ser qualquer um dos 20 aminoácidos padrão. A molécula de colágeno apresenta uma complexidade estrutural, possuindo vários níveis de organização, conforme representado na Figura 8. O primeiro nível corresponde a sequência de aminoácidos que originam as cadeias α . A interação entre as cadeias α formando a tripla hélice, estrutura conhecida como tropocolágeno, corresponde ao segundo nível de organização. E o último nível de organização estrutural do colágeno se origina da associação do tropocolágeno, por meio de ligações cruzadas, formando as fibrilas.^{75; 76}

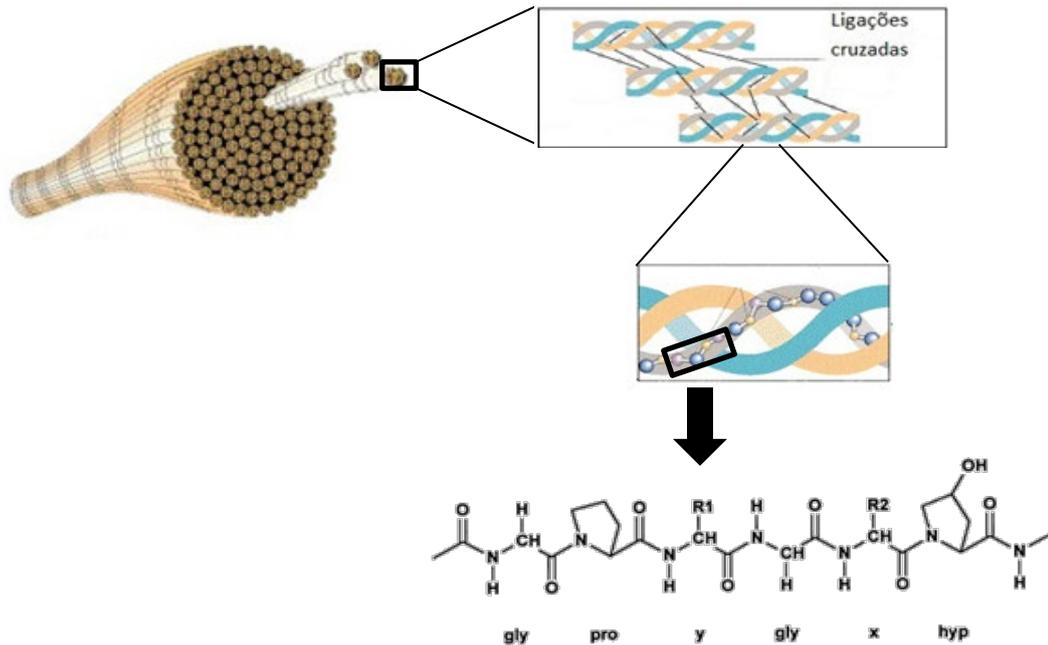


Figura 8– Representação esquemática da estrutura química e organização do colágeno

Fonte: Adaptado de (SILVA & PENNA, 2012; FRIESS, 1998)^{75; 76}

A associação das três cadeias α , e consequente formação da molécula de tropocolágeno, ocorre devido ao aparecimento de interações intermoleculares de hidrogênio cruzadas entre o oxigênio do grupo carbonila e o hidrogênio do grupo imino de ligações peptídicas de cadeias vizinhas, conforme demonstrado na Figura 9. A estabilização da molécula de tropocolágeno é desempenhada pelas ligações que surgem entre os grupos OH da hidroxiprolina de cadeias adjacentes. A glicina por não possuir um grupo lateral, garante a forte adesão das cadeias α umas às outras nas interseções.⁷⁷

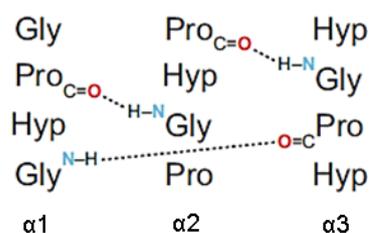


Figura 9– Representação das interações químicas presentes na formação da tripla hélice de colágeno

Fonte: (SHOULDERS & RAINES, 2009)⁷⁸

No processo de degradação do colágeno, enzimas collagenases que clivam as ligações peptídicas, se ligam fortemente a superfície das hélices triplas ou próximo a elas, tornam as moléculas no interior acessíveis as enzimas no curso progressivo da degradação. Após a fragmentação da tripla hélice a degradação adicional das moléculas de colágeno é facilitada por outras enzimas, como gelatinases e proteases, que clivam os fragmentos primários em pequenos peptídeos, que sofrem, em sequência, a ação das enzimas peptidases, que liberam os diversos aminoácidos. Os aminoácidos liberados então sofrem o processo de desaminação, liberando o grupo amina na forma de amônia, que no solo reage rapidamente com a água, formando íons amônio, que pode então ser absorvido pelas plantas, conforme representação esquemática apresentada na Figura 10.

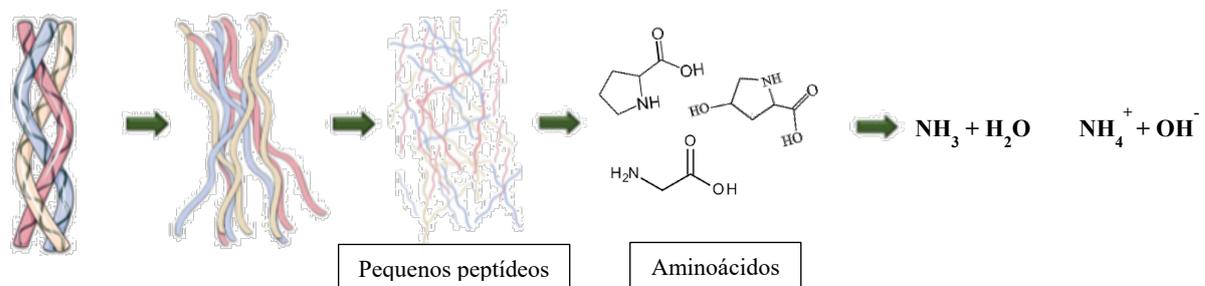


Figura 10– Representação esquemática simplificada da degradação da molécula de colágeno

Fonte: Adaptado de <https://ciagro.instituidv.org/ciagro/uploads/1659.pdf>; (VIEIRA, 2017)⁷⁹

Em vista do teor considerável de nitrogênio presente na composição química (~14%) do colágeno e da sua biodegradação, o colágeno pode ser pensado como matriz fertilizante na agricultura, no qual a disponibilização do nitrogênio ocorre pela atividade microbiológica. O colágeno proveniente, por exemplo, de resíduos de couro de boi, é uma boa alternativa de fonte nitrogenada para o crescimento e desenvolvimento das plantas. Entretanto deve ser tratado para remoção dos compostos de cromo III.

Existem estudos sobre o uso do colágeno para aplicações na agricultura, na remediação do solo e fertilização de colheitas agrícolas. Têm sido conduzidos estudos sobre:

i) tratamento de sementes de cereais com colágeno hidrolisado e mistura de pesticidas específicos e a influência da concentração do hidrolisado de colágeno em safras de trigo.⁸⁰ No qual os resultados demonstraram que as propriedades hidrofílicas da mistura de colágeno hidrolisado com fungicidas e inseticidas são as premissas para o tratamento de sementes de cereais de boa qualidade, possuindo influência benéfica sobre a densidade de planta, tendo um aumento médio de 9,5% em comparação com sementes não tratadas; aumento da germinação, e aumento da biomassa, contribuindo com a nutrição, estimulação do crescimento e proteção, diminuindo, conseqüentemente, o número de sementes anormais.

ii) modificação de colágeno hidrolisado por meio de funcionalização com polímeros sintéticos e naturais, e com nutrientes encapsulados, para produção de hidrogéis a serem aplicados como fertilizantes inteligentes.^{81; 82} Tais estudos demonstraram que a funcionalização do colágeno com polímeros naturais e sintéticos promove a redução da capacidade de liberação dos nutrientes, conduzindo ao desenvolvimento de hidrogéis que podem ser aplicados como fertilizantes potenciais. Sendo os melhores resultados obtidos a partir da funcionalização do colágeno com o amido, exibindo o mais longo período de liberação e facilmente degradável, o que torna o material promissor para melhoria de solos pobres;

iii) estudo dos efeitos da concentração dos extratos de colágeno hidrolisado para enriquecer as dispersões de polímeros de colágeno em pequenos fragmentos protéicos com disponibilidade imediata para penetração nas membranas celulares da planta e estimulação do crescimento.⁸³ Os hidrolisados de colágeno podem ser concentrados, levando ao enriquecimento de polidispersões, tanto em pressões atmosféricas quanto sob vácuo, sem que ocasione grandes mudanças estruturais ou afete o seu potencial bioestimulante e nutricional da polidispersão do colágeno em culturas de plantas;

iv) aproveitamento de resíduos sólidos da indústria do couro, rico em nitrogênio, como adsorvente de fósforo e potássio para possível utilização como fertilizante NPK,⁸⁴ no qual os materiais apresentaram considerável capacidade de adsorção, descrita pelo modelo de Freundlich, sugerindo um processo de adsorção em multicamadas na superfície dos resíduos de couro, mostrando ser uma alternativa interessante para utilização do material como fertilizante NPK, possibilitando resultados agronômicos promissores;

v) avaliação da eficiência de resíduo de couro *wet blue*, previamente tratado para remoção do cromo, como fonte de nitrogênio para culturas de trigo e arroz,⁸⁵ e os resultados mostraram que a aplicação do colágeno de curtume proporcionou níveis de nitrogênio suficientes para se obter boa massa de grãos dos cultivos, sendo similar a aplicação de nitrogênio mineral.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O amido utilizado para a produção do TPS tem origem comercial. Para o desenvolvimento da pesquisa foi adquirido uma embalagem de 20 Kg, suficiente para o preparo de todas as amostras. A solução de colágeno foi cedida pelo Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira da Universidade Federal de Minas Gerais, preparada pela dissolução de forma controlada, de resíduo de couro *wet-blue* tratado, em solução de ácido acético.⁸⁶ A glicerina utilizada é da marca Anidrol bem como os demais reagentes. A visão geral do procedimento experimental realizado se encontra demonstrada no Anexo 1 deste documento.

4.1 CARACTERIZAÇÃO COLÁGENO

4.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A técnica de TGA foi utilizada para caracterizar o colágeno com o propósito de certificar que o composto suportaria as condições de processamento adotadas, sem que houve a ocorrência de degradação de sua estrutura química. A análise foi efetuada no equipamento da Shimadzu DTG- 60H nas seguintes condições: Gás de purga – nitrogênio; Vazão – 50 mL/min; Taxa de aquecimento – 10 °C/min; Temperatura inicial – temperatura ambiente; Temperatura final – 600 °C. Com os resultados obtidos utilizou-se o programa Origin para plotar a curva de TGA e então avaliar a estabilidade térmica do composto.

4.2 DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA FERTILIZANTE A BASE DE AMIDO

O sistema polimérico a base de amido foi desenvolvido via processo de extrusão, cujas composições dos sistemas encontram-se descritas no Quadro 1.

Quadro 1 – Constituição dos sistemas poliméricos desenvolvidos

Sistemas poliméricos desenvolvidos	Código da amostra
Amido termoplástico puro	TPS _P
Amido termoplástico modificado	TPS _R
Amido termoplástico puro + 20% de colágeno	TPS _P Col
Amido termoplástico modificado + 20% de colágeno	TPS _R Col
Amido termoplástico puro + 20% de uréia	TPS _P U ₂₀
Amido termoplástico modificado + 20% de uréia	TPS _R U ₂₀
Amido termoplástico puro + 6,2% de uréia	TPS _P U _{6,2}
Amido termoplástico modificado + 6,2% de uréia	TPS _R U _{6,2}
Amido termoplástico puro + 20% de colágeno + 15% K ₂ HPO ₄	TPS _P N _{col} PK
Amido termoplástico modificado + 20% de colágeno + 15% K ₂ HPO ₄	TPS _R N _{col} PK

Para a produção do sistema polimérico de amido termoplástico (TPS) puro, o amido de mandioca, previamente seco em estufa, foi misturado, manualmente, com a glicerina na proporção de 70:30(m/m), respectivamente, até a obtenção de um pó homogêneo, o qual foi alimentando a uma extrusora monorrosca, com quatro zonas de aquecimento, da Thermo Scientific, modelo Haake PolyLab QC, para o processamento do material. A velocidade de rotação utilizada foi de 30 rpm e o perfil de temperatura das zonas de aquecimento foram de 100 °C, 115 °C, 115 °C, 100 °C.

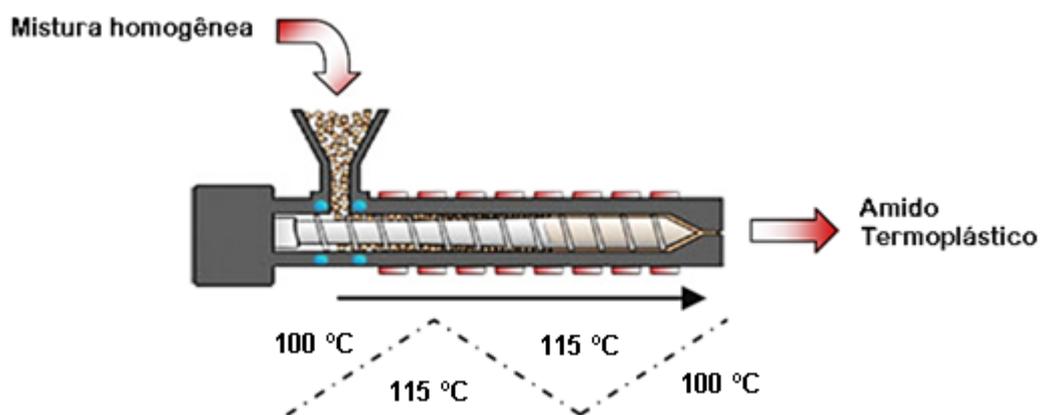


Figura 11– Representação esquemática do processo de extrusão do amido

Fonte: Adaptado de (AVÉROUS & POLLET, 2012)⁸⁷

Para a obtenção do TPS modificado, o amido de mandioca, previamente seco em estufa, foi misturado, manualmente, com a glicerina na proporção de 70:30(m/m), respectivamente, e com o reagente de modificação (ácido carboxílico), o qual denominamos de X_1 , na proporção de 2% em relação a massa de amido, até a obtenção de um pó homogêneo, o qual foi processado na extrusora com as mesmas condições descritas anteriormente.

O desenvolvimento dos sistemas poliméricos contendo o composto a ser utilizado como fonte de nutriente, procedeu da mesma maneira anteriormente relatada, acrescentando nas formulações a solução de colágeno, previamente concentrada em uma chapa de aquecimento com agitação da marca IKA RCT digital a 60 °C, e o composto de fósforo e de potássio, hidrogeno fosfato de potássio (K_2HPO_4), nas percentagens descrita no Quadro 1. Para fins comparativos foi realizado a produção de um sistema polimérico contendo uréia.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS DESENVOLVIDOS

Após o processamento dos sistemas poliméricos os mesmos foram caracterizados pela técnica de TGA, por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difração de raio-X (DRX), e por meio da avaliação da hidrofiliidade, pelo do ângulo de contato. Amostras, em formato de pellets, dos 10 sistemas poliméricos desenvolvidos, os quais se encontram descritos no Quadro 1 (do item 4.2) foram submetidas as análises de caracterização.

4.3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A caracterização dos sistemas poliméricos desenvolvidos por meio da técnica de TGA foi realizada com o intuito de ter conhecimento acerca da estabilidade térmica dos mesmos. A análise foi efetuada no equipamento da Shimadzu DTG-60H nas seguintes condições: Gás de purga – nitrogênio; Vazão – 50 mL/min; Taxa de aquecimento – 10 °C/min; Temperatura inicial – temperatura ambiente; Temperatura final – 600 °C. Os dados obtidos na análise geraram a curva de TGA, plotada no programa Origin, a qual foi analisada para obtenção da estabilidade dos sistemas.

4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A técnica de análise FTIR foi realizada para identificação da estrutura química dos sistemas poliméricos, através do reconhecimento dos grupos funcionais característicos dos compostos utilizados na formulação dos mesmos.

A análise ocorreu no espectrofotômetro de infravermelho da Shimadzu Corporation, modelo IRPrestige- 21, com transformada de Fourier FTIR-8400S e acessório ATR, no intervalo de 4000- 400 cm^{-1} , com acúmulo de 20 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Com o intuito de verificar as possíveis diferenças na cristalinidade dos sistemas poliméricos desenvolvidos e aliar os resultados desta análise com o teste de biodegradação, efetuou-se a análise de DRX. A análise foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG Campus I, com radiação de comprimento de onda de 1,542Å (CuK α), com a tensão e corrente de operação de 45 kV e 40 mA, respectivamente, e sendo o difratograma obtido no intervalo do

ângulo de Bragg (2θ) de 4° a 70° e com passo de $0,02^\circ$.⁸⁸ Após obtidos os dados, estes foram tratados no *Software* OriginPro, o qual auxiliou no cálculo da cristalinidade relativa. A cristalinidade relativa foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$\text{Cristalinidade relativa (\%)} = \frac{\text{área cristalina}}{\text{área total}} \cdot 100$$

4.3.4 AVALIAÇÃO HIDROFILICIDADE – ÂNGULO DE CONTATO

A hidrofiliidade dos materiais poliméricos foi avaliada através da realização de medidas do ângulo de contato. Para tal, foram confeccionados filmes dos materiais em uma prensa hidráulica com aquecimento da marca SOLAB, modelo S11/15-R, para obtenção das amostras com superfície plana. Posteriormente, utilizando um microscópio digital (Digital Microscope Eletronic Magnifier com 2 MPIX e luz de LED), foi efetuada a filmagem microscópica da formação de uma gota d'água sobre a superfície dos materiais poliméricos, efetuando a leitura do ângulo de contato com a superfície na qual a gota se repousou. A leitura do ângulo foi feita transformando a filmagem do contato da gota com a superfície em imagem, ou seja, através do registro de imagem deste contato. Em seguida foi utilizado o *software* ImageJ para tratamento da imagem e determinação do ângulo.

4.4 AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS DESENVOLVIDOS

A biodegradabilidade dos materiais poliméricos foi avaliada por meio da análise da redução de massa e da modificação física das amostras, sob condições normais de plantio, sob temperatura ambiente e mantendo a umidade (de 30 a 40%) por meio de rega ao solo. A avaliação da biodegradabilidade foi feita em triplicata para cada sistema polimérico desenvolvido. O solo utilizado na análise foi da marca Terral, cuja constituição é turfa, esterco, termofosfato e calcário.

Para verificação da perda de massa dos materiais poliméricos, foi medida a massa de cerca de 5 g, em uma balança analítica, dos materiais em *pellets* antes de serem submetidos ao contato com o solo. Após, os *pellets* de cada material produzido foram aterrados em frascos contendo o solo, conforme Figura 12, os quais foram mantidos a temperatura ambiente e sob umidade controlada. A análise foi

realizada em triplicata por um período de 75 dias, onde se realizará a retirada dos corpos de prova do solo a cada 15 dias.



Figura 12– Maneira como os sistemas poliméricos foram aterrados para avaliação da biodegradabilidade

Logo após a retirada dos sistemas poliméricos do solo, os mesmos foram cuidadosamente limpos para a remoção da terra para que em seguida a medida de massa seja realizada. Por meio da diferença de massa identificada entre a massa da amostra antes de ser aterrada e a massa após o período de tempo que a amostra permaneceu aterrada, se obteve a percentagem de perda de massa, conforme a expressão descrita a seguir:

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{m_A - m_D}{m_A} \cdot 100$$

Onde: m_A = massa da amostra antes de ser aterrada

m_D = massa da amostra após passar o período aterrada



Figura 13– Replicatas dos sistemas aterrados para avaliação da biodegradabilidade

Após o cálculo da porcentagem de perda de massa das replicatas, foi efetuado o tratamento dos dados obtidos, a partir de testes analíticos (teste G), para verificar a existência ou não de valores dispersos.

4.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

A morfologia das amostras antes e após os períodos de teste de biodegradação foi avaliada por meio da técnica de microscopia óptica. Para a análise foi utilizado o microscópio óptico da Labomed, modelo CXRIII, sendo as imagens obtidas com o auxílio de uma câmera de microscópio da marca Hayear, modelo HY-500B, e utilizando o software S-EYE versão 1.4.7.621 para captura e análise destas. As imagens das amostras foram obtidas com as lentes objetivas de aumento de 4x e 10x.

