



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARIANA MORAES GÓES

**BLENDAS DE LÁTEX E AMIDO PARA APLICAÇÕES
AGRÍCOLAS**

Londrina
2019

MARIANA MORAES GÓES

BLENDAS DE LÁTEX E AMIDO PARA APLICAÇÕES AGRÍCOLAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado e Doutorado em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho

Londrina
2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

G598b Góes, Mariana Moraes.
Blendas de látex e amido para aplicações agrícolas / Mariana Moraes
Góes. - Londrina, 2019.
111 f.: il.

Orientador: Graziene Maria de Carvalho.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.
Inclui bibliografia.

1. Química ambiental - Tese. 2. Adultos e fertilizantes. - Tese. 3. Química agrícola - Tese. 4. Fósforo – Tese. I. Carvalho, Graziene Maria de. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54:577.4

MARIANA MORAES GÓES

BLENDAS DE LÁTEX E AMIDO PARA APLICAÇÕES AGRÍCOLAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado e Doutorado em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Gizilene Maria de
Carvalho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Maria Josefa Yabe
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 26 de fevereiro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, pelos conhecimentos que me concedeu para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Silvana e Marcos e irmãos, Natália e Leonardo por estarem sempre ao meu lado, diante de todas as situações, e por me incentivarem nos estudos.

Ao meu noivo, Murilo que me ouviu atenciosamente falar desta pesquisa e me fez companhia por diversas vezes quando precisei ir ao laboratório a noite.

Aos amigos e familiares, por todos os momentos de descontração e por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao Grupo de Pesquisa em Polímeros e Compósitos (GPol), Aline, Bruna, Bruno, Fernanda, Hugo, Lincoln e Marcela e aos que já não fazem mais parte deste grupo, Bárbara, Kaellen, Max e Natália, mas foram fundamentais neste processo. Obrigada pelas palavras de conforto, motivação, amizade e principalmente pela colaboração durante a pesquisa experimental.

Aos Professores e técnicos do Departamento de Química, que contribuíram efetivamente para minha formação, auxiliando diretamente ou indiretamente na conclusão deste trabalho e em especial a Ana Pereti.

À minha orientadora, que, incansavelmente, prestou todo o suporte para o desenvolvimento desta pesquisa, estando presente em todos os momentos durante esses anos, me aconselhando e oferecendo sua ajuda, por sua demonstração de paciência, amizade e competência na condução deste trabalho científico.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES). Código de Financiamento 001.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”.

(Simone de Beauvoir)

GÓES, Mariana Moraes. **Blendas de látex e amido para aplicações agrícolas**. 2019. 111 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

Na busca de uma agricultura altamente produtiva para suprir a necessidade de uma população em crescimento, o uso de fertilizantes aumentou consideravelmente, tornando-se uma preocupante fonte de contaminação. O uso de polímeros biodegradáveis para a obtenção de revestimentos de fertilizantes de liberação controlada é uma alternativa para diminuir o impacto ambiental causado por essas substâncias. Neste trabalho foram produzidas blendas de amido e látex em diferentes proporções 95-5, 90-10 e 80-20 (amido/látex), incorporadas com fósforo (100 e 200 mg/ dm³) e fertilizantes de liberação controlada, com revestimento da blenda amido-látex e amido reticulado - látex na proporção 90-10. As análises de espectroscopia no infravermelho sugerem a incorporação de fósforo nas blendas, a análise termogravimétrica demonstrou a interação do fósforo com a matriz polimérica. O ensaio mecânico e a caracterização física das blendas evidenciaram melhoras nas propriedades mecânicas, solubilidade, intumescimento e permeabilidade ao vapor de água quando comparadas aos filmes de amido, viabilizando o uso da mistura amido-látex. Os resultados obtidos nestes ensaios e na liberação de fósforo demonstraram que as blendas produzidas possuem potencial para o uso como revestimento de fósforo. Entre as composições estudadas as que mais se adequaram para a aplicação como revestimento de liberação controlada foram as blendas 95-5-100, 80-20-100, 95-5-200 e 90-10-200 descritas pelo modelo cinético de ordem zero. Os fertilizantes de liberação controlada produzidos a partir de revestimentos de amido-látex e amido reticulado-látex na composição 90-10 apresentaram potencial para a liberação controlada de fósforo e ferro com taxas de liberação comparáveis aos fertilizantes comerciais.

Palavras-chave: Revestimento. Liberação controlada. Fertilizante. Fósforo.

GÓES, Mariana Moraes. **Latex and starch blends for agricultural applications**. 2019. 111 f. Dissertation (Masters degrees in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

In search for a highly productive agriculture to supply the necessity of a growing population, the use of fertilizers increased considerably, becoming a worrying contamination source. The use of biodegradable polymers to obtain coating of controlled release fertilizer is an alternative to reduce the environmental impact caused by these substances. In this work, starch and latex blends were produced in different proportions 95-5, 90-10 and 80-20 (starch/latex) incorporated with phosphorus (100 and 200 mg/dm³) and controlled release fertilizer with coating of starch-latex and reticulated starch-latex blend in 90-10 proportions. Analyzes infrared spectroscopy suggest the phosphorus incorporation in the blends, thermogravimetric analysis demonstrated the phosphorus interaction with the polymeric matrix. The mechanical test and physical characterization of blend evidenced improvements in the mechanical properties, solubility, intumescence and water vapor permeability, when compared to the starch films, make feasible the use of starch-latex mixture. The results obtained in these experiments and the phosphorus release demonstrated that blends produced have potential for use as phosphorus coating. Among the studied compositions, the most conformed to the application as a controlled release coating were blends 95-5-100, 80-20-100, 95-5-200 e 90-10-200 described by zero-order kinetic model. Controlled release fertilizers produced from starch-latex and reticulated starch-latex coatings in composition 90-10 presented potential to controlled release of phosphorus and iron with release rates comparable to commercial fertilizers.

Key words: Coating. Controlled Release. Fertilizers. Phosphorus.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.	Esquema da liberação de nutrientes.....	23
Figura 2.	Esquema das frentes de movimento (intumescimento, difusão e erosão) durante a liberação de nutrientes a partir de sistemas matriciais intumescíveis: zona 1: polímero no estado seco, zona 2 e 3: polímero no estado de maleável (ou de gel)	26
Figura 3.	Fases do desenvolvimento de uma seringueira	33
Figura 4.	Estrutura química do polímero da borracha natural, 1,4-cis-poliisopreno.....	34
Figura 5.	Estrutura química da (a) amilose e (b) amilopectina	35
Figura 6.	Local em que ocorreu a coleta do solo.....	39
Figura 7.	Representação esquemática da blenda 100 mg/dm ³	42
Figura 8.	Representação esquemática da blenda 200 mg/dm ³	42
Figura 9.	Fertilizantes revestidos com látex e amido.....	49
Figura 10.	Aparência do solo utilizado no trabalho.....	50
Figura 11.	Espectro na região do Infravermelho do amido puro e filme de amido com glicerol	52
Figura 12.	Espectro na região do Infravermelho do filme de látex	53
Figura 13.	Espectro na região do Infravermelho para os filmes de amido, látex e blendas amido-látex 95-5, 90-10 e 80-20	54
Figura 14.	TG e DTG para os polímeros puros, (a) amido e (b) látex e blendas amido-látex (c) 95-5, (d) 90-10 e (e) 80-20.....	55
Figura 15.	Propriedades mecânicas dos filmes amido, látex, e das blendas amido-látex 95-5,90-10 e 80-20, (a) resistência máxima à tração, (b) deformação na ruptura e (c) Módulo de Young	58
Figura 16.	MEV dos filmes dos polímeros puros e das blendas amido/látex: (a) amido, fratura, (b) amido, superfície, (c) látex, fratura, (d) látex, superfície, (e) 95-5, fratura, (f) 95-5, superfície, (g) 90-10, fratura, (h) 90-10, superfície, (i) 80-20, fratura e (j) 80-20, superfície	61
Figura 17.	Intumescimento em água em função do tempo para (a) filmes de amido, (b) filmes de látex e para as blendas amido-látex (c) 95-5, (d) 90-10 e (e) 80-20.....	66

Figura 18. Espectro na região do infravermelho para as blendas amido/látex e amido-látex-MAP: 95-5, 95-5-100 e 95-5-200	69
Figura 19. Espectro na região do infravermelho para as blendas amido/látex e amido-látex-MAP: 90-10, 90-10-100 e 90-10-200	69
Figura 20. Espectro na região do infravermelho para as blendas amido/látex e amido-látex-MAP: 80-20, 80-20-100 e 80-20-200	70
Figura 21. TG e DTG das blendas amido-látex incorporadas com MAP, (a) 95-5-100, (b) 95-5-200, (c) 90-10-100, (d) 90-10-200 (e) 80-20-100, e (f) 80-20-200	71
Figura 22. Propriedades mecânicas das blendas amido-látex incorporadas com MAP: 95-5-100, 90-10-100, 80-20-100, 95-5-200, 90-10-200 e 80-20-200 (a) resistência máxima à tração, (b) deformação na ruptura e (c) Módulo de Young	74
Figura 23. Imagens de MEV das blendas amido-látex incorporadas com MAP, (a) 95-5-100, fratura, (b) 95-5-100, superfície, (c) 90-10-100, fratura, (d) 90-10-100, superfície, (e) 80-20-100, fratura, (f) 80-20-100 superfície, (g) 95-5-200, fratura, (h) 95-5-200, superfície, (i) 90-10-200, fratura, (j) 90-10-200, superfície, (2) 80-20-100, fratura e (l) 80-20-200 superfície.....	76
Figura 24. Espectro de raios-X por dispersão em energia da blenda amido-látex incorporadas com MAP 95-5-100.....	78
Figura 25. Estrutura interna da blenda amido- látex- MAP 95-5-200 obtida por μ TC	79
Figura 26. Distribuição de volumes de poros (%) em relação ao diâmetro médio (mm) para a blenda amido-látex- MAP 95-5-100	81
Figura 27. Distribuição de volumes de poros (%) em relação ao diâmetro médio (mm) para a blenda amido-látex- MAP 90-10-100	81
Figura 28. Distribuição de volumes de poros (%) em relação ao diâmetro médio (mm) para a blenda amido-látex- MAP a 80-20-100	82
Figura 29. Distribuição de volumes de poros (%) em relação ao diâmetro médio (mm) para a blenda amido-látex- MAP 95-5-200	82
Figura 30. Distribuição de volumes de poros (%) em relação ao diâmetro médio (mm) para a blenda amido-látex- MAP 90-10-200	83

Figura 31. Distribuição de volumes de poros (%) em relação ao diâmetro médio (mm) para a blenda amido-látex- MAP 80-20-100	83
Figura 32. Intumescimento em água em função do tempo para a blenda amido-látex-MAP 95-5-100	86
Figura 33. Intumescimento em água em função do tempo para a blenda amido-látex-MAP 90-10-10	86
Figura 34. Intumescimento em água em função do tempo para a blenda amido-látex-MAP 80-20-100.....	87
Figura 35. Intumescimento em água em função do tempo para a blenda amido-látex-MAP 95-5-200	87
Figura 36. Intumescimento em água em função do tempo para a blenda amido-látex-MAP 90-10-200.....	88
Figura 37. Intumescimento em água em função do tempo para a blenda amido-látex-MAP 80-20-200.....	88
Figura 38. Liberação de fósforo em água por 35 dias para as blendas incorporadas com 100 mg/dm ³ de MAP	90
Figura 39. Liberação de fósforo em água por 35 dias para as blendas incorporadas com 200 mg/dm ³ de MAP	90
Figura 40. Liberação de fósforo em solo por 100 dias para as blendas incorporadas com 100 mg/dm ³ de MAP	91
Figura 41. Liberação de fósforo em solo por 100 dias para as blendas incorporadas com 200 mg/dm ³ de MAP	92
Figura 42. Liberação de fósforo em solo por 100 dias para o fertilizante revestido com a blenda 90-10: fertilizantes revestidos com a blenda 90-10 (90-10), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 (90-10 C), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 RC) e fertilizante não compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 R)	95
Figura 43. Liberação de magnésio em solo por 100 dias para o fertilizante revestido com a blenda 90-10: fertilizantes revestidos com a blenda 90-10 (90-10), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 (90-10 C), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 RC) e fertilizante não compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 R)	97

Figura 44. Liberação de potássio em solo por 100 dias para o fertilizante revestido com a blenda 90-10: fertilizantes revestidos com a blenda 90-10 (90-10), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 (90-10 C), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 RC) e fertilizante não compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 R)99

Figura 45. Liberação de ferro em solo por 100 dias para o fertilizante revestido com a blenda 90-10: fertilizantes revestidos com a blenda 90-10 (90-10), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 (90-10 C), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 RC) e fertilizante não compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 R) 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Expoente n da equação de Korsmeyer-Peppas e mecanismo de liberação de substâncias.....	29
Tabela 2.	Concentração, quantidade e ordem de adição dos reagentes para produção do fertilizante.....	47
Tabela 3.	Solubilidade, teor de umidade e PVA para os polímeros puros e blendas amido/látex.....	64
Tabela 4.	Volume e porosidade fechada e aberta das blendas incorporadas com 100 e 200 mg/dm ³ de MAP.....	80
Tabela 5.	Solubilidade, teor de umidade e PVA obtidos para as blendas incorporadas em 100 e 200 mg/dm ³	84
Tabela 6.	Parâmetros cinéticos de liberação de fósforo obtidos a partir do ajuste dos modelos de ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem, Hopfenberg e Peppas-Sahalin para as blendas incorporadas com 100 mg/dm ³ de MAP.....	93
Tabela 7.	Parâmetros cinéticos de liberação de fósforo obtidos a partir do ajuste dos modelos de ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem, Hopfenberg e Peppas-Sahalin para as blendas incorporadas com 200 mg/dm ³ de MAP.....	93
Tabela 8.	Parâmetros cinéticos de liberação de fósforo obtidos a partir do ajuste dos modelos de ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem, e Peppas-Sahalin para os fertilizantes revestidos.....	96
Tabela 9.	Parâmetros cinéticos de liberação de magnésio obtidos a partir do ajuste dos modelos de ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem e Peppas-Sahalin para os fertilizantes revestidos.....	98
Tabela 10.	Parâmetros cinéticos de liberação de potássio obtidos a partir do ajuste dos modelos de ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem e Peppas-Sahalin para os fertilizantes revestidos.....	99
Tabela 11.	Parâmetros cinéticos de liberação de ferro obtidos a partir do ajuste dos modelos de ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem e Peppas-Sahalin para os fertilizantes revestidos.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CR	Capacidade de Retenção
CTC	Capacidade de troca de cátions
DTG	Termogravimetria Derivada
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NC	Necessidade de Calagem
PRNT	Poder Relativo de Neutralização Total
PVA	Permeabilidade ao Vapor de Água
RM800	Massa Residual em 800 °C
TGA	Análise termogravimétrica
Tmax	Temperatura máxima de degradação
Tonset	Temperatura de início de degradação
V	Saturação por bases
EDX	Espectroscopia de raio X por dispersão em energia
μTC	Microtomografia computadorizada de raios X

SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
3	REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1	AGROQUÍMICOS	20
3.2	SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA.....	21
3.2.1	Modelo de zero ordem.....	27
3.2.2	Modelo de Korsmeyer Peppas	28
3.2.3	Modelo Higuchi.....	29
3.2.4	Modelo de primeira ordem.....	29
3.2.5	Modelo de Hopfenberg	30
3.2.6	Modelo de Peppas-Sahlin.....	30
3.3	BLENDAS POLIMÉRICAS.....	31
3.4	LÁTEX E BORRACHA NATURAL.....	32
3.5	AMIDO	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	EQUIPAMENTOS E REAGENTES.....	37
4.2	METODOLOGIA.....	38
4.2.1	Coleta e Caracterização do solo.....	38
4.2.1.1	Coleta do solo.....	38
4.2.1.2	Capacidade de retenção de água do solo	39
4.2.1.3	Calagem do solo.....	39
4.2.2	Obtenção de blendas amido-látex e estudo de liberação de fósforo em solo	40
4.2.2.1	Quantificação da borracha no látex	40
4.2.2.2	Obtenção da blenda amido - látex.....	40
4.2.2.3	Incorporação de fósforo nos filmes.....	41
4.2.2.4	Cinética de intumescimento.....	43
4.2.2.5	Teor de umidade	43
4.2.2.6	Solubilidade	44

4.2.2.7	Permeabilidade ao Vapor de água	44
4.2.2.8	Ensaio mecânico	45
4.2.2.9	Estudo da liberação de fósforo em água	45
4.2.2.10	Estudo da liberação de fósforo no solo.....	46
4.2.3	Produção de fertilizante com revestimento amido-látex, estudo da liberação dos nutrientes em solo	47
4.2.3.1	Produção de fertilizante.....	47
4.2.3.2	Revestimentos do fertilizante.....	48
4.2.3.3	Estudo da liberação de nutrientes no solo.....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	50
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS DE PARTIDA, BLENDA E BLENDA INCORPORADAS COM FÓSFORO	51
5.2.1	Caracterização dos polímeros de partida e blendas.....	51
5.2.1.1	Teor de borracha no látex.....	51
5.2.1.2	Espectroscopia na região do Infravermelho	51
5.2.1.3	Análise termogravimétrica	54
5.2.1.4	Ensaio mecânico	58
5.2.1.5	Microscopia eletrônica de varredura	61
5.2.1.6	Caracterização física dos polímeros e blendas	63
5.2.1.6.1	<i>Solubilidade, umidade e permeabilidade ao vapor de água.....</i>	<i>63</i>
5.2.1.6.2	<i>Cinética de intumescimento</i>	<i>65</i>
5.2.2	Caracterização das blendas incorporadas com MAP	68
5.2.2.1	Espectroscopia no Infravermelho	68
5.2.2.2	Análise termogravimétrica	70
5.2.2.3	Ensaio mecânico	73
5.2.2.4	Microscopia eletrônica das blendas incorporadas	75
5.2.2.5	Microtomografia das blendas incorporadas	79
5.2.2.6	Caracterização física das blendas incorporadas	84
5.2.2.6.1	<i>Solubilidade, umidade e permeabilidade ao vapor de água.....</i>	<i>84</i>
5.2.2.6.2	<i>Cinética de intumescimento</i>	<i>85</i>
5.2.3	Liberação de fósforo em água	89
5.2.4	Cinética de liberação de fósforo em solo.....	91

5.3	ESTUDO DA LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES EM SOLO PARA O FERTILIZANTE REVESTIDO	95
6	CONCLUSÃO	103
	REFERÊNCIAS	104

1 INTRODUÇÃO

Pesquisas estimam que a população mundial deverá atingir 9,6 bilhões de habitantes em 2050 (ONU, 2017). Esse crescimento populacional demanda de uma agricultura altamente produtiva para suprir a necessidade da população, levando ocasionalmente ao uso demasiado de agroquímicos (SANTOS, 2014).

Os agroquímicos estão entre os poluentes mais frequentes das águas e solos. Essas substâncias dissolvem-se no solo mais rápido do que as plantas são capazes de absorvê-los, e alguns processos de transporte, como o escoamento causado pela água das chuvas podem acarretar a perda de fertilizantes, contaminação dos aquíferos e reservatórios de água (XANTHOS, 1932; IRFAN et al., 2018). Para contornar este problema, o desenvolvimento de tecnologias para o controle destas substâncias no ambiente visando o aumento de sua eficiência, redução de custos na aplicação e minimização de impactos ambientais tem se destacado na atualidade (SOUZA et al., 2017).

Entre as alternativas possíveis, o estudo de fertilizantes de liberação controlada têm sido objeto de pesquisa nas últimas décadas. Estes materiais são fertilizantes convencionais aos quais são adicionados um revestimento que serve de barreira física e controla a passagem dos nutrientes por difusão (GUELFÍ, 2017).

Existem diversos compostos utilizados como revestimento: resinas plásticas, poliuretanos, polietileno entre outros. Porém, a obtenção de revestimentos a partir de materiais de fontes renováveis e biodegradáveis se configura como sustentável, pois após o desempenho de sua função não contaminam o ambiente (MATOS, 2017; BORTOLETTO SANTOSA e RIBEIRO, 2014).

Dentre os polímeros que podem ser estudados como revestimento de fertilizantes tem-se o amido, um polímero de fonte natural muito abundante e de baixo custo, boa capacidade de processamento e biodegradação e solubilidade em água. Para adequar as propriedades necessárias ao uso como revestimento de nutrientes, tais como permeabilidade ao vapor de água e baixa solubilidade o uso de blendas com látex tem se mostrado adequado (HELIODORO, 2013).

O látex é uma suspensão coloidal da qual se obtêm a borracha natural, polímero capaz de diminuir a solubilidade do amido em água, além de

apresentar capacidade de formação de filmes de alta resistência mecânica (BHOLE et al., 2007).

As vantagens de se produzir um revestimento com amido e látex estão associadas à eficiência no fornecimento regular e contínuo de nutrientes para as plantas, menor frequência de aplicações, redução de perdas de nutrientes devido à lixiviação, imobilização e volatilização, maior praticidade no manuseio dos fertilizantes e sobretudo por contribuir com à redução da poluição ambiental. O conjunto destas características acrescidas da obtenção destes polímeros de fontes naturais e abundantes, de fácil acesso a baixo custo e biodegradáveis pode ser uma alternativa promissora para o setor agrícola.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Desenvolver blendas poliméricas de amido-látex e avaliar suas propriedades para o uso em sistemas de liberação controlada de nutrientes no solo.

Objetivos específicos:

- Caracterizar os polímeros puros por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), ensaio mecânico e caracterizações físicas;
- Obter blendas de látex com amido via *casting*;
- Obter blendas de látex com amido incorporadas com fósforo via *casting* em multicamadas em duas proporções de fósforo;
- Estudar a estabilidade térmica das blendas puras e incorporadas, utilizando a técnica de Análise Termogravimétrica (TGA);
- Caracterizar as blendas puras e incorporadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), ensaio mecânico e caracterizações físicas;
- Estudar a liberação de fósforo em água e solo a partir das blendas incorporadas e definir mecanismos de liberação por meio do estudo de modelos cinéticos;
- Produzir um fertilizante revestido com amido e látex, estudar a liberação dos nutrientes em solo e definir mecanismos de liberação por meio do estudo de modelos cinéticos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 AGROQUÍMICOS

De acordo com o Decreto 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei 7.802/1989, em seu artigo 1º, inciso IV, define-se os agroquímicos:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos.

Estes produtos podem ser classificados como: fertilizantes ou adubos, fitossanitários, pesticidas, defensivos ou corretivos.

Neste trabalho, o foco de interesse será o revestimento de fertilizantes. Os fertilizantes são definidos pela legislação brasileira como “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas”. Os fertilizantes têm como função repor os elementos retirados do solo em cada colheita, sua ação é crucial para o aumento da produtividade agrícola (DIAS e FERNANDES, 2006; HERINGER, 2015).

Os elementos químicos presentes nos fertilizantes são divididos em dois grupos, conforme a quantidade ou proporção, sendo elas: macronutrientes (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, potássio, cálcio, magnésio, enxofre e fósforo) e micronutrientes (boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, sódio, silício e cobalto). Caso ocorra a deficiência de qualquer um desses nutrientes, há prejuízo no crescimento e desenvolvimento da planta. As faltas mais comuns são de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), tornando-se comum o uso de fertilizantes contendo apenas estes nutrientes, conhecidos como fertilizantes NPK (DIAS e FERNANDES, 2006).

Embora o uso dessas substâncias seja fundamental e benéfico para as plantas, o seu uso demasiado e inadequado tem se tornado uma preocupação ambiental, quanto a um poluente da água e solo (MATOS, 2017; BORTOLETTO SANTOSA e RIBEIRO, 2004).

Os fertilizantes são encontrados em todas as áreas do mundo. Entretanto, menos de 10% dos nutrientes alcançam realmente seu alvo, quando

aplicados. A utilização de superdosagens destes compostos são estratégias para aumentar a quantidade de nutrientes absorvidos pelas plantas, acarretando na contaminação ambiental, além de aumentar significativamente o custo destas substâncias (CALABRIA, 2010).

O comportamento dos fertilizantes no ambiente pode ser descrito por três processos: retenção, transformação e transporte. Na retenção ocorre a absorção dos nutrientes pela planta. O processo de transformação se dá pela decomposição e degradação destas substâncias no solo, e por fim o processo de transporte são os meios pelos quais o material não retido pela planta é perdido para o ambiente, podendo ser por: volatilização, lixiviação e escoamento (CALABRIA, 2010).

Os processos de transporte merecem destaque, isso porque, é neste processo que ocorre a contaminação ambiental. Logo na aplicação dos fertilizantes, uma parte destas substâncias são perdidas por volatilização, principalmente a ureia, a maior parte é perdida pelos processos de escoamento e lixiviação. O escoamento superficial auxilia na contaminação das águas superficiais pela adsorção dos agroquímicos às partículas do solo erodido, ou por meio da solubilização do solo. A lixiviação provoca o deslocamento dos compostos através do solo, podendo resultar em contaminação das águas subterrâneas por substâncias químicas carregadas em solução, juntamente com a água que alimenta os aquíferos (PAUL e NEWMAN, 1978).

Para diminuir o problema de perdas de agroquímicos e reduzir a contaminação do ambiente causado por eles, sistemas de liberação controlada tem se tornado uma das alternativas viáveis.

3.2 SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

Nas últimas décadas, uma atenção considerável esteve voltada para o desenvolvimento de novos sistemas de liberação controlada de substâncias em diversas áreas como a farmacêutica, alimentícia e agroquímica (ADITYA, ESPINOSA e NORTON, 2017).

Sistemas de liberação controlada são, idealmente, dispositivos que disseminam um composto ativo quando e onde ele é necessário e num nível de concentração suficiente para gerar o efeito esperado, desta forma, auxiliando no

transporte de substâncias sem perdas instantâneas do composto ativo (BIZERRA e SILVA, 2016).

Os sistemas de liberação controlada podem ser utilizados para diversas aplicações, como em membranas para adesivo transdérmico de fármaco (PIRES, 2017), micropartículas incorporadas com fármaco (FROTA et al., 2018), embalagens inteligentes para alimentos (MARTINS, CERQUEIRA e VICENTE, 2012), emulsões e microemulsões de fármaco para uso veterinário (BASTO et al., 2016) e na liberação de fertilizantes (MATOS, 2017; SILVA, 2017).