Anterior a realização da análise das imagens das amostras, foi efetuada a calibração do sistema para cada lente de aumento, através de uma escala calibrada contendo 10 divisões em 0,1 mm. Os valores obtidos na calibração foram inseridos como parâmetros no *Software* S-EYE para medidas da largura das faturas presentes nas amostras após a degradação.

4.4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Tal técnica também foi utilizada na análise dos materiais após o teste de biodegradação, neste caso com o intuito de verificar a alteração da estrutura química do material após sofrer decomposição. Os parâmetros de análise foram os mesmos descritos no item 4.3.2.

4.5 AVALIAÇÃO DO DESENVOLVIDO DE MUDAS COM APLICAÇÃO DO FERTILIZANTE DESENVOLVIDO

A avaliação do efeito da liberação dos nutrientes sob o desenvolvimento das plantas, pelo material fertilizante desenvolvido, foi avaliada efetuando o acompanhamento do crescimento de mudas de pimenta malagueta plantada em solo no qual se efetuou a aplicação do material fertilizante (Figura 14), cerca de 5,0 g, sendo a análise efetuada em duplicata para cada um dos materiais incorporados ao solo. Ao longo dos dias foi observado as mudanças nas características da planta medindo-se sua altura e por meio de registros fotográficos. O desenvolvimento da planta foi observado e relacionado a eficiência do fertilizante, uma vez que se

comparou ao crescimento da planta em solo no qual não se efetuou aplicação do material fertilizante.



Figura 14– Modo de aplicação dos sistemas poliméricos no solo

Para termos comparativos, foi realizada também a incorporação de cerca de 0,30 g de uréia pura no solo, que correspondeu a mesma quantidade de nitrogênio que o colágeno presente no sistema polimérico desenvolvido estaria liberando ao solo. Para uma outra comparação, foi efetuada a incorporação de cerca de 5,0 g de uréia, mesma massa incorporada no solo dos sistemas poliméricos desenvolvidos.

Foi construída uma espécie de estufa, conforme Figura 15, para acondicionar os vasos das mudas durante o período de análise, para garantir que caso ocorressem chuvas fortes as mudas pudessem ser cobertas, impedindo danos e, conseqüentemente possíveis interferências no resultado final da análise.



Figura 15– Estrutura construída para acondicionamento das mudas durante o período de análise

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO COLÁGENO

A análise termogravimétrica (TGA) do colágeno, incorporada nos sistemas poliméricos desenvolvidos, foi utilizada para se avaliar a estabilidade térmica, a fim de se ter conhecimento se a mesma poderia ser submetida as temperaturas de processamento dos materiais sem que ocorresse degradações em sua estrutura. A Figura 16 apresenta a curva de TGA obtida na análise.

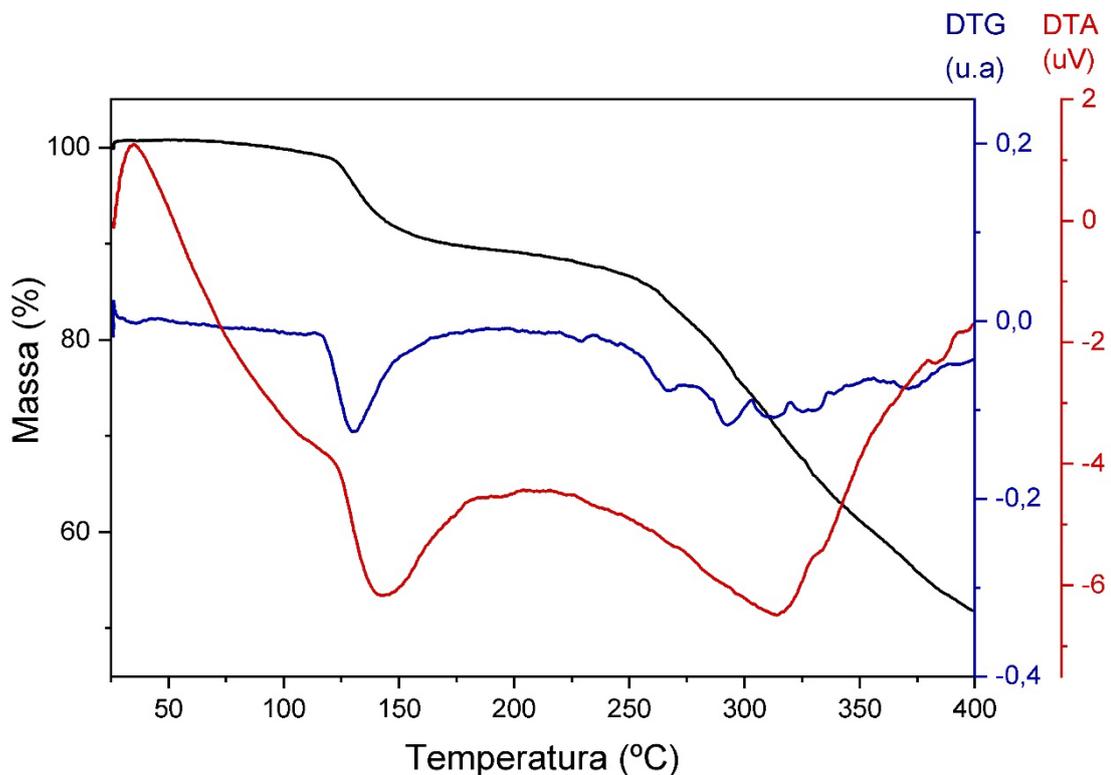


Figura 16– Curva termogravimétrica (TGA) do filme de colágeno.

Realizou-se a análise termogravimétrica do filme de colágeno, produzido por casting, a fim de certificarmos que não ocorria evento de degradação da molécula de colágeno, que comprometesse a estabilidade da mesma na faixa de temperatura utilizada durante o processamento dos materiais. O resultado obtido, conforme apresentado no gráfico da Figura 16, nos mostrou que não ocorre evento de decomposição, nas condições de análise, até 120 °C, sendo o colágeno, desse modo, estável na faixa de temperatura adotada no processamento. O evento endotérmico, devido a decomposição da molécula; que ocorreu com o filme de colágeno foi acima da temperatura de processamento adotada, a uma temperatura inicial (T_{onset}) de 123,72 °C, resultando em uma perda de massa de 6,93%.

A partir dos resultados obtidos, nota-se que a solução pode ser submetida a temperatura de processamento adotada sem que se ocasionasse decomposição do colágeno.

5.2 DESENVOLVIMENTO SISTEMAS POLIMÉRICOS A BASE DE AMIDO

Os sistemas poliméricos de liberação controlada foram produzidos, via extrusão, conforme especificações descritas no Quadro 01. As fotografias dos filamentos obtidos após o processamento são apresentadas na Figura 17. As amostras tiveram aspectos físicos macroscópicos semelhantes com exceção aos sistemas nos quais houve a incorporação de uréia. Os filamentos obtidos apresentaram coloração amarelada e integridade física no sentido do comprimento, resistindo ao puxamento. Os materiais contendo uréia apresentaram-se mais maleáveis, entretanto, o material de TPS puro contendo 20% de uréia (TPS_P U₂₀) apresentou pontos de heterogeneidade observados a olho nú, indicando que não houve uma compatibilidade e miscibilidade entre a uréia e o amido termoplástico. Possivelmente, teores mais elevados de uréia contribuem para a heterogeneidade da mistura, já que para a mesma mistura, porém, com um menor teor de uréia (TPS_P U_{6,2}) não se observou tais pontos de heterogeneidade.

A incorporação de uma substância compatibilizante, como cloreto de colina⁵¹, no sistema TPS_P U₂₀ poderia ser utilizada para melhorar a qualidade da mistura. Nos filamentos de amido modificado contendo 20% de uréia (TPS_R U₂₀) não se observou a olho nú a ocorrência de pontos de heterogeneidade, indicando uma melhora na miscibilidade, na interação, dos compostos. Infere-se que o reagente de modificação do amido exerce influência sobre a compatibilidade do sistema TPS_P U₂₀. Outra opção para modificação da compatibilidade seria promover alterações na metodologia de processamento, como variações de temperatura, velocidade da rosca ou pré-mistura realizada antes da extrusão.

Durante o processamento foi observado que os sistemas os quais se realizou a modificação do amido com o ácido carboxílico, ocorreu a formação de uma espécie de escamas nos filamentos produzidos. A adição de maior teor de plastificante, no caso a glicerina, pode ser útil para corrigir esse aspecto e garantir maior integridade ao material.

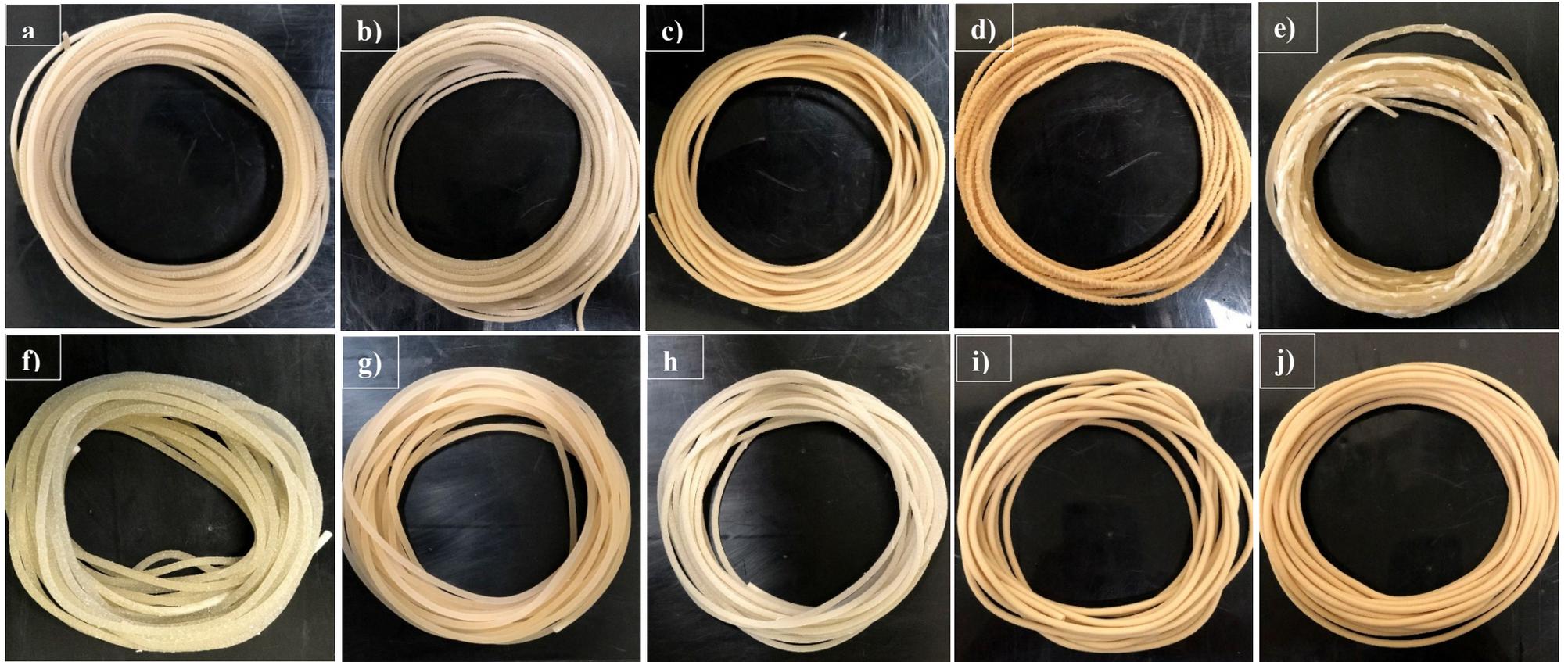


Figura 17– Fotografia dos materiais poliméricos produzidos: **a)** TPS_P **b)** TPS_R **c)** $\text{TPS}_P \text{ Col}$ **d)** $\text{TPS}_R \text{ Col}$ **e)** $\text{TPS}_P \text{ U}_{20}$ **f)** $\text{TPS}_R \text{ U}_{20}$ **g)** $\text{TPS}_P \text{ U}_{6,2}$
h) $\text{TPS}_R \text{ U}_{6,2}$ **i)** $\text{TPS}_P \text{ N}_{\text{Col}}\text{PK}$ **j)** $\text{TPS}_R \text{ N}_{\text{Col}}\text{PK}$

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS DESENVOLVIDOS

5.3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Os resultados das análises termogravimétricas são apresentados como curvas de decomposição térmica, das derivadas das curvas (DTG), e também tabelas nas quais são descritos os dados da temperatura inicial (T_{onset}) e final (T_{endset}) de perda de massa, a temperatura de decomposição máxima ($T_{\text{máx}}$), bem como a percentagem de perda de massa.

O perfil termoanalítico da curva de TGA para as amostras de TPS_P e TPS_R (Figura 18), possibilita observar que a decomposição ocorre em três eventos térmicos, visualizados com melhor nitidez pela curva de DTG. As temperaturas referentes aos eventos térmicos observados se encontram descritas na Tabela 1.

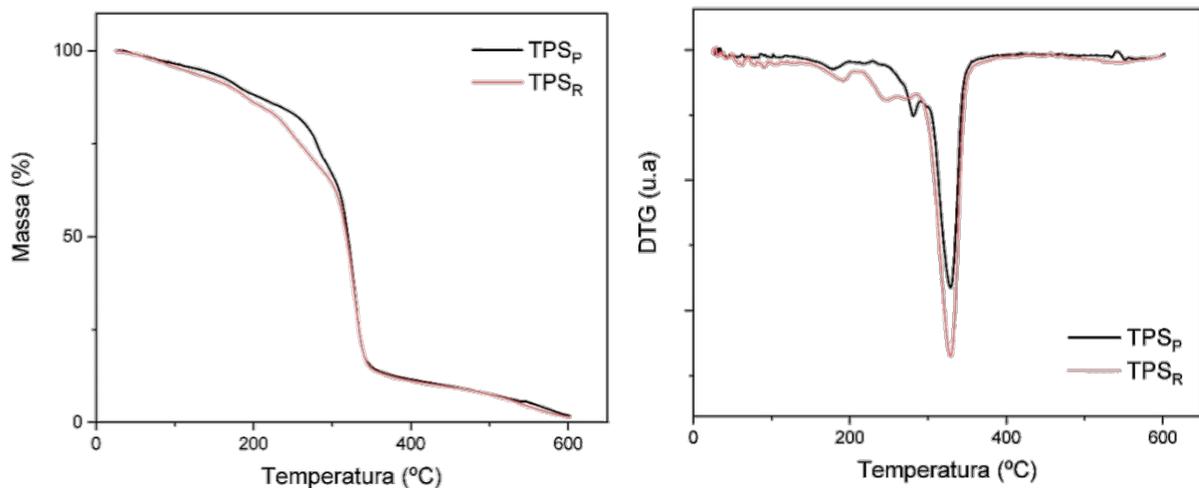


Figura 18– Curvas TGA e DTG do amido termoplástico (TPS_P) e do amido termoplástico modificado (TPS_R).

O primeiro evento térmico que ocorreu para o TPS_P a uma $T_{\text{máx}}$ de 173 °C foi decorrente da perda de água absorvida e/ou estrutural do amido. O segundo evento observado em $T_{\text{máx}}$ de 276 °C é relacionado a perda de glicerol. O último evento térmico, correspondeu a etapa de maior degradação, resultante da perda de massa de 55,4%, em $T_{\text{máx}}$ de 325 °C, se atribui a degradação do amido. O mesmo perfil de curva, com os três eventos térmicos, foi observado na análise do TPS_R , conforme se observa na Figura 18. Entretanto, nota-se que os eventos ocorrem em temperaturas relativamente mais elevadas, conforme retratado na Tabela 1, indicando que a modificação do amido resulta em um aumento da estabilidade térmica. Apenas o

segundo evento térmico que ocorreu a uma temperatura inferior, em $T_{\text{máx}}$ de 238 °C, pois além da perda do glicerol tem-se também a perda do ácido carboxílico utilizado como reagente de modificação do amido.

Tabela 1– Temperaturas dos eventos térmicos determinadas durante a análise de TGA das amostras de TPS_P e TPS_R

	1º evento térmico		2º evento térmico		3º evento térmico	
	TPS_P	TPS_R	TPS_P	TPS_R	TPS_P	TPS_R
T_{onset} (°C)	167	177	274	230	315	313
T_{endset} (°C)	188	199	280	247	338	340
$T_{\text{máx}}$ (°C)	173	185	276	238	325	325
Perda de massa (%)	5,6	6,3	11,1	13,8	54,8	52,2

A incorporação do colágeno na matriz de amido resultou em uma mudança no perfil da curva de TGA, no qual se observa a ocorrência de basicamente um evento térmico, conforme a curva de TGA da Figura 19. Entretanto, pela curva de DTG é possível observar a existência de picos associados a eventos que na curva de TGA aparecem acoplados sendo visualizados como um único evento. A DTG permitiu identificar que as reações ocorrem parcialmente sobrepostas na decomposição térmica do material, uma vez que se constata picos de menor intensidade junto ao pico da decomposição principal, reação de decomposição da cadeia de amido, em $T_{\text{máx}}$ de aproximadamente 281 °C. Uma possibilidade é que as reações de perda de umidade, decomposição do colágeno, perda de glicerol e do reagente de modificação (no caso do material TPS_R Col), ocorrem lentamente, enquanto a reação de decomposição do amido ocorre rapidamente, o que, conseqüentemente, resulta no acoplamento dos eventos térmicos e observação de apenas um decaimento na curva de TGA.

A curva de DTG possibilitou a determinação das temperaturas em que ocorreu o primeiro evento térmico, conforme descrito na Tabela 2. Já o segundo pico presente na curva de DTG se encontrou vinculado ao pico referente a degradação da cadeia de amido, não sendo possível, portanto, a determinação das temperaturas destes eventos térmicos separadamente.

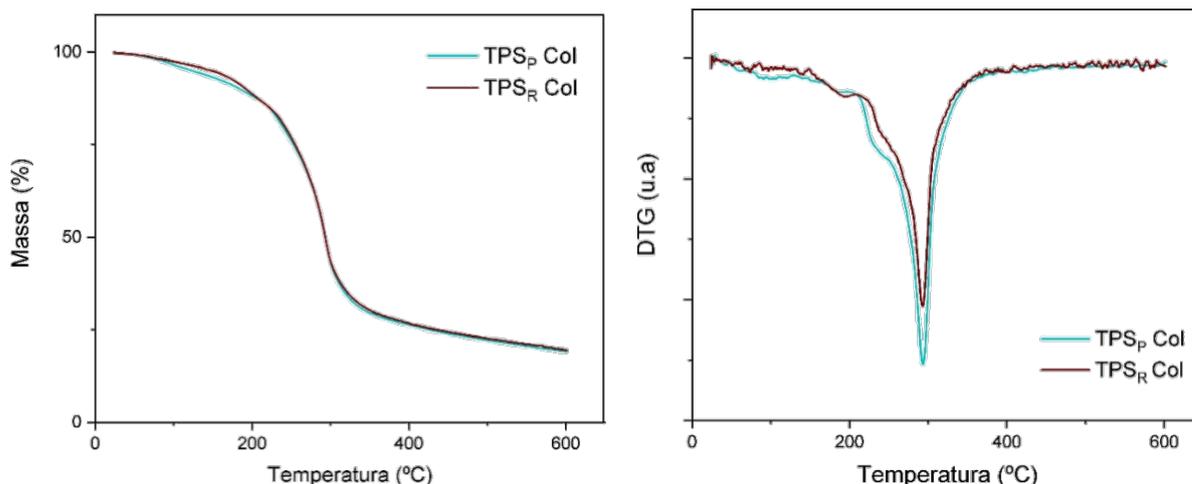


Figura 19– Curvas TGA e DTG dos sistemas poliméricos desenvolvidos com incorporação de colágeno (TPS_P Col e TPS_R Col).

Nota-se uma redução na temperatura em que se ocorre o evento térmico em comparação com a matriz de amido termoplástico anteriormente retratada, indicando que a incorporação do colágeno na matriz de amido promove uma redução na estabilidade térmica do material. Entretanto, o efeito que a modificação do amido exerce, aumentando a estabilidade térmica, permanece mesmo com a incorporação do colágeno a matriz, já que para o TPS_R Col as decomposições ocorrem em temperaturas mais elevadas que para o TPS_P Col, como se pode observar na Tabela 2.

Tabela 2– Temperaturas dos eventos térmicos determinadas durante a análise de TGA das amostras de TPS_P Col e TPS_R Col

	1º evento térmico		2º/3º evento térmico	
	TPS _P Col	TPS _R Col	TPS _P Col	TPS _R Col
T_{onset} (°C)	177	179	266	269
T_{endset} (°C)	195	202	308	309
T_{máx} (°C)	182	188	281	283
Perda de massa (%)	3,9	5,9	58,7	57,5

A curva de TGA para a decomposição térmica dos materiais nos quais além da incorporação do colágeno houve também a incorporação de K₂HPO₄, ocorreu de maneira similar com apenas um decaimento, em T_{máx} de 272 °C para o TPS_P N_{Col}PK e em T_{máx} de 274 °C para o TPS_R N_{Col}PK, como demonstrado na Figura 20. Contudo

o gráfico de DTG tornou possível identificar um pico largo formado pela existência de múltiplos picos, conforme retratado no gráfico da Figura 20, o que caracteriza a ocorrência de uma série de reações secundárias durante a decomposição do material.

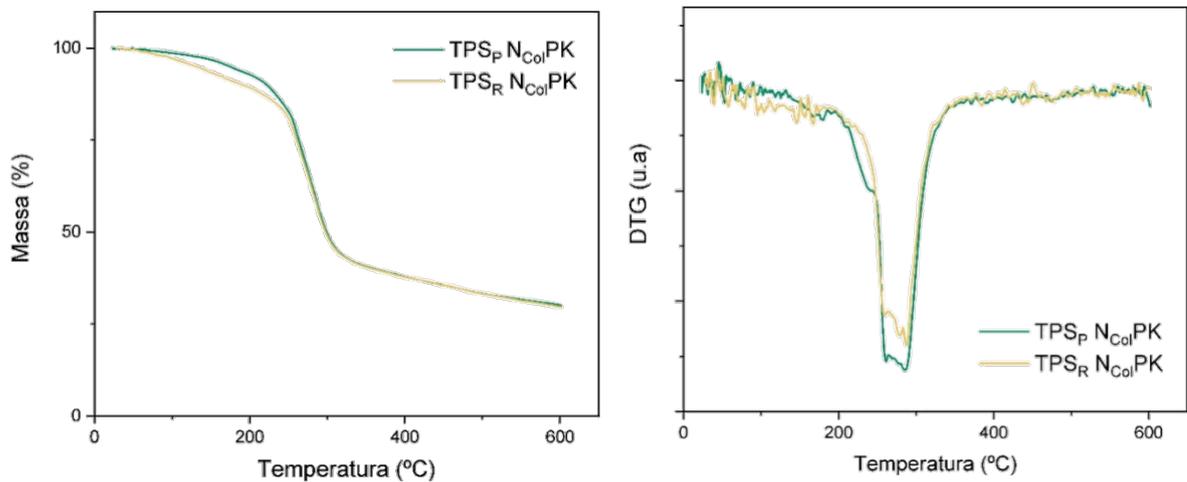


Figura 20– Curvas TGA e DTG dos sistemas poliméricos desenvolvidos com incorporação de colágeno e K_2HPO_4 (TPS_P N_{Col}PK e TPS_R N_{Col}PK)

A análise dos materiais poliméricos desenvolvidos com a incorporação de uréia (Figura 21 e Figura 22), gerou curvas com formatos e, por consequência decomposições térmicas, semelhantes ao TPS_P e TPS_R, uma vez que a uréia, assim como o glicerol, também é usada como plastificante para o amido, conforme relatado por XIAOFEI et al (2004)⁸⁹ e WANG et al (2014)⁹⁰. A curva de DTG para os materiais TPS_P U₂₀ e TPS_R U₂₀ (Figura 22) apresentou picos mais largos do que para os materiais TPS_P U_{6,2} e TPS_R U_{6,2}, já que para estes houve uma maior incorporação de uréia o que, conseqüentemente, resulta em uma maior percentagem de perda de massa, sendo que esta corresponde a área do pico da DTG.

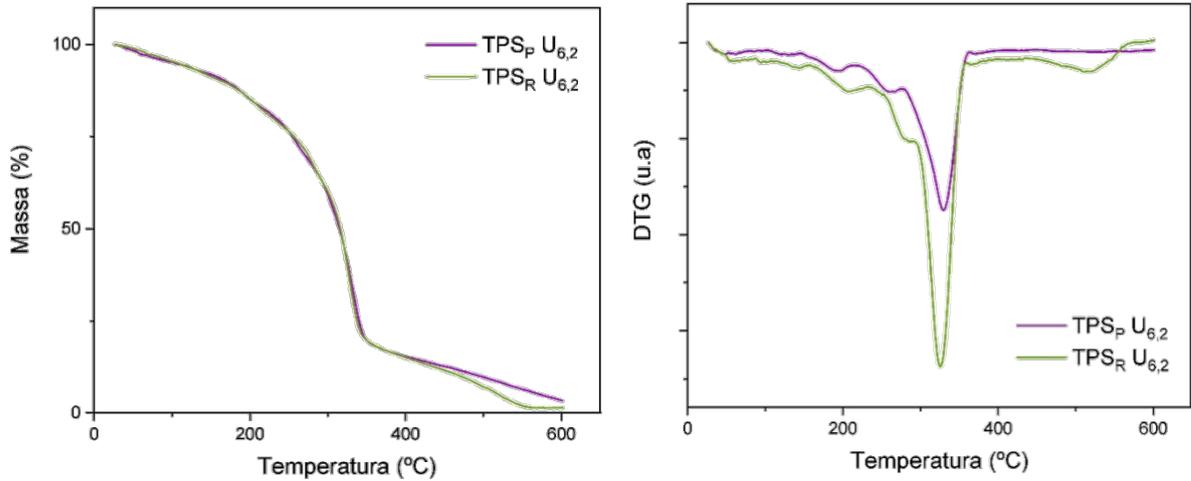


Figura 21– Curvas TGA e DTG dos sistemas poliméricos com 6,2% m/m de uréia incorporada

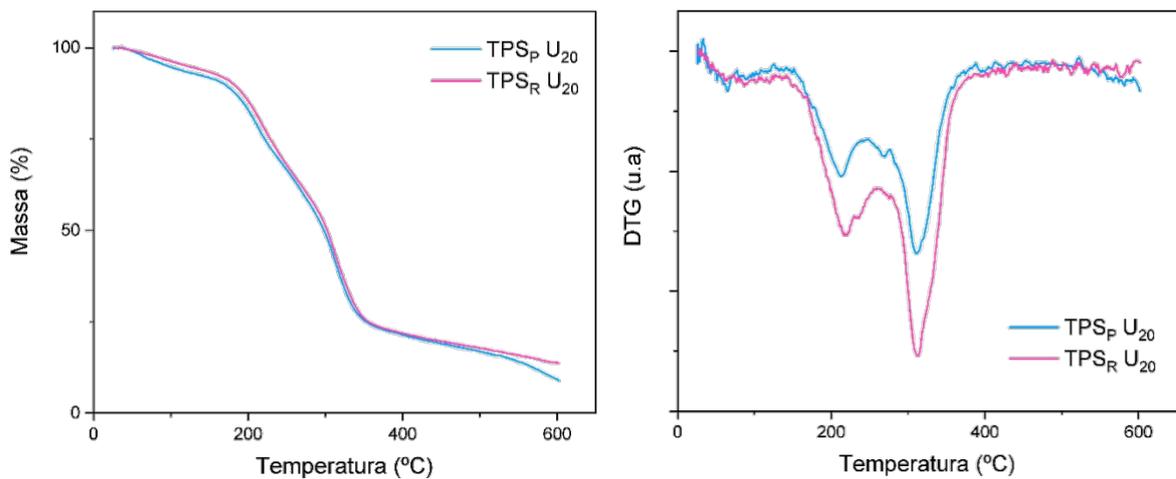


Figura 22– Curvas TGA e DTG dos sistemas poliméricos com 20% m/m de uréia incorporada

Observa-se pelos dados extraídos da análise, descritos na Tabela 3, que a incorporação de uréia promoveu uma redução na estabilidade térmica do material. Para as amostras de $\text{TPS}_P \text{U}_{20}$ e $\text{TPS}_R \text{U}_{20}$ a temperatura de decomposição máxima do amido foi ainda menor, sendo $T_{\text{máx}} = 311 \text{ } ^\circ\text{C}$ e $T_{\text{máx}} = 310 \text{ } ^\circ\text{C}$, respectivamente. Indicando que o maior teor de uréia resulta em uma menor estabilidade térmica do material. Desse modo, foi possível certificar que a mistura de uréia e glicerol não promove uma melhora na estabilidade térmica do TPS, ao contrário do que ocorre com o colágeno.

Tabela 3– Temperaturas dos eventos térmicos determinadas durante a análise de TGA das amostras de TPS_P U_{6,2} e TPS_R U_{6,2}

	2º evento térmico		3º evento térmico	
	TPS _P U _{6,2}	TPS _R U _{6,2}	TPS _P U _{6,2}	TPS _R U _{6,2}
T _{onset} (°C)	246	258	310	314
T _{endset} (°C)	263	292	344	339
T _{máx} (°C)	247	271	322	324
Perda de massa (%)	14,3	16,9	50,5	44,8

5.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A análise por meio da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho possibilitou efetuar a caracterização do amido termoplástico, assim como viabilizou detectar a formação de ligações relativas às interações formadas entre a cadeia de amido e os compostos adicionados. Pelo espectro obtido, apresentado na Figura 23, consegue-se identificar as bandas de absorção características do amido. O espectro se apresentou semelhante ao descrito por AMARAL *et al* (2016)⁹¹ e REIS *et al* (2008)⁹² que também confirmaram a presença das principais bandas para a amostra de TPS.

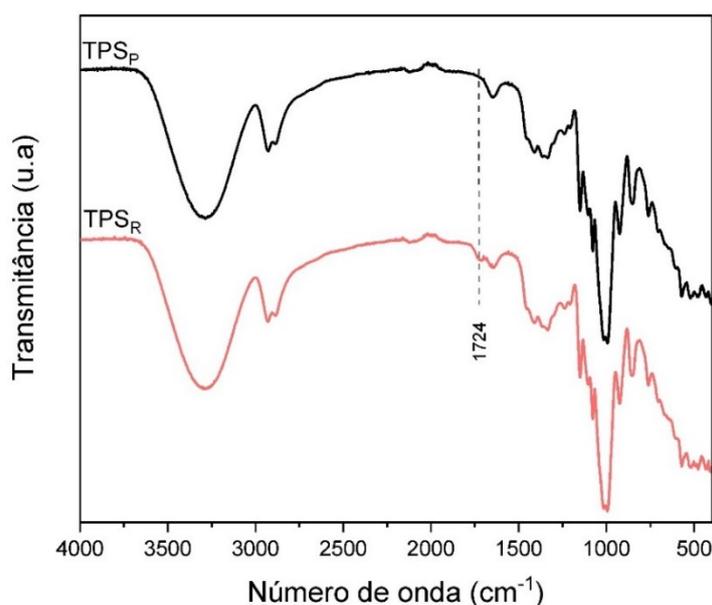
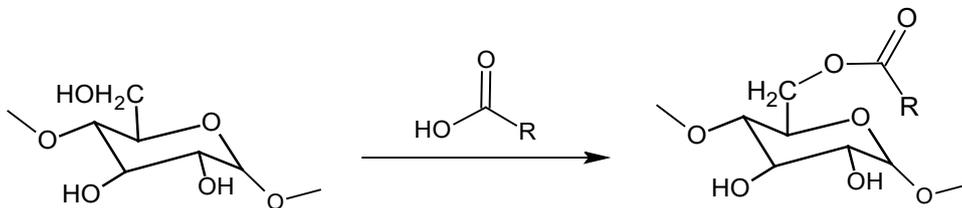


Figura 23– Espectro de absorção na região do infravermelho do TPS_P e do TPS_R

Observa-se uma larga banda em 3294 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo -OH das unidades glicosídicas da cadeia de amido, e que também pode ser associada a água retida na estrutura. Detecta-se um conjunto de bandas entre $1000\text{-}1149\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento C-O , que aparece como uma segunda banda sendo mais forte e mais larga. Em 2929 cm^{-1} e 2885 cm^{-1} é observado o estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, das ligações $\text{H-C } sp^3$. As absorções em 1410 cm^{-1} e em 1344 cm^{-1} são referentes a deformação angular dos grupos -CH_2 e -CH_3 , respectivamente. Em 1644 cm^{-1} a absorção é relacionada à deformação angular do grupo -OH . A banda de absorção em 924 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração das ligações glicosídicas $\alpha\text{-}1,4$, conformação α das ligações C-O-C da cadeia de amido ⁹³.

É possível notar no TPS_R o surgimento de uma banda em 1724 cm^{-1} , decorrente do estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster, formado devido a reação de esterificação entre o amido e o ácido carboxílico empregado na modificação, conforme a representação esquemática da reação descrita na Equação 3.



Equação 3– Representação da reação de esterificação entre o amido e o ácido carboxílico

Com a incorporação do colágeno na matriz de amido foi possível observar a formação, com um deslocamento e um aumento na intensidade relativa, da banda associada ao estiramento da carbonila de éster, como apresentado na Figura 24. Pode-se atribuir a formação de interações entre o amido e as cadeias de aminoácidos do colágeno. Constata-se também uma alteração no perfil das bandas de absorção entre $1180\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ comparado ao amido termoplástico, devido a vibração de estiramento C-N , que ocorre em $1000\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$, e de estiramento -COO^- , que ocorre em cerca de 1400 cm^{-1} , associado aos aminoácidos do colágeno, além das bandas de absorção já mencionadas anteriormente para o TPS que ocorrem nesta região.

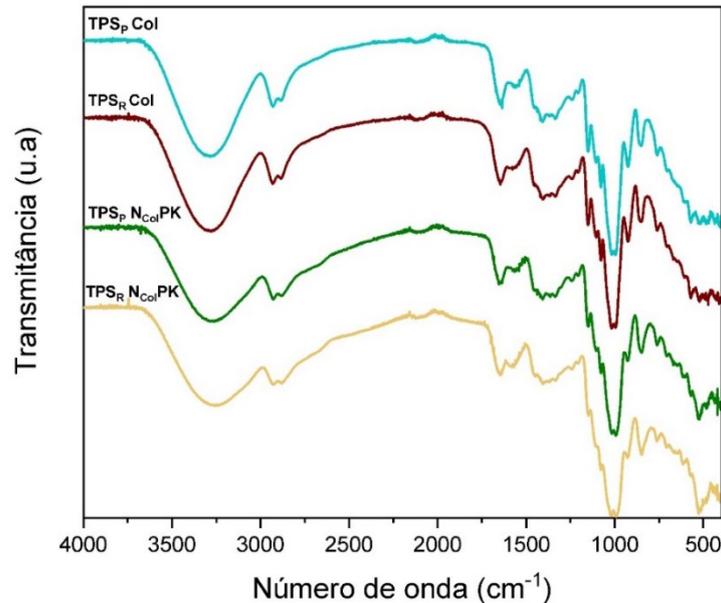


Figura 24– Espectro de absorção na região do infravermelho dos sistemas poliméricos desenvolvidos com a incorporação de colágeno e de PK

Pela análise de FTIR constata-se, no espectro, para aqueles materiais nos quais houve a incorporação de K_2HPO_4 ($TPS_P N_{Col}PK$ e $TPS_R N_{Col}PK$), a presença das bandas em torno de 500 cm^{-1} , como se pode visualizar na Figura 24. Bandas nessa região são associadas as ligações metal-oxigênio.

A incorporação de uréia na matriz de amido gerou alterações no espectro de absorção na região do infravermelho, como se pode visualizar na Figura 25, em decorrência do aparecimento de bandas de absorção das ligações características da uréia. Em 1661 cm^{-1} tem-se uma banda de absorção originada pelo estiramento do grupo C=O de amida. Em 1626 cm^{-1} se observa uma banda de deformação angular da ligação N–H. E em 1456 cm^{-1} constata-se a banda de absorção de estiramento C–N. Sendo tais bandas mais intensas para um maior teor de uréia incorporada.

Com a incorporação de um maior teor de uréia foi possível notar uma alteração do perfil da banda de absorção na região de número de onda de $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, com o aparecimento de três bandas de absorção, em 3458 cm^{-1} , 3344 cm^{-1} e 3206 cm^{-1} . Também observa-se o aumento da intensidade das bandas de absorção em 1456 cm^{-1} e 1626 cm^{-1} , pois tem-se contribuição das bandas de deformação das ligações N–H e O–H.

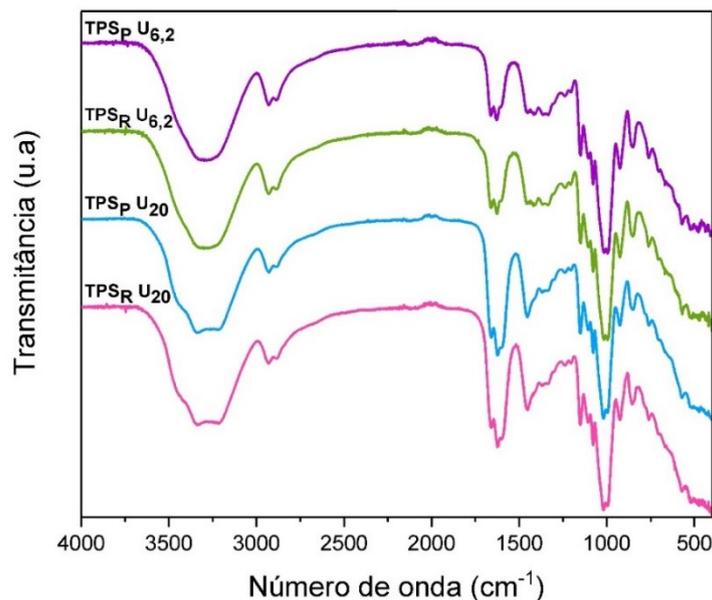


Figura 25– Espectro de absorção na região do infravermelho dos sistemas poliméricos desenvolvidos com a incorporação de uréia

As bandas em 3458 cm^{-1} e 3344 cm^{-1} são associadas a vibração de estiramento N–H decorrente da formação de ligações de hidrogênio na uréia. E a banda de absorção observada em 3206 cm^{-1} é correspondente à vibração de estiramento –OH do amido. A ocorrência da vibração de estiramento do grupo hidroxila do amido em uma frequência mais baixa, indica que a interação por meio da ligação de hidrogênio entre o –OH do amido e o N–H da uréia é mais intensa do que a interação que ocorre entre os grupos –OH do amido.⁹⁰

Evidencia-se que a adição do ácido carboxílico como reagente de modificação para os materiais nos quais se incorporou a uréia, não houve o aparecimento da banda de absorção na região de 1730 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila de éster, sugerindo que a uréia impediu que a reação de modificação do amido ocorresse. Isso porque a reação de modificação do amido é uma esterificação ácida, assim a incorporação da uréia, que por sua vez é uma substância de caráter básico, altera as condições de pH do meio o que, conseqüentemente impossibilita a ocorrência da reação de esterificação entre a cadeia de amido e o ácido carboxílico. Também considera-se a possibilidade da reação entre a uréia e o ácido carboxílico.

5.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

Tendo em vista a correlação existente entre a cristalinidade e a biodegradação dos polímeros, uma vez que a cristalinidade exerce influência na acessibilidade das cadeias poliméricas pelos microrganismos, tornou-se importante

caracterizar os materiais desenvolvidos em termos da cristalinidade, sendo esta caracterização efetuada por meio da técnica de DRX, além da técnica de DSC.