Os fertilizantes de liberação controlada são definidos como: “um material cujos compostos são capazes de controlar quimicamente, fisicamente ou microbiologicamente as taxas de liberação dos nutrientes presentes nos fertilizantes” (SHAVIV, 2005).

Esses fertilizantes podem retardar a disponibilidade inicial dos nutrientes ou aumentar sua disponibilidade no solo por um tempo maior, equilibrando a liberação com a necessidade da planta pelo nutriente e diminuindo as perdas deste no ambiente. Desta forma, em relação aos fertilizantes convencionais, os de liberação controlada apresentam a vantagem de aumentar a eficiência da adubação, reduzir as perdas de nutrientes no sistema solo-planta-atmosfera implicando em menor impacto ambiental, além de apresentarem menor toxicidade, uma vez não se faz necessário o uso de superdosagens (SHAVIV, 2005; TRENKEL, 2010).

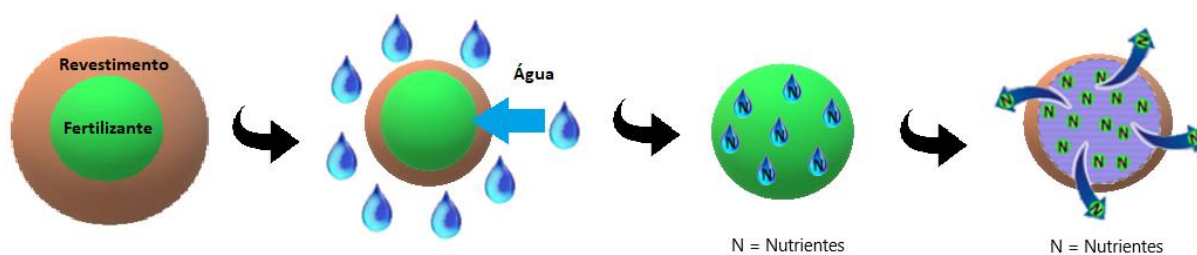
As substâncias utilizadas em sistemas de liberação controlada comumente são revestidas com polímeros orgânicos, biopolímeros modificados, materiais naturais de macromoléculas ou nanocompósitos. O revestimento ajuda a obter uma liberação controlada e prolongada em vez de liberação imediata, agindo como uma barreira física de transporte para solucionar a rápida dissolução de nutrientes na água quando não há revestimento (IRFAN et al., 2018).

Diversos trabalhos na literatura destacam a eficiência dos sistemas de liberação controlada para o uso de fertilizantes, utilizando diversos materiais como revestimento: enxofre (SHOJI e KANN, 1994), polietileno (NI et al., 2011), poliuretano (YANG et al., 2012), poliestireno (TAO et al., 2011), ácido-co-acrilamida acrílico (ZHANG et al., 2016), super hidrogel absorvente (TOMASZEWSKA e JAROSIEWICZ, 2002), amido (MAJEED et al., 2016), quitosana (MAJEED et al., 2015) e Poli (ácido láctico) e proteína da soja (CALABRIA, 2010).

O uso de polímeros naturais como revestimento tem se destacado por estes serem de baixo custo, biodegradáveis e não apresentarem ecotoxicidade (BRONDANI et al., 2008; SILVA et al., 2017; VIEIRA et al., 2014).

O mecanismo de liberação controlada de fertilizantes é afetado por propriedades do revestimento como propriedades mecânicas, biodegradabilidade dos materiais de revestimento, permeabilidade a vapor de água, espessura e por características do solo como fisiologia e umidade bem como pela densidade de nutrientes, (IRFAN et al., 2018). A Figura 1 mostra esquematicamente como ocorre a liberação de nutrientes.

Figura 1. Esquema da liberação de nutrientes



Adaptado de IRFAN et al., 2018

Inicialmente se tem o fertilizante envolto por um revestimento e a água, principalmente na forma de vapor, penetra no grânulo através do revestimento. O vapor é condensado dentro do grânulo e dissolve parte do mesmo, promovendo o aumento na pressão dentro do revestimento. Neste estágio dois processos podem ocorrer: (i) a pressão interna é maior do que a resistência do revestimento, e então o revestimento se rompe e libera o nutriente imediatamente para o solo; (ii) se a membrana resistir a pressão interna, o nutriente é liberado por difusão em função do gradiente de concentração, temperatura e umidade (GUELFY, 2017). Dependendo das propriedades do material utilizado como revestimento pode ocorrer a erosão do revestimento durante o processo de difusão (HOPFENBERG, 1974).

O processo de difusão envolve um modelo matemático baseado em uma hipótese fundamental, denominada Lei de Fick da difusão. As fórmulas de primeira e segunda Lei de Fick são descritas pelas Equações (1) e (2) respectivamente.

$$J_S = -D_S \frac{\Delta C_S}{\Delta x} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 C_S}{\partial x^2} \quad (2)$$

sendo J_S é a velocidade de transporte ou densidade de fluxo, a quantidade de uma substância S que atravessa uma unidade de área, por uma unidade de tempo. D_S é o coeficiente de difusão, ΔC_S é o gradiente de concentração e Δx é a distância.

De acordo com a primeira lei, uma substância irá se difundir mais rápido quando o gradiente de concentração for mais abrupto, ou quando o coeficiente de difusão é aumentado. A Segunda Lei de Fick se aplica à difusão não estacionária, quando a concentração dentro do volume de difusão muda com o tempo (BORTOLINI et al, 2012).

Em matrizes poliméricas a difusão pode não ser descrita de forma adequada pelas leis de Fick, pois a absorção de água provoca o aumento da espessura do polímero. É importante levar em consideração o estado físico do polímero durante o processo de difusão (estado elastomérico ou vítreo). Isso porque, polímeros que estejam acima da temperatura de transição vítrea (T_g) respondem mais rapidamente a perturbações externas devido ao seu estado relaxado e a difusão de moléculas grandes em determinadas concentrações, frequentemente envolve o mecanismo fickiano. Desta forma, o processo é controlado pela taxa de difusão, e o relaxamento das cadeias do polímero ocorre muito rápido.

O comportamento não-Fickiano (também designado por anômalo) ocorre, geralmente, quando o polímero se encontra abaixo ou próximo da T_g . Nestes casos o processo pode ser controlado pelo mecanismo de relaxação das cadeias poliméricas ou podem ocorrer fenômenos concorrentes (relaxação e difusão) (HOPFENBERG, 1974).

Com base no comportamento dos polímeros e, de acordo com as taxas de difusão e relaxamento polimérico a seguinte classificação tem sido proposta (FRISH e STERN, 1983):

1. Fickiana ou Caso I: ocorre quando a taxa de difusão é muito mais lenta que o tempo de relaxação da cadeia polimérica. Esse tempo de relaxação é o tempo necessário para a cadeia se acomodar e entrar em equilíbrio com a presença

do soluto ou do solvente. Essa nova configuração, devido à acomodação da cadeia, torna possível a sorção no polímero.

2. Caso II: nesse caso a difusão é muito mais rápida se comparado com o processo de relaxação das cadeias, que ocorrem simultaneamente. É caracterizado pela formação da frente de sorção, que separa o núcleo vítreo da região expandida, e pelo surgimento de forças de compressão e tração entre estas duas regiões.

3. Difusão anômala ou não-Fickiana: ocorre quando os tempos da difusão e da taxa de relaxação das cadeias são comparáveis. Nesse caso, a sorção e o transporte de moléculas são afetados pela presença de microcavidades pré-existentes na matriz polimérica.

4. *Quasi* Fickiana: é caracterizada pelo fluxo disperso da concentração ao longo do material e representa um quase-equilíbrio do fenômeno de difusão (TAVARES, 2015).

Nos sistemas matriciais de liberação controlada o soluto está incluído numa matriz polimérica que pode ser constituída por cadeias de uma ou várias substâncias químicas polimerizadas. A utilização de mais de um polímero na formulação da matriz polimérica visa modular a taxa de liberação do soluto, permitindo atingir os níveis desejados de liberação para as diferentes aplicações desejadas (LOPES, LOBO e COSTA, 2005).

Para casos de matrizes constituídas por polímeros hidrofílicos, a liberação do composto ativo é controlada pela interação da água com o polímero e com o composto ativo. A seguinte sequência de fenômenos pode ser proposta (LOPES, LOBO e COSTA, 2005):

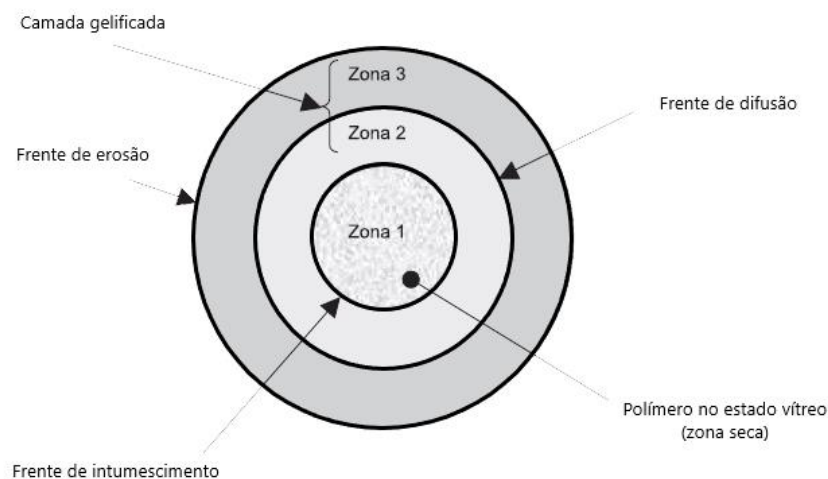
- (a) Difusão da água para a matriz polimérica: A água diminui a temperatura de transição vítrea do material (efeito plastificante), promovendo a transição para o estado elastomérico com formação de uma camada gelificada.
- (b) Intumescimento do polímero com formação de uma camada de gel: O relaxamento das cadeias causa o aumento do volume da matriz polimérica, afetando a espessura da camada gelificada que irá depender a extensão de penetração da água. Nos instantes iniciais a taxa de penetração da água é elevada ocorrendo o aumento da espessura da camada gelificada.

Posteriormente a taxa de penetração e a espessura da camada gelificada se mantem constantes.

- (c) Dissolução e difusão do soluto para fora da matriz polimérica: A medida que ocorre a gelificação, o composto ativo se solubiliza na camada gelificada e é transportado para fora da matriz polimérica pelo processo de difusão.
- (d) Erosão do polímero: A água continua a penetrar na matriz em direção ao centro seco (estado vítreo), mas agora sobretudo através da camada gelificada, que, lentamente, se vai formando. À medida que o núcleo seco fica hidratado, a camada exterior gelificada sofre erosão. Estes dois fenômenos ocorrem simultaneamente e o sistema matricial mantém um volume mais ou menos constante.

O comportamento de intumescimento das matrizes hidrofílicas, resultante de um processo de relaxamento das cadeias poliméricas em contato com o meio aquoso, é mecanicamente descrito pela formação de “frentes”. Na Figura 2 observa-se esquematicamente o processo de intumescimento, progredindo do centro para a matriz, identifica-se três frentes: a frente de intumescimento, a de difusão e a de erosão.

Figura 2. Esquema das frentes de movimento (intumescimento, difusão e erosão) durante a liberação de nutrientes a partir de sistemas matriciais intumescíveis: zona 1: polímero no estado seco, zona 2 e 3: polímero no estado de maleável (ou de gel)



Fonte: LOPES, LOBO e COSTA, 2005

A frente de intumescimento (“swelling front”) corresponde à interface polímero no estado seco/camada gelificada (estado maleável), é na realidade a frente de sorção da água.

A frente de difusão, apresenta-se entre a frente de intumescimento e a frente de erosão na camada gelificada. Da camada de gel fazem parte duas zonas distintas, zonas 2 e 3 da Figura 2. A principal diferença entre estas zonas é o estado de dissolução do nutriente. Na zona 2, o nutriente não está dissolvido podendo, alguma parte dele, existir simultaneamente na forma dissolvida. Na zona 3, o nutriente encontra-se dissolvido. Assim, a frente de difusão relaciona-se com a velocidade de dissolução do nutriente. O nutriente dissolvido difunde-se em direção à frente de erosão.

Por fim, a frente de erosão, estabelece simplesmente a ligação entre a superfície da matriz e o meio de dissolução e corresponde à interface camada de gel/meio de dissolução. Nesta zona da estrutura matricial verifica-se o afastamento e a solubilização das cadeias poliméricas e a subsequente liberação do nutriente.

Como consequência da ocorrência de todos estes fenômenos durante o processo de liberação do composto ativo da matriz polimérica, modelos matemáticos obtidos teórico e empiricamente são de grande utilidade para o estudo da cinética de liberação de nutrientes, pois dão suporte para as teorias de transporte de massa e relação com tempo e geometria, e também permitem a medida de parâmetros físicos importantes como o coeficiente de difusão. Na maioria dos casos não existe um único conceito teórico e o uso de modelos empíricos tem se provado mais adequados, entre os modelos mais utilizados estão: Modelo de zero ordem; Modelo de Korsmeyer Peppas; Modelo Higuchi; Modelo de primeira ordem; Modelo de Hopfenberg e Modelo de Peppas-Sahlin.

3.2.1 Modelo de zero ordem

O modelo de cinética de ordem zero baseia-se na liberação lenta da substância ativa a partir de substâncias que não degradam. Este modelo pode ser expresso pela Equação (3):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_0 t + b \quad (3)$$

Em que M_t representa a quantidade absoluta de fósforo liberada no tempo t e M_∞ a quantidade total de fósforo liberado num tempo infinito, a qual pode corresponder à quantidade total de fósforo incorporado ao sistema polimérico no $t=0$; k_0 é uma constante de velocidade aparente de dissolução ou constante de liberação de ordem zero. e b é a quantidade inicial de nutriente no material (LOPES, LOBO e COSTA, 2005).

De maneira ideal, os sistemas de liberação de uma substância que apresentam um perfil de liberação de ordem zero, em que a velocidade de difusão do fertilizante, do interior para o exterior da matriz, é menor que a respectiva velocidade de dissolução, formando uma solução saturada dentro do grânulo, corresponde à liberação constante da substância (LOPES, LOBO e COSTA, 2005).

3.2.2 Modelo de Korsmeyer Peppas

Esta equação é utilizada para descrever a liberação do nutriente quando o mecanismo que prevalece é uma combinação da difusão (transporte Fickiano) e do transporte Caso II (não- Fickiano, controlado pelo relaxamento das cadeias poliméricas) (RITGER e PEPPAS, 1987). A Equação (4) descreve esse modelo:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n + b \text{ ou } \log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \log k + n \log t \quad (4)$$

em que k é uma constante cinética, que incorpora características estruturais e geométricas do material e n é o expoente de liberação que, de acordo com o valor numérico que assume, caracteriza o mecanismo de liberação do fármaco de acordo com a Tabela 1.

O valor de n , que é o expoente de liberação, informa o mecanismo de liberação do fármaco, estes mecanismos podem ser vistos da Tabela 1.

Tabela 1. Expoente n da equação de Korsmeyer-Peppas e mecanismo de liberação de substâncias

Expoente de liberação (n)		Mecanismo de liberação
Filme Fino	Esfera	
< 0,5	< 0,43	Difusão <i>quasi</i> Fickiana
0,5	0,43	Difusão Fickiana
0,5 < n < 1,0	0,43 < n < 0,85	Difusão Anômala
1,0	0,85	Transporte Caso II

Fonte: Adaptado de Ritger e Peppas (1987)

3.2.3 Modelo Higuchi

Esse modelo descreve a liberação do nutriente como um processo de difusão baseado na lei de Fick, conforme a Equação (5):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_H \sqrt{t} + b \quad (5)$$

Em que k_H corresponde à constante de liberação de Higuchi, que reflete as características física da formulação (HIGUCHI, 1961).

O uso desta relação em sistemas que intumescem pode tornar-se insuficiente, pois sistemas deste tipo podem ser erodíveis, devendo-se atender ao atributo do relaxamento das cadeias poliméricas para o transporte do nutriente (LOPES, LOBO e COSTA, 2005).

3.2.4. Modelo de primeira ordem

A aplicação deste modelo aos estudos de liberação foi proposta pela primeira vez por Gibaldi e Feldman (1967) e mais tarde por Wagner (1969). Este modelo é expresso pela Equação (6):

$$\ln(M_\infty - M_t) = -kt \quad (6)$$

Em que M_t representa a quantidade absoluta de fósforo liberada no tempo t e M a quantidade total de fósforo liberado num tempo infinito e k é uma constante cinética. Os materiais que seguem este perfil de liberação liberam uma quantidade de nutriente

proporcional à quantidade restante no seu interior, por unidade de tempo, de modo que a quantidade de nutriente liberada vai diminuindo com o tempo (LOPES, LOBO e COSTA, 2005).

3.2.5 Modelo de Hopfenberg

Em 1976, Hopfenberg derivou expressões para a liberação de compostos ativos a partir de matrizes poliméricas controladas pelo mecanismo de erosão (HOPFENBERG, 1974). Seu desenvolvimento considera que a taxa de erosão é proporcional à área do sistema que muda continuamente com o tempo (NARASIMHAN, MALLAPRAGADA e PEPPAS, 1999). Este modelo tem sido mais aplicado para matrizes poliméricas com erosão de superfície, pois considera que a taxa de liberação é controlada pelos processos de dissolução na superfície (ARIFIN, LEE e WANG, 2006). A equação geral do modelo de Hopfenberg, apresentada na Equação (7), é válida para a liberação unidimensional em diferentes geometrias, como placas, cilindros ou esferas, com difusividade constante e concentração inicial do composto ativo abaixo da concentração de saturação do meio de liberação (HOPFENBERG, 1976).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left(1 - \frac{k_0 t}{C_0 a_0}\right)^n \quad (7)$$

Em que k_0 representa a constante da taxa de erosão, C_0 é a concentração inicial do nutriente na matriz, a_0 corresponde a dimensão característica do sistema, a meia espessura de um filme ou o raio inicial de uma esfera e o expoente n é determinado pela geometria do sistema e apresenta valores iguais a 1 para filmes e 3 para esferas (HOPFENBERG, 1976; RITGER e PEPPAS, 1987). Nesta equação, k_0 é o parâmetro ajustado e os parâmetros C_0 , a_0 e n são fornecidos ao modelo.

3.2.6 Modelo de Peppas-Sahlin

Numa tentativa de quantificar as contribuições relativas dos dois fenômenos responsáveis pela liberação (difusão e relaxamento), Peppas e Sahlin (PEPPAS e SAHLIN, 1989) introduziram um segundo termo na equação de

Korsmeyer-Peppas, surgindo o modelo de Peppas e Sahlin, representado pela Equação (8):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_1 t^m + k_2 t^{2m} \quad (8)$$

em que k_1 e k_2 representam constantes que refletem as contribuições relativas do mecanismo de difusão Fickiana e do mecanismo de erosão/relaxamento (transporte Caso II) e o coeficiente m é o expoente de difusão Fickiana da preparação que apresente uma liberação modificada, qualquer que seja a sua forma.

3.3 BLENDA POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas são obtidas a partir da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros sem que haja uma reação química entre eles. Esses sistemas constituem uma alternativa para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades que, em geral, não são encontradas em um único material, sendo esse, o principal motivo pelo interesse no estudo de blendas atualmente (ARAUJO, HAGE e CARVALHO, 2003).

As principais vantagens no desenvolvimento de novos materiais a partir de blendas, além da capacidade de combinar as propriedades de diferentes componentes de modo a obter melhores propriedades mecânicas, térmicas e químicas, são o menor custo de desenvolvimento dessas blendas do que a produção de um novo polímero, e a possibilidade de reciclagem (FERNANDES et al., 2012).

Estes sistemas são estudados quanto ao processo de mistura, a miscibilidade dos componentes e a compatibilidade da blenda. A miscibilidade relaciona-se com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, é governada pelos aspectos termodinâmicos da mistura, uma característica intrínseca do sistema. As blendas podem ser classificadas como miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis (MOTHE e AZEVEDO, 2002).

A compatibilidade das blendas é a forma como os polímeros interagem entre si, podendo resultar em propriedades mais adequadas para determinadas aplicações em comparação aos polímeros puros que constituem a blenda, neste caso, o material é dito como compatível. Quando as propriedades da

blenda obtida são inadequadas para determinada aplicação desejada a blenda é classificada como incompatível. A incompatibilidade é uma característica que pode ser alterada pela modificação do sistema para a obtenção das propriedades desejadas, utilizando um componente que atue na interface do sistema (NEWMAN e PAUL, 1978).

Na literatura, os estudos de blendas elastoméricas com biopolímeros vem crescendo dada as propriedades resultantes dessa mistura serem adequadas para aplicações como curativos para cicatrização de pele e osso (BORSARI, 2014). Johns e Rao (2008) prepararam uma blenda de borracha natural com quitosana em diferentes proporções (95-5, 90-10, 85-15, 80-20, 65-35 e 50-50 látex-quitosana) e obtiveram um material com maior resistência à tração e boa adesão entre os componentes. Riyajan (2015) preparou uma blenda de borracha natural com amido modificado em diferentes proporções de borracha, mantendo sempre 100 g de amido 10-100, 50-100 e 100-100 e obteve um material com maior resistência à tração e estabilidade térmica.

3.4 LÁTEX E BORRACHA NATURAL

Muitas espécies botânicas espalhadas pelo planeta produzem látex, ocorrendo em mais de 12.000 espécies pertencentes a 900 gêneros. Dessas plantas laticíferas aproximadamente 1.000 espécies contêm borracha (HONORATO, 2005). Entretanto, a única espécie que gera borracha de alta qualidade e em condições econômicas é a *Hevea brasiliensis*, popularmente conhecida como “seringueira”.

O Brasil já foi o principal produtor e exportador de borracha no mundo. Entretanto, devido à doença causada pelo fungo “*Microcyclus ulei*”, causador do mal das folhas da seringueira e ao contrabando de sementes de seringueira para a Ásia, o Brasil perdeu seu posto para países do sudeste asiático. Hoje produz apenas cerca de 1% da produção mundial, o que é insuficiente para o consumo interno, sendo necessária a importação de aproximadamente 60% da borracha consumida no país (TOLEDO, 2018).

A borracha natural é obtida a partir da coagulação do látex por árvores do gênero *Hevea brasiliensis*, com cerca de 10 a 15 metros de altura, tronco retilíneo, com diâmetro aproximado de 30 centímetros em um processo denominado sangria.

Imediatamente após a coleta do látex, faz-se necessário a estabilização deste com solução básica, geralmente hidróxido de amônio, para que não ocorra a coagulação do látex. Na Figura 3 observa-se as etapas do crescimento da árvore.

Figura 3. Fases do desenvolvimento de uma seringueira



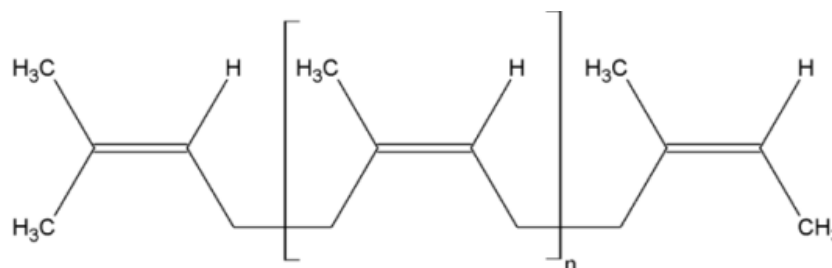
Fonte: a própria autora

Na imagem 3.1 tem-se a semente da árvore, em seguida a sua muda (Figura 3.2), e sua muda em uma outra etapa pronta para o transplante (Figura 3.3), em seguida observa-se a árvore já adulta (Figura 2.4) e por fim, o momento da sangria em que se obtêm o látex (Figura 3.5).

O látex é uma dispersão coloidal constituída de substâncias não borracha e partículas de borracha dispersa em uma fase aquosa chamada de soro. Os constituintes do látex são proteínas, aminoácidos, carboidratos, lipídios, ácidos nucléicos e outros constituintes inorgânicos, além da borracha natural. O látex pode apresentar uma concentração de 30 a 60 % em massa de borracha (CARVALHO et al., 2003).

O polímero da borracha natural (Figura 4) é composto de aproximadamente três unidades trans isoprênicas, responsável pela parte cristalina, seguidas de cerca de 10.000 unidades cis isoprênicas, responsável pela parte amorfa, combinadas por ligações 1,4. Como a unidade de repetição da parte cis isoprênica existe em uma proporção muito maior que a parte trans isoprênica a borracha natural se apresenta como um polímero amorfo (TANAKA, 1997).

Figura 4. Estrutura química do polímero da borracha natural, 1,4-cis-poliisopreno

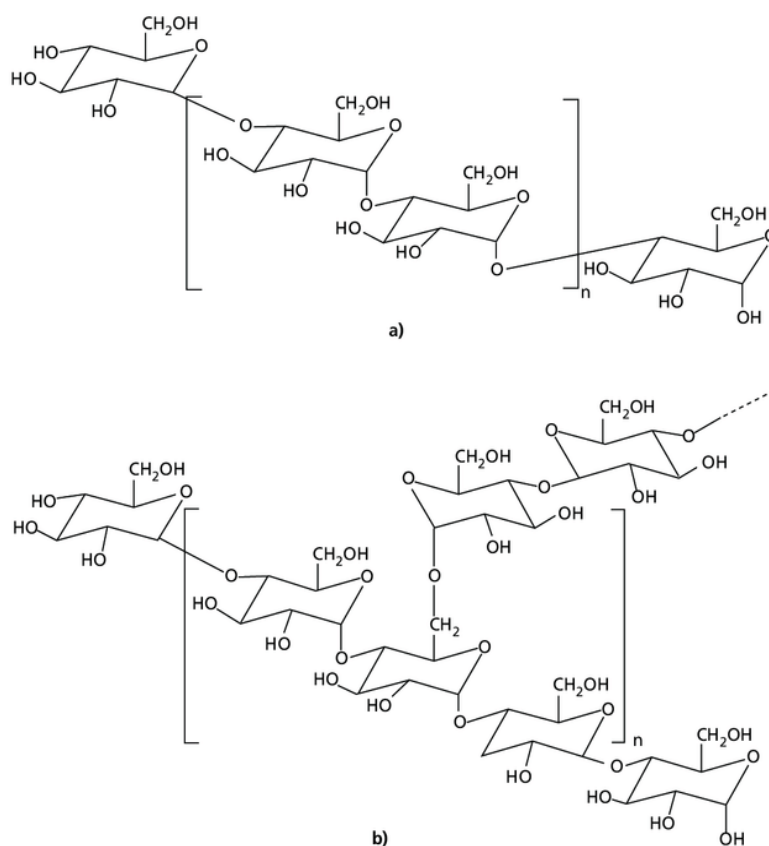


A borracha é um elastômero natural, o que significa que é um polímero que tem como principal característica a elasticidade, além de grande flexibilidade e resiliência. É uma importante matéria prima para as indústrias automobilística, farmacêutica e de biopolímeros, devido a sua boa resistência mecânica, bem como pelas suas propriedades isolantes e de permeabilidade (AKCELRUD, 2007).