Conforme apresentado na Figura 26 a amostra de TPS apresentou picos de difração característicos correspondentes aos ângulos de Bragg (2θ) em 12.9° , 15.1° , 17.4° , 19.7° e 22.5° . Os picos em 2θ de 12.9° , 15.1° , 19.7° e 22.5° são relativos ao padrão cristalográfico do tipo V_H , consequência do processo de recristalização da estrutura de amilose, que apresenta configuração de helicoidal simples, durante o processo de resfriamento após o processamento.^{52; 97; 99} E o pico em 2θ de 17.4° é característico do padrão do tipo B. A amilopectina se cristaliza no padrão de cristalinidade do tipo B durante envelhecimento, e a amilose de maneira semelhante também forma cristais do tipo B no armazenamento.^{100; 101}

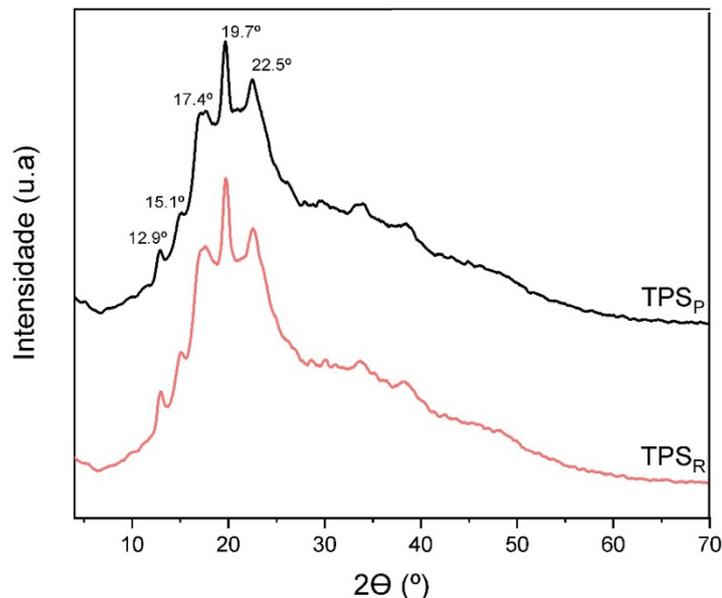


Figura 26– Difratograma de raios-X do TPS_P e TPS_R

O TPS é um polímero semicristalino, podendo a cristalinidade ser associada a desestruturação incompleta do amido granular e a recristalização da estrutura que ocorre durante o resfriamento após o processamento ou pela armazenagem do material processado (fenômeno de retrogradação). No amido granular pode-se observar três padrões de cristalinidade, denominados de tipo A, tipo B ou tipo C. No entanto, parâmetros de processamento (tempo, temperatura, velocidade de resfriamento) e composição do material, afetam o padrão cristalográfico final dos materiais a base de amido, em razão da desestruturação dos grânulos do amido nativo (rompimento dos grânulos e quebra das ligações de hidrogênio entre as

moléculas de amido), de modo que durante o processamento do TPS pode haver a formação de padrões cristalográficos denominados de tipo V_H e E_H .^{96;97}

Padrão cristalográfico do tipo V_H são formados em baixas temperatura e pressão durante o processamento e é encontrado no material extrudado com alto teor de umidade, mais de 10%, enquanto o padrão do tipo E_H é encontrado no material com o teor de umidade menor, inferior a 10%.⁹⁸ O padrão E_H , no entanto, é instável, e muitas vezes se transforma no padrão do tipo V_H durante o armazenamento do material polimérico.⁹⁸

Foi possível observar que a modificação do amido promove uma alteração na cristalinidade do polímero, já que ocorre um aumento na intensidade dos picos de difração. O cálculo do teor de cristalinidade, cujos resultados se encontram descritos na Tabela 4, constataram que a modificação do TPS acarreta um aumento na cristalinidade do material, uma vez que o a cristalinidade do TPS_R apresentou-se maior que a do TPS_P . A cristalinidade se deve a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares entre o ácido carboxílico e as cadeias de amido, de modo que a formação de novas ligações de hidrogênio estáveis com as cadeias de amido altera a sua estrutura cristalina.

Tabela 4– Porcentagem de cristalinidade dos sistemas poliméricos desenvolvidos

Material Polimérico	Cristalinidade (%)
TPS_P	6,23
TPS_R	7,70
TPS_P Col	3,84
TPS_R Col	4,52
TPS_P N _{col} PK	5,99
TPS_R N _{col} PK	4,70
TPS_P U _{6,2}	4,16
TPS_R U _{6,2}	4,06
TPS_P U ₂₀	2,84
TPS_R U ₂₀	2,65

É interessante constatar pelo difratograma que os picos observados não são acentuados. Constatação entendível, pois quanto maior o número de cristais em uma estrutura, mais intensos e estreitos serão os picos de difração de raio-X, entretanto, os materiais desenvolvidos nesta pesquisa, conforme comprovado pelas

análises de caracterização, são altamente amorfos, logo a impossibilidade de se observar picos intensos e estreitos.

A Tabela 4 também apresenta a cristalinidade relativa dos materiais nos quais se incorporou os compostos nutrientes, cujo padrão de difração de raio-X se encontra demonstrado no difratograma da Figura 27.

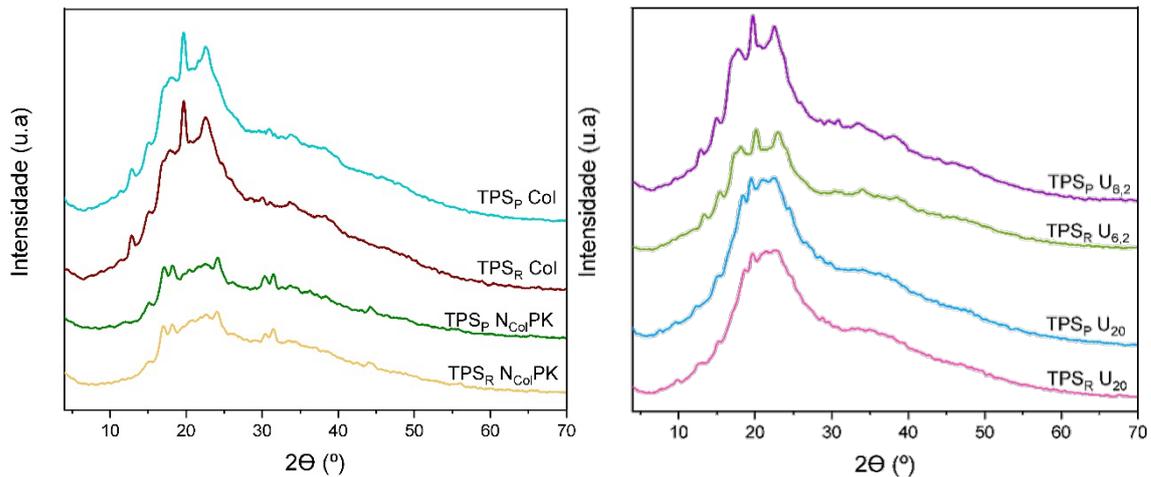


Figura 27– Difratogramas de raios-X dos sistemas poliméricos desenvolvidos com a incorporação de nutrientes

Nota-se uma diminuição na cristalinidade com a incorporação na matriz de TPS dos nutrientes para as plantas, podendo se atribuir à ruptura das estruturas ordenadas da matriz polimérica, indicando uma provável intercalação dos compostos entre as cadeias de amido. Eles podem também atuar como agente de nucleação dos cristais. A incorporação de colágeno e uréia no TPS não alterou os ângulos de Bragg em que os picos de difração apareceram, entretanto alteraram as intensidades dos picos, afetam, conseqüentemente a cristalinidade do material.

Quanto maior o teor de uréia incorporado à matriz de amido maior foi a redução da cristalinidade, podendo, tal resultado, ser associado as maiores interações, por meio de ligações de hidrogênio, entre as cadeias de amido e uréia, que torna difícil a ocorrência da recristalização do amido pelo processo de retrogradação. Desse modo significa que as moléculas de uréia, quando em um teor elevado, podem impedir a cristalização do amido, uma vez que se observou uma diminuição dos picos de difração para as amostras com 20% de uréia em comparação com as amostras que tinham 6,2%. A modificação da matriz de amido na presença da uréia não gerou um aumento da cristalinidade do material como

observado para os demais materiais, o efeito observado foi contrário, havendo uma redução da cristalinidade. A uréia atua como plastificante para o amido.

A cristalinidade dos materiais $\text{TPS}_P \text{N}_{\text{col}}\text{PK}$ e $\text{TPS}_R \text{N}_{\text{col}}\text{PK}$ foi maior do que a dos materiais desenvolvidos apenas com o colágeno, devido a cristalinidade do sal de fósforo e potássio incorporado. Pelo difratograma se observa nitidamente a alteração no padrão cristalográfico devido a incorporação do sal K_2HPO_4 na matriz, indicando que tais materiais desenvolveram uma estrutura cristalina distinta dos demais.

5.3.4 AVALIAÇÃO DA HIDROFILICIDADE – ÂNGULO DE CONTATO

A absorção de água compromete a resistência física e mecânica do material, além de facilitar o acesso pelos microrganismos a estrutura do material, o que, por consequência, é um facilitador para a degradação. Uma vez que a água é um dos fatores abióticos que auxilia na biodegradação do material polimérico, se tornou importante caracterizar os materiais desenvolvidos quanto a sua hidrofiliidade, por meio de medida do ângulo de contato. O ângulo de contato com a água na superfície, é um importante parâmetro que reflete acerca da natureza hidrofílica do material, sendo o valor do ângulo de contato um indicador da molhabilidade da superfície sólida.

O amido exibe uma natureza altamente hidrofílica em virtude da presença dos grupos hidroxilas das cadeias de amilose e amilopectina que possibilita a interação com as moléculas de água por meio de ligações de hidrogênio. Entretanto, a modificação promove melhoraria em tal propriedade do amido, conforme verificado no resultado obtido, demonstrado na Figura 28, já que o TPS_R apresentou maior ângulo de contato que o TPS_P . A interação entre o ácido orgânico e as cadeias de amido reduz a disponibilidade de grupos hidroxilas para interagir com as moléculas de água. Além do fato de que as ligações cruzadas formadas acarretam melhoras na resistência do material, propiciando uma melhora na propriedade de barreira à água.

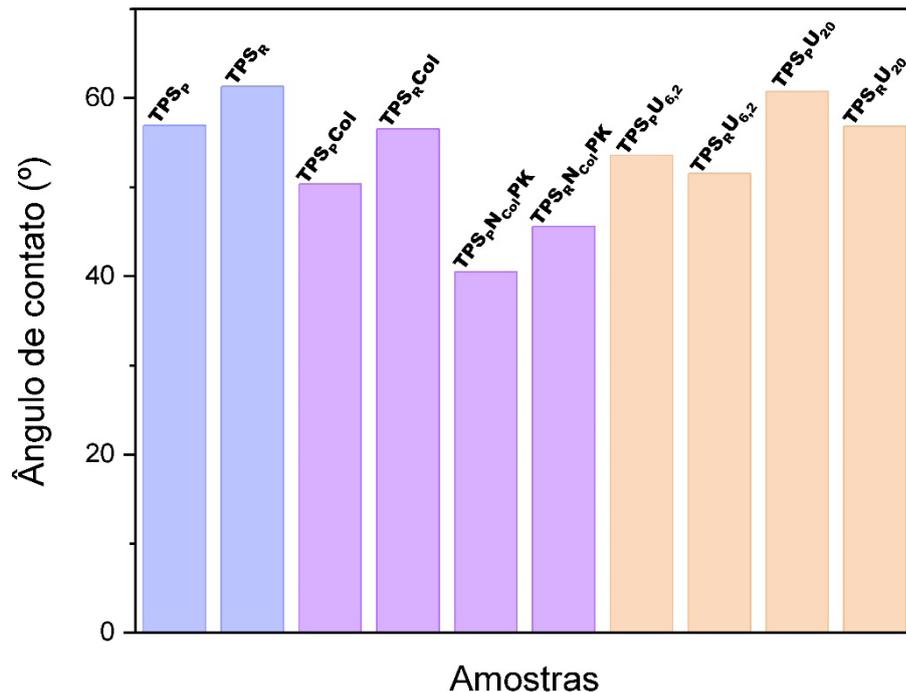


Figura 28– Ângulo de contato entre a gota d'água e a superfície dos materiais poliméricos desenvolvidos

Os resultados indicaram que a incorporação do colágeno na matriz de TPS aumenta a hidrofiliabilidade do material, já que houve uma redução no valor do ângulo de contato. Infere-se que há maior capacidade de interação dos grupos do amido com as moléculas de água, logo, maior capacidade de absorção de água. Resultado decorrente dos grupos –NH e –OH presentes na estrutura do colágeno, aumentado a capacidade do material de interagir com a água. Àqueles materiais nos quais além do colágeno houve a inserção do sal de P e K, o ângulo de contato diminuiu drasticamente, atestando uma alta hidrofiliabilidade do material desenvolvido. Resultado que pode ser justificado pela elevada higroscopicidade do K_2HPO_4 .

Assim como as demais caracterizações indicam, os valores do ângulo de contato também mostraram que a modificação do amido melhora a propriedade do TPS, exceto para aqueles materiais desenvolvidos com adição de uréia. Como constatado pela caracterização de FTIR, e argumentado anteriormente, a uréia interfere na ocorrência da reação de modificação.

Observa-se pela Figura 28 que o aumento no teor de uréia incorporado, para 20% em massa, resultou em um aumento no valor do ângulo de contato, indicando uma redução na hidrofiliabilidade do material. Este fato observado, sugere a ocorrência de interações entre a uréia e as cadeias de amido, por ligações de hidrogênio.

Estas interações fazem com que os sítios hidrofílicos do amido se tornem indisponíveis, diminuindo, conseqüentemente, a hidrofilicidade do material. Desde modo, o alto teor de uréia incorporado promove um efeito contrário, como resultado da interação entre o polímero e o plastificante a nível molecular.^{90; 102; 103} O espectro de FTIR, conforme apresentado anteriormente, comprova esta diferença de interação da uréia com a matriz com relação ao teor incorporado.

Em baixo teor de uréia (6,2% m/m) os valores de hidrofilicidade aumentaram, já que houve um decréscimo no ângulo de contato. Podendo ser explicado pelo teor não saturar os sítios hidrofílicos ativos do amido. Além da possibilidade de envolver interações entre as moléculas de água e as moléculas livres do plastificante (glicerol), aumentando as interações do material com a água, e conseqüente aumento da hidrofilicidade. Fator que explica a redução do ângulo de contato do TPS_P U_{6,2} em relação ao TPS_P.

A possibilidade de haver moléculas de glicerol livre, se deve a maior capacidade da uréia formar ligações de hidrogênio com o amido do que o glicerol, conforme relatado por MA & YU (2004)¹⁰⁴. O raciocínio se baseia na eletronegatividade dos pares envolvidos na ligação de hidrogênio. Se a interação envolver o hidrogênio do grupo hidroxila do amido e o oxigênio da carbonila da uréia ou o oxigênio do grupo hidroxila do glicerol, a interação será maior com a uréia, pois a eletronegatividade do oxigênio da carbonila da uréia é maior do que o oxigênio da hidroxila do glicerol, devido ao efeito doador de elétrons da ligação dupla; que aumenta a densidade eletrônica do oxigênio da carbonila. Ao contrário, se a interação envolver o oxigênio do grupo hidroxila do amido o efeito doador de H do grupo amida na uréia é maior que o do grupo hidroxila do glicerol.

A molécula de uréia tem dois grupos amino, de maneira que é capaz de formar ligações com o amido mas estáveis.^{90; 104}

5.4 AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS DESENVOLVIDOS

A análise de perda de massa dos materiais poliméricos no solo permitiu a avaliação da biodegradabilidade e por conseqüência a capacidade da degradação controlada e promover em razão disso a liberação prolongada dos nutrientes ao solo. A Figura 29 retrata a tendência de biodegradação dos sistemas poliméricos desenvolvidos, cujos valores podem ser melhor visualizados na Tabela 5.

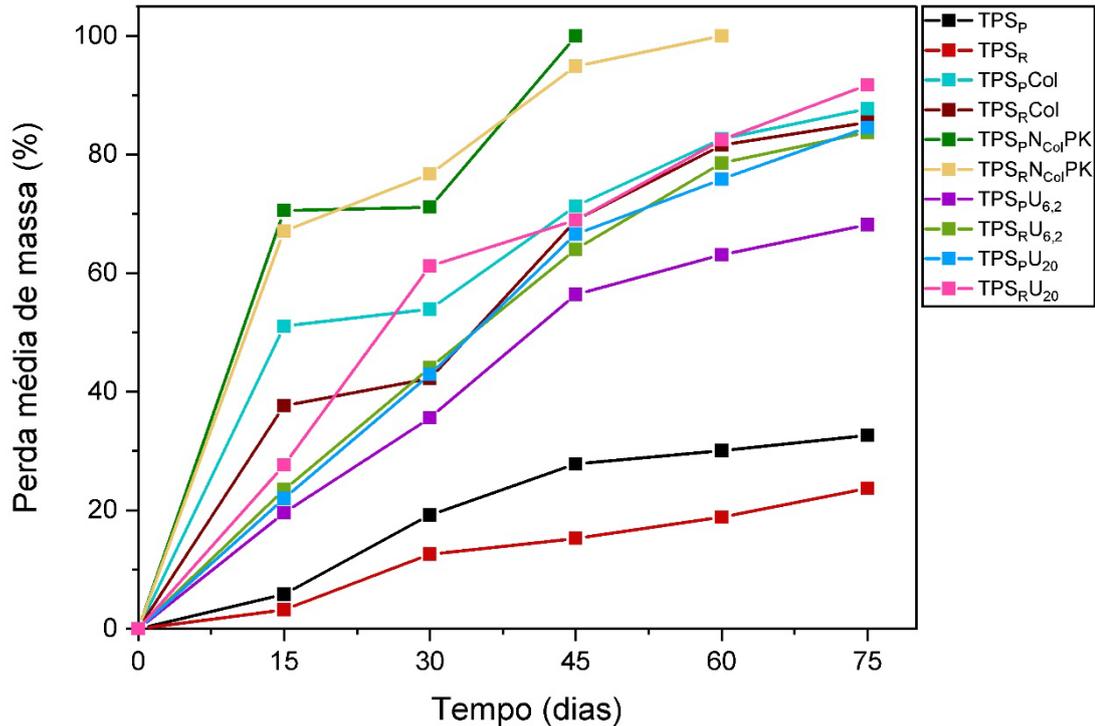


Figura 29– Gráfico da perda de massa dos sistemas poliméricos de liberação controlada com o tempo

Os resultados mostram que a modificação da matriz de amido retarda a degradação dos sistemas poliméricos desenvolvidos a base de colágeno. Estes sistemas poliméricos desenvolvidos a partir da matriz de amido modificada (TPS_R Col e TPS_R N_{Col}^{PK}) se degradaram mais lentamente, apresentando uma menor porcentagem de perda de massa ao longo dos dias, em comparação com os sistemas poliméricos nos quais a matriz de amido não passou pelo processo de modificação (TPS_P Col, TPS_P N_{Col}^{PK}). Já para os sistemas desenvolvidos com a incorporação de uréia, a modificação da matriz de amido (TPS_R U_{6,2} e TPS_R U₂₀) não retardou a taxa de degradação, já que tais sistemas se degradaram mais rapidamente do que aqueles em que a uréia foi incorporada na matriz de amido que não sofreu o processo de modificação (TPS_P U_{6,2} e TPS_P U₂₀). Resultado que corrobora com os dados obtidos na caracterização de FTIR, uma vez que por esta caracterização se constatou que a uréia interfere na ocorrência da reação de esterificação.

Tabela 5– Porcentagem de perda média de massa obtida no teste de biodegradação em função do tempo de análise

Sistema Polimérico	Perda média de massa (%)				
	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias	75 dias
TPS _P	5,84	19,22	27,84	30,09	32,66
TPS _R	3,20	12,59	15,28	18,86	23,75
TPS _P Col	51,08	53,94	71,30	82,67	87,74
TPS _R Col	37,63	42,24	68,93	81,61	85,45
TPS _P U ₂₀	21,99	42,92	66,55	75,85	84,58
TPS _R U ₂₀	27,67	61,20	68,92	82,47	91,75
TPS _P U _{6,2}	19,59	35,59	56,39	63,14	68,16
TPS _R U _{6,2}	23,47	44,05	64,04	78,60	83,76
TPS _P N _{col} PK	70,58	71,14	100	–	–
TPS _R N _{col} PK	67,12	76,71	94,92	100	–

A presença do colágeno na matriz polimérica aumenta significativamente a porcentagem de degradação do material, pois conforme relatado nas análises de caracterização, ele ocasiona uma redução na cristalinidade da estrutura e um aumento na hidrofiliicidade. Fatores que contribuem para o aumento na taxa de biodegradação do polímero.