3.5 AMIDO

O amido é um polímero semicristalino de elevada massa molar, formado por moléculas de glicose unidas entre si por ligações glicosídicas $\alpha(1,4)$ que lhe fornecem uma conformação linear, a amilose (Figura 5a) e polímero ramificado com ligações $\alpha(1,4)$ e $\alpha(1,6)$ com maior peso molar, a amilopectina (Figura 5b). A estrutura tridimensional que corresponde às regiões de dupla hélices da amilopectina são responsáveis pelo caráter parcialmente cristalino do amido (MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

Figura 5. Estrutura química da (a) amilose e (b) amilopectina



Fonte: CORRADINI et al., 2005

O amido é um biopolímero que tem recebido muita atenção devido às suas grandes vantagens, tais como, ampla disponibilidade, compostagem total e principalmente baixo custo. Trata-se de uma matéria prima renovável, biodegradável, não tóxica, cuja extração pode ser através das raízes e dos tubérculos, como a mandioca e a batata, bem como de cereais, como, o trigo, o milho e o arroz (MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

O amido é muito utilizado para aplicações na área de alimentos e de materiais, devido à abundância e suas propriedades físico químicas, principalmente no que diz a respeito da gelatinização e retrogradação, dois fenômenos que apresentam grande importância nutricional e tecnológica (DENARDIN e SILVA, 2008).

A gelatinização do amido acontece quando este é aquecido em determinada temperatura e em excesso de água, leva à destruição da cristalinidade e da ordem molecular do grânulo por meio ao rompimento das ligações de hidrogênio

que, inicialmente, mantinham a integridade deste. As moléculas de água formam ligações de hidrogênio entre a amilose e amilopectina, expondo seus grupos hidroxil, o que causa um aumento no inchamento e na solubilidade do grânulo. Esse poder de inchamento e solubilidade varia de acordo com a fonte do amido, fornecendo evidências da interação entre as cadeias de amido dentro dos domínios amorfos e cristalinos. A extensão destas interações é influenciada pela proporção amilose/amilopectina (SINGH et al., 2003).

Após a gelatinização as moléculas de amido podem começar a se reassociar por ligações de hidrogênio, favorecendo a formação de uma estrutura mais ordenada, que pode levar a uma estrutura novamente cristalina, a este processo dá-se o nome de retrogradação ou recristalização (MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

As características de retrogradação da amilose e amilopectina são cineticamente diferentes. A amilose retrograda mais rapidamente, tendo forte tendência a reassociar-se por meio da formação de ligações de hidrogênio com outras moléculas de amilose adjacentes, formando estruturas cristalinas de duplas hélices. No entanto, a amilopectina retrograda numa taxa muito menor durante um longo período de tempo (PARKER e RING, 2001).

O Brasil é um país que possui enorme potencial de produção de amido em grande escala, destacando-se o amido de mandioca (NAKAMURA et al., 2005). Desta forma, a geração de alternativas tecnológicas para a utilização do amido em aplicações além da indústria de alimentos é de interesse da agroindústria nacional. Entre as aplicações do amido na área de materiais destaca-se a produção de filmes e revestimento para a área de embalagem (CAVALIERI et al., 2018), farmacêutica (SCHIOCHET et al., 2018) e agricultura (COSTA, 2018). Porém, filmes e revestimentos de amido apresentam uma desvantagem quanto ao caráter hidrofílico e fragilidade nas propriedades mecânicas. A produção de blendas de amido/látex surge como uma alternativa promissora para a produção de fertilizantes de liberação controlada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Na obtenção das blendas foi utilizado amido de mandioca comercial (Yoki, Brasil), borracha natural obtida a partir do látex centrifugado e estabilizado com hidróxido amônio (MAFER BORRACHAS, RS) e glicerol (Cinética, Brasil) como plastificante dos filmes. Na produção do fertilizante utilizou-se sulfato de amônia (Cinética, Brasil), di-hidrogenofosfato de amônio, MAP (Sigma – Aldrich, Brasil), sulfato de magnésio (Dinâmica, Brasil), ácido bórico (Vetec, Brasil), sulfato de cobre (Cinética, Brasil), Sulfato Férrico (Vetec - Brasil), sulfato de manganês (Vetec - Brasil), sulfato de zinco (Vetec - Brasil), Molibdato de Sódio (Vetec - Brasil) e Cloreto de Potássio (Anidrol, Brasil). No processo de reticulação dos revestimentos foi utilizado trimetafosfato de sódio (Sigma – Aldrich, Brasil) e sulfato de sódio (Vetec, Brasil). Para a determinação da concentração de fósforo em água utilizou-se molibdato de amônio (Cinética, Brasil), tartarato de potássio e antimônio (Anidrol, Brasil), ácido sulfúrico (Anidrol, Brasil), ácido ascórbico (Cinética, Brasil), como padrão foi utilizado fosfato monobásico de potássio (Dinâmica, Brasil).

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando pastilhas de KBr no modo transmitância no equipamento Shimadzu modelo IR Prestige-21 realizando 100 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução 4,0 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia da UEL.

A análise termogravimétrica foi realizada usando um aparelho Shimadzu TGA 50 sob um fluxo de nitrogênio de 20 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. A massa de cada amostra foi de aproximadamente 15 mg. As medições foram realizadas por aquecimento da amostra de 30 até 800 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 20 $^{\circ}\text{C} \text{min}^{-1}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia da UEL.

A morfologia foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no microscópio FEI modelo Quanta 200. Cada amostra foi coberta por uma fina camada de ouro. A tensão de aceleração utilizada foi de 15,0 Kv. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina.

Para a análise de microtomografia foi utilizado um microtomografo Skyscan de modelo 1172. Os parâmetros de aquisição das projeções foram resolução

de 4 μm , tensão de 37 kV, não foi usado filtro de Raio X, 3 flame, ângulo de 0,25°. O detector usado foi uma câmera CCD (Charged Coupled Device) de 11 Mpixel. Essa análise foi realizada no Laboratório de análises de Raio X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina.

4.2 METODOLOGIA

Este trabalho será dividido em três partes. A primeira parte consiste na obtenção e caracterização do solo que será utilizado no decorrer dessa pesquisa.

A segunda parte consiste na síntese e caracterização de blendas de amido/ látex, blendas amido/látex incorporadas com fósforo e filmes dos polímeros puros que foram usados para comparação. Nesta parte também será estudada a liberação do fósforo em solo.

A terceira parte deste trabalho consiste no preparo de um fertilizante revestido com blenda de amido/ látex e blenda de amido/látex reticulada com trimetafosfato de sódio e o estudo da liberação desses nutrientes no solo.

4.2.1 Coleta e Caracterização do solo

4.2.1.1 Coleta do solo

O solo utilizado para o desenvolvimento do experimento foi coletado no município de Cambé – PR (Figura 6) sendo retirado de uma profundidade de 0,2 a 0,4 m.

Figura 6. Local em que ocorreu a coleta do solo



Fonte: Google Earth

4.2.1.2 Capacidade de retenção de água do solo

Para essa análise pesou-se 100,0 g de solo e adicionou-se água até saturação hídrica, este solo foi coberto com plástico por 48 horas. Após este período, a massa úmida de solo foi determinada e colocou-se em estufa a 105 °C por 24 horas. Após este tempo, determinou-se a massa de solo seco. A capacidade de retenção (CR) de água do solo ou capacidade de campo foi calculada a partir da Equação (9) (EMBRAPA, 1997).

$$CR (\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_f} \times 100 \quad (9)$$

Em que m_i é a massa úmida de solo e m_f é a massa seca de solo.

4.2.1.3 Calagem do solo

A correção da acidez do solo, pela calagem, faz-se necessária para ajustar o pH do solo, reduzir a atividade do Alumínio (Al) trocável, promover maior

eficiência de absorção de água pela planta e, principalmente, para atingir o suprimento de Ca e Mg para a eficiência do solo.

No solo foi realizada a calagem pelo método de saturação por bases, de acordo com a Equação (10).

$$NC \left(\frac{t}{ha} \right) = \frac{(V_2 - V_1) \times CTC \times f}{100} \quad (10)$$

Em que NC é a necessidade de calagem, em t/ha, V_2 é o valor para o qual se quer elevar a saturação de bases no solo, sendo este valor de 40 %, V_1 é o valor da saturação de bases encontrado na análise do solo (19,21 %), CTC é a Capacidade de Troca de Cátions a pH 7,0 (11,92 cmol_c / dm³), f é o fator de correção da quantidade de calcário baseado no poder relativo de neutralização total, PRNT, do mesmo, sendo este de 100 %, desta forma, f = 1.

Colocou-se 0,50 kg de amostras de solo em sacos plásticos para realização da calagem. Este foi umedecido até 80 % da capacidade de campo e então o calcário dolomítico comercial foi incorporado em todo o volume do solo, incubou-se por 10 dias e transferiu-se metade do volume de solo para potes plásticos translúcidos com 1 L de volume, nos quais foram adicionadas as blendas incorporadas com fósforo ou fertilizante revestido e em seguida adicionou-se a outra metade do volume de solo (MACHADO e SOUZA, 2012).

4.2.2 Obtenção de blendas amido - látex e estudo de liberação de fósforo em solo

4.2.2.1 Quantificação da borracha no látex

Para a quantificação da borracha, o látex foi homogeneizado e em seguida retirou-se uma amostra de 100,0 g e transferiu-se para uma placa de Petri que foi levada à estufa a uma temperatura de 50 °C por 72 horas. Por fim, mediu-se a massa de borracha seca por gravimetria.

4.2.2.2 Obtenção da blenda amido - látex

As blendas foram obtidas pela técnica *casting*. Este método envolve a solubilização do amido num solvente, formando uma solução filmogênica (MALI,

GROSSMANN e YAMASHITA, 2010), em três proporções de amido/ látex, sendo essas 95-5, 90-10 e 80-20.

Adicionou-se 3,00 g de amido de mandioca e 0,80 g de glicerol a 100,00 mL de água destilada em um béquer, essa mistura foi mantida em agitação mecânica com aumento lento de temperatura até atingir 70 °C, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Após este período resfriou-se solução à temperatura ambiente e adicionou-se a emulsão de látex (10% m/m) à solução de amido (3% m/m) em temperatura ambiente e agitação mecânica seguindo as proporções já estipuladas 95-5, 90-10 e 80-20.

Depois de homogeneizadas por 10 minutos as misturas foram colocadas em placas acrílicas e levadas à estufa a temperatura de 50 °C por 24 horas.

Foram também preparados filmes dos polímeros puros, para posterior comparação com as blendas.

Os materiais obtidos nesta etapa foram: filme de amido (3% m/m), filme de látex (10% m/m), blenda amido-látex 95-5 (m/m), blenda amido-látex 90-10 (m/m), blenda amido-látex 80-20 (m/m) que foram designados por amido-látex 95-5, 90-10 e 80-20, respectivamente.

4.2.2.3 Incorporação de fósforo nos filmes

O fósforo proveniente do reagente di-hidrogenofosfato de amônio (MAP), ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) foi incorporado durante o processo de obtenção das blendas (95-5, 90-10 e 80-20) em determinadas quantidades para que fosse liberado no solo as seguintes proporções de fósforo na forma de P_2O_5 100 e 200 mg/dm^3 (MACHADO e SOUZA, 2012).

As blendas incorporadas com MAP foram obtidas pelo método *casting* em multicamadas. As camadas externas foram preparadas como descrito no item 4.2.2.2 para a obtenção das blendas. As camadas internas foram preparadas adicionando 2,39 g de MAP em 100,0 mL de solução de amido (3% m/m) e mantido em agitação mecânica por 5 minutos para completa homogeneização.

As blendas incorporadas com MAP para liberar 100 mg de P_2O_5 por dm^3 de solo foram obtidas em três camadas e estão apresentadas esquematicamente na Figura 7.

Figura 7. Representação esquemática da blenda 100 mg/dm³



A primeira camada (externa) consiste na blenda de amido e látex que foi vertida em uma placa acrílica e mantida em estufa por 12 horas, após este período, adicionou-se a segunda camada (interna) contendo o MAP sobre a primeira camada e foi mantida novamente em estufa por 12 horas, ao completar este período foi adicionada a terceira camada (externa) sendo esta de blenda e mantida em estufa por 24 horas.

As blendas incorporadas com MAP para liberar 200 mg de P₂O₅ por dm³ de solo foram obtidos em quatro camadas, conforme a Figura 8.

Figura 8. Representação esquemática da blenda 200 mg/dm³



A primeira camada (externa), apenas de blenda foi colocada em uma placa acrílica e mantida em estufa por 12 horas, após este período, adicionou-se a segunda camada (interna) contendo o MAP sobre a primeira camada, e foi mantida novamente em estufa por 12 horas, ao completar este período foi adicionada a terceira camada (interna) contendo o MAP e manteve-se em estufa por 12 horas, por fim, foi adicionada a última camada (externa) apenas de blenda e mantida em estufa por 24 horas.

Nesta etapa foram obtidas as blendas que serão designadas por: 95-5-100, 95-5-200, 90-10-100, 90-10-200, 80-20-100 e 80-20-200 os números 100 e 200 correspondem a proporção de MAP incorporada na blenda para liberar 100 e 200 mg/dm³ de fósforo na forma de P₂O₅ no solo.

4.2.2.4 Cinética de intumescimento

Amostras de 2,0 cm x 2,0 cm com espessura menores de 1,00 mm de cada composição foram acondicionadas por 7 dias em umidade relativa 58% e 20 °C. Após este período foram pesadas para determinar a massa de sólido seco e imersas em 50,00 mL de água destilada a temperatura ambiente. As amostras foram removidas nos tempos de 30, 60, 120, 180, 240, 360, 480 e 1440 minutos e colocadas sobre duas folhas de papel toalha a fim de remover o excesso de água da superfície dos filmes, durante 1 minuto e em seguida cada amostra foi pesada novamente para calcular a quantidade de água que cada filme absorveu durante o período de análise. O intumescimento é a massa de água absorvida pela amostra em relação à quantidade inicial de sólido seco. O grau de intumescimento foi calculado de acordo com a Equação (11).

$$\text{Grau de intumescimento} = \frac{\text{massa de água absorvida}}{\text{massa de sólido seco}} \quad (11)$$

4.2.2.5 Teor de umidade

Amostras de 2,0 cm x 2,0 cm com espessura menores de 1,00 mm de cada composição foram acondicionadas por 7 dias em umidade relativa 58% e 20 °C. Após este período as massas das amostras foram determinadas (massa úmida). Posteriormente as amostras foram secas em estufa a 105° C, durante 24 horas e suas massas foram novamente determinada (massa seca). Este ensaio foi realizado em triplicata.

Utilizou-se a Equação (12) para o cálculo do teor de massa úmida em relação à quantidade de massa seca.

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \frac{\text{massa úmida} - \text{massa seca}}{\text{massa seca}} \times 100 \quad (12)$$

4.2.2.6 Solubilidade

Amostras de 2,0 cm x 2,0 cm com espessura menores de 1,00 mm para cada composição foram acondicionadas por 7 dias em umidade relativa 58% e 20 °C. As amostras foram secas durante 24 horas em estufa a 105°C e determinou-se a massa das amostras (massa de sólidos totais). Posteriormente as amostras foram imersas em 50,00 mL de água destilada e mantidas por 24 horas, após este período as amostras foram removidas e secas novamente a temperatura de 105 °C por mais 24 horas, após este período a massa das amostras foi determinada (massa de sólidos final).

A solubilidade em água foi determinada a partir da quantidade de sólidos solúveis (massa sólidos totais – massa de sólidos final) em relação à quantidade de sólidos totais como mostra a Equação (13).

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{\text{massa de sólidos solubilizados}}{\text{massa de sólidos totais}} \quad (13)$$

Em que a massa de sólidos solubilizados é a diferença da massa inicial (massa de sólidos totais) e a massa final.

4.2.2.7 Permeabilidade ao Vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada segundo o método oficial ASTM - E96-95. Para essa análise foram cortadas amostras circulares com 7,0 cm de diâmetro, essas foram presas em celas metálicas contendo CaCl₂ anidro em quantidades suficientes para encobrir toda a cela metálica. As celas contendo amostras foram colocadas no dessecador previamente saturado com NaCl (Umidade relativa = 75%). As massas foram determinadas em intervalos de 2 horas durante 8 horas e a cada 24 horas até completar 144 horas. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada de acordo com a Equação (14).

$$PVA = \frac{G.e}{t.A \Delta P} \quad (14)$$

Em que G/t representa o coeficiente angular da reta obtida por regressão linear do gráfico de ganho de massa (g) *versus* tempo de acondicionamento (s), A é área de permeação de cada corpo-de-prova, e é a espessura de cada corpo-de-prova e ΔP é a diferença de pressão entre o ambiente contendo cloreto de cálcio e o ambiente saturado com NaCl, um valor de 2375,4 Pa.

4.2.2.8 Ensaio mecânico

Amostras de 10,0 cm x 1,0 cm foram acondicionadas em umidade relativa de 58% e temperatura de 20°C, durante 7 dias. Após este período, as amostras foram presas entre garras pneumáticas de um texturômetro (TA.XT.Plus - SMS, Surrey, UK), a força (N) e deformação (mm) foram registrados durante a extensão a uma taxa de 2 mm s⁻¹ e com uma distância inicial entre as garras de 70,0 mm. As análises foram realizadas no Laboratório POLIBIOTEC do Departamento de Ciência e Tecnologia em Alimentos da UEL.

Os parâmetros obtidos por essa técnica foram: resistência máxima à tração, alongamento na ruptura ou deformação e o Módulo de Young ou módulo de elasticidade. A tensão é calculada a partir da força máxima pela área de secção transversal do corpo de prova. O Módulo de Young é obtido através da inclinação da curva de tensão x deformação.

4.2.2.9 Estudo da liberação de fósforo em água

A determinação de fósforo em água foi realizada em espectrofotômetro UV-VIS, pelo método da redução com ácido ascórbico (Standard Methods – 4500 P F), conhecida como azul de molibdênio.

Essa metodologia permite quantificar o fósforo, na forma de íon fosfato, em que, em meio ácido o molibdato de amônio e tartarato de potássio e antimônio (catalisador) reagem com íon ortofosfato, formando o complexo fosfomolibdico de coloração amarela, este é reduzido pelo ácido ascórbico formando

o complexo azul de molibdênio, como o próprio nome diz, apresenta coloração azul, e absorve radiação em 882 nm.

Para este estudo as blendas incorporadas com medida 2,00 cm x 2,00 cm e espessura menor que 1,0 mm foram imersas em 50,00 mL de água destilada e retiradas nos tempos 7, 14, 21, 28 e 35 dias, após retirada das blendas as soluções foram acondicionadas na geladeira até a realização das análises.

Para a determinação da concentração do fósforo foram preparadas as seguintes soluções: ácido sulfúrico 3,25 mol L⁻¹, molibdato de amônio 0,034 mol L⁻¹, tartarato de potássio e antimônio 0,012 mol L⁻¹ e ácido ascórbico 10,00 mol L⁻¹. A partir destas soluções foi preparado o reagente misto, utilizando-se 50,00 mL da solução de ácido sulfúrico, 10,00 mL da solução tartarato de potássio e antimônio, 20,00 mL da solução de molibdato de amônio e 20,00 mL da solução de ácido ascórbico.

Para a construção da curva analítica (absorbância versus concentração de fósforo) foi preparada uma solução estoque de fosfato monobásico de potássio 40 mg P L⁻¹ e a partir dela preparou-se soluções padrão de fósforo (0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,00; 1,2; 1,4; 1,6 e 1,8 mg P L⁻¹).

Em tubos de ensaio adicionou-se 10,00 mL de solução padrão de fósforo e 1,00 mL do reagente misto, esperou-se 10 minutos para a estabilização da cor e realizou-se a leitura em UV-Vis no comprimento de onda de 882 nm, utilizando-se como branco 10,00 mL de água destilada e 1,00 mL de reagente misto. Para as amostras o mesmo procedimento foi realizado, utilizando-se 10,00 mL de amostra e 1,00 mL de reagente misto.

Com os valores de absorbância obtidos, foi traçada a curva analítica e determinou-se a equação da reta para o cálculo da concentração de fósforo nas amostras.

4.2.2.10 Estudo da liberação de fósforo no solo

As blendas de amido/látex foram adicionadas ao solo previamente caracterizado em quantidade suficiente para fornecer 100 e 200 mg de fósforo por dm³ de solo. A cada 20 dias após o início do experimento foram coletadas amostras de solo e o teor de fósforo disponível foi determinado por Mehlich III por ICP-OES,

segundo metodologia proposta pela EMBRAPA (1997). Este ensaio foi conduzido por 100 dias.

4.2.3 Produção de fertilizante com revestimento amido-látex, estudo da liberação dos nutrientes em solo

4.2.3.1 Produção de fertilizante

O fertilizante utilizado nesta pesquisa foi produzido tomando como referência a composição do fertilizante comercial Osmocote® Plus 15 9 12, em que estes números correspondem as concentrações de nitrogênio, fósforo e potássio em porcentagem. A partir da Equação (15) calculou-se a quantidade necessária de cada reagente para a produção de 3 kg de fertilizante.

$$W = \frac{(A+B)}{C} \quad (15)$$

Em que W corresponde a quantidade necessária de cada reagente, A é a quantidade de fertilizante a ser produzido, sendo de 3 kg, B é a concentração do nutriente em porcentagem e C corresponde ao teor de nutriente (%) presente em determinado reagente.

Na Tabela 2, apresenta-se o reagente utilizado para obter cada nutriente, a sua concentração, a quantidade utilizada para produção do fertilizante e a ordem em que estes reagentes foram misturados. Após misturar os reagentes, este fertilizante foi mantido em estufa a 50 °C por 24 horas.

Tabela 2. Concentração, quantidade e ordem de adição dos reagentes para produção do fertilizante

Reagente	Nutriente	Concentração (%)	Quantidade (g)	Ordem
Sulfato de Amônio	N	15,00	2142,8	1
MAP	P	9,00	562,5	2
Sulfato de Magnésio	Mg	1,30	433,3	3
Ácido Bórico	B	0,02	3,50	4
Sulfato de Cobre	Cu	0,05	11,5	5
Sulfato Férrico	Fe	0,46	60,0	6

Sulfato de Manganês	Mn	0,06	6,9	7
Sulfato de Zinco	Zn	0,05	7,50	8
Molibdato de Sódio	Mo	0,02	1,50	9
Cloreto de Potássio	K	12,00	620,7	10

4.2.3.2 Revestimentos do fertilizante

Foram produzidos 2 revestimentos de amido e látex, sendo eles: Revestimento 90-10 (amido-látex) e Revestimento 90-10 Reticulado com trimetafosfato de sódio.

O Revestimento 90-10 foi obtido da mesma forma que a blenda 90-10 descrito anteriormente no tópico 3.2.2.1.

O revestimento 90-10 reticulado foi obtido de acordo com IURCKEVICZ, 2014, em que adicionou-se 3,00 g de amido de mandioca e 0,80 g de glicerol a 100,00 mL de água destilada em um béquer, essa mistura foi mantida em agitação mecânica com aumento lento de temperatura até atingir 70 °C. Após este período esfriou-se a solução e adicionou-se 0,120 g de sulfato de sódio a temperatura ambiente, agitou-se por 3 minutos e fez-se a correção do pH para 12 em seguida foi adicionado 0,30 g de trimetafosfato de sódio e manteve-se em agitação mecânica a 45 °C por 2 horas. Posteriormente, foi adicionado a essa solução a emulsão de látex 10 % (m/m) de acordo com a proporção 90-10.

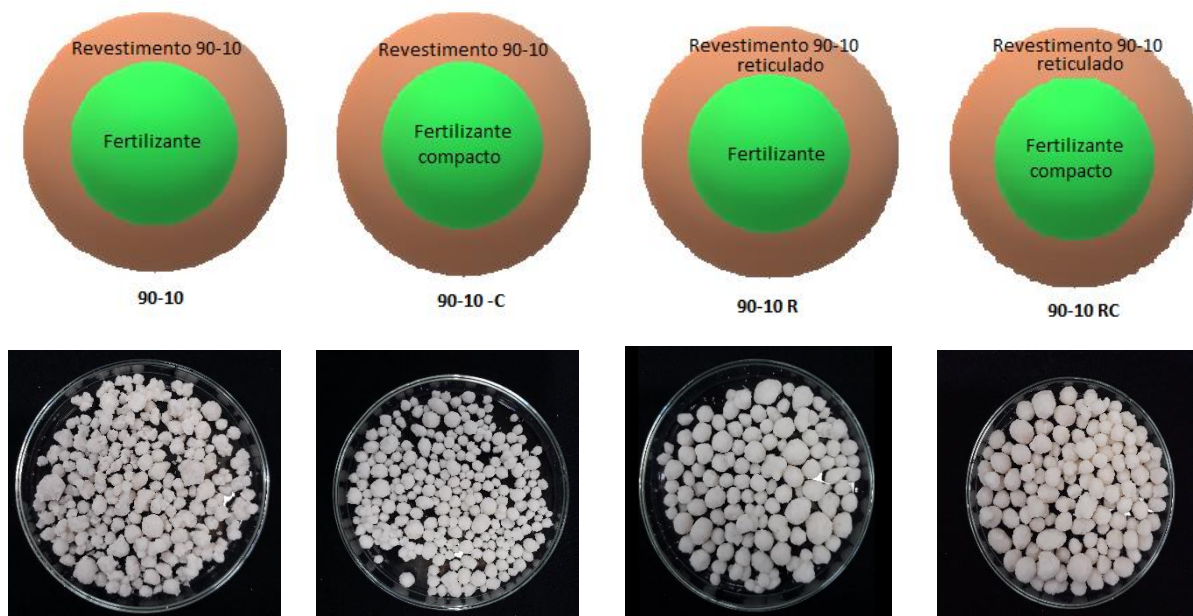
A partir desses revestimentos obteve-se quatro materiais de fertilizantes revestidos (Figura 9), sendo eles: fertilizante revestido 90-10 não compacto (90-10), fertilizante revestido 90-10 compacto (90-10C), fertilizante revestido 90-10 reticulado não compacto (90-10 R), fertilizante revestido 90-10 reticulado compacto (90-10 RC).