A introdução do K₂HPO₄ na matriz, apesar de aumentar a cristalinidade do material, acarreta uma rápida degradação, visto que o sal incorporado eleva o grau de hidrofiliicidade do material polimérico, possibilitando a elevação do grau de fragmentação da estrutura e, por consequência, facilitando a degradação. Dessa maneira, certifica-se que apesar da cristalinidade interferir no acesso as cadeias poliméricas pelos microrganismos, não é um parâmetro capaz de controlar de forma isolada a biodegradação. A cristalinidade e a hidrofiliicidade devem atuar em conjunto para o controle da taxa de biodegradação do material polimérico.

Observa-se que os materiais TPS_P N_{col}PK e TPS_R N_{col}PK se degradaram rapidamente em comparação aos demais, visto que estes apresentaram altamente hidrofílicos.

A degradação do material desenvolvido com o colágeno em comparação àquele desenvolvido com uréia, ocorreu com uma porcentagem de perda de massa maior, pois apresentaram uma menor cristalinidade e um maior caráter hidrofílico.

O processo de degradação envolve a cisão das cadeias poliméricas, resultando em uma alteração estrutural, a qual foi verificada por meio da microscopia óptica, em que se investigou a formação de trincas e fissuras nos *pellets* dos materiais ao longo do período do teste de biodegradação. As imagens do Anexo 4 revelam as fragmentações ocorridas, nas quais é possível visualizar a evolução na formação das fissuras à medida em que se ocorra a decomposição da matriz polimérica.

A análise de FTIR também auxiliou a constatar tais alterações estruturais, cujos espectros de absorção, na região de número de onda em que se observou as modificações, se encontram apresentados no Anexo 3. Pela análise certificou-se: uma redução das bandas referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações H–C sp^3 , em 2929 cm^{-1} e 2885 cm^{-1} , respectivamente; alteração das bandas de absorção referentes a deformação angular dos grupos –CH₂ e –CH₃, em 1410 cm^{-1} e em 1344 cm^{-1} , respectivamente; diminuição da banda atribuída ao modo de vibração das ligações glicosídicas α -1,4, em 924 cm^{-1} ; alteração do conjunto de bandas em 1000 - 1149 cm^{-1} referentes ao estiramento C–O; Aumento da intensidade da banda referente à deformação angular do grupo –OH, em 1644 cm^{-1} , em razão da absorção de água pelos materiais. Para aqueles materiais poliméricos nos quais se incorporou uréia, se observou também alteração nas bandas de absorção decorrentes do estiramento do grupo C=O de amida e de deformação angular da ligação N–H, em 1661 cm^{-1} e 1626 cm^{-1} ; e diminuição da banda de absorção de estiramento C–N em 1456 cm^{-1} .

Por meio da constatação de tais alterações no espectro de FTIR, se assegura que mudanças estruturais ocorreram durante a biodegradação dos sistemas poliméricos desenvolvidos, uma vez que a análise comprovou a clivagem das ligações químicas.

5.5 AVALIAÇÃO DO DESENVOLVIDO DE MUDAS COM APLICAÇÃO DO FERTILIZANTE

As mudas de pimenta malagueta plantadas nos recipientes com os sistemas poliméricos, fonte do componente nutriente, apresentaram no dia do plantio uma altura de $(4,5 \pm 0,5)$ cm. A avaliação foi realizada em duplicata para cada um dos materiais incorporados ao solo já que, no geral, o desenvolvimento de mudas de plantas depende também do fator adaptação. Assim realização em duplicata

garantiu que no caso de ocorrência de não adaptação da muda plantada, a avaliação não fosse comprometida e ainda pudéssemos ter muda da planta para a continuidade da avaliação.

Dois dias após o plantio as mudas que foram plantadas nos recipientes nos quais se incorporaram $(5,000 \pm 0,001)$ g de uréia pura, não resistiram ao teor do nutriente liberado ao solo e morreram (Figura 30). A uréia apresenta um elevado teor de nitrogênio em sua constituição (~45%), além de ser um fertilizante no qual a liberação do elemento ao solo é imediata. Como consequência a disponibilização de nitrogênio ocorreu com um teor muito elevado, não sendo benéfico para a muda.



Figura 30– Fotografia das mudas de pimenta após dois dias de plantio em solo contendo cerca de 5 g de uréia pura

Com os sistemas $TPS_P U_{20}$ e $TPS_R U_{20}$ as mudas também não sobreviveram, se enfraqueceram, murchando e apresentando quedas de folhas (Figura 31) e posterior morte. Entretanto, as mudas resistiram por um período maior, se comparado as plantadas em solo com 1 g de uréia pura, quantidade equivalente a presente nos sistemas poliméricos. Enquanto as primeiras citadas morreram após cinco dias de plantio, aquelas com a uréia livre no solo, a morte ocorreu em dois dias. A presença do retardou a liberação da uréia, reduzindo a quantidade disponibilizada de nitrogênio para o solo, como no caso da uréia pura. No entanto, o tempo de disponibilização do nutriente para absorção pela planta ainda se mostrou ser rápido, e juntamente ao alto teor deste, presente no sistema, trouxe, por consequência, malefícios a planta, ocasionando a sua morte.



Figura 31– Fotografia das mudas de pimenta plantadas em solo contendo o sistema polimérico TPS_P U20 e TPS_R U20

As mudas dos vasos nos quais se incorporou menor porção de uréia pura (0,30 g), se enfraqueceram após 4 dias do plantio, apresentando queda de folhas (Figura 32). Novamente, ocorreu a liberação imediata do nutriente, que certamente ainda se apresentou em quantidade elevada para o estágio de crescimento e desenvolvimento que a planta se encontrava. A quantidade de nitrogênio liberada, nesse caso, é equivalente a quantidade presente nos vasos que continham os sistemas poliméricos com colágeno desenvolvidos.



Figura 32– Fotografia das mudas de pimenta após 4 dias de plantio em solo contendo 0,30 g de uréia

Uma das mudas da duplicata da análise em solo contendo 0,30 g de uréia, após 15 dias do plantio se recuperou (Figura 33), porém com menor desenvolvimento se comparado as outras mudas plantadas em solos contendo os sistemas poliméricos. O que justifica o desenvolvimento apenas de uma das mudas

da duplicata foi o fato de que apenas uma delas recebeu no início do plantio uma quantidade alta de água proveniente da chuva. A quantidade de água recebida promoveu a lixiviação do nutriente liberado, diminuindo sua concentração no solo e, por consequência, diminuindo os danos ao desenvolvimento da planta em decorrência do excesso de nitrogênio. A outra muda de pimenta da duplicata que não recebeu água em excesso pela chuva permaneceu em solo com excesso de nitrogênio liberado, comprometendo o seu desenvolvimento e consequente morte.



Figura 33– Fotografia da muda da duplicata em solo contendo 0,30 g de uréia após 15 dias do plantio

Tal fato nos comprovou o papel do amido na liberação controlada dos nutrientes, uma vez que essa mesma quantidade de uréia (0,30 g) estava presente nas 5,0 g do sistema $\text{TPS}_P \text{U}_{6,2}$ e $\text{TPS}_R \text{U}_{6,2}$ que foram incorporados no solo. Para estes, as mudas de pimenta não apresentaram enfraquecimento e mostram um bom desenvolvimento após 15 dias do plantio (Figura 34), o que demonstra que o TPS faz com que o composto nutriente seja liberado de uma forma controlada. Conforme mencionado anteriormente, com a utilização da uréia pura as mudas se enfraqueceram e tiveram o desenvolvimento comprometido, devido a liberação imediata do elemento nutriente.

Além desta observação, se constatou também que decorrido 15 dias do plantio, a muda plantada em solo que continha $\text{TPS}_R \text{U}_{6,2}$ se desenvolveu mais do que aquelas que estavam em solo com $\text{TPS}_P \text{U}_{6,2}$. Foram avaliados a altura da planta, bem como a quantidade e largura das folhas. Este resultado corroborou com aqueles obtidos no teste de biodegradação, uma vez que o sistema polimérico $\text{TPS}_R \text{U}_{6,2}$ apresentou uma maior percentagem de perda de massa, maior degradação, e,

consequentemente, uma maior liberação do nutriente, se comparado ao sistema $TPS_P U_{6,2}$.

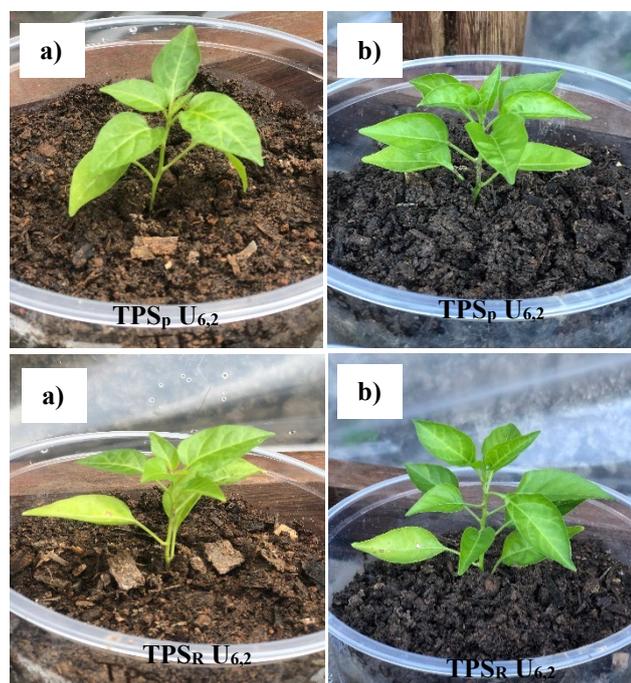


Figura 34– Fotografia das mudas no dia do plantio (a) e após 15 dias do plantio em solo (b) contendo $TPS_P U_{6,2}$ e $TPS_R U_{6,2}$

Após 15 dias do plantio das mudas, a altura que as mesmas apresentaram, de acordo com o sistema polimérico incorporado ao solo, se encontram apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6– Valores da altura das mudas de pimenta após 15 dias do plantio

Sistema Polimérico	Altura da muda (cm)
Sem sistema polimérico	4,5
TPS_P	5,0
TPS_R	4,5
$TPS_P Col$	6,2
$TPS_R Col$	5,2
$TPS_P U_{6,2}$	6,9
$TPS_R U_{6,2}$	7,8
$TPS_R U_{20}$	4,5
$TPS_P N_{Col} PK$	6,5
$TPS_R N_{Col} PK$	5,8

Foi possível notar que as mudas plantadas em solo sem a incorporação do sistema polimérico, assim como as mudas presentes em solo com TPS_P e TPS_R , nas quais não havia a presença do composto nutriente, não apresentaram um bom desenvolvimento após os 15 dias de plantio. Enquanto aquelas plantadas em solo contendo o sistema polimérico nutriente de liberação controlada desenvolvido (TPS_P Col, TPS_R Col, TPS_P $N_{Col}PK$, TPS_R $N_{Col}PK$, TPS_P $U_{6,2}$, TPS_R $U_{6,2}$) apresentou um bom crescimento, assim como o desenvolvimento de mais folhas.

Após 45 dias do plantio, as mudas plantadas em solo contendo o sistema desenvolvido com incorporação de colágeno, mostraram um melhor desenvolvimento em comparação com aquelas plantadas em solo no qual não se incorporou nenhum dos sistemas poliméricos desenvolvidos, conforme apresentado na Figura 35. Nota-se o que a modificação do amido exerce um importante papel no controle da liberação do composto nutriente ao solo, uma vez que em presença do sistema desenvolvido com modificação, a muda se desenvolveu um pouco menos, devido a taxa de liberação mais lenta do composto.

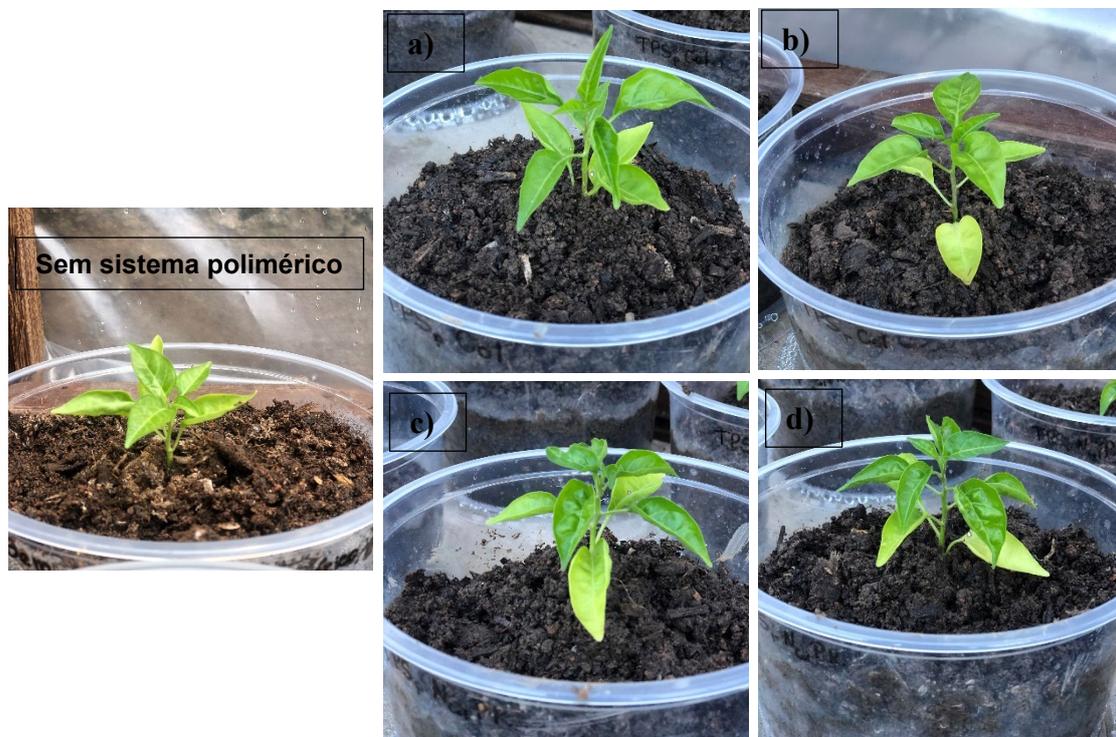


Figura 35– Desenvolvimento das mudas plantadas em solo com o sistema polimérico desenvolvido com colágeno: a) TPS_P Col; b) TPS_R Col; c) TPS_P $N_{Col}PK$; d) TPS_R $N_{Col}PK$

Tal fato foi observado de maneira contrária para os sistemas desenvolvidos com incorporação de uréia (TPS_P U_{6,2}, TPS_R U_{6,2}), pois para estes o desenvolvimento mais rápido foi para as mudas plantadas em solo contendo o sistema modificado (TPS_R U_{6,2}), como relatado e apresentado na Figura 34. Desse modo, se constata que a modificação para sistemas com uréia não se torna útil para o controle da liberação.

O desenvolvimento das mudas em solo contendo TPS_P N_{Col}PK e TPS_R N_{Col}PK não foi visualmente distinto do desenvolvimento daquelas mudas plantadas em solo contendo TPS_P Col e TPS_R Col. Uma hipótese é que em tal fase de desenvolvimento a planta utilizada no teste não necessita dos nutrientes fósforo e potássio. Existe também a possibilidade do teor de fósforo e potássio liberado ao solo ter sido inferior a dosagem necessitada para a planta. Fatos que por consequência inviabilizaria a detecção de um desenvolvimento diferente para as mudas em solo contendo TPS_P N_{Col}PK e TPS_R N_{Col}PK.

5.6 RESULTADO GERAL

A técnica de caracterização de FTIR constatou que a modificação da matriz de amido termoplástico, bem como a incorporação dos componentes nutrientes a matriz, promove mudanças na estrutura química do material, gerando alterações na estabilidade térmica, na cristalinidade, na hidrofiliabilidade e, por consequência, na biodegradabilidade dos materiais poliméricos. A modificação da matriz de amido com o ácido orgânico ocasiona um aumento da cristalinidade e uma redução da hidrofiliabilidade do material, fatores que dificultam o acesso pelos microrganismos ao interior da matriz polimérica e, conseqüentemente, resulta na diminuição da taxa de biodegradação.

Constatou-se pelas técnicas de caracterização adotadas que a incorporação de colágeno a matriz de amido acarreta em uma diminuição na cristalinidade e em um aumento da hidrofiliabilidade, desse modo, eleva a taxa de biodegradação do sistema polimérico. A modificação da matriz de amido se mostrou ser uma técnica promissora para o controle da liberação do nutriente do sistema desenvolvido com amido e colágeno, uma vez que o sistema modificado apresentou uma taxa de degradação mais prolongada, liberando o nutriente ao solo, conseqüentemente, a uma taxa mais lenta e controlada, devido ao aumento da cristalinidade e redução da hidrofiliabilidade do material. Tal fato foi comprovado pela análise do desenvolvimento

de mudas de pimenta, já que em solo contendo o sistema TPS_R Col as mudas se desenvolveram mais lentamente do que em solo contendo TPS_P Col. Os sistemas de liberação controlada a base de amido e colágeno se mostrou promissor a garantir o melhor crescimento e desenvolvimento das plantas, visto que em solos contendo tais sistemas poliméricos as mudas se desenvolveram melhor do que em solos que não os continham.

Para àqueles sistemas poliméricos desenvolvidos com incorporação de uréia, a modificação da matriz de amido não se mostrou eficiente para o controle da liberação do composto nutriente, já que para tais a modificação resultou em uma diminuição da cristalinidade e aumento da hidrofiliabilidade do material, o que por consequência, favorecendo o acesso dos microrganismos ao interior do material, facilitando dessa forma a ocorrência da biodegradação. Portanto a presença da uréia interfere na ocorrência da reação de modificação, de modo que o material modificado (TPS_R U_{6,2} e TPS_R U₂₀) se degradou mais rapidamente do que o material não modificado (TPS_P U_{6,2} e TPS_P U₂₀), liberando o nutriente ao solo a uma taxa mais acelerada. Devido a isso, as mudas plantadas em solo contendo o sistema TPS_R U_{6,2} se desenvolveram mais, em um mesmo período de tempo, do que as mudas plantadas em solo contendo o sistema TPS_P U_{6,2}.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O amido é um polímero biodegradável que pode ser aplicado no desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de nutrientes. Destaca-se que o polímero é facilmente moldado e pode ser modificado para atender a determinados períodos de liberação dos compostos desejados. Desse modo o sistema polimérico a base de amido desenvolvido se mostrou ser promissor a aplicação em sistema de liberação controlada, tendo como vantagem o uso do colágeno como fonte de nitrogênio orgânico, além da biodegradabilidade dos polímeros, que contribuem para minimizar os danos ambientais causados pelo uso de fertilizantes nas práticas agrícolas. A avaliação do desenvolvimento de mudas de pimenta malagueta em solos contendo os sistemas poliméricos desenvolvidos permitiu atestar o controle da liberação dos nutrientes exercido pela matriz de TPS.

As técnicas de caracterização empregada demonstraram que a modificação da matriz de amido, assim como a incorporação dos compostos a serem utilizados como nutrientes pelas plantas, gera modificações na estrutura química do material. Por sua vez, alterações nas propriedades térmicas, na cristalinidade e na hidrofobicidade foram identificadas, e estas interferem na taxa de biodegradação, e, por consequência, na liberação do nutriente, uma vez que tais parâmetros exercem influência na degradação de um material polimérico.

O uso do colágeno no sistema polimérico de liberação controlada desenvolvido mostrou, em relação ao uso da uréia, a vantagem de ser possível moldar a taxa de liberação a partir da modificação da matriz de TPS. Esse resultado não foi alcançado para os sistemas com uréia, já que as técnicas de caracterizações demonstraram que a uréia inviabiliza a ocorrência da reação de modificação do amido com o ácido carboxílico. Além disso destaca-se o fato do colágeno ser uma fonte orgânica de nitrogênio que atua como nutriente para as plantas.

7 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

- ¹ BI, S.; BARINELLI, V.; SOBKOWICZ, M. J. **Degradable Controlled Release Fertilizer Composite Prepared via Extrusion: Fabrication, Characterization, and Release Mechanisms**. *Polymers* 2020, Vol 12, ed. 2, p. 301, Fev/2020.
- ² HEFFER, P.; PRUD, M. **Fertilizer Outlook 2019–2023**. In Proceedings of the 87th IFA Annual Conference, Montreal, Canada, 11–13 June 2019.
- ³ CAMPOS, E. V. R.; OLIVEIRA, J. L.; FRACETO, L. F.; SINGH, B. **Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals**. *Agronomy for Sustainable Development*, 2014. Vol. 35, p. 47-66, Nov/2014.
- ⁴ GUTIÉRREZ, T. J. **Polymers for agri-food applications**. Switzerland: Springer, 2019.
- ⁵ HIMMAH, N. I. F.; DJAJAKIRANA, G.; DARMAWAN. **Nutrient release performance of starch coated npk fertilizers and their effects on corn growth**. *Sains Tanah – Journal of Soil Science and Agroclimatology*, 2018, Vol. 15, n. 2, p. 104-114, Jun/2018.
- ⁶ LUBKOWSKI, K.; SMOROWSKA, A.; SAWICKA, M.; WRÓBLEWSKA, E.; DZIENISZ, A.; KOWALSKA, M.; SADŁOWSKI, M. **Ethylcellulose as a coating material in controlled-release fertilizers**. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2019. Vol. 21, n. 1, p. 52-58, Mar/2019.
- ⁷ ROY, A.; SINGH, S. K.; BAJPAI, J.; BAJPAI, A. K. **Controlled pesticide release from biodegradable polymers**. *Central European Journal of Chemistry*, 2014. Vol.12, nº 4, p. 453-469, Abr/2014.
- ⁸ NAZ, M. Y.; SULAIMAN, S. A. **Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review**. *Journal of Controlled Release* 2016. Vol. 225, p. 109-120, Mar/2016.
- ⁹ RAPISARDA, M; LA MANTIA, F.P; CERAULO, M; MISTRETTA, M. C.; GIUFFRÈ, C.; PELLEGRINO, R.; VALENTI, G.; RIZZARELLI, P. **Photo-Oxidative and Soil Burial Degradation of Irrigation Tubes Based on Biodegradable Polymer Blends**. *Polymers* 2019, Vol. 11, ed. 9, p. 1489, Set/2019.

- ¹⁰ CASARI, S. A.; RODRIGUES, C.P.; JÚNIOR, O. F. S.; ROSÁRIO, F.; AGNELLI, J. A. M. **Biodegradation in Soil of the PHB/Wood Flour (80/20) and PHB/Sisal Fiber (80/20) Tubes**. *Materials Research*, 2017. Vol. 20, Supl. 2, p.47-50, Abr/2017.
- ¹¹ SONG, J. H.; MURPHY, R. J.; NARAYAN, R.; DAVIES, B. H. **Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics**. *Philosophical Transactions of The Royal Society B*, 2009. Vol. 364, ed. 1526, p. 2127- 2139, Jul/2009.
- ¹² TIGHZERT, L.; VROMAN, I. **Biodegradable Polymers- Review**. *Materials* 2009, Vol.2, p. 307-344, Abr/2009.
- ¹³ ALI, S. S.; ELSAMAHY, T.; KOUTRA, E.; KORNAROS, M.; EI-SHEEKH, M.; ABDELKARIM, E. A.; ZHU, D.; SUN, J. **Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal**. *Science of the Total Environment*, 2021. Vol. 771, Article 144719, Jun/2021.
- ¹⁴ LIM, B. K. H.; THIAN, E. S. **Biodegradation of polymers in managing plastic waste — A review**. *Science of the Total Environment*, 2021. Article in press, article 151880, available online: Nov/2021.
- ¹⁵ PANTANI, R.; SORRENTINO, A. **Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions**. *Polymer Degradation and Stability*, 2013. Vol. 98, nº 5, p. 1089-1096, Mai/2013.
- ¹⁶ RUDNIK, E.; BRIASSOULIS, D. **Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under mediterranean field conditions and laboratory simulations testing**. *Industrial Crops and Products*, 2011. Vol. 33, nº 3, p.648-658, Mai/2011.
- ¹⁷ ROSA, D. S.; RODRIGUES, T. C.; GUEDES, C. G. F.; CALIL, M. R. **Effect of Thermal Aging on the Biodegradation of PCL, PHB-V, and Their Blends with Starch in Soil Compost**. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. Vol. 89, nº 13, p. 3539-3546, Set/2003.

- ¹⁸ MITRUS, M.; WOJTOWICZ, A.; MOSCICKI, L. **Biodegradable Polymers and Their Practical Utility**. In: Thermoplastic Starch: A Green Material for Various Industries, p.1- 33. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- ¹⁹ SIWEK, P.; ŚWIĄTKIEWICZ, I. D.; BUCKI, P.; PUCHALSKI, M. **Biodegradable agroplastics in 21st century horticulture**. Polimery 2019. Vol. 64, n° 7-8, p. 480-486, Jul/2019.
- ²⁰ VERT, M. **Aliphatic Polyesters: Great Degradable Polymers That Cannot Do Everything**. Biomacromolecules 2005, Vol 6, n° 2, p. 538-546, Mar/2005.
- ²¹ OTTENBRITE, R. M.; JAVAN, R. **Biological Structure**. In: Encyclopedia of Condensed Matter Physics, Vol. 1, p. 99-108, Cambridge: Academic Press, 2005.
- ²² HUANG, S. J. **Biodegradation**. In: Comprehensive Polymer Science and Supplements, Vol. 6, p. 597-606, 1989.
- ²³ EFTHIMIADOU, E. K.; THEODOSIOU, M.; TONIOLO, G.; ABU-THABIT, N. Y. **Stimuli-responsive biopolymer nanocarriers for drug delivery applications**. Vol.1, p. 409. Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2018.
- ²⁴ ASLAM, M.; KALYAR, M. A.; RAZA, Z. A. **Polyvinyl Alcohol: A Review of Research Status and Use of Polyvinyl Alcohol Based Nanocomposites**. Polymer Engineering & Science, Vol. 58, ed. 12, p. 2119-2132, Dez/2018.
- ²⁵ FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. **Polímeros Biodegradáveis – Uma Solução Parcial Para Diminuir A Quantidade Dos Resíduos Plásticos**. Química Nova, Vol. 29, n° 4, p. 811-816, Jul-Ago/2006.
- ²⁶ MIZUNO, S.; MAEDA, T.; KANEMURA, C.; HOTTA, A. **Biodegradability, reprocessability, and mechanical properties of polybutylene succinate (PBS) photografted by hydrophilic or hydrophobic membranes**. Polymer Degradation and Stability, Vol. 117, p. 58-65, Jul/2015.
- ²⁷ ORŁOWSKA, J.; KURCZEWSKA, U.; DERWIŃSKA, K.; ORŁOWSKI, W.; - MICHALAK, D. O.; **The use of biodegradable polymers in design of cellular scaffolds**. Postepy Hig Med Dosw (online), 2015. Vol.69, p.294-301, Mar/2015.

- ²⁸ SERINO, N.; BOARI, A.; SANTAGATA, G.; MASI, M.; MALINCONICO, M.; EVIDENTE, A.; VURRO, M. **Biodegradable polymers as carriers for tuning the release and improve the herbicidal effectiveness of *Dittrichia viscosa* plant organic extracts**. Pest Management Science, 2021. Vol. 77, nº 2, p. 646-658, Fev/2021.
- ²⁹ SID, S.; MOR, R. S.; KISHORE, A.; SHARANAGAT, V. S. **Bio-sourced polymers as alternatives to conventional food packaging materials: A review**. Trends in Food Science & Technology, 2021. Vol.115, p. 87-104, Set/2021.
- ³⁰ WU, Y.; LI, Q.; ZHANG, X.; LI, Y.; LI, B.;LIU, S. **Cellulose-based peptidopolysaccharides as cationic antimicrobial package films**. International Journal of Biological Macromolecules, 2019a. Vol. 128, p.673-680, Mai/2019a.
- ³¹ MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2ª ed. revista e ampliada, p. 15. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.
- ³² RAQUEZ, J. -M.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. **Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions**. Macromolecular Materials Engineering, 2008a. Vol. 293, nº 6, p. 447-470, Jun/2008.
- ³³ AHMED, J.; TIWARI, B. K.; IMAM, S. H.; RAO, M. A. **Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites: Chemistry, processing and applications**. Boca Raton, EUA: CRC Press, 2012.
- ³⁴ SHAHABI-GHAHFARROKHI, I.; ALMASI, H.; BABAEI-GHAZVINI, A. **Characteristics of biopolymers from natural resources**. In: Processing and Development of Polysaccharide-Based Biopolymers for Packaging Applications, p.49-95, 1ª ed. Amsterdã: Elsevier, 2020.
- ³⁵ CHANDRA, R.; RUSTGI, R. **Biodegradable Polymers**. Progress in Polymer Science, 1998. Vol. 23, n. 7, p. 1273- 1335, Nov/1998.
- ³⁶ GHOSHAL, S.; MATTEA, C.; DENNER, P.; STAPF, S. **Effect of Initial Conformation on the Starch Biopolymer Film Formation Studied by NMR**. Molecules 2020, Vol. 25, n. 5, p. 1227, Mar/2020.

- ³⁷ ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. **Physicochemical properties, modifications and applications of starches from diferente botanical sources.** Food Science and Tecnology, Vol. 35, n. 2, p. 215-236, Abr-Jun/2015.
- ³⁸ PEREZ, L. A. B.; AGAMA-ACEVEDO, E. **Starch.** In: Starch-based materials in food packaging: Processing, characterization and applications, p. 1-18, Cambridge: Academic Press, 2017.
- ³⁹ WANG, S.; LI, C.; COPELAND, L.; NIU, Q.; WANG, S. **Starch Retrogradation: A Comprehensive Review.** Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2015, Vol. 14, p.568-585, ed. 5^a, Set/2015.
- ⁴⁰ TIAN, Y.; LI, Y.; XU, X.; JIN, Z. **Starch retrogradation studied by thermogravimetric analysis (TGA).** Carbohydrate Polymers, 2011, Vol. 84, p. 1165-1168, ed. 3^a, Mar/2011.
- ⁴¹ ZHANG, Y.; GENG, X. **Principle of biopolymer plasticization.** In: Processing and development of polysaccharide-based biopolymers for packaging applications, p. 1-19, 1^a ed. Amsterdã: Elsevier, 2020.
- ⁴² FAHRNGRUBER, B.; SIAKKOU, E.; WIMMER, R.; KOZICH, M.; MUNDIGLER, N. **Malic acid: A novel processing aid for thermoplastic starch/ poly(butylene adipate-co-terephthalate) compounding and blown film extrusion.** Journal of Applied Polymer Science, 2017. Vol. 134, n° 48, article 45539, Dez/2017.
- ⁴³ RAQUEZ, J. M.; NABAR, Y.; SRINIVASAN, M.; SHIN, B. Y.; NARAVAN, R.; DUBOIS, P. **Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion.** Carbohydrate Polymers, 2008b. Vol. 74, p. 159-169, Jan/2008.
- ⁴⁴ TADINI, C. C. **Bio-Based Materials from Traditional and Nonconventional Native and Modified Starches.** In: Starch-based materials in food packaging: Processing, characterization and applications, p. 19-36, Cambridge: Academic Press, 2017.
- ⁴⁵ KAUR, B.; ARIFFIN, F.; BHAT, R.; KARIM, A. A. **Progress in starch modification in the last decade.** Food Hydrocolloids, 2012. Vol. 26, n° 2, p. 398-404, Mar/2012.

- ⁴⁶ DAS, A.; SIT, N. **Modification of Taro Starch and Starch Nanoparticles by Various Physical Methods and their Characterization.** *Starch*, 2021. Vol. 73, nº 5-6, article 2000227, Mai/2021.
- ⁴⁷ SUJKA, M. **Ultrasonic modification of starch – Impact on granules porosity.** *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017. Vol. 37, p. 424-429, Jul/2017.
- ⁴⁸ HUICOCHEA, E. F.; VILLALOBOS, R. R. **Applications of modified starches.** México: IntechOpen, 2018.
- ⁴⁹ CARVALHO, A. J. F.; ZAMBON, M. D.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A. **Thermoplastic starch modification during melt processing: Hydrolysis catalyzed by carboxylic acids.** *Carbohydrate Polymers*, 2005. Vol. 62, p.387-390, Ago/2005.
- ⁵⁰ REMYA, R.; JYOTHI, A. N.; SREEKUMAR, J. **Effect of chemical modification with citric acid on the physicochemical properties and resistant starch formation in different starches.** *Carbohydrate Polymers*, 2018. Vol. 202, p.29-38. Dez/2018.
- ⁵¹ ABBOTT, A. P.; BALLANTYNE, A. D.; CONDE, J. P.; RYDER, K. S.; WISE, W. R. **Salt modified starch: sustainable, recyclable plastics.** *Green Chemistry*, 2012. Vol. 14, p. 1302-1307, Fev/2012.
- ⁵² CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E.M.; AGNELLI, J. A.M.; MATTOSO, L. H. P. **Amido termoplástico.** Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos: SP, 2007.
- ⁵³ MEIMOUN, J.; WIATZ, V.; -LOUP, R. S.; PARCQ, J.; FAVRELLE, A.; BONNET, F.; ZINCK, P. **Modification of starch by graft copolymerization.** *Starch*, 2018. Vol. 70, nº 1-2, Jan/2018.
- ⁵⁴ SHEIKH, N.; AKHAVAN, A.; ATAEIVARJOVI, E. **Radiation grafting of styrene on starch with high efficiency.** *Radiation Physics and Chemistry*, 2013. Vol.85, p. 189-192, Abr/2013.
- ⁵⁵ LV, X.; SONG, W.; TI, Y.; QU, L.; ZHAO, Z.; ZHENG, H. **Gamma radiation-induced grafting of acrylamide and dimethyl diallyl ammonium chloride onto starch.** *Carbohydrate Polymers*, 2013. Vol. 92, nº 1, p. 388-393, Jan/2013.

- ⁵⁶ WANG, C.; PAN, Z.; WU, M.; ZHAO, P. **Effect of Reaction Conditions on Grafting Ratio and Properties of Starch Nanocrystals-g-polystyrene**. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014. Vol. 131, nº 15, Ago/2014.
- ⁵⁷ HU, Y.; TANG, M. **Synthesis of starch-g-lactic acid copolymer with high grafting degree catalyzed by ammonia water**. *Carbohydrate Polymers*, 2015. Vol. 118, p. 79-82, Mar/2015.
- ⁵⁸ KALE, G.; AURAS, R.; SINGH, S. P.; NARAYAN, R. **Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions**. *Polymer Testing*, 2007. Vol. 26, nº 8, p. 1049-1061, Dez/2007.
- ⁵⁹ MOURA, I.; MACHADO, A. V.; DUARTE, F. M.; NOGUEIRA, R. **Biodegradability Assessment of Aliphatic Polyesters-Based Blends Using Standard Methods**. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. Vol. 119, nº 6, p. 3338-3346, Mar/2011.
- ⁶⁰ TOUCHALEAUME, F.; CLOSAS, L. M.; COUSSY, H. A.; CHEVILLARD, A.; CESAR, G.; GONTARD, N.; GASTALDI, E. **Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films**. *Chemosphere*, 2016. Vol. 144, p. 433-439, Fev/2016.
- ⁶¹ CASTELLANI, F.; ESPOSITO, A.; STANZIONE, V.; ALTIERI, R. **Measuring the Biodegradability of Plastic Polymers in Olive-Mill Waste Compost with an Experimental Apparatus**. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016. Vol. 2016, Article ID 6909283, Nov/2016.
- ⁶² MARSCHNER, P.; RENGEL, Z. **Nutrient Availability in Soils**. In: *Mineral Nutrition of Higher Plants*, p. 315-330. 3ª ed. Cambridge, EUA: Academic Press, 2012.
- ⁶³ DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. **Elementos requeridos à nutrição de plantas**. In: *Fertilidade do solo*, p. 91-132. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.
- ⁶⁴ TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MOLLER, I. M.; MURPHY, A. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. 6ª ed. São Paulo: Artmed, 2017.

- ⁶⁵ KIRKBY, E. **Introduction, Definition and Classification of Nutrients**. In: Mineral Nutrition of Higher Plants, p. 3-5. 3^a ed. Cambridge, EUA: Academic Press, 2012.
- ⁶⁶ WIESLER, F. **Nutrition and Quality**. In: Mineral Nutrition of Higher Plants, p. 271-282. 3^a ed. Cambridge, EUA: Academic Press, 2012
- ⁶⁷ BARKER, A. V.; PILBEAM, D. J. **Handbook of plant nutrition**. 3^a ed. Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2007.
- ⁶⁸ XU, G.; FAN, X.; MILLER, A. J. **Plant Nitrogen Assimilation and Use Efficiency**. Annual Review of Plant Biology, 2012. Vol. 63, p.153-182, Jan/2012.
- ⁶⁹ RÖMHELD, V. **Diagnosis of Deficiency and Toxicity of Nutrients**. In: Mineral Nutrition of Higher Plants, p. 299-312. 3^a ed. Cambridge, EUA: Academic Press, 2012.
- ⁷⁰ KUSUMASTUTI, Y.; ISTIANI, A.; ROCHMADI; PURNOMO, C. W. **Chitosan-based polyion multilayer coating on NPK fertilizer as controlled released fertilizer**. Advances in Materials Science and Engineering, 2019, Vol. 11, p. 1-8, Mai/2019.
- ⁷¹ MILANI, P.; FRANÇA, D.; BALEIEIRO, A. G.; FAEZ, R. **Polymers and its applications in agriculture**. Polímeros, Vol. 27, n. 3, p. 256-266, Mar/2017.
- ⁷² WU, K.; DU, C.; MA, F.; SHEN, Y.; ZHOU, J. **Optimization of metal–organic (citric acid) frameworks for controlled release of nutrientes**. RSC Advances, 2019b. Vol. 9, ed. 55, p. 32270- 32277, Out/2019b.
- ⁷³ MORGAN, K. T.; CUSHMAN, K. E.; SATO, S. **Release Mechanisms for Slow- and Controlled-release Fertilizers and Strategies for Their Use in Vegetable Production**. HortTechnology 2009, Vol. 19, ed. 1, p. 10-12, Jan/2009.
- ⁷⁴ RICARD-BLUM, S. **The collagen family**. Cold Spring Harbor perspectives in biology,2011, Vol. 3, n° 1, Jan/2011.
- ⁷⁵ FRIESS, W. **Collagen – biomaterial for drug delivery**. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 1998, Vol. 45, n° 2, p. 113-136, Mar/1998.

- ⁷⁶ SILVA, T. F.; PENNA, A. L. B. **Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais**. Rev. Inst. Adolfo Lutz, 2012. Vol. 71, nº 3, p. 530-539, Jun/2012.
- ⁷⁷ GULEVSKY, A. K.; SHCHENIAVSKY, I. I. **Collagen: structure, metabolism, Production and industrial application**. Biotechnologia Acta, 2020. Vol. 13, nº 5, p. 42-61. Out/2020.
- ⁷⁸ SHOULDERS, M. D.; RAINES, R. T. **Collagen Structure and Stability**. Annual Review of Biochemistry, 2009. Vol. 78, p. 929-958, Jul/2009.
- ⁷⁹ VIEIRA, R. F. **Ciclo do nitrogênio em sistemas agrícolas**. Brasília, DF: Embrapa, 2017.
- ⁸⁰ GAIDAU, C.; NICOLESCU, M. D.; EPURE, D. G.; TUDORACHE, M.; RADU, E.; STOICA, R.; IGNAT, M.; GIDEA, M. **Collagen Hydrolysate as Sustainable Additive for Cereal Seed Treatment**. Revista de Chimie (Bucharest) 2017, Vol. 68, nº 6, p. 2783-2786, Dez/2017.
- ⁸¹ STEFAN, D. S.; ZAINESCU, G.; MANEA-SAGHIN, A. M.; TRIANTAPHYLLIDOU, I. E.; TZOUMANI, I.; TATOULIS, T. I.; SYRIOPOULOS, G. T.; MEGHEA, A. **Collagen-Based Hydrogels Composites from Hide Waste to Produce Smart Fertilizers**. Materials 2020, Vol. 13, nº 19, Out/2020.
- ⁸² TZOUMANI, I.; CH. LAINIOITI, G.; ALETRAS, A. J.; ZAINESCU, G.; STEFAN, S.; MEGHEA, A.; KALLITSIS, J. K. **Modification of Collagen Derivatives with Water-Soluble Polymers for the Development of Cross-Linked Hydrogels for Controlled Release**. Materials 2019, Vol. 12, nº 24, Dez/2019.
- ⁸³ NICULESCU, M. D.; GAIDAU, C.; EPURE, D. G.; GIDEA, M. **Experimental Observations About Improving the Properties of Collagen Extracts for Applications in Agriculture**. Revista de Chimie (Bucharest) 2018, Vol. 69, nº 2, p. 379-385, Fev/2018.
- ⁸⁴ NOGUEIRA, F. G. E.; PRADO, N. T.; OLIVEIRA, L. C. A.; BASTOS, A. R. R.; LOPES, J. H.; CARVALHO, J. G. **Incorporation of mineral phosphorus and potassium on leather waste (collagen): A new NcollagenPK-fertilizer with slow**

liberation. Journal of Hazardous Materials 2010, Vol. 176, nº 1-3, p.374-380, Abr/2010.