Para a obtenção dos fertilizantes compactos, este passou por uma etapa de moagem para reduzir o tamanho dos grãos de fertilizante e permitir uma aglomeração mais eficiente.

Os fertilizantes compactos e não compactos revestidos foram obtidos a partir do gotejando de 30,00 mL do revestimento 90-10 ou do revestimento 90-10 reticulado, manteve-se em tambor rotativo de 20 a 30 minutos, a 30 RPM e 50 °C, para aglomeração do material. Posteriormente este material foi colocado em estufa a

50 °C por 24 horas, após este período o material foi revestido novamente gotejando-se o revestimento desejado e mantido em estufa a 50 °C por 24 horas.

Figura 9. Fertilizantes revestidos com látex e amido



4.2.3.3 Estudo da liberação de nutrientes no solo

Pesou-se 12,00 g de cada tipo de fertilizante e adicionou-se à 500,00 g de solo previamente caracterizado. A cada 20 dias após o início do experimento foram coletadas amostras de solo e o teor de magnésio, potássio, fósforo e ferro foram determinados por Mehlich-III por ICP-OES, segundo metodologia proposta pela EMBRAPA (1997). Este ensaio foi conduzido por 100 dias.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

É importante que os solos sejam classificados porque isso permite conhecer quais as qualidades e limitações dos solos de um município, estado ou país; possibilitando a troca de informações técnicas entre as pessoas que usam ou estudam os solos; permitindo prever o comportamento dos solos e identificar o uso mais adequado deles (LIMA, LIMA e MELO, 2012).

O solo utilizado neste trabalho (Figura 10) apresentou composição granulométrica predominante de argila, sendo composto de 80 % de argila (0,001 mm), 15 % de silte (0,002 mm) e 5 % de areia (0,02 mm). Desta forma, classificado como um solo do Tipo 3 e de textura muito argilosa.

Figura 10. Aparência do solo utilizado no trabalho



Os nutrientes presentes no solo foram quantificados e obteve-se $P = 16,78 \text{ mg dm}^{-3}$, $K^+ = 0,13 \text{ cmolc dm}^{-3}$, $Ca^{2+} = 1,65 \text{ cmolc dm}^{-3}$, $Mg^{2+} = 0,48 \text{ cmolc dm}^{-3}$, $Na^+ = 0,03 \text{ cmolc dm}^{-3}$, $Cu^{2+} = 7,62 \text{ mg dm}^{-3}$, $Fe^{2+} = 108,44 \text{ mg dm}^{-3}$, $Mn^{2+} = 90,82 \text{ mg dm}^{-3}$ e $Zn^{2+} = 2,31 \text{ mg dm}^{-3}$. As propriedades químicas analisadas foram pH ($CaCl_2$) = 3,94, este baixo valor de pH resulta na baixa disponibilidade de nutrientes para a planta. Acidez potencial $H^+Al = 9,63 \text{ cmolc dm}^{-3}$, CTC (pH = 7,0) = 11,92 cmolc dm^{-3} e saturação por bases (V%) de 19,2, neste valor ocorre maior absorção de Al^{3+} e H^+ , o Al^{3+} é tóxico e prejudica o desenvolvimento radicalar das plantas, resultando na menor absorção de água e nutrientes pelas plantas.

O baixo valor de V% e pH indicou a necessidade da correção da acidez do solo, e a calagem foi realizada para elevar o valor de saturação por bases para 40 %, para isso, foi determinada a capacidade de retenção de água no solo, sendo essa de 20 %.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS DE PARTIDA, BLENDS E BLENDS INCORPORADAS COM FÓSFORO

5.2.1 Caracterização dos polímeros de partida e blends

5.2.1.1 Teor de borracha no látex

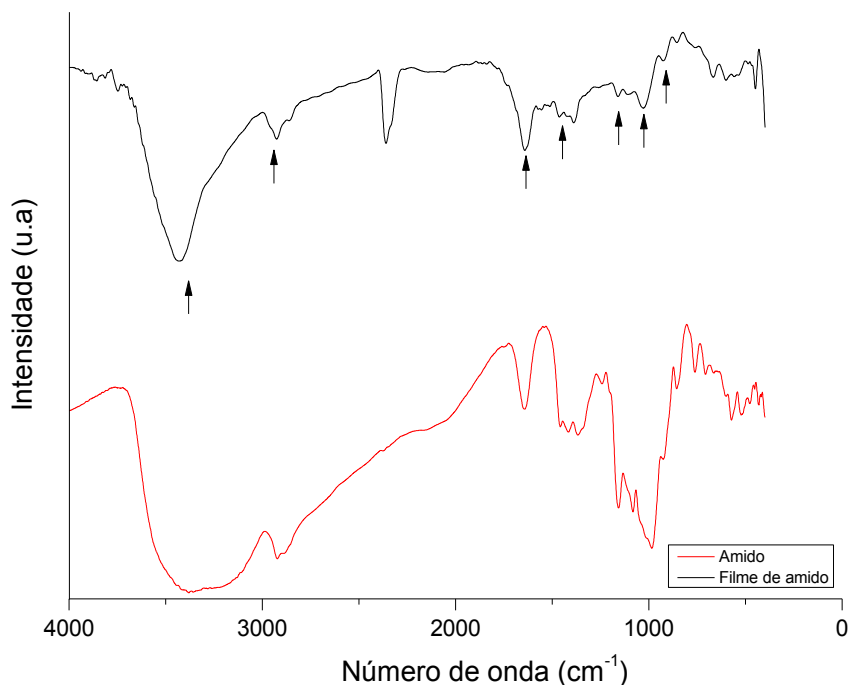
A partir desta análise determinou-se o valor de 60 % de borrachas totais no látex. De acordo com Carvalho e colaboradores (2003) o látex deve apresentar uma concentração de borracha natural entre 30 a 60 % em massa, para ser considerado um produto viável economicamente para o uso industrial. A partir do valor determinado por essa análise foi possível calcular o volume de suspensão de látex utilizado na produção das blends.

5.2.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

Para a preparação das blends estudadas nesta pesquisa foram utilizados dois polímeros naturais de partida, amido e látex estabilizado com hidróxido de amônio. Afim de investigar a estrutura química destes materiais e poder compará-los com as blends obtidas foi realizado a análise de espectroscopia na região do Infravermelho dos polímeros puros.

Nas Figuras 11 e 12 apresentam-se os espectros de infravermelho do amido e filme de amido com glicerol e do filme de látex, respectivamente.

Figura 11. Espectro na região do Infravermelho do amido puro e filme de amido com glicerol



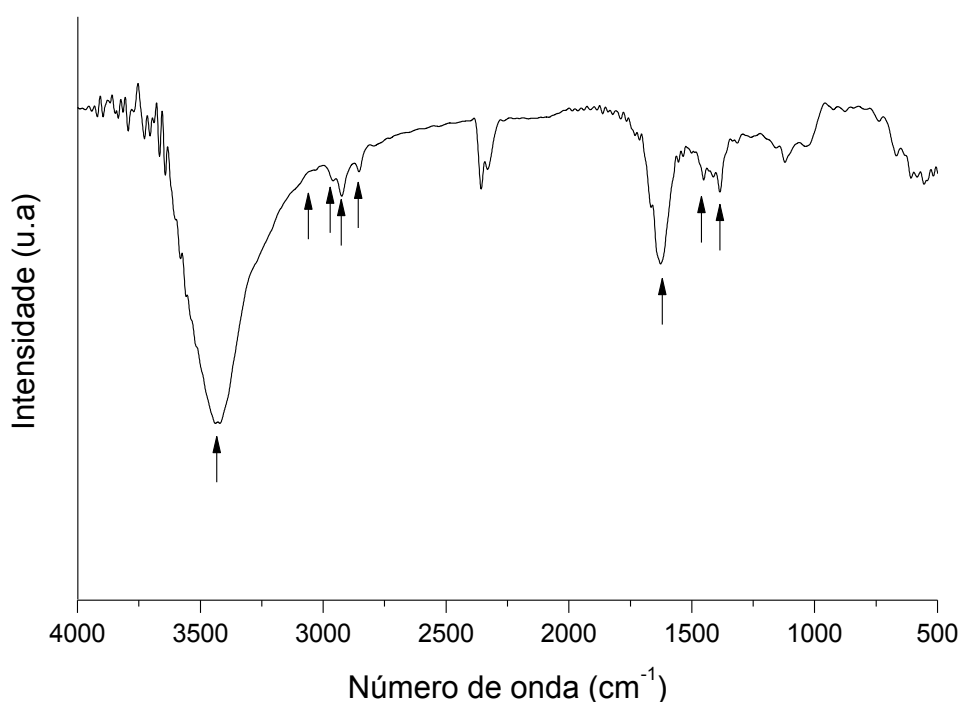
Observa-se no espectro do amido (Figura 11) uma banda larga em aproximadamente 3400 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo O-H das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, na região entre 3000 a 2800 cm^{-1} bandas referentes ao estiramento da ligação C-H, a banda em 1642 cm^{-1} atribuída à deformação angular da água, bandas na região entre 1460 e 1370 cm^{-1} atribuída à deformação angular de CH_2 e CH, em 1155 e 1076 cm^{-1} estiramento C-O de ligações C-O-H, uma banda em 974 cm^{-1} referente ao estiramento C-O da ligação C-O-C, em 923 cm^{-1} uma banda de estiramento da ligação glicosídica α (-1,4) e as vibrações do anel glicosídico (HELIODORO, 2013).

Comparando os dois espectros apresentados na Figura 11, verifica-se uma mudança no perfil do espectro de infravermelho do filme de amido com glicerol em relação ao de amido puro, quanto a intensidade e posição das bandas na região de 1015 a 1155 cm^{-1} , isso ocorre, porque na formação dos filmes de amido com glicerol, o amido é gelatinizado, este processo acarreta na desestruturação da estrutura semicristalina do amido na presença de água e/ou glicerol, em que sob efeito de forças de cisalhamento e aumento de temperatura durante este processo ocorre a fragmentação dos grânulos e a ruptura das ligações de hidrogênio e

consequentemente a redução da cristalinidade, fazendo com que haja essas mudanças observadas no espectro (BLANSHARD, 1987).

Na Figura 12, observa-se o espectro do filme de látex, as principais absorções presentes no látex são: banda em 3427 cm^{-1} atribuída ao estiramento N-H de proteínas contidas no látex encoberta pela banda de estiramento O-H devido a presença de NH_4OH utilizado para estabilização do látex, em aproximadamente 3035 cm^{-1} há uma banda de estiramento $=\text{C-H}$ quase imperceptível, nas regiões de 2970 , 2933 e 2850 cm^{-1} há bandas atribuídas ao estiramento $-\text{C-H}$ assimétrico do grupo CH_3 , assimétrico do CH_2 e simétrico do grupo CH_2 , em 1625 cm^{-1} uma banda atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{C}$, em 1440 cm^{-1} deformação do grupo CH_2 , e deformação do CH_3 em 1390 cm^{-1} (GALIANIL, 2010).

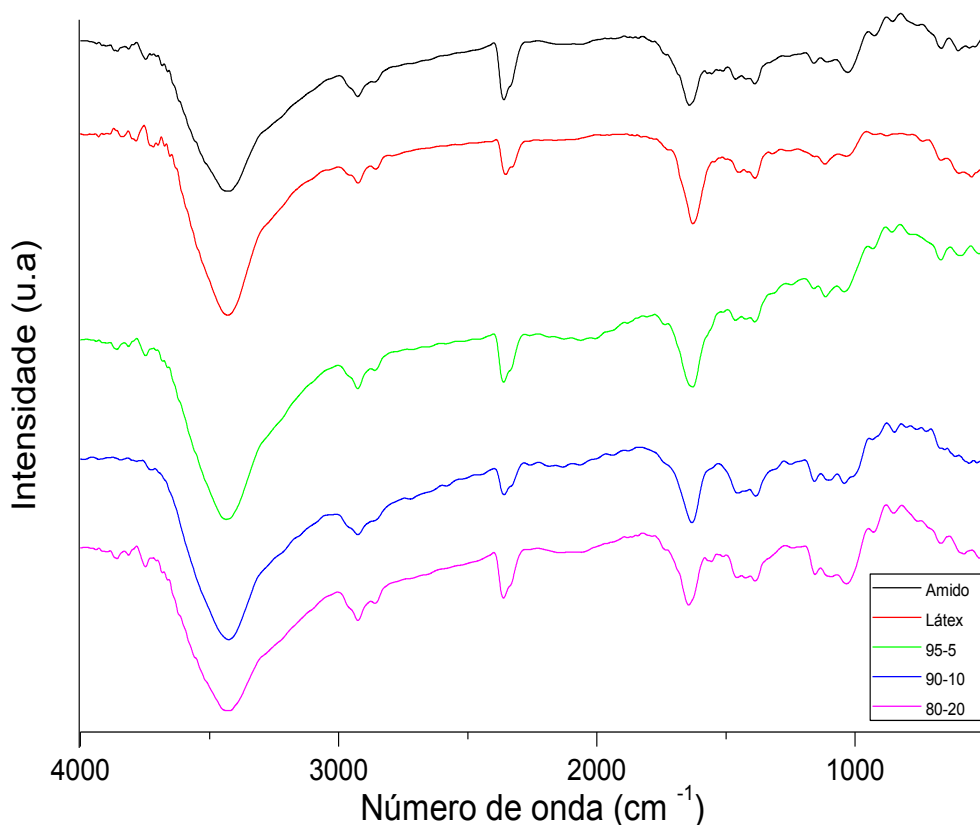
Figura 12. Espectro na região do Infravermelho do filme de látex



Na Figura 13 estão apresentados os espectros de infravermelho para as blendas amido-látex 95-5, 90-10 e 80-20. Observa-se que os espectros das blendas, quando comparadas com os polímeros precursores, são muito semelhantes e que as bandas características de cada polímero estão na região de impressão digital

(700 a 1200 cm^{-1}), não sendo possível obter informações sobre a formação da blenda e/ou se houve interação dos polímeros.

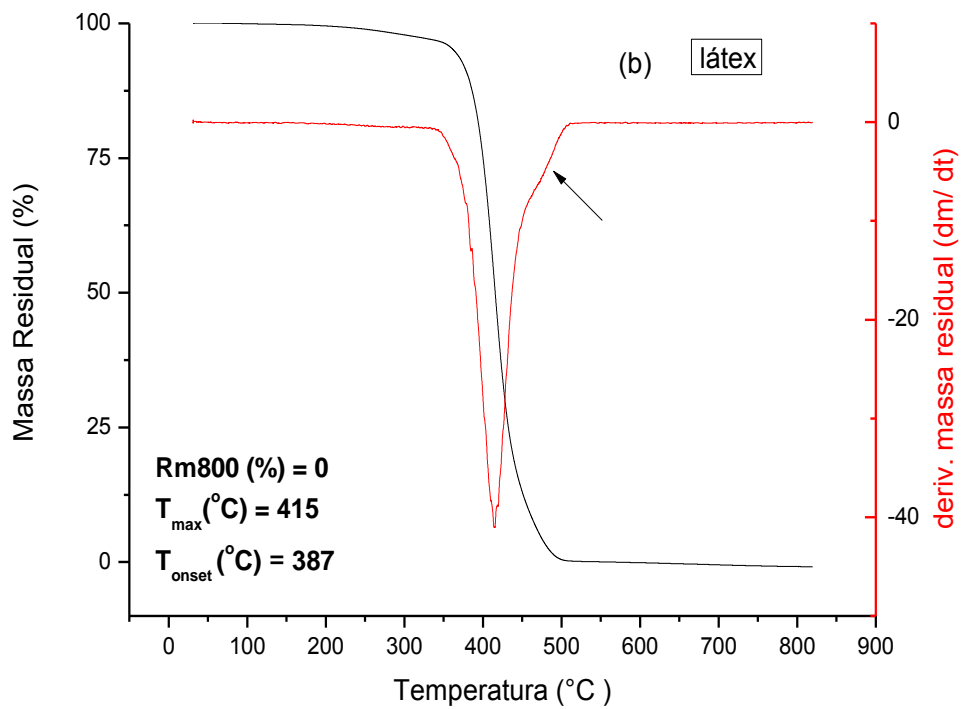
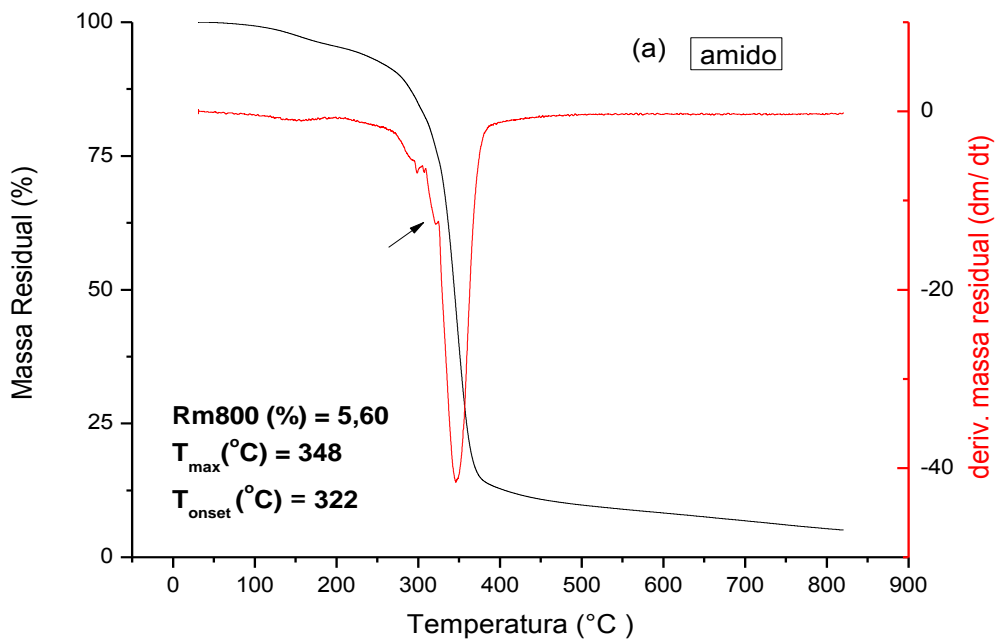
Figura 13. Espectro na região do Infravermelho para os filmes de amido, látex e blendas amido-látex 95-5, 90-10 e 80-20

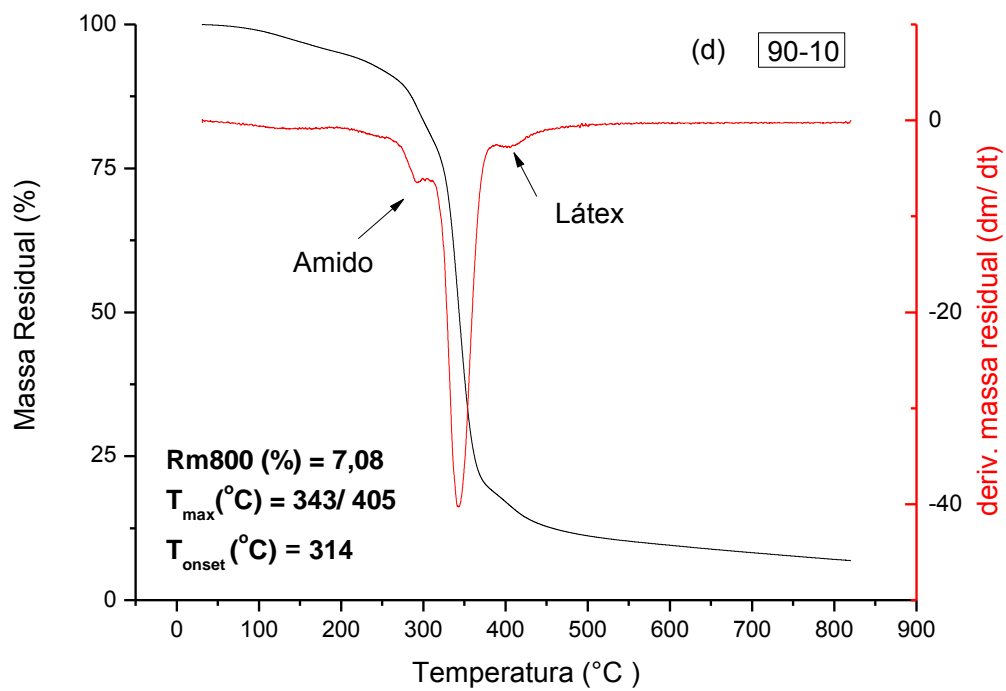
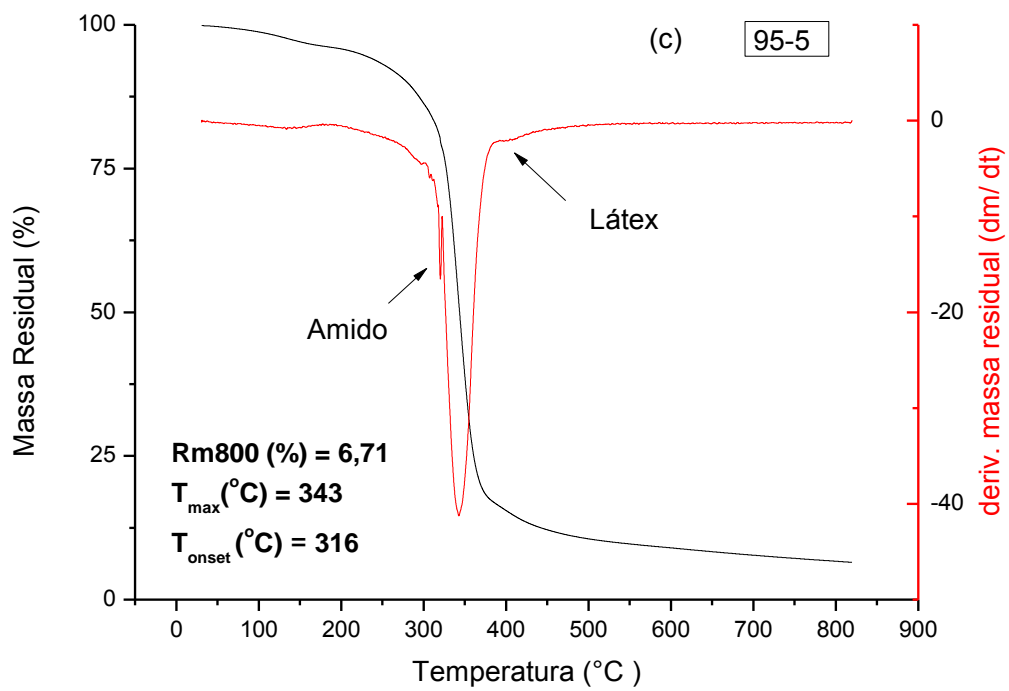


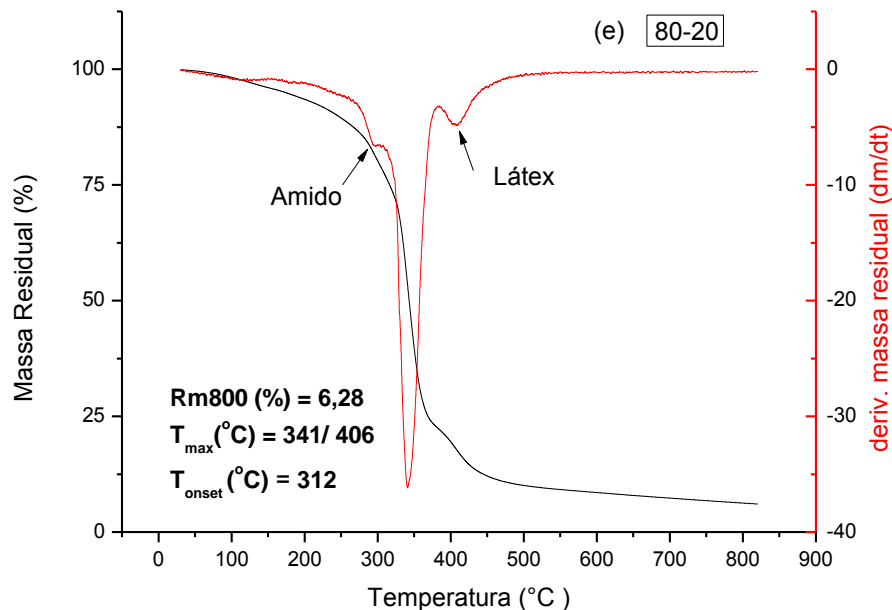
5.2.1.3 Análise termogravimétrica

Na Figura 14 estão apresentadas as curvas de TG e termogravimetria derivada (DTG) para os polímeros precursores e as blendas de amido e látex.

Figura 14. TG e DTG para os polímeros puros, (a) amido e (b) látex e blends amido-látex (c) 95-5, (d) 90-10 e (e) 80-20







Na curva de TG para o filme de amido (Figura 14 a) é possível detectar três etapas de perda de massa. A primeira corresponde a desidratação da matriz polimérica, entre 25 °C e 200 °C, esse processo de volatilização de água ocorre acompanhado pela evaporação do glicerol em aproximadamente 190 °C (HELIODORO, 2013; JACOB, 2006).

O segundo e maior evento de perda de massa, entre 260 °C e 377 °C, está associado ao processo de decomposição térmica do polímero, as ligações químicas mais fracas são rompidas com o acréscimo da temperatura, principalmente a amilopectina, outras ligações são rompidas em temperaturas mais altas acarretando em uma perda de massa de 80 %. A última etapa acontece acima de 400 °C em que ocorre a decomposição do material residual.

Na curva de TG do látex (Figura 14 b) é possível verificar duas etapas de perda de massa, a primeira etapa gradual e constante se estende até 180 °C, e corresponde à perda de amônia, água e subprodutos não borrachosos presentes no látex. O segundo evento ocorre entre 310 °C e 400 °C, em que acontece a degradação da borracha natural contida no látex, havendo perda de massa de 100 % (JOHNS e RAO 2008).