⁸⁵ COELHO, L. C.; FERREIRA, M. M.; BASTOS, A. R. R.; OLIVEIRA, L. C. A.; FERREIRA, E. D. **Resíduo de Curtumes como Fonte de Nitrogênio para Trigo e Arroz em Sucessão.** Revista Brasileira de Ciência do Solo 2015, Vol. 39, nº 5, p.1445-1455, Set/2015.

⁸⁶ RODRIGUES, A. P. H.; SOUZA, S. D.; GIL, C. S. B.; PEREIRA, F. V.; OLIVEIRA, L. C. A.; PATRÍCIO, P. S. O. **Biobased nanocomposites based on collagen, cellulose nanocrystals, and plasticizers.** Journal Of Applied Polymer Science, 2017. Vol. 134, nº 25, p. 44954, Jul/2017.

⁸⁷ AVÉROUS, L.; POLLET, E. **Biodegradable Polymers.** In: Environmental Silicate Nano-Biocomposites, p. 13-39, London: Springer, 2012.

⁸⁸ GUZMÁN, M.; MURILLO, E. A. **Structural, thermal, rheological, morphological and mechanical properties of thermoplastic starch obtained by using hyperbranched polyester polyol as plasticizing agent.** Dyna, 2018. Vol. 85, nº 206, p. 178-186, Set/2018.

⁸⁹ XIAOFEI, M.; JIUGAO, Y.; JIN, F. **Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch.** Polymer International, 2004. Vol. 53, nº 11, p. 1780- 1785, Nov/2004.

⁹⁰ WANG, J.-I.; CHENG, F.; ZHU, P.-x. **Structure and properties of urea-plasticized starch films with different urea contents.** Carbohydrate Polymers, 2014. Vol. 101, p. 1109-1115, Jan/2014.

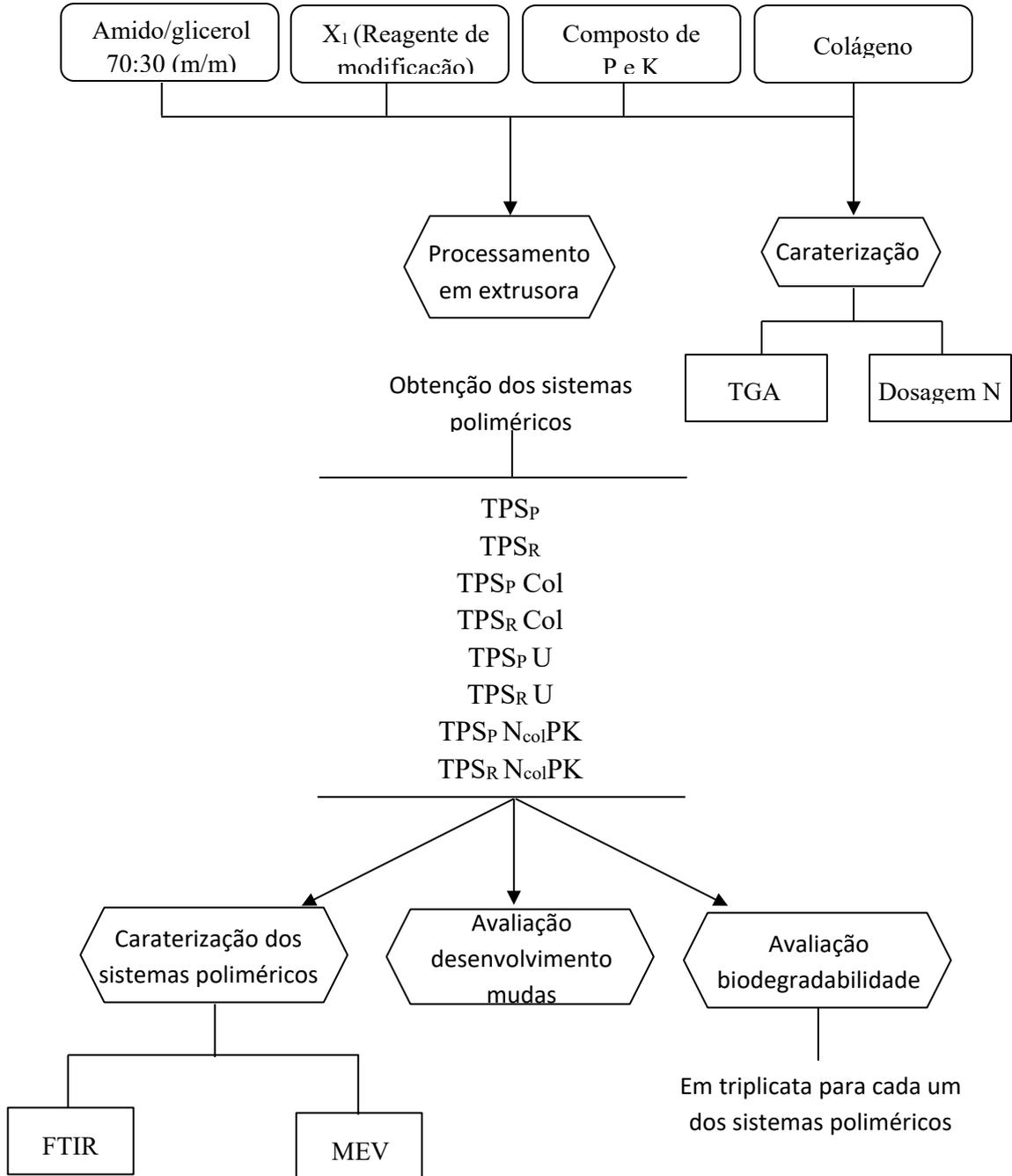
⁹¹ AMARAL, L. J.D.; DIAS, F. T. G.; ZORZI, J. E.; CRUZ, R. C. D. **Obtenção de amidos termoplásticos para a extrusão de pós cerâmicos.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2016. Vol. 26, nº Suppl, p. 60-67, 2016.

⁹² REIS, K. C.; PEREIRA, J.; SMITH, A. C.; CARVALHO, C. W. P.; WELLNER, N.; YAKIMETS, I. **Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films.** Journal of Food Engineering, 2008. Vol. 89, nº 4, p. 361-369, Dez/2008.

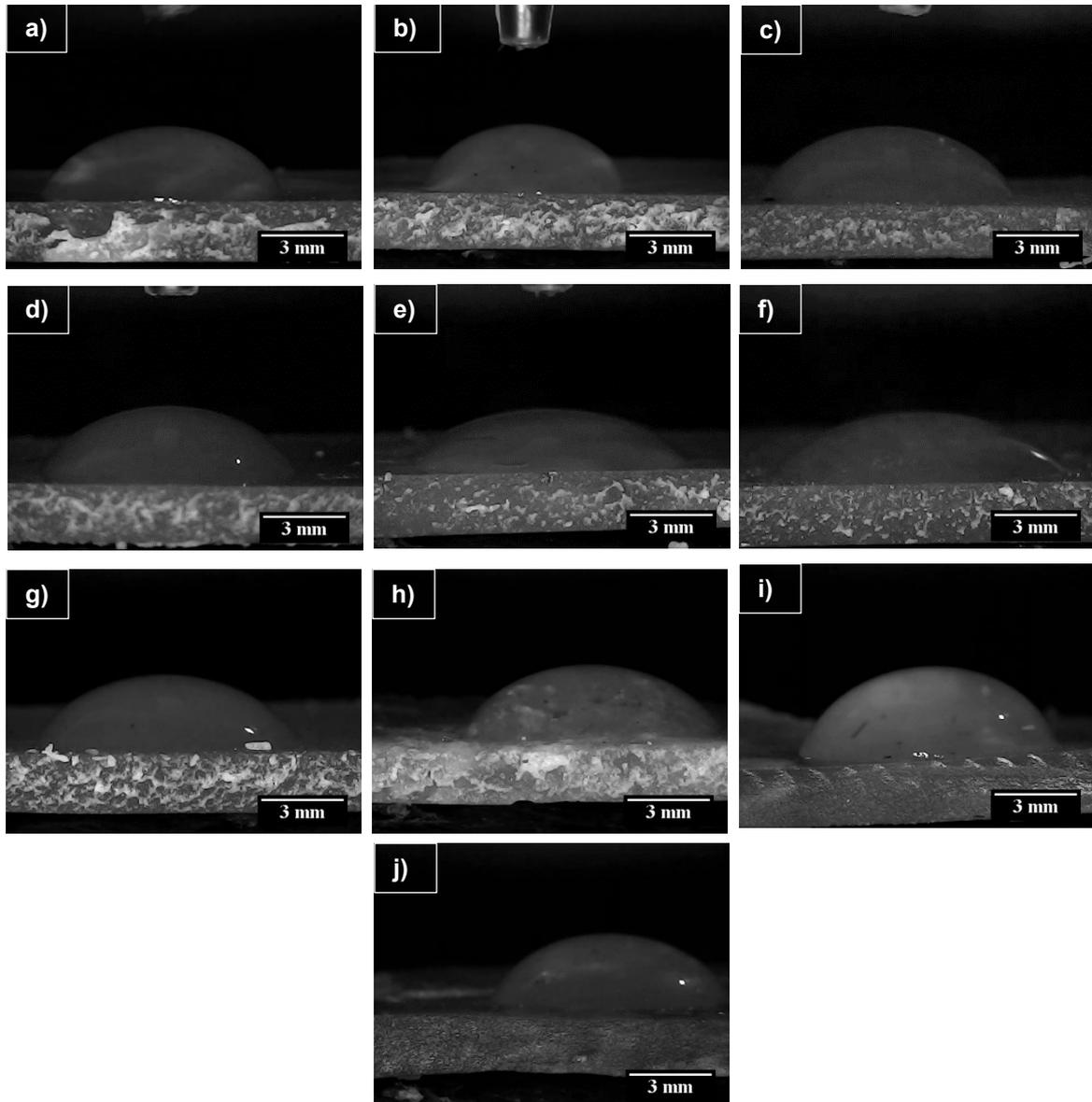
- ⁹³ TATONGJAI, J.; LUMDUBWONG, N. **Physicochemical properties and textile utilization of low- and moderate-substituted carboxymethyl rice starches with various amylose content.** Carbohydrate Polymers, 2010. Vol. 81, n 2, p. 377-384, Jun/2010.
- ⁹⁴ CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. **Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas.** Química Nova, 2005. Vol. 28, n 2, p. 255-263, Mar/Abr/2005.
- ⁹⁵ HAZRATI, K. Z.; SAPUAN, A. M.; ZUHRI, M. Y. M.; JUMAIDIN, R. **Effect of plasticizers on physical, thermal, and tensile properties of thermoplastic films based on Dioscorea hispida starch.** International Journal of Biological Macromolecules, 2021. Vol. 185, p. 219-228, Ago/2021.
- ⁹⁶ LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G.; KESTUR, S. G.; MANRÍQUEZ-GONZÁLEZ, R.; IWAKIRI, S.; MUNIZ, G. B.; FLORES-SAHAGUN, T. S. **Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber:Part II—Structure and properties.** Carbohydrate Polymers, 2014. Vol. 102, p. 576- 583, Fev/2014.
- ⁹⁷ MAHIEU, A.; TERRIÉ, C.; AGOULON, A.; LEBLANC, N.; YOUSSEF, B. **Thermoplastic starch and poly(ϵ -caprolactone) blends: morphology and mechanical properties as a function of relative humidity.** Journal of Polymer Research, 2013. Vol. 20, n. 9, article 229, Set/2013.
- ⁹⁸ DANG, K. M.; YOKSAN, R. **Thermoplastic starch blown films with improved mechanical and barrier properties.** International Journal of Biological Macromolecules, 2021. Vol. 188, p. 290- 299, Out/2021.
- ⁹⁹ VEDOVE, T. M.; MANIGLIA, B. C.; TADINI, C. C. **Production of sustainable smart packaging based on cassava starch and anthocyanin by an extrusion process.** Journal of Food Engineering, 2021. Vol. 289, article 110274, Jan/2021.
- ¹⁰⁰ NAFCHI, A. M.; MORADPOUR, M.; SAEIDI, M.; ALIAS, A. K. **Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects.** Starch, 2013. Vol. 65, nº 1-2, p. 61-72, Jan/2013.

- ¹⁰¹ SHI, R.; LIU, Q.; DING, T.; HAN, Y.; ZHANG, L.; CHEN, D.; TIAN, W. **Ageing of Soft Thermoplastic Starch with High Glycerol Content**. Journal of Applied Polymer Science, 20 07. Vol. 103, nº 1, p. 574- 586, Jan/2007.
- ¹⁰² SANTOS, L. C. G. S.; GAMARANO, D. S.; MOTTIN, A. C.; AYRES, E. **Filmes de amido plastificado com glicerol e ureia para liberação prolongada de ureia**. CBPOL, 2017. Anais do 14º Congresso Brasileiro de Polímeros – Águas de Lindóia, SP. Out/2017.
- ¹⁰³ SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. **Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca**. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, 2007. Vol 28, nº 1, p. 79- 88, Jan/Mar/2007.
- ¹⁰⁴ MA, X.; YU, J. **The Effects of Plasticizers Containing Amide Groups on the Properties of Thermoplastic Starch**. Starch, 2004. Vol 56, nº 11, p. 545- 551, Nov/2004.

ANEXO 1 – Organograma da Parte Experimental



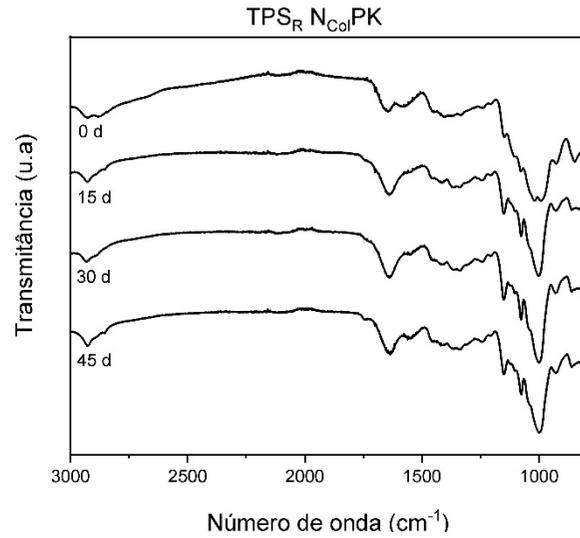
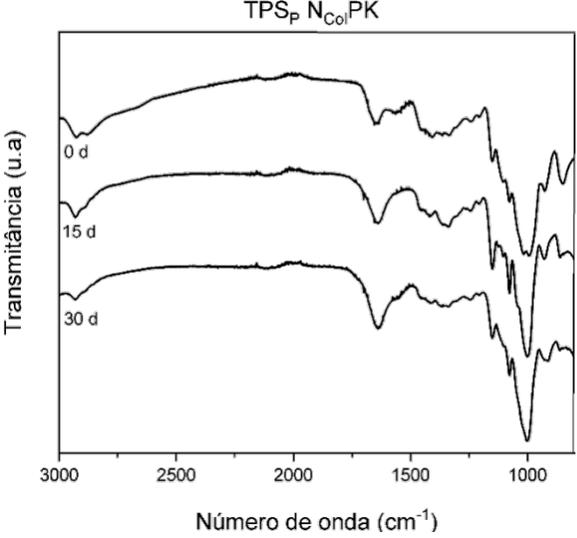
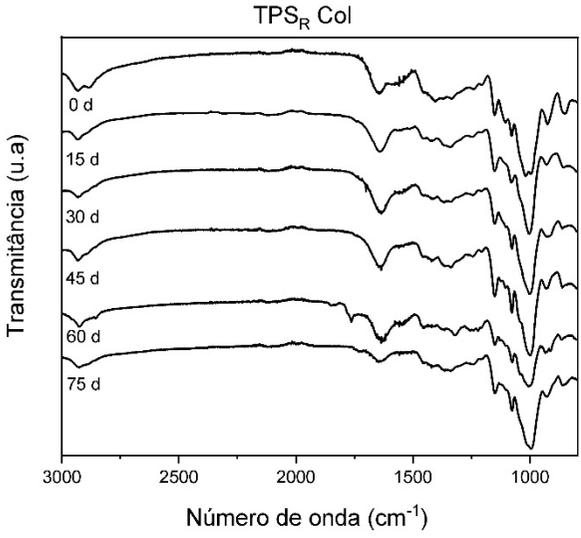
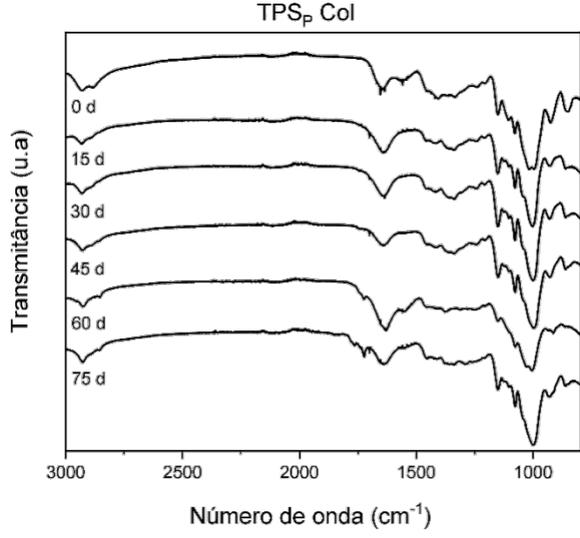
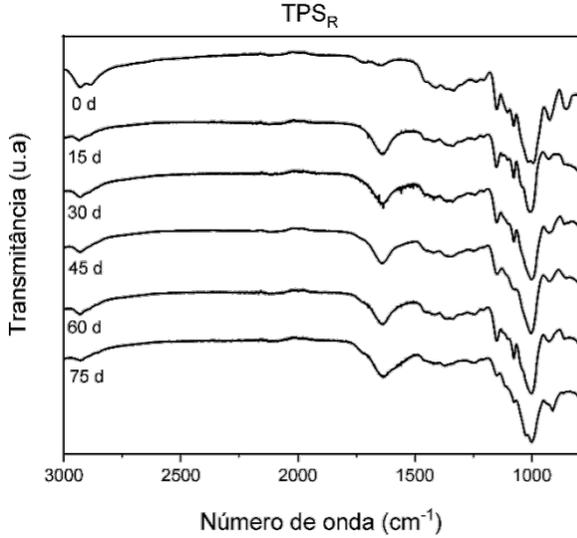
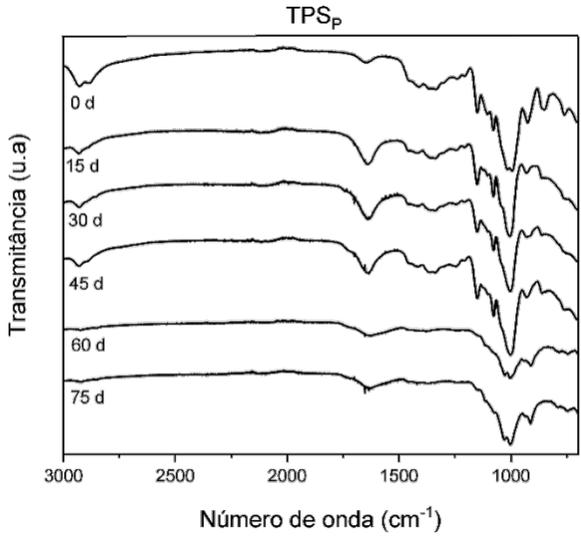
ANEXO 2– Fotografia da gota d'água sob a superfície dos materiais na determinação do ângulo de contato