A mistura dos polímeros para obtenção das blendas não altera significativamente a estabilidade térmica (T_{onset}) das mesmas quando comparados com os polímeros puros. Em todas as blendas (Figura 14 c, d, e) é possível observar

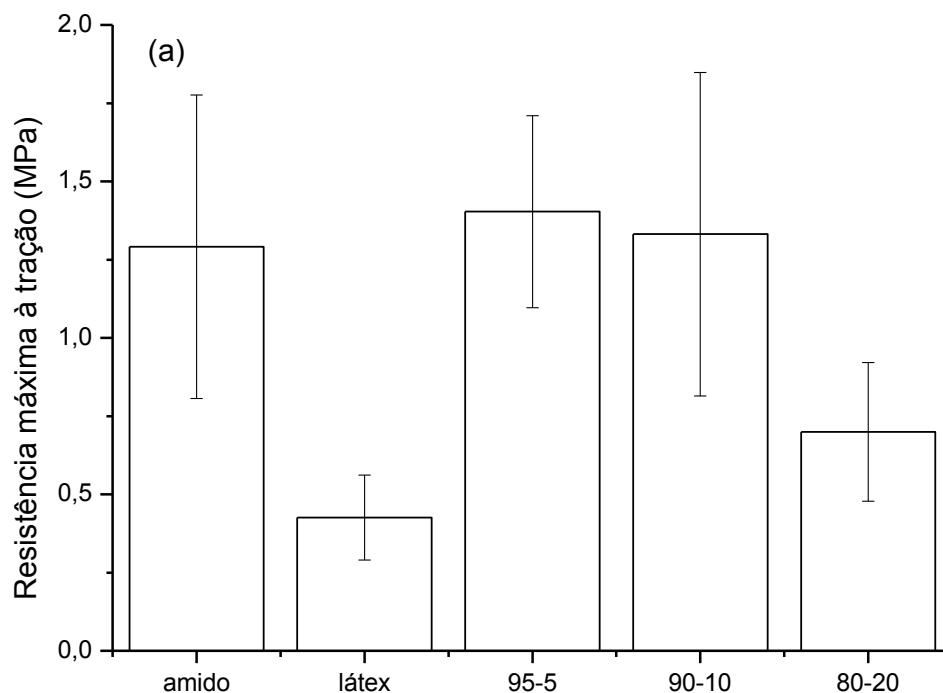
três eventos de degradação, como verificado na curva de TG do amido puro. O perfil da DTG observado para as blendas apresentam características de ambos os polímeros precursores em que se pode destacar eventos com T_{max} característicos de cada um (HELIODORO, 2013).

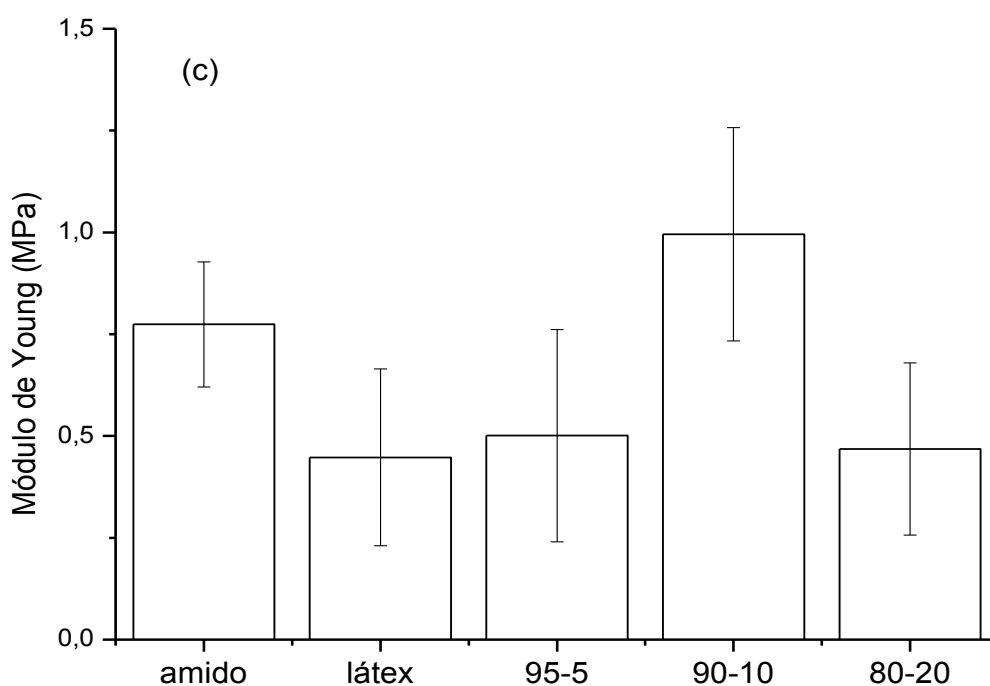
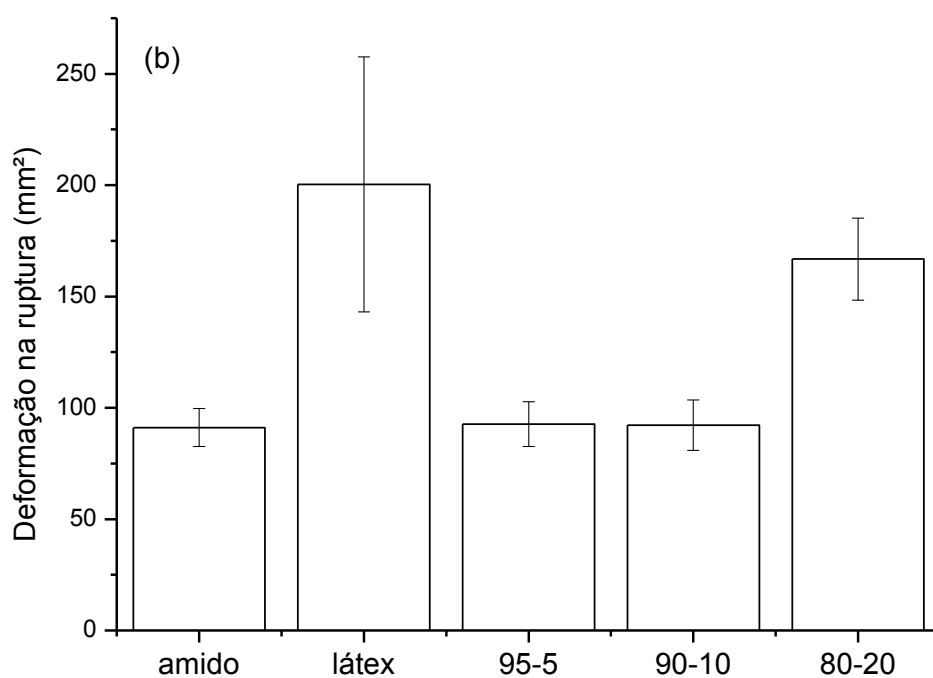
5.2.1.4 Ensaio Mecânico

As propriedades mecânicas das blendas são fundamentais para o uso como revestimento de fertilizante, porque são importantes para preservar seu comportamento como barreira física. Desta forma, o revestimento deve se manter íntegro por tempo suficiente para que ocorra a liberação do fertilizante controladamente.

O comportamento mecânico dos polímeros de partida amido e látex, as blendas amido-látex 95-5, 90-10 e 80-20 foram investigados quanto resistência máxima à tração, deformação na ruptura e Módulo de Young, e esses resultados podem ser verificados na Figura 15.

Figura 15. Propriedades mecânicas dos filmes amido, látex, e das blendas amido-látex 95-5,90-10 e 80-20, (a) resistência máxima à tração, (b) deformação na ruptura e (c) Módulo de Young





A resistência máxima à tração corresponde a maior força que o material suporta quando submetido à tração sem que este se rompa, sendo a relação entre a força (N) medida pela área transversal (mm²) inicial do corpo de prova.

Na Figura 15a verifica-se que o filme de amido apresentou o maior valor de resistência máxima à tração sendo de $1,29 \pm 0,49$ MPa em comparação com o filme de látex ($0,43 \pm 0,14$ MPa). Para as blendas observou-se que maior o teor de

látex, menor foi o valor dessa propriedade. As blendas amido-látex 95-5 ($1,40 \pm 0,3$ MPa) e 90-10 ($1,33 \pm 0,5$ MPa) apresentaram valores de resistência máxima à tração maior que o filme de amido puro.

A deformação na ruptura é uma propriedade que determina o quanto um corpo de prova pode ser deformado durante o estiramento até se romper. Na Figura 15b observa-se que o filme de látex puro apresentou o maior valor de deformação na ruptura, $200,359 \pm 57,3$ mm², enquanto o amido apresenta o menor valor, $91,151 \pm 8,61$ mm², como também verificado por Jacob, 2006. Verifica-se que a blenda com 20% de látex apresentou maior o valor dessa propriedade em comparação com as blendas amido - látex 95-5 e 90-10.

Esses resultados sugerem que, a blenda 80-20, se tornou mais flexível, diminuindo a resistência máxima à tração e aumentando o valor de deformação na ruptura dos mesmos.

O Módulo de Young ou módulo de elasticidade está associado com a energia necessária para deformar os ângulos e as distâncias entre os átomos da cadeia polimérica. Assim, quanto mais rígido for o material, maior o módulo elástico (CANEVAROLO, 2002).

Analisando a Figura 15c verifica-se que os filmes de polímeros puros, látex e amido, apresentaram um módulo de elasticidade de $0,447 \pm 0,22$ MPa e $0,774 \pm 0,15$ MPa respectivamente. A blenda 90-10 apresentou maior valor para a propriedade estudada, $0,995 \pm 0,26$ MPa sugerindo que, nesta proporção a blenda se tornou mais rígida que os polímeros puros, já para as blendas 95-5 e 80-20 foi obtido um valor de $0,501 \pm 0,26$ e $0,468 \pm 0,21$ MPa respectivamente, indicando que em 20% de látex a energia necessária para a deformação elástica se torna menor.

Os resultados obtidos a partir dessa análise demonstram que, a adição de látex nos filmes de amido melhora as propriedades mecânicas deste polímero, tornando viável o uso de blendas de amido e látex.

Para todas as blendas estudadas neste ensaio a que apresentou melhores propriedades mecânicas foi a 80-20, com menor valor de resistência máxima à tração, maior valor de deformação e menor valor no Módulo de Young, sendo um material mais flexível, apresenta boa resistência e capacidade de deformação, podendo adaptar-se as condições requeridas durante a sua aplicação.

5.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

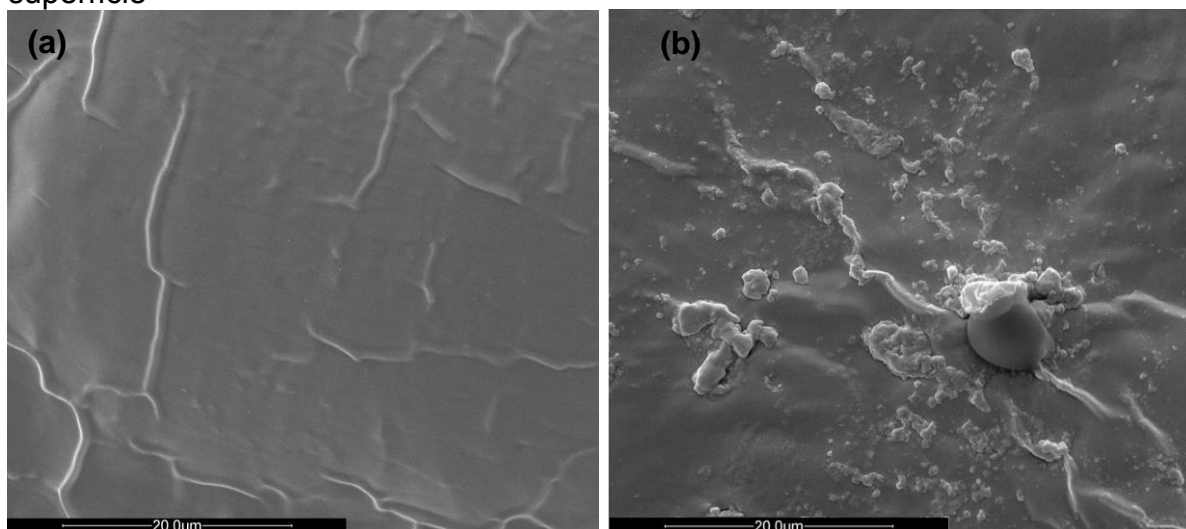
Na Figura 16 pode-se verificar as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos polímeros precursores, amido (a, b) e látex (c, d), e as blendas puras, 95-5 (e, f), 90-10 (g, h) e 80-20 (i, j), sendo essas analisadas na superfície de fratura crioscópica e na superfície livre.

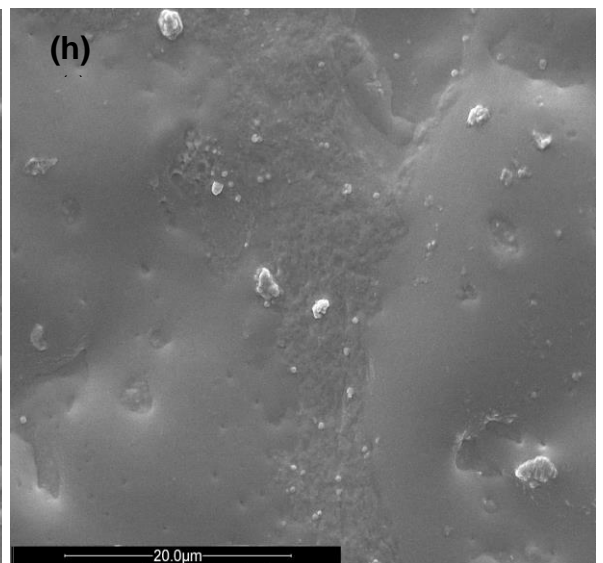
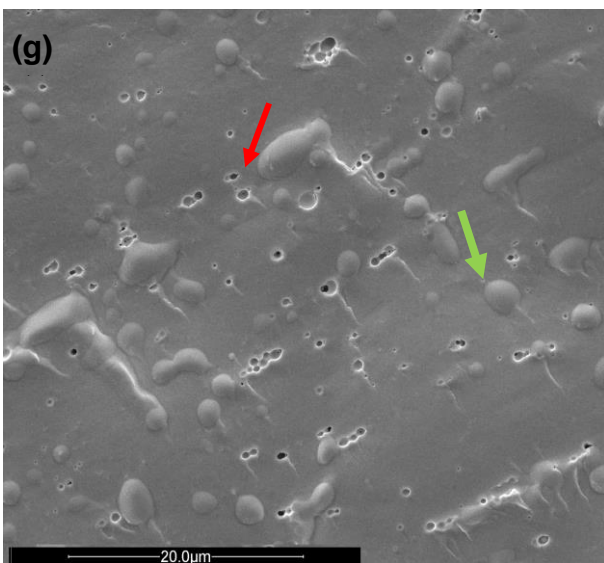
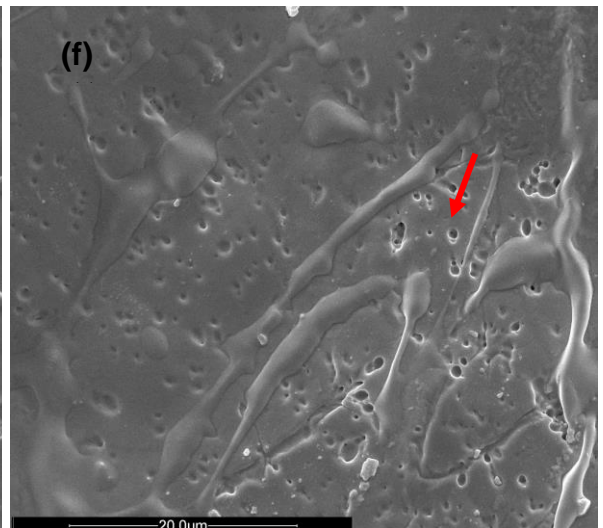
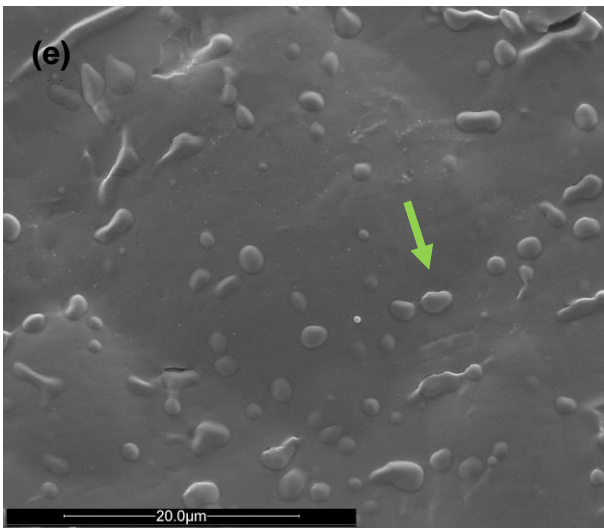
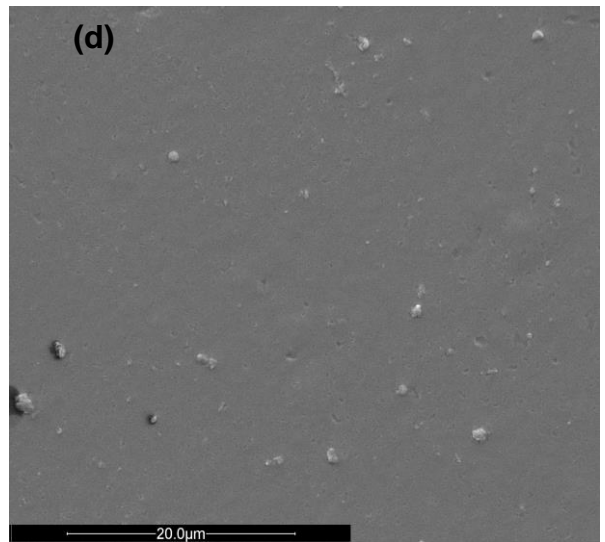
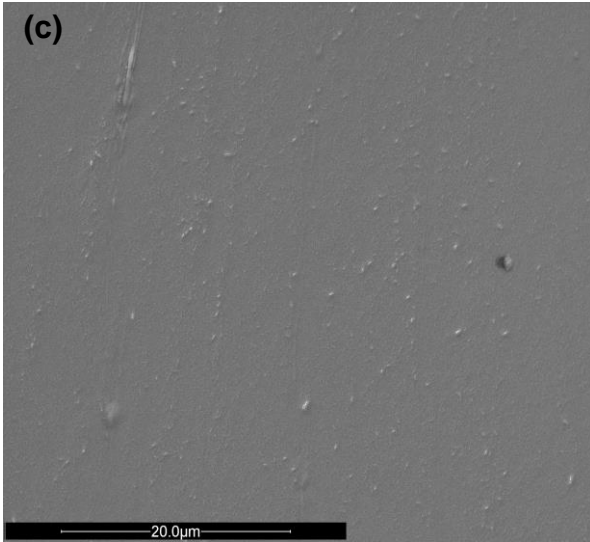
Percebe-se pelas imagens da superfície livre do filme de amido (Figuras 16 b) a presença de alguns agregados que podem estar relacionados a região do filme em que o grânulo do amido ainda mantém parcialmente sua estrutura, este mesmo aspecto é visualizado nas blendas amido-látex, e torna-se evidente na blenda 80-20 (Figura 16 j). As micrografias mostram que o filme de látex apresenta superfície com fase contínua, com morfologia regular (Figura 16 d).

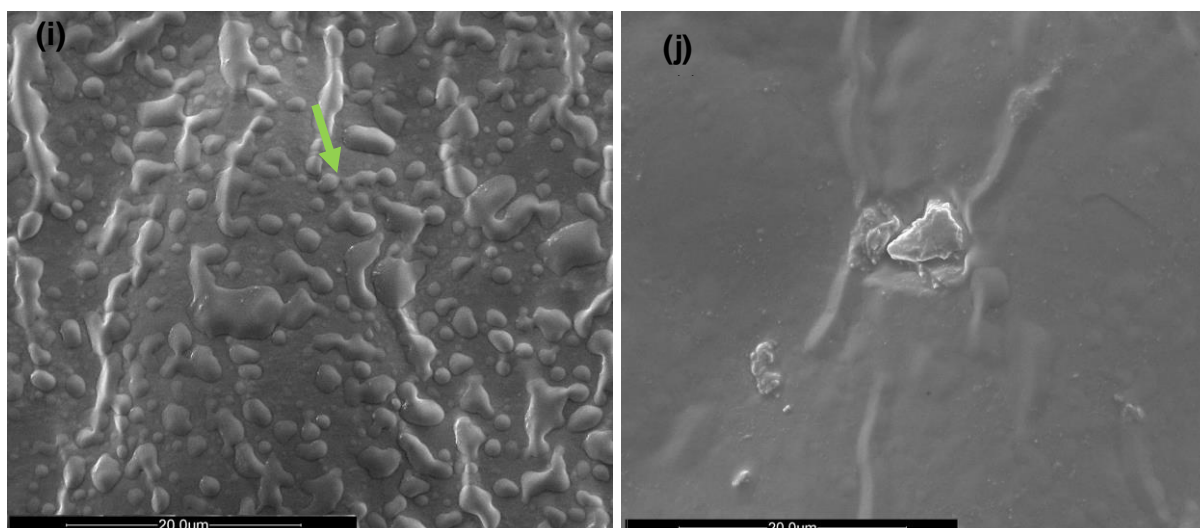
O látex apresenta a superfície de fratura crioscópica (Figura 16 c) homogênea enquanto para o amido (Figura 16 a) é possível verificar a presença de partes de grãos, provavelmente devido a gelatinização incompleta.

A adição de látex resultou em blendas com superfícies de fratura crioscópica levemente rugosas (Figura 16 e, g, i), observa-se a presença de partículas de formato circular (flechas em verde), demonstrando a formação de fases, sendo um indicio de imiscibilidade da blenda. Para a blenda 95-5 (Figura 16 f) e 90-10 (Figura 16 g) foram observados poros.

Figura 16. MEV dos filmes dos polímeros puros e das blendas amido/látex: (a) amido, fratura, (b) amido, superfície, (c) látex, fratura, (d) látex, superfície, (e) 95-5, fratura, (f) 95-5, superfície, (g) 90-10, fratura, (h) 90-10, superfície, (i) 80-20, fratura e (j) 80-20, superfície







5.2.1.6 Caracterização física dos polímeros e blendas

A solubilidade, umidade, permeabilidade ao vapor de água e cinética de intumescimento são parâmetros que estão diretamente relacionados com a interação da água com a matriz polimérica e fornecem informações sobre a utilização dos filmes como revestimento e seu comportamento durante a liberação de nutrientes.

A afinidade pela água é uma importante propriedade dos filmes de amido e blendas. Para casos de revestimento de fertilizante, idealmente, espera-se que o revestimento tenha alta adesão ao fertilizante para que não se separe e que seja insolúvel, mas seja permeável ao vapor de água (HAIM e DIMENSTEIN, 2017).

O revestimento precisa apresentar baixa solubilidade para que em contato com a umidade do solo este não seja solubilizado e/ou rompa. Para que isso não ocorra, é importante que eles tenham a capacidade de intumescer, não acarretando na liberação imediata dos nutrientes. Precisa também ser permeável para que o vapor de água penetre através do revestimento e comece a dissolver os nutrientes presentes no interior do revestimento para serem liberados.

5.2.1.6.1 Solubilidade, umidade e permeabilidade ao vapor de água

Na Tabela 3 estão apresentados os valores obtidos para o estudo de solubilidade, teor de umidade e PVA para os polímeros puros, amido e látex e as blendas amido-látex 95-5, 90-10 e 80-20.

Tabela 3. Solubilidade, teor de umidade e PVA para os polímeros puros e blendas amido/látex

Amostra	Solubilidade (%)	Teor de umidade (%)	PVA 10⁻¹¹ (g/msPa)
Amido	21,71 ^a ± 0,69	23,15 ^a ± 1,25	4,24 ^a ± 0,34
Látex	3,60 ^d ± 0,52	1,21 ^c ± 0,14	1,23 ^b ± 0,83
95-5	16,88 ^b ± 1,48	22,44 ^a ± 0,47	4,21 ^a ± 0,72
90-10	15,99 ^b ± 0,54	22,01 ^a ± 0,28	4,18 ^a ± 0,23
80-20	12,72 ^c ± 0,32	19,27 ^b ± 0,82	3,24 ^{ab} ± 0,84

As médias ± desvios-padrão seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente a um nível de significância de 5 %, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

O coeficiente de solubilidade determina o comportamento da molécula de água com relação à superfície da matriz polimérica. Observa-se na Tabela 3 que o filme de amido apresentou maior solubilidade, 21,71 %. Já ao adicionar látex verifica-se que a solubilidade é diminuída, devido à hidrofobicidade da borracha natural. As blendas 95-5 (16,88 %) e 90-10 (15,99 %) não se diferenciam estatisticamente ($p < 0,05$).

A redução da solubilidade com a adição do látex é relevante para aplicação das blendas como revestimento, isto porque, revestimentos que apresentem menor solubilidade são capazes de prolongar a disponibilidade dos nutrientes (MATOS, 2017).

O teor de umidade residual é um parâmetro que diz sobre a susceptibilidade a alterações durante o armazenamento e utilização dos fertilizantes revestidos. Os resultados da Tabela 3 mostram que o filme de látex foi o que menos reteve umidade após o ensaio (1,21 %). A blenda com maior quantidade de látex, 80-20, apresentou menor umidade, 19,27 % em relação a 95-5 (22,44 %) e 90-10 (22,01 %) que não se diferenciaram ($p < 0,05$).

A permeabilidade ao vapor de água é a medida da facilidade com que um material pode ser penetrado pelo vapor de água. Segundo a norma ASTM E96-95, a permeabilidade é a taxa de propagação do vapor de água por unidade de área de um material plano de espessura unitária induzida por uma diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, sob condições fixas de temperatura e umidade (MCHUGH e KROCHTA, 1994).

O transporte de vapor de água através de filmes poliméricos ocorre em quatro etapas: primeiro, acontece a adsorção do vapor de água na superfície do

polímero, segundo, solubilização do vapor de água na matriz polimérica, terceiro, difusão do vapor de água através do polímero e quarto, dessorção do vapor de água na outra superfície do polímero (ROY et al., 2000).

Várias propriedades dos materiais poliméricos podem influenciar o transporte através de matrizes poliméricas, tais como: estrutura química, distribuição de massa molar, cristalinidade, existência de grupos polares, de ligações cruzadas entre outros. Na mistura de dois polímeros, as características de cada polímero acrescidas das mudanças ocasionadas no processo de mistura influem diretamente nas propriedades de transporte das blendas (HELIODORO, 2013).

Na Tabela 3 observa-se que a permeabilidade ao vapor de água tende a diminuir com a adição de látex para todas as blendas estudadas, porém não se diferenciou significativamente ($p < 0,05$), e como esperado, o látex, apresentou menor permeação ao vapor de água, sendo de $1,23 \times 10^{-11}$ g/ msPa devido principalmente à estrutura química responsável por sua hidrofobicidade.

A permeabilidade ao vapor de água é um fator chave que reflete a capacidade de liberação de nutrientes dos fertilizantes revestidos com polímeros. Os valores de PVA obtidos para os revestimentos são menores que os verificados na literatura em cerca de 100 vezes para filmes de quitosana e amido, nanocelulose e fécula de mandioca, quitosana e polietileno (WEI et al., 2017).

A PVA de um revestimento deve ser baixa para que o tempo de liberação seja prolongado. A capacidade de retardar a liberação e, assim, fornecer um padrão de liberação lento é muito importante do ponto de vista agrônômico e ambiental (SHAVIV, RABAN e ZAIDEL, 2003).

Considerando as características físicas a blenda que mais se adequaria para o uso como revestimento de nutriente é a 80-20, a qual apresentou menor solubilidade, umidade e PVA entre as blendas estudadas.

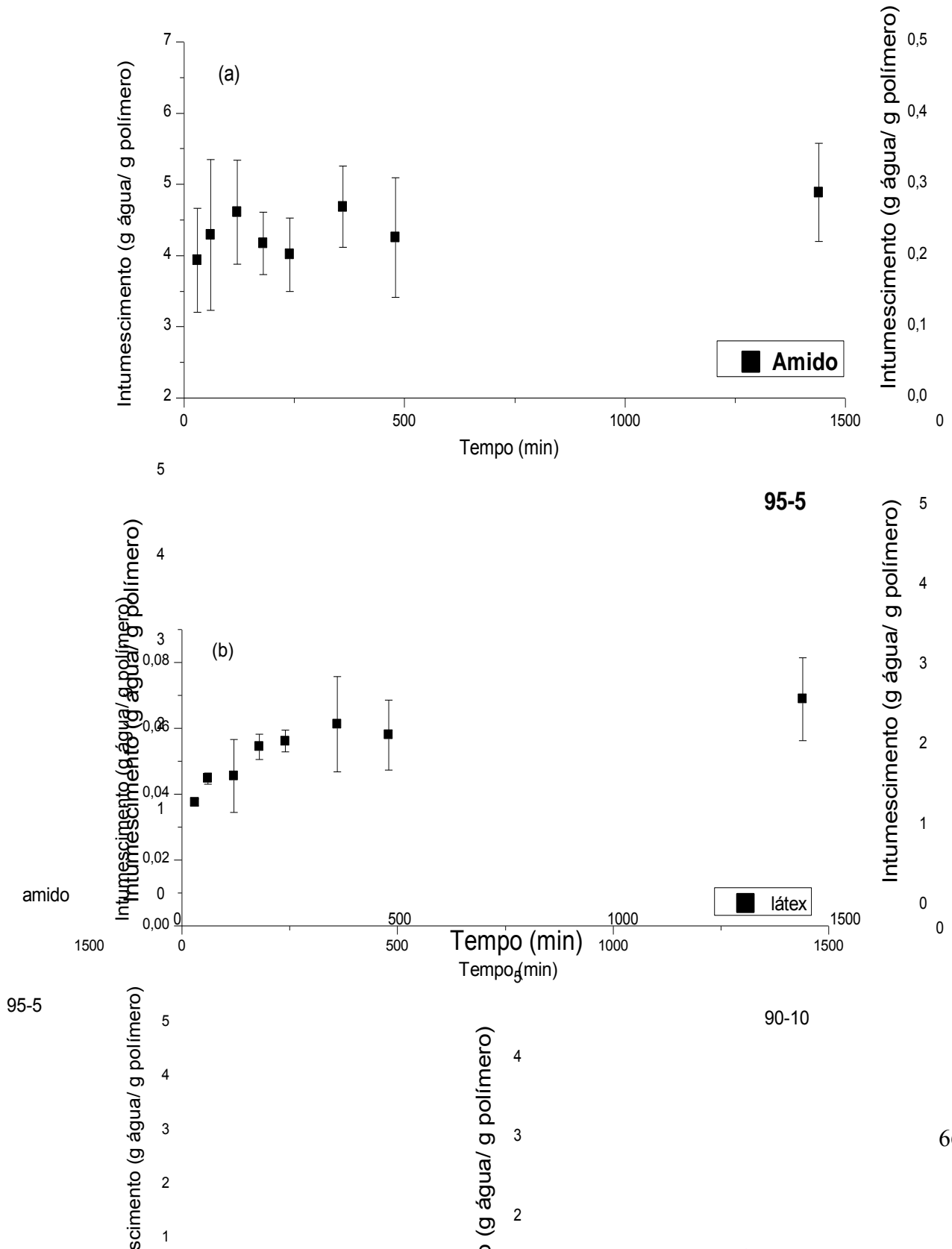
5.2.1.6.2 Cinética de intumescimento

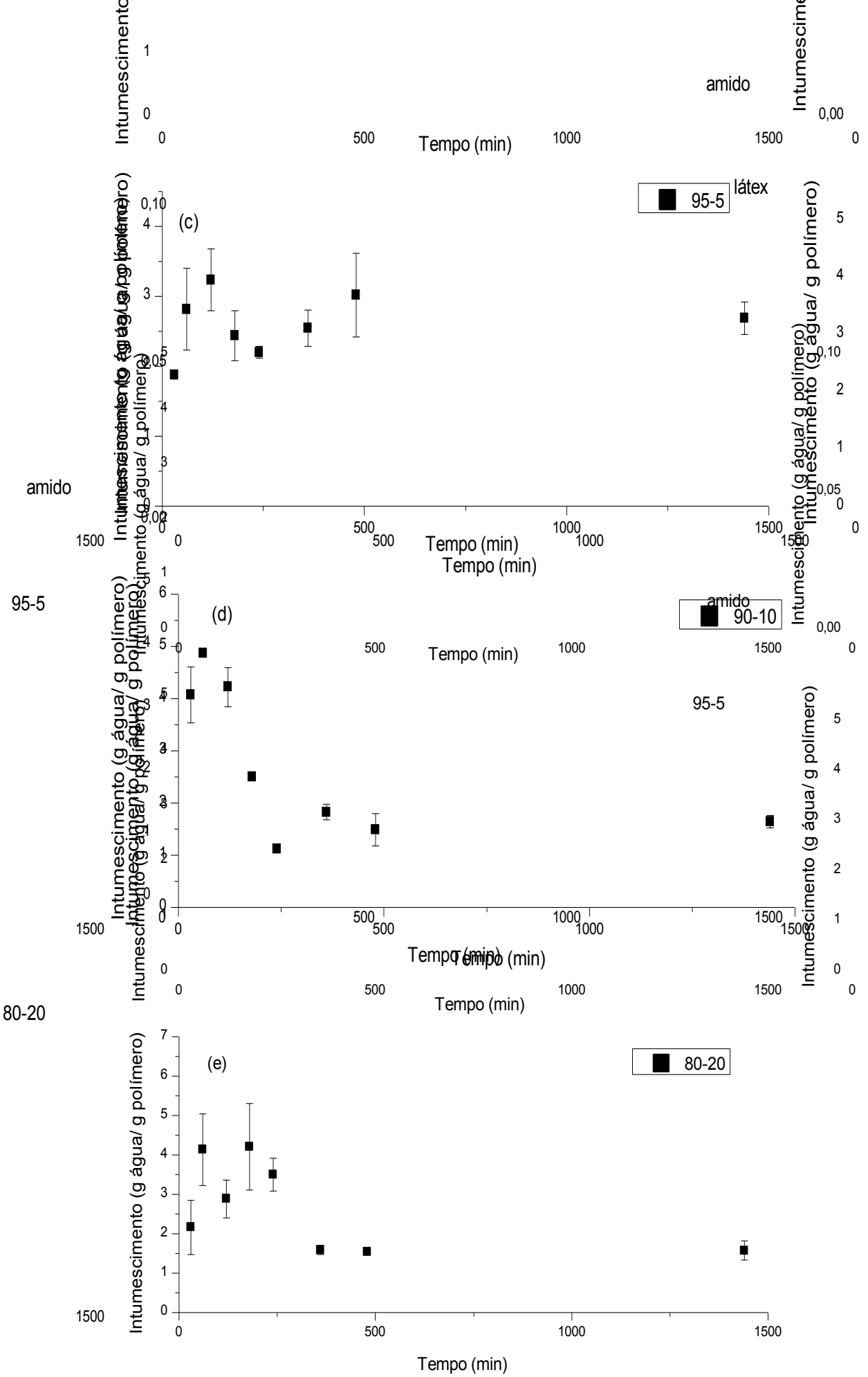
A finalidade deste ensaio é observar o comportamento do revestimento em presença de água, se este apresenta propriedade de intumescimento ou se após determinado período de tempo o revestimento irá se romper. Verificou-se

experimentalmente que no tempo máximo de permanência em água, 24 horas, o revestimento se manteve íntegro.

Os gráficos de absorção de água em função do tempo para os filmes das blendas, do látex e do amido estão apresentados na Figura 17.

Figura 17. Intumescimento em água em função do tempo para (a) filmes de amido, (b) filmes de látex e para as blendas amido-látex (c) 95-5, (d) 90-10 e (e) 80-20





Em um tempo de absorção semelhante, misturas com maior proporção de amido exibem maior absorção de água, isto porque, uma das propriedades físicas do amido é sua natureza hidrofílica. Desta forma, nas amostras de blendas, a água é absorvida principalmente pelo amido, em que as hidroxilas presentes em sua matriz polimérica realizam ligação de hidrogênio com a água. A borracha é hidrofóbica e sua absorção de água pode ser desprezada (JOHNS e RAO, 2008).

As blendas amido-látex 90-10 (Figura 17d) e 80-20 (Figura 17e) apresentam elevado intumescimento em menores tempos, e ao aumentar o tempo, exibem diminuição do valor de água absorvido. Isso pode ser resultado da retrogradação do amido em que ocorre um rearranjo da matriz polimérica a partir da reassociação das ligações de hidrogênio entre as cadeias do amido, essa forte interação das cadeias entre si promove a saída de água do sistema por um efeito de sinérese (MALI, GROSSMANN e YAMASHITA, 2010).

5.2.2 Caracterização das blendas incorporadas com MAP

5.2.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

Nas Figuras 18, 19 e 20 estão apresentados os espectros de infravermelho para as blendas amido-látex incorporadas com MAP. Ao comparar as blendas puras com as blendas incorporadas de 100 e 200 mg/dm³ de MAP verifica-se o aparecimento de uma banda em aproximadamente 3259 cm⁻¹ e 1292 cm⁻¹, atribuídas respectivamente ao estiramento de N-H e estiramento simétrico P=O, essas ligações são referentes ao di-hidrogenofosfato de amônio, MAP. O aparecimento dessas bandas sugere que a incorporação de fósforo nas blendas foi eficiente (SILVERSTEIN et al., 2007; MOUSTAFA e EI-EGILI, 1998).

Figura 18. Espectro na região do infravermelho para as blendas amido/látex e amido-látex-MAP: 95-5, 95-5-100 e 95-5-200

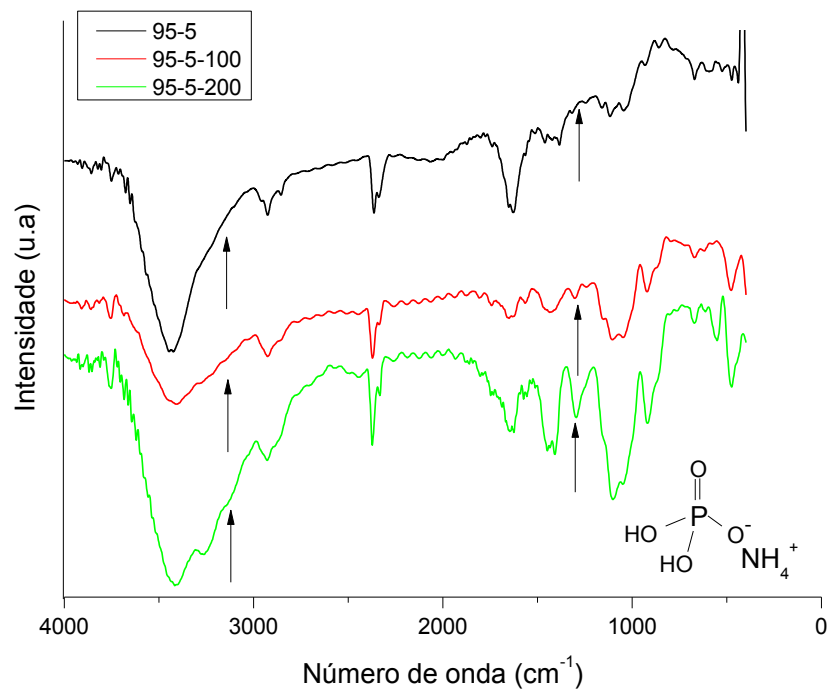


Figura 19. Espectro na região do infravermelho para as blendas amido/látex e amido-látex-MAP: 90-10, 90-10-100 e 90-10-200

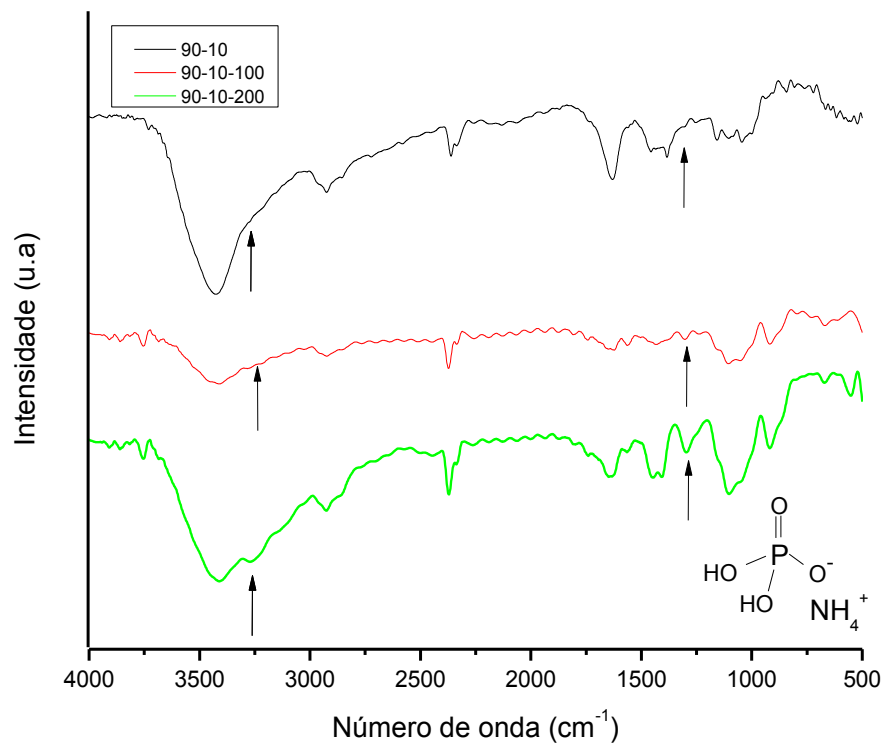
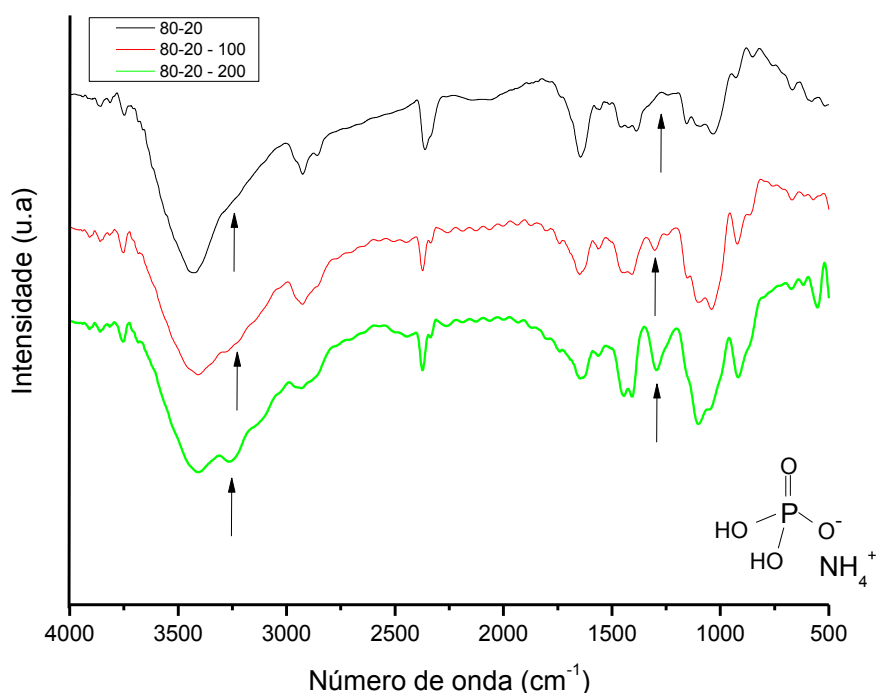


Figura 20. Espectro na região do infravermelho para as blendas amido/látex e amido-látex-MAP: 80-20, 80-20-100 e 80-20-200



5.2.2.2 Análise termogravimétrica

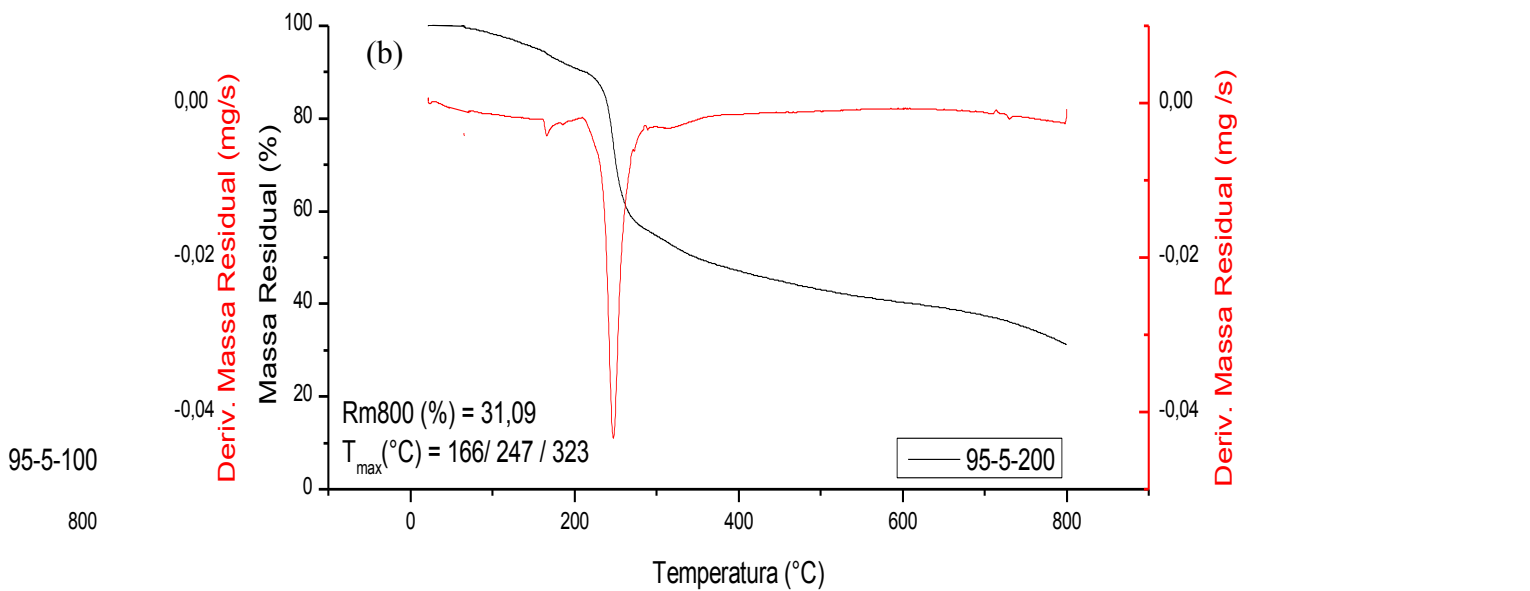
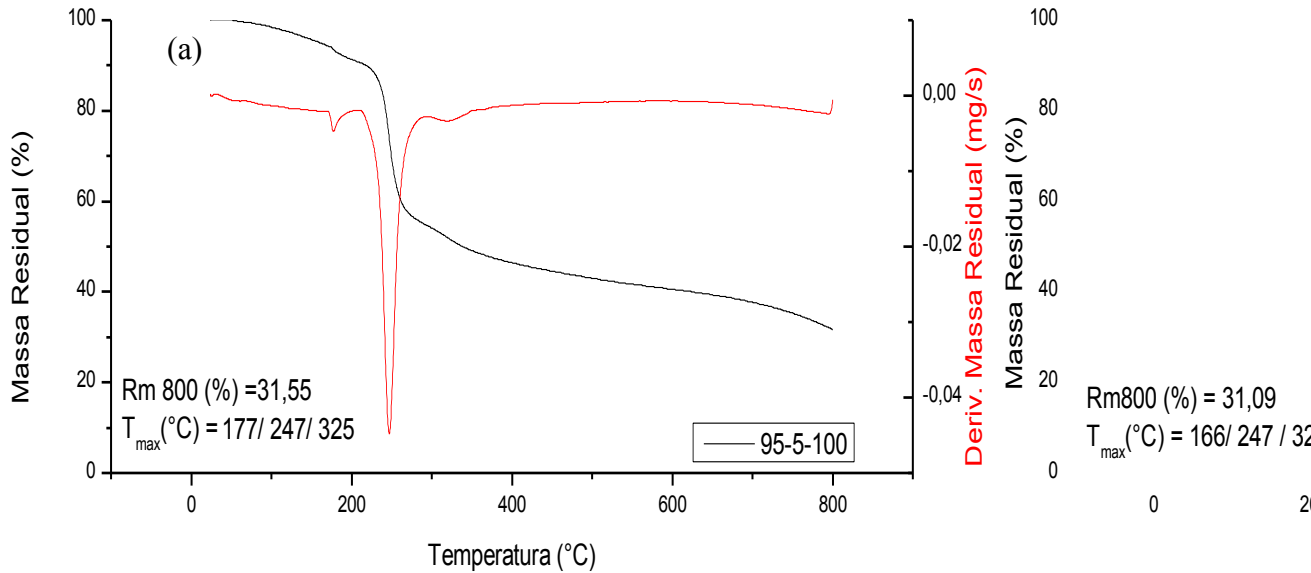
Na Figura 21 estão apresentadas as curvas de TG e DTG para as amostras de blendas amido-látex incorporadas com MAP nas proporções 100 e 200 mg/dm³.

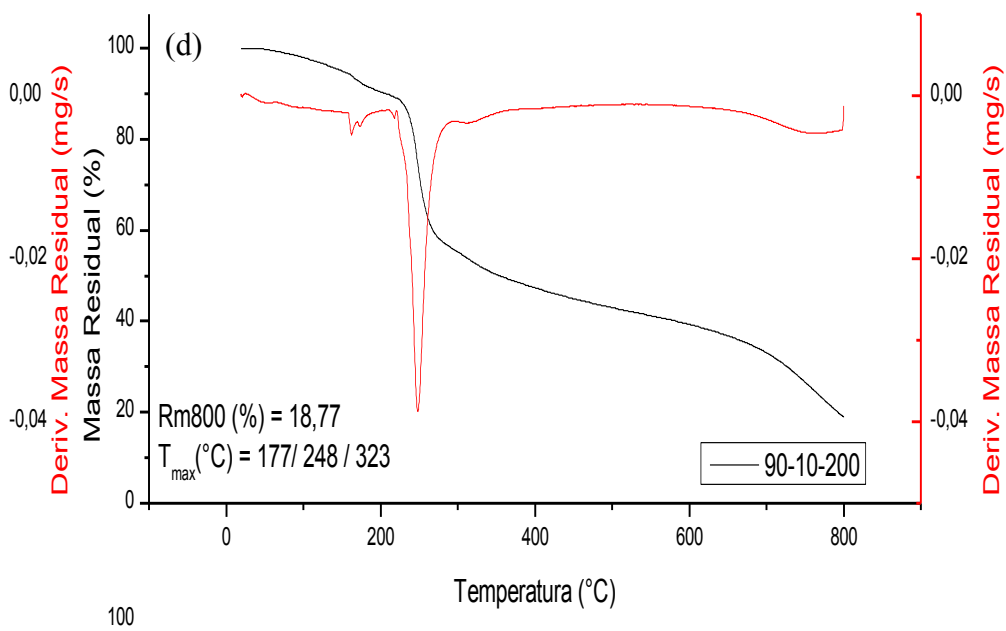
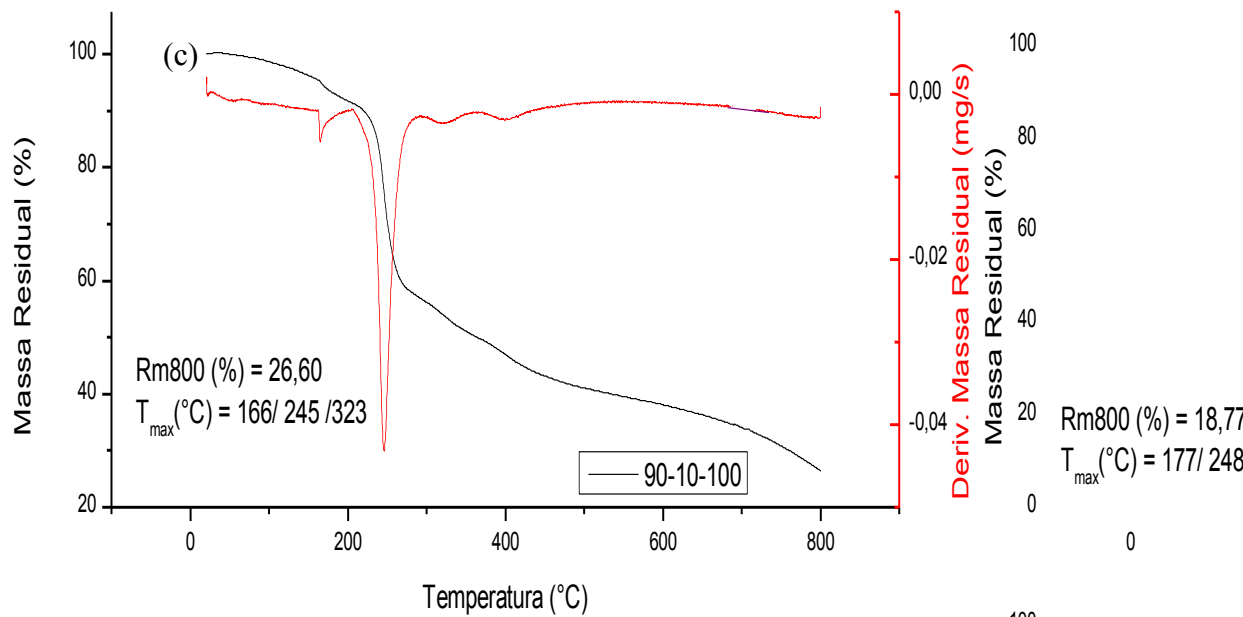
O mesmo comportamento é verificado para todas as blendas analisadas em que se observa três eventos de perda de massa. O primeiro na faixa de 166 a 179 °C corresponde a degradação do MAP, o segundo em 245 a 248 °C ocorre a degradação térmica do amido e o terceiro em 323 a 325 °C tem-se a degradação da borracha natural.