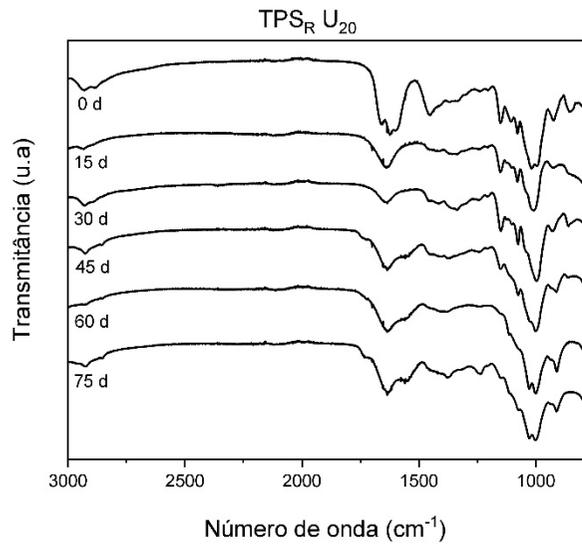
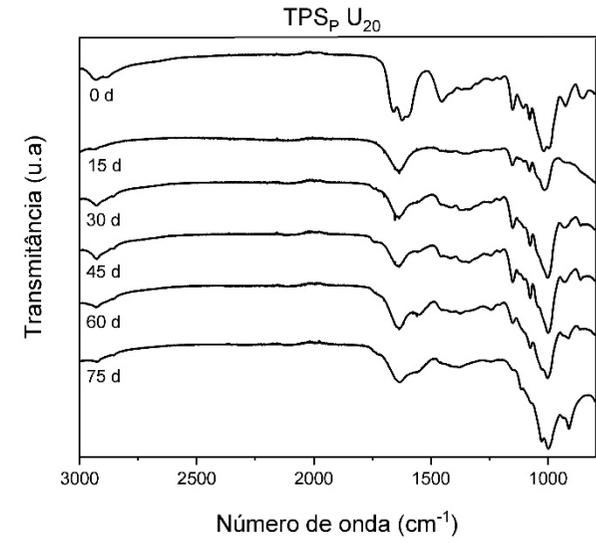
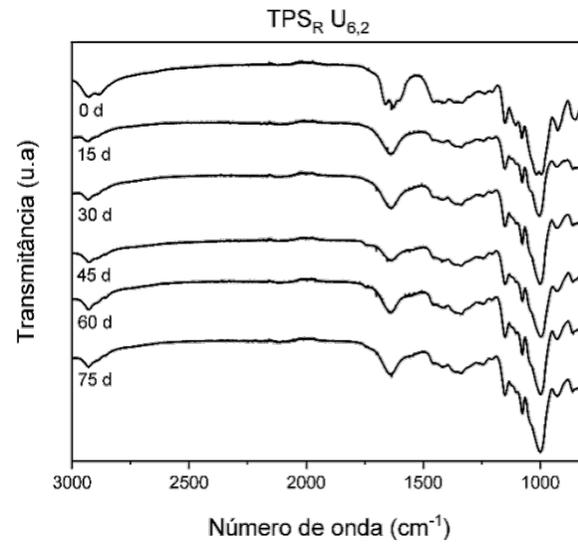
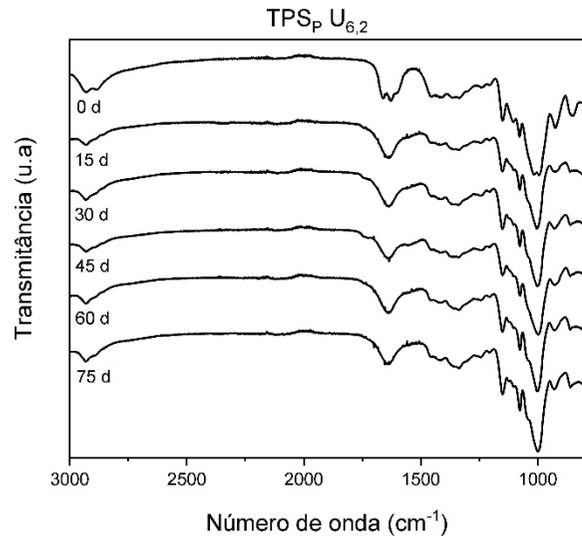


a) TPS_P b) TPS_R c) TPS_P Col d) TPS_R Col e) TPS_P N_{Col}PK f) TPS_R N_{Col}PK

g) TPS_P U_{6.2} h) TPS_R U_{6.2} i) TPS_P U₂₀ j) TPS_R U₂₀

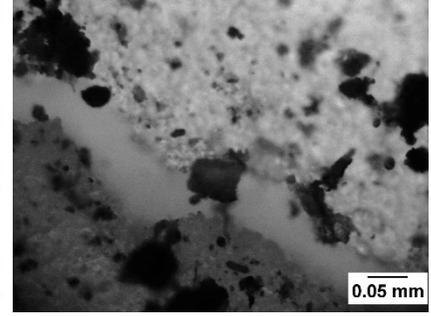
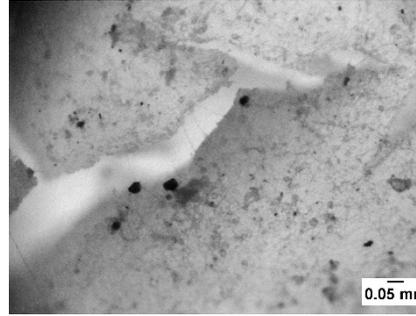
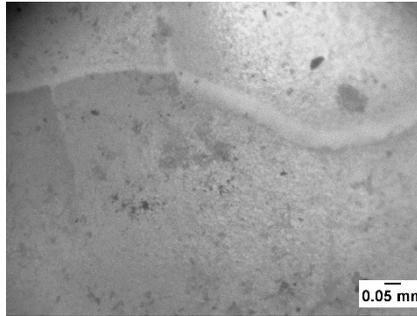
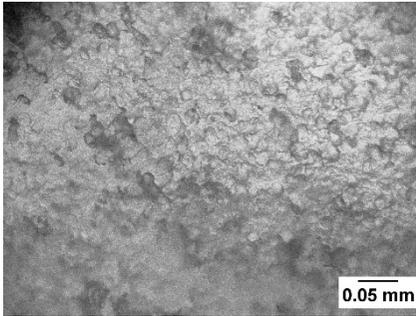
Anexo 3– Acompanhamento da biodegradação dos sistemas poliméricos por análise de FTIR



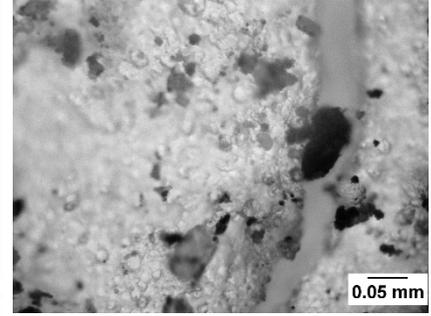
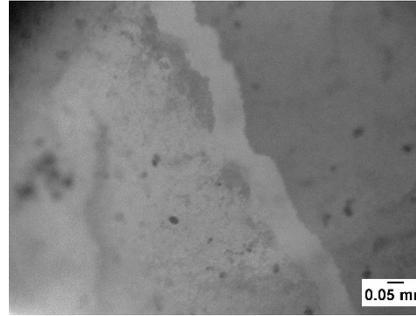
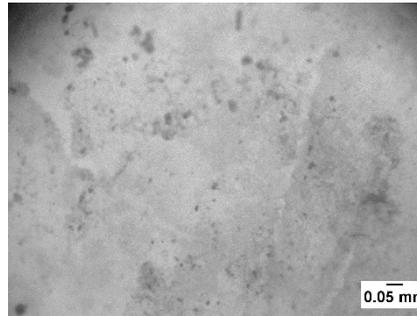
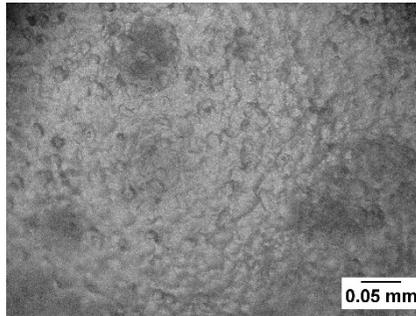


Anexo 4– Acompanhamento da biodegradação dos sistemas poliméricos por microscopia óptica

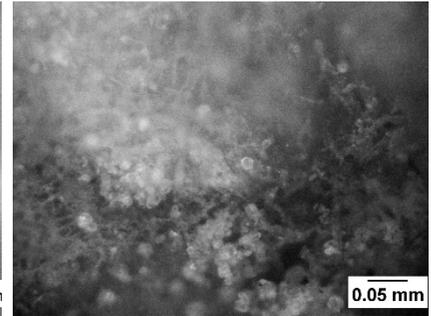
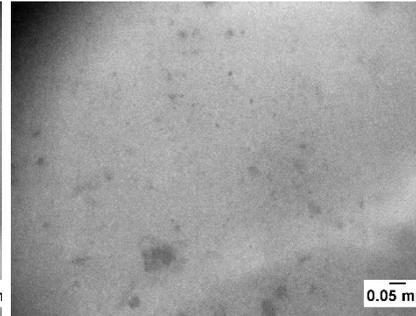
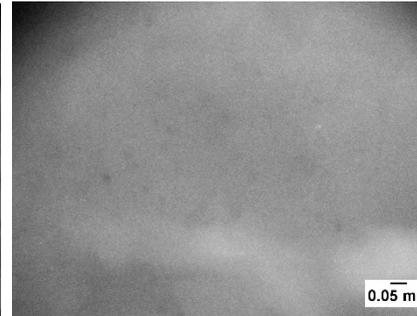
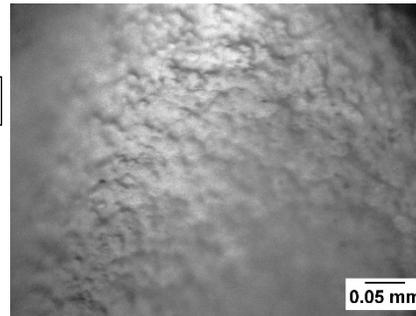
TPS_P



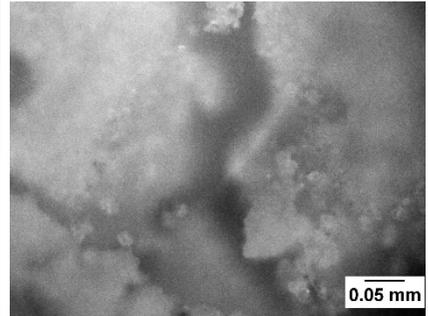
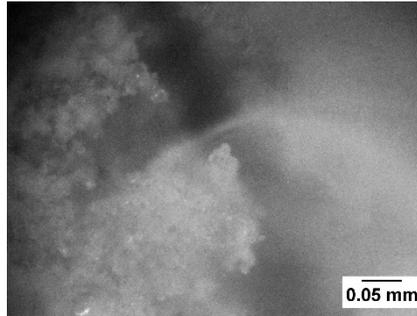
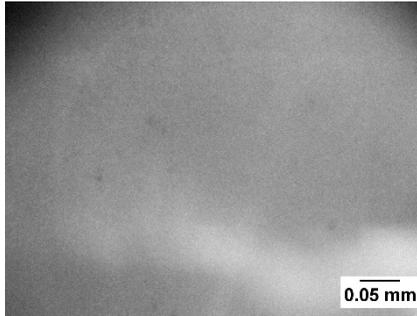
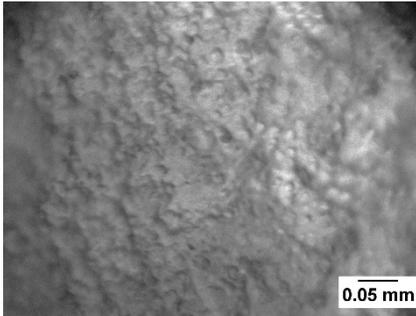
TPS_R



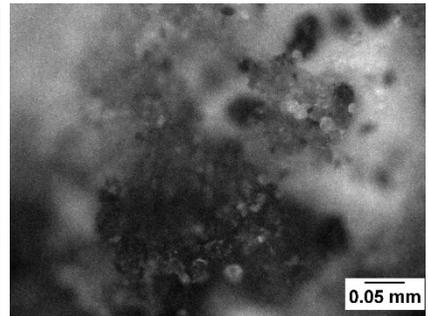
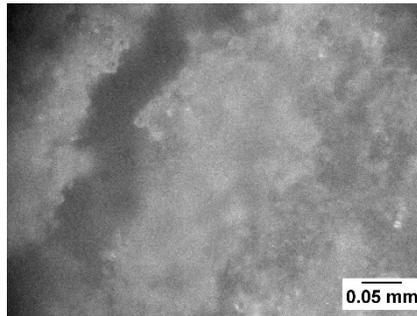
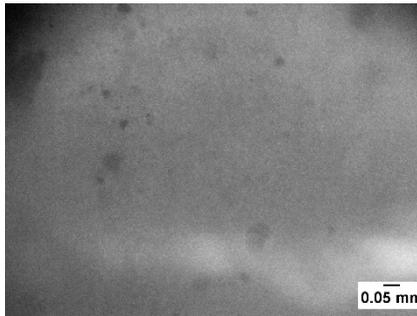
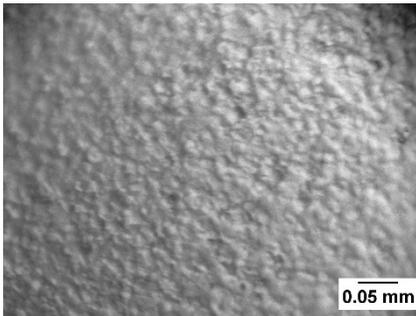
TPS_PCol



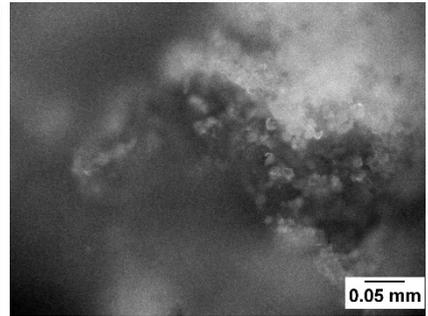
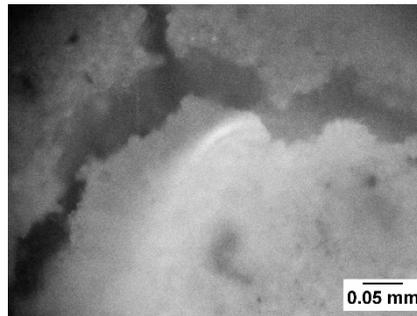
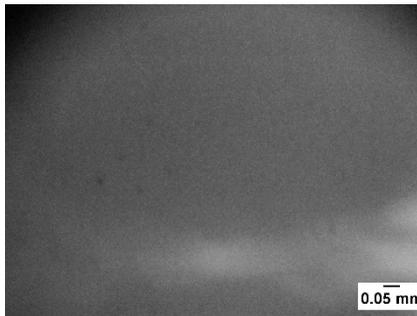
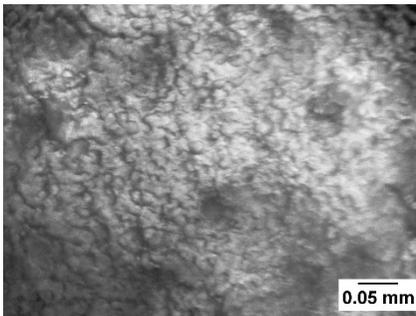
TPS_RCoI



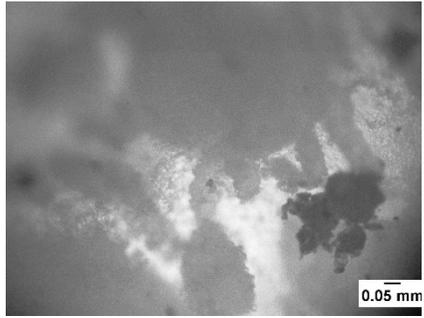
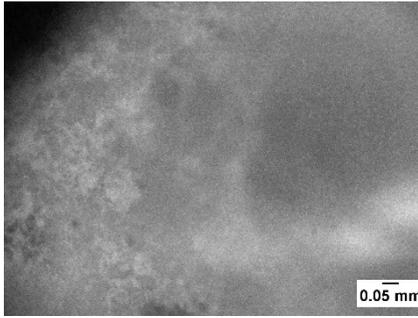
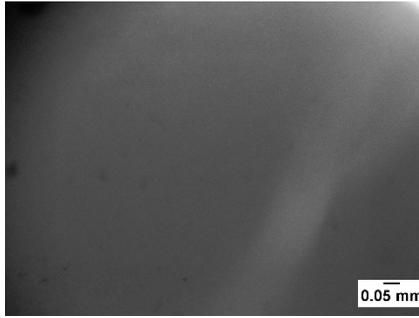
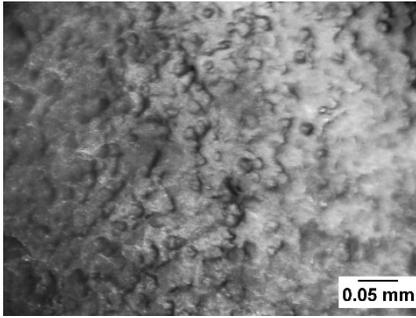
TPS_PU_{6.2}



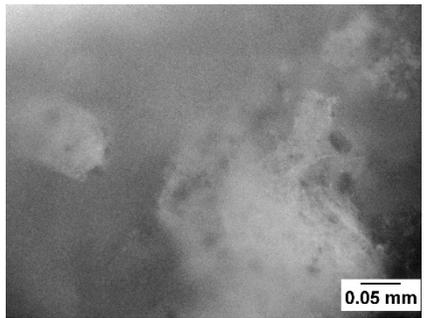
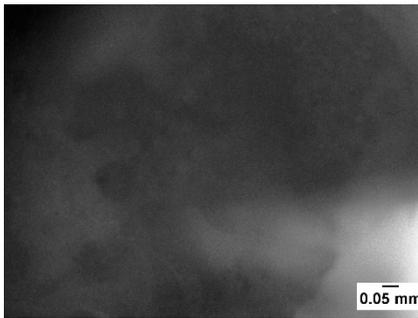
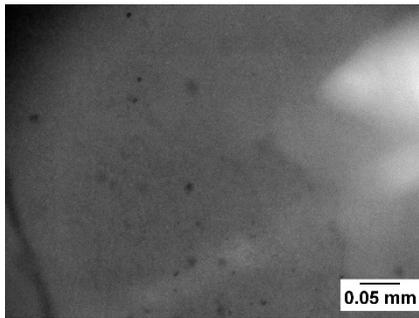
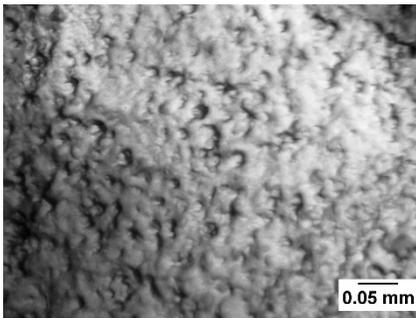
TPS_RU_{6.2}



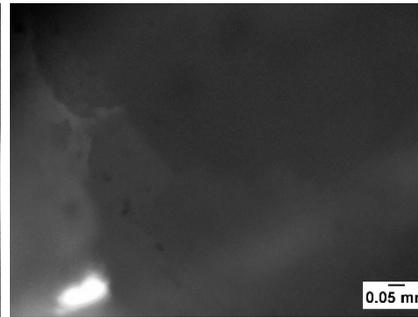
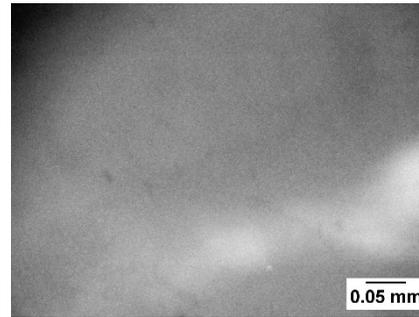
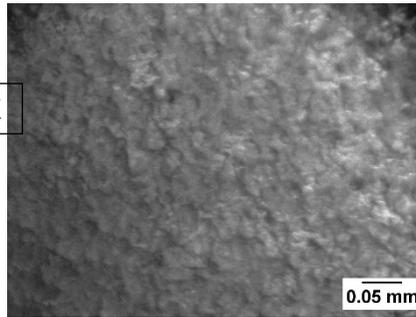
TPSP_{U20}



TPSR_{U20}



TPSP_{NCoI}PK



TPSRN_{CoI}PK