Comparando-se a DTG das blendas puras (Figura 14) com as incorporadas com MAP (Figura 21), verifica-se que a temperatura máxima de degradação do segundo evento, referente à degradação térmica do amido, que antes acontecia em aproximadamente 350 °C deslocou-se para aproximadamente 250 °C com a adição de MAP. Esta diferença sugere uma interação entre a matriz polimérica e o sal, além de demonstrar a diminuição de estabilidade térmica das blendas

incorporadas. A redução na estabilidade térmica não afeta a perspectiva de aplicação das blendas como revestimento para liberação controlada.

Figura 21. TG e DTG das blendas amido-látex incorporadas com MAP, (a) 95-5-100, (b) 95-5-200, (c) 90-10-100, (d) 90-10-200 (e) 80-20-100, e (f) 80-20-200



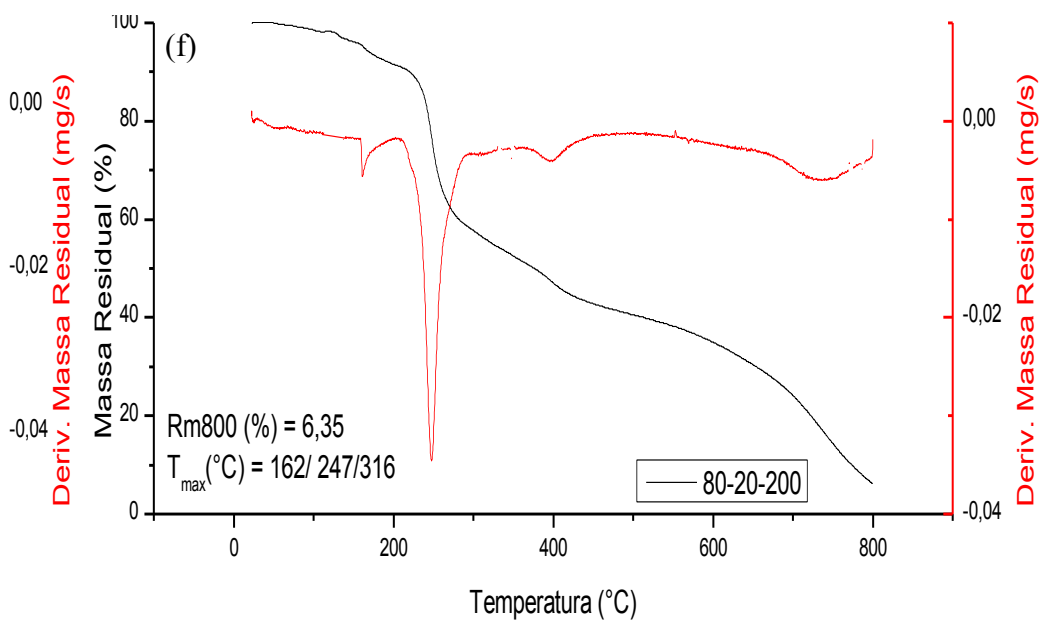
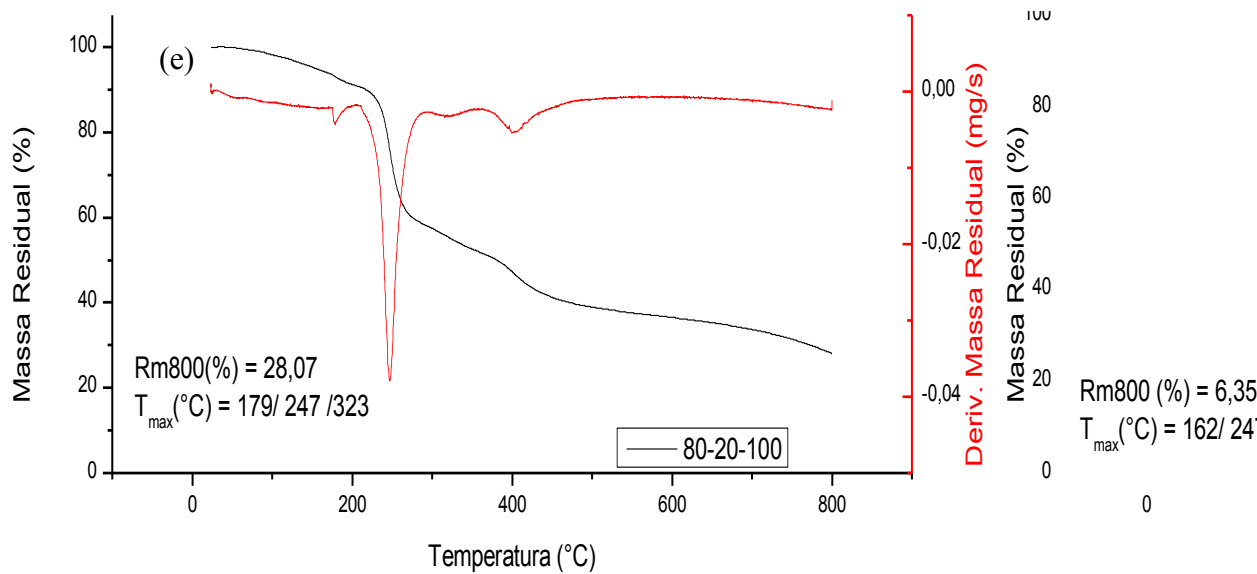


90-10-100

600

800

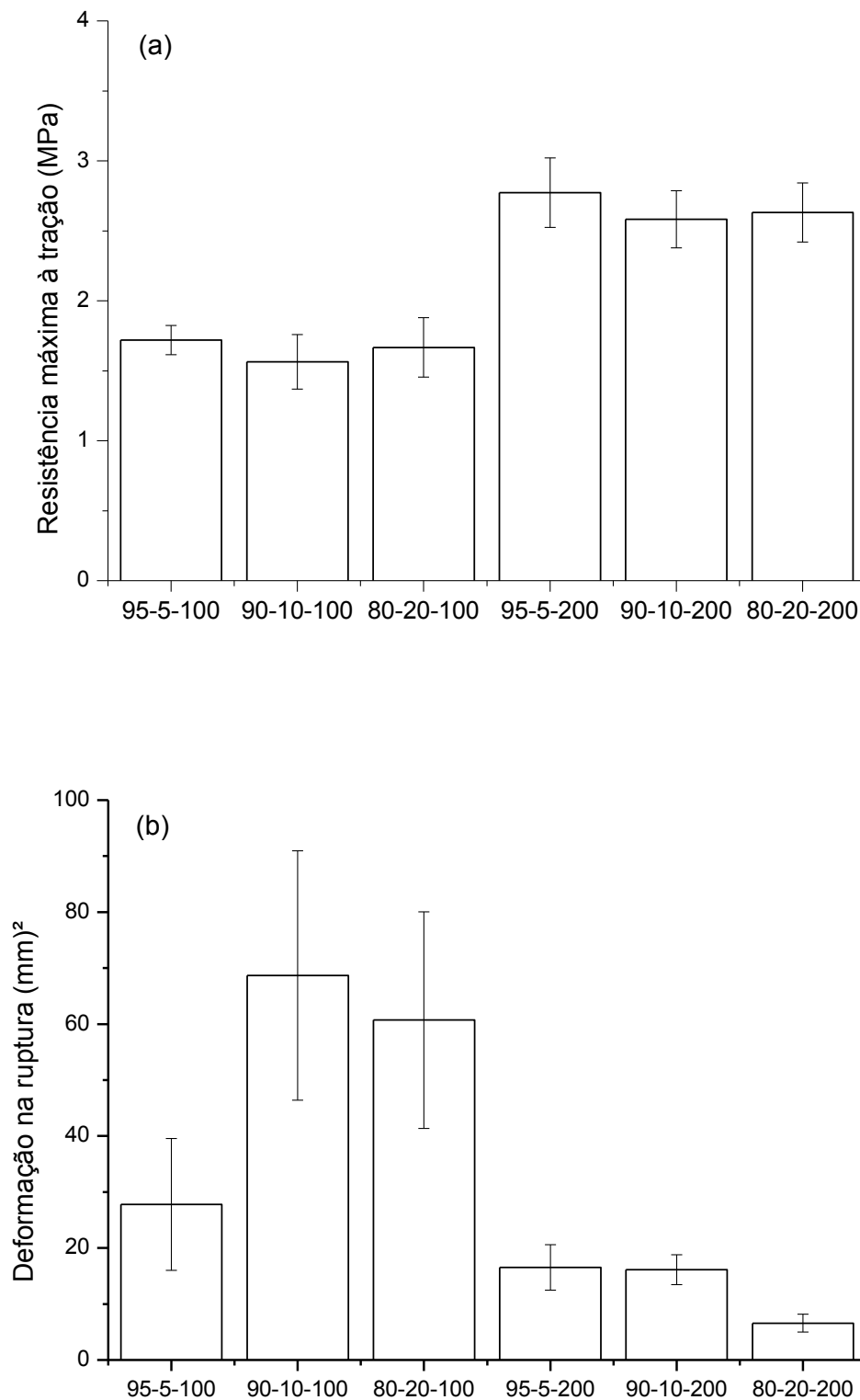
100

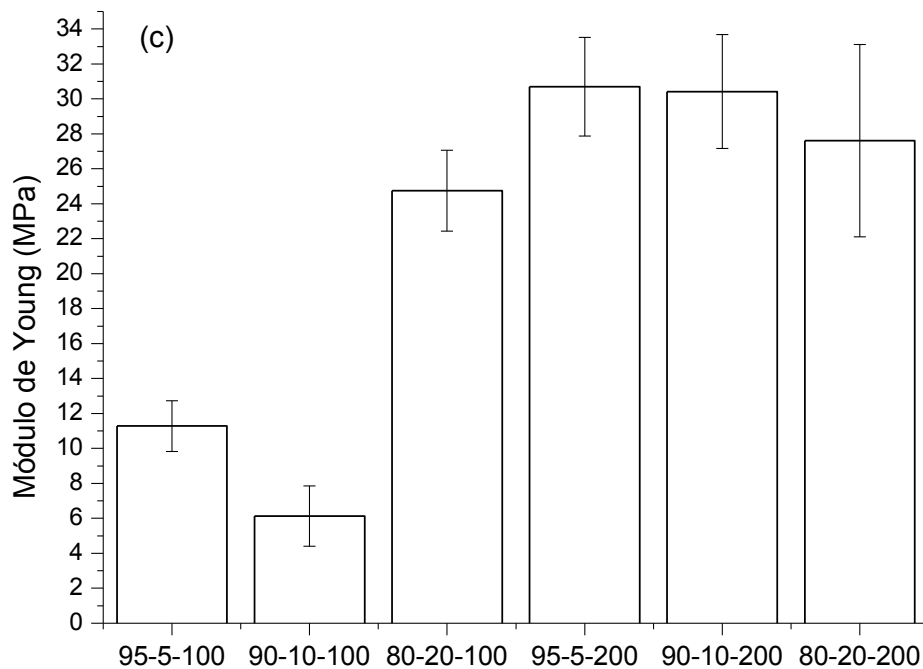


5.2.2.3 Ensaio mecânico

O comportamento mecânico das blendas amido-látex incorporadas com MAP nas duas proporções 100 e 200 mg/dm³ foram investigados quanto à resistência máxima à tração, deformação na ruptura e Módulo de Young. Esses resultados estão apresentados na Figura 22 a, b e c respectivamente.

Figura 22. Propriedades mecânicas das blendas amido-látex incorporadas com MAP: 95-5-100, 90-10-100, 80-20-100, 95-5-200, 90-10-200 e 80-20-200 (a) resistência máxima à tração, (b) deformação na ruptura e (c) Módulo de Young





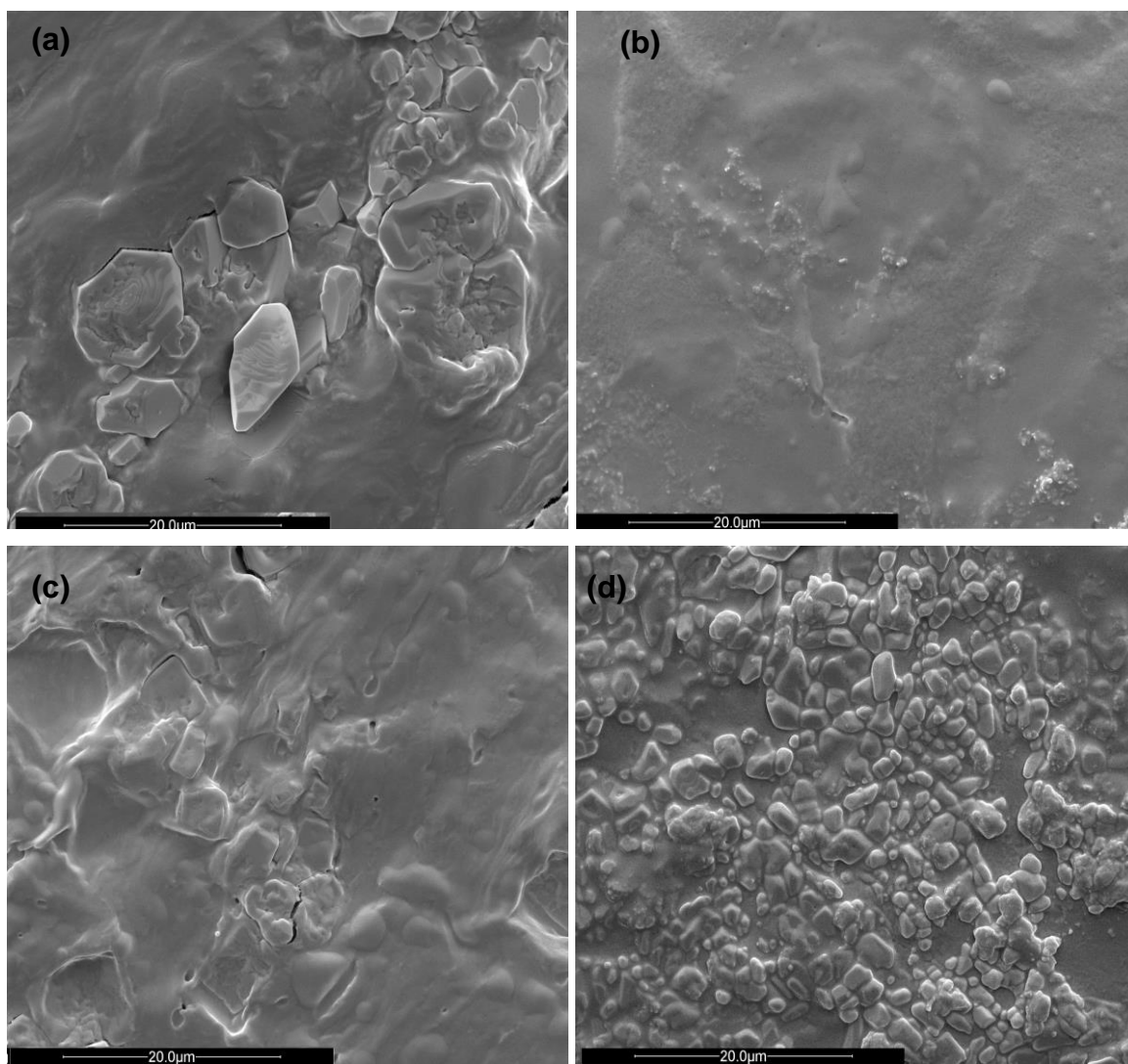
Na Figura 22 foi possível comparar os valores obtidos para as blendas incorporadas com MAP nas proporções de 100 e 200 mg/dm³ e verificou-se que, a adição de MAP tem efeito sobre a rigidez dos materiais, e que este efeito se torna maior para as blendas com maior quantidade de MAP.

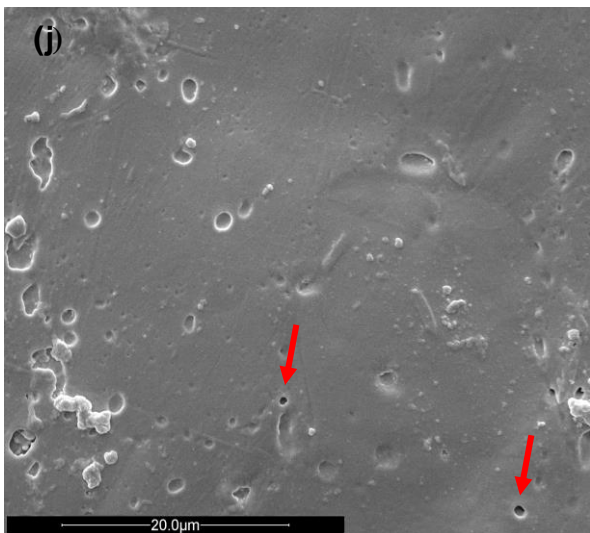
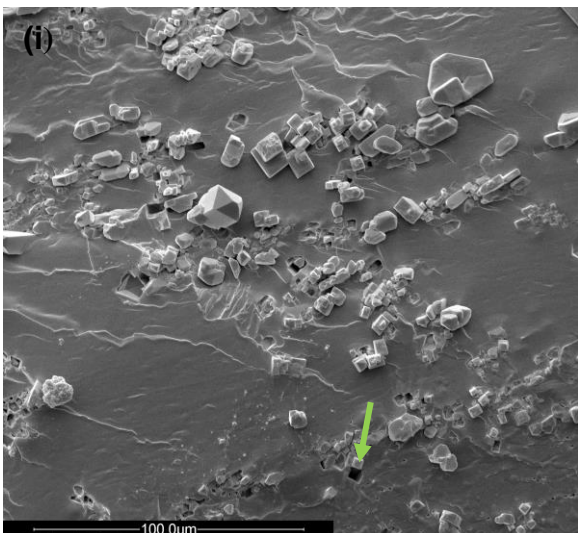
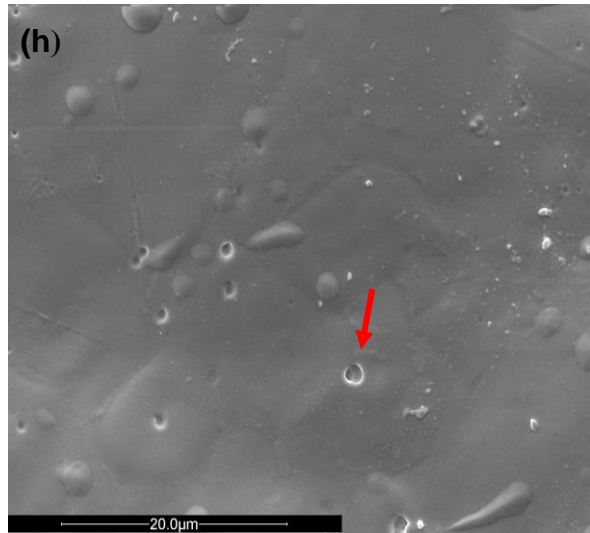
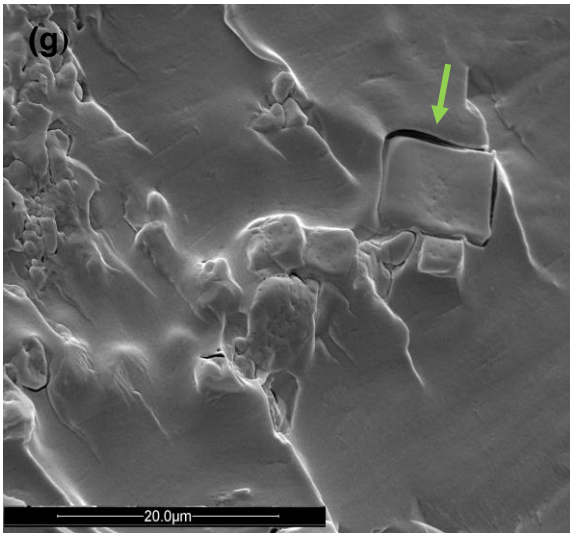
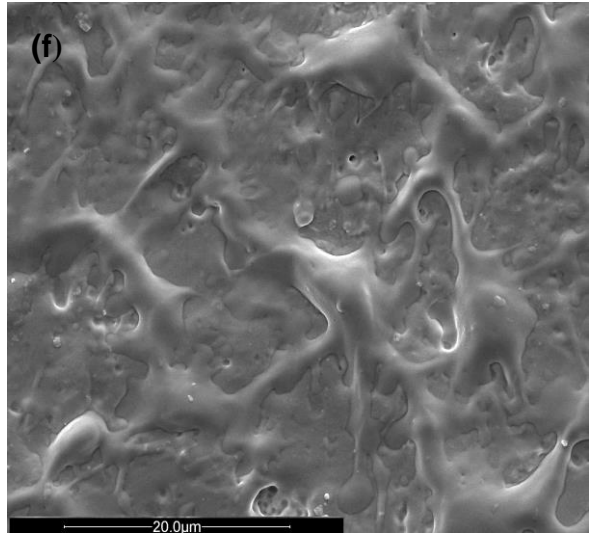
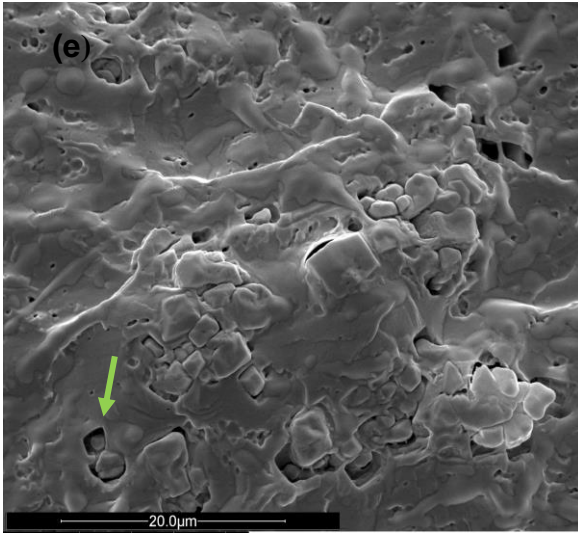
Nota-se que as blendas 90-10-100 e 90-10-200 apresentaram menores valores de resistência máxima à tração (Figura 22a, c) e módulo de Young e maior valor de deformação na ruptura (Figura 22b), sugerindo que estes materiais apresentam propriedades mecânicas mais adequadas (mais flexível e menos rígido que os demais) para a aplicação como revestimento.

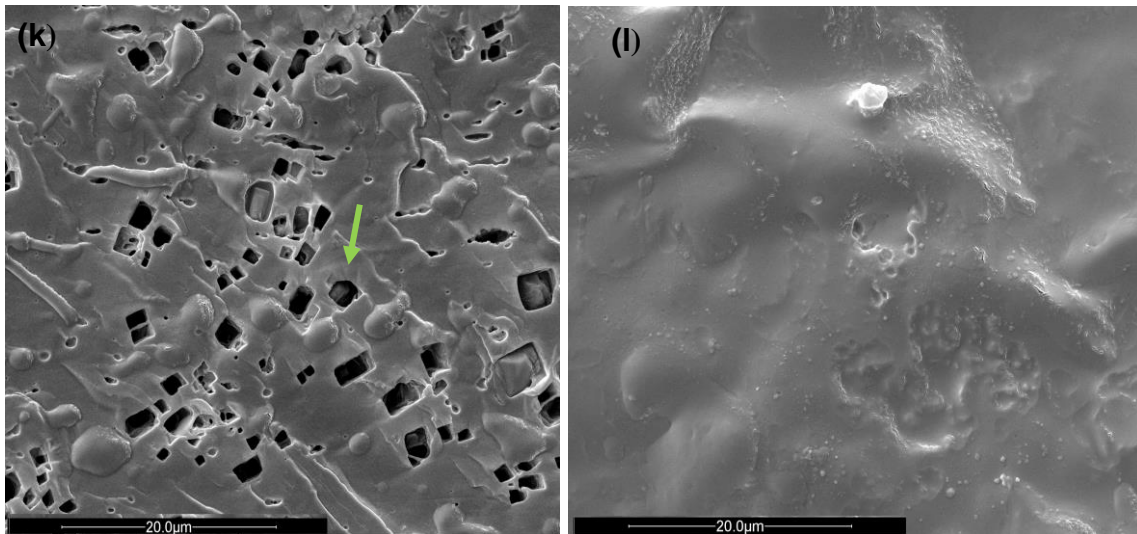
5.2.2.4 Microscopia eletrônica das blendas incorporadas

Na Figura 23 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura crioscópica e da superfície livre de filmes das blendas amido-látex incorporadas com MAP nas proporções de 100 e 200 mg/dm³.

Figura 23. Imagens de MEV das blendas amido-látex incorporadas com MAP, (a) 95-5-100, fratura, (b) 95-5-100, superfície, (c) 90-10-100, fratura, (d) 90-10-100, superfície, (e) 80-20-100, fratura, (f) 80-20-100 superfície, (g) 95-5-200, fratura, (h) 95-5-200, superfície, (i) 90-10-200, fratura, (j) 90-10-200, superfície, (2) 80-20-100, fratura e (l) 80-20-200 superfície



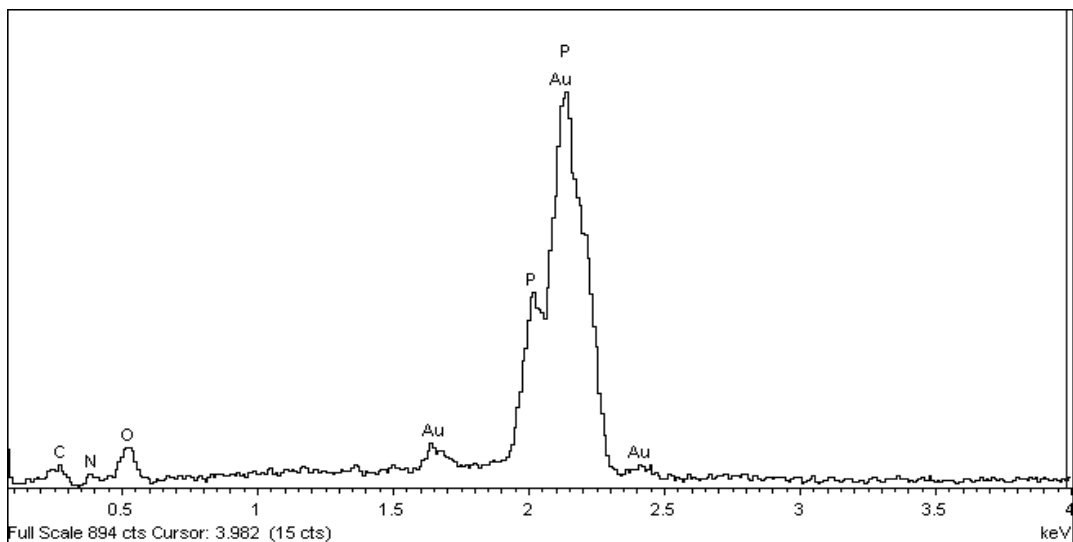




Para todas as imagens de superfície de fratura crioscópica foi possível verificar estruturas de formato cúbicos, sendo estas referente ao MAP de acordo com a microanálise de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) verificada na Figura 24 que identificou a presença de fósforo nas amostras. A presença de vazios observada nas imagens das blendas fraturadas é devido ao descolamento do sal (setas em verde).

Para as imagens de superfície livre verifica-se que o MAP se encontra uniformemente recoberto pela matriz de amido e látex, com superfície compacta sem a presença de falhas no revestimento. Para as blendas 95-5-200 (Figura 23 h) e 90-10-200 (Figura 23 j) pode ser observada a presença de poros (setas em vermelho).

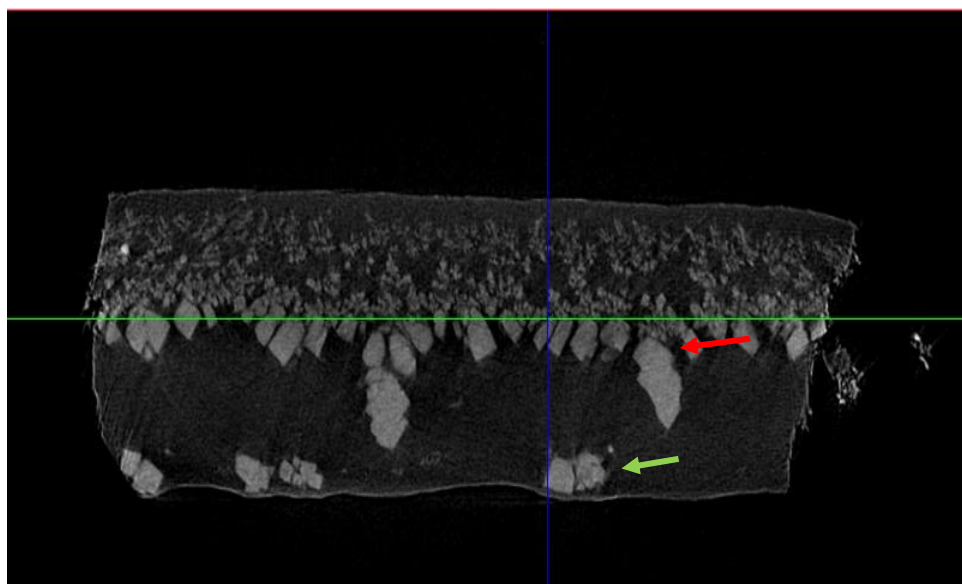
Figura 24. Espectro de raios-X por dispersão em energia da blenda amido-látex incorporadas com MAP 95-5-100



5.2.2.5 Microtomografia das blendas incorporadas

A microtomografia computadorizada de raios X (μ TC) é uma técnica de imagem não invasiva e não destrutiva que permite a visualização de estruturas internas de uma amostra. Na Figura 25 apresenta-se a imagem bidimensional da estrutura interna da blenda de amido e látex incorporada com MAP, 95-5-200. Nesta imagem, pode-se verificar a presença do MAP em maior quantidade na região central (seta em vermelho) e a presença de menores quantidades dispersas nas camadas externas (seta em verde).

Figura 25. Estrutura interna da blenda amido- látex- MAP 95-5-200 obtida por μ TC



A análise de microtomografia permite a obtenção de dados de porosidade e volume de poros, Tabela 4.

Tabela 4. Volume e porosidade fechada e aberta das blendas incorporadas com 100 e 200 mg/dm³ de MAP

Parâmetros	95-5-100	90-10-100	80-20-100	95-5-200	90-10-200	80-20-200
Porosidade fechada (%)	1,42381	2,09315	1,96163	1,26467	1,05643	1,16447
Volume de poros fechados (mm³)	0,06951	0,22368	0,06736	0,05661	0,17893	0,09093
Superfície de poros fechados (mm²)	56,72678	86,40185	69,54642	69,68862	106,37586	88,95335
Porosidade aberta (%)	15,40347	12,96750	11,53263	14,44485	18,11205	16,14604
Volume de poros abertos (mm³)	0,88897	1,59220	0,44763	0,75580	3,74616	1,50359
Porosidade total (%)	16,60797	14,78922	13,26803	15,52685	18,97714	17,12249
Volume total de poros (mm³)	0,95848	1,81588	0,51499	0,81241	3,92509	1,59452

Na Tabela 4 observa-se que entre as blendas incorporadas com 100 mg/dm³ de MAP a blenda amido-látex 95-5-100 apresentou maior porosidade total e aberta e a blenda amido-látex 90-10-100 o maior volume de poros abertos e fechados, além de maior superfície de poros fechados.

Entre as blendas de amido-látex incorporadas com 200 mg/dm³ de MAP a blenda 90-10-200 apresentou maiores valores para todas os parâmetros estudados. Pela análise não foi possível relacionar a proporção de látex em cada blenda com a formação de poros.

Nas Figuras 26, 27, 28, 29, 30 e 31 tem-se a distribuição do volume de poros em porcentagem em relação ao diâmetro do poro. Observa-se que para todas as blendas o volume de poros é maior para diâmetros entre 0,004 e 0,008 mm, indicando que o material apresenta poros do tipo mesoporos que contribuem para uma liberação mais controlada (GUELF, 2017).

Figura 26. Distribuição de volumes de poros (%) em relação ao diâmetro médio (mm) para a blenda amido-látex- MAP 95-5-100

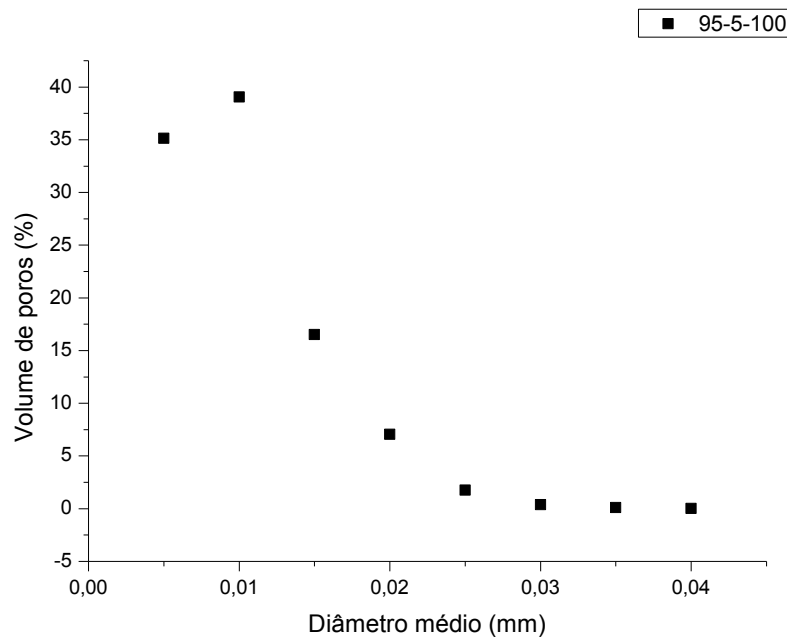


Figura 27. Distribuição de volumes de poros (%) em relação ao diâmetro médio (mm) para a blenda amido-látex- MAP 90-10-100

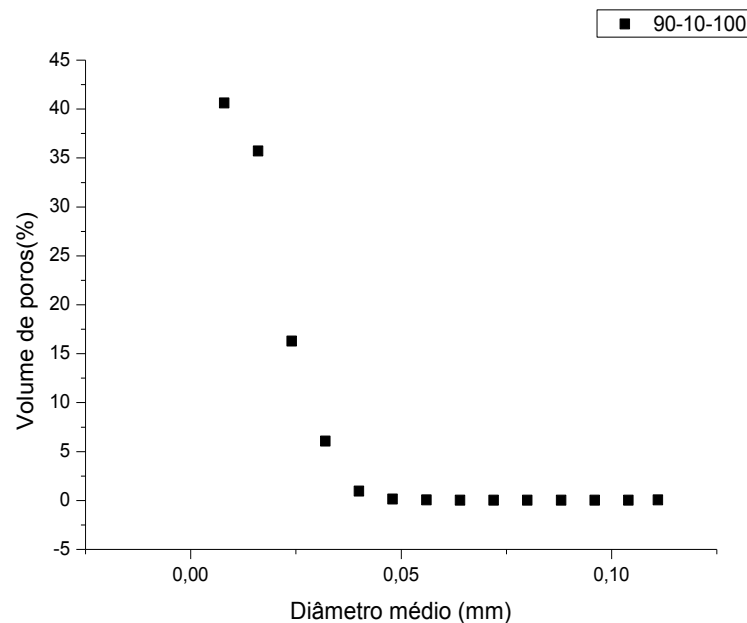


Figura 28. Distribuição de volumes de poros (%) em relação ao diâmetro médio (mm) para a blenda amido-látex- MAP a 80-20-100

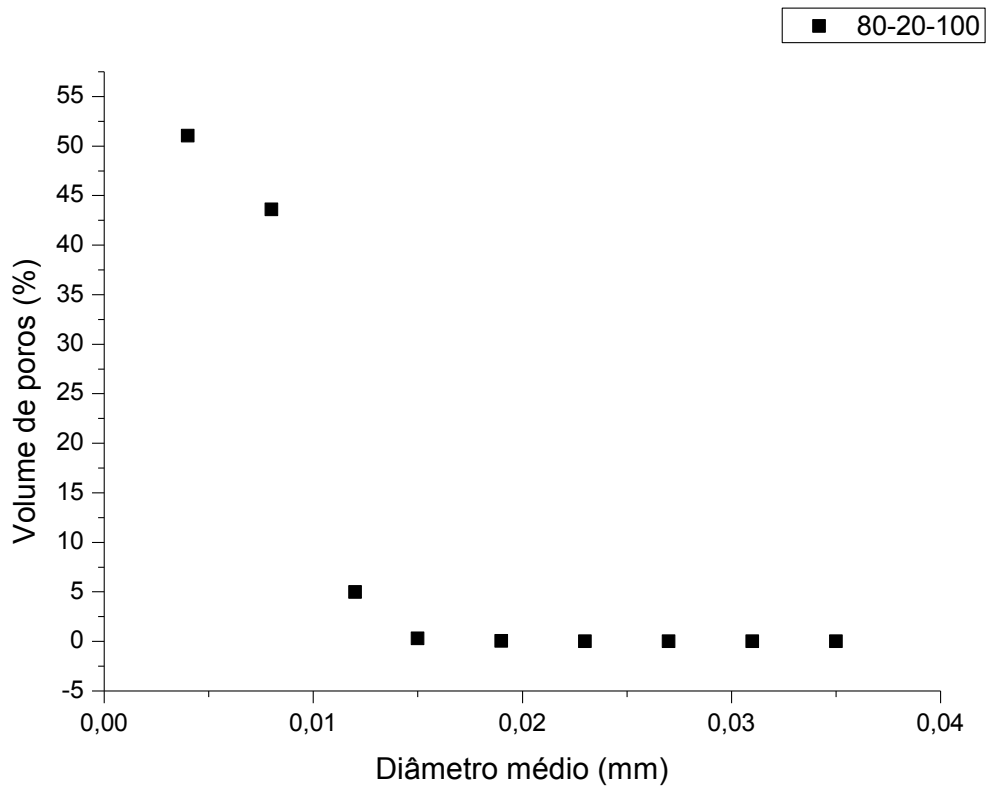


Figura 29. Distribuição de volumes de poros (%) em relação ao diâmetro médio (mm) para a blenda amido-látex- MAP 95-5-200

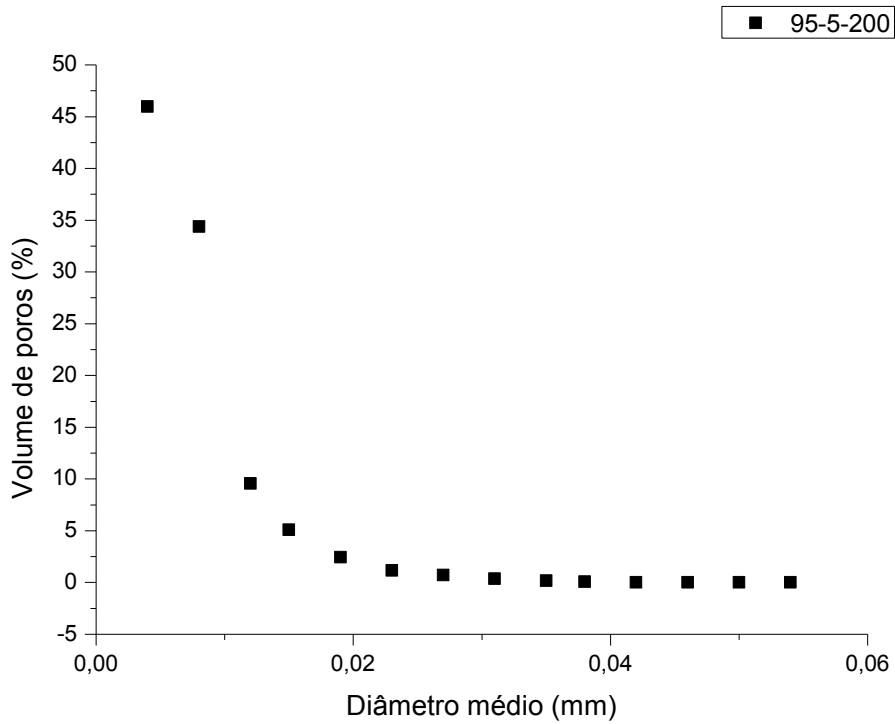


Figura 30. Distribuição de volumes de poros (%) em relação ao diâmetro médio (mm) para a blenda amido-látex- MAP 90-10-200

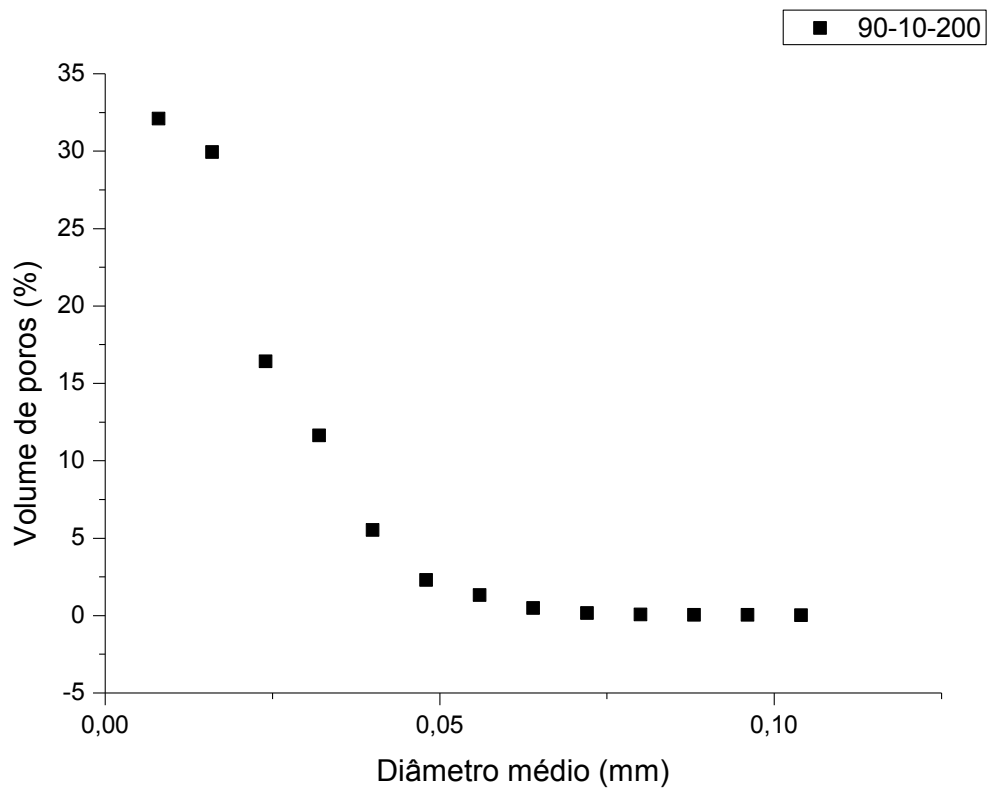
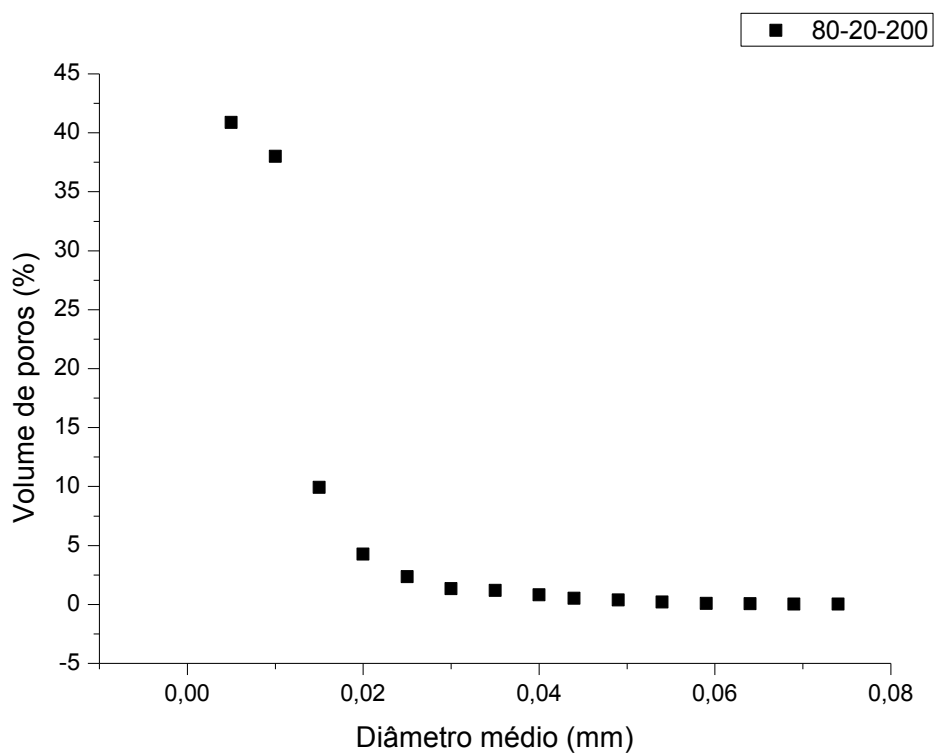


Figura 31. Distribuição de volumes de poros (%) em relação ao diâmetro médio (mm) para a blenda amido-látex- MAP 80-20-100



5.2.2.6 Caracterização física das blendas incorporadas

5.2.2.6.1 Solubilidade, umidade e permeabilidade ao vapor de água

Na Tabela 5 estão apresentados os dados de solubilidade, umidade e permeabilidade ao vapor de água para as blendas amido-látex incorporadas com MAP.

Tabela 5. Solubilidade, teor de umidade e PVA obtidos para as blendas incorporadas em 100 e 200 mg/ dm³

Amostra	Solubilidade (%)	Teor de umidade (%)	PVA 10 ⁻¹⁰ (g/msPa)
95-5-100	38,98 ^{ab} ± 0,84	10,99 ^a ± 0,12	1,08 ^{ab} ± 0,04
90-10-100	37,53 ^{ab} ± 0,46	10,69 ^a ± 0,21	1,08 ^{ab} ± 0,13
80-20-100	34,86 ^b ± 0,57	10,45 ^a ± 0,18	0,61 ^b ± 0,04
95-5-200	43,80 ^a ± 1,06	13,29 ^a ± 0,23	1,66 ^a ± 0,32
90-10-200	43,06 ^a ± 0,46	13,20 ^a ± 0,06	1,27 ^{ab} ± 0,35
80-20-200	42,02 ^{ab} ± 0,48	12,97 ^a ± 0,12	0,81 ^b ± 0,04

As médias ± desvios-padrão seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente a um nível de significância de 5 %, pelo teste de Tukey (p < 0,05).

Observa-se que quando a quantidade de MAP e de amido é maior, a solubilidade da blenda, também é maior. Esse resultado pode ser explicado pela hidrofiliabilidade do MAP que torna o material mais solúvel e pela presença de múltiplas camadas na blenda.

Os valores de solubilidade das blendas 95-5-100 (38,98 %) e 90-10-100 (37,53) e 80-20-200 (42,02) não se diferenciam estatisticamente (p < 0,05).

Na Tabela 5 estão apresentados os dados de umidade para as blendas incorporadas com MAP em diferentes proporções. Verifica-se que, as blendas incorporadas com maior proporção de MAP apresentam maior teor de umidade. A maior quantidade de látex na blenda torna o material mais resistente à água, dada a hidrofobicidade da borracha natural. Estatisticamente (p < 0,05) verifica-se que não houve diferença significativa entre as amostras.

Observa-se na Tabela 5 que os valores de permeabilidade ao vapor de água são maiores para as blendas com maior proporção de amido e MAP, isso pode ocorrer pela maior solubilidade destes materiais (LAROTONDA et al., 2015).

Porém, não se verifica diferença significativa entre as amostras a um nível de significância de 5 % pelo teste de Tukey.

Comparando-se os valores de PVA obtidos para as blendas puras com as blendas incorporadas, nota-se um aumento nestes valores com a adição do MAP. Apesar da maior espessura das blendas incorporadas a presença das camadas pode criar caminhos alternativos para a difusão da água, aumentando o valor da PVA (MARTINS, 2017).

A taxa de permeabilidade ao vapor de água das blendas puras e incorporadas estão de acordo com a literatura, em que, os valores de PVA para blendas utilizadas como revestimento de liberação controlada estão na faixa de $1,029 \cdot 10^{-7}$ g/m s Pa a $1,09 \cdot 10^{-12}$ g/m s Pa (HORN, 2012; MARTINS, 2017; HELIODORO, 2013; LAROTONDA et al., 2015).

Revestimentos que apresentam menor solubilidade e PVA são capazes de prolongar a disponibilidade dos nutrientes no solo e liberar o fertilizante mais lentamente, diante a isso, pode-se dizer que os materiais que melhor se adequam para a aplicação são as blendas 80-20-100 e 80-20-200 (SHAVIV, RABAN e ZAIDEL, 2003).

5.2.2.6.2 Cinética de intumescimento

Nas Figuras 32, 33, 34, 35, 36 e 37 estão apresentados os perfis cinéticos de intumescimento em água das blendas incorporadas com MAP.

Figura 32. Intumescimento em água em função do tempo para a blenda amido-látex-MAP 95-5-100

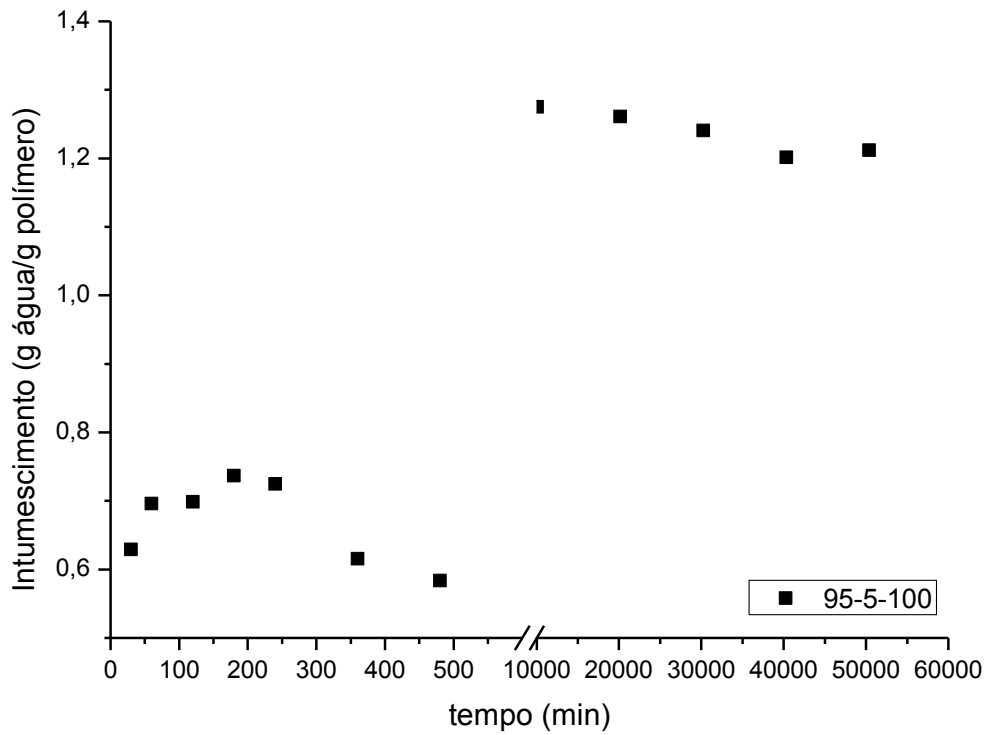


Figura 33. Intumescimento em água em função do tempo para a blenda amido-látex-MAP 90-10-10

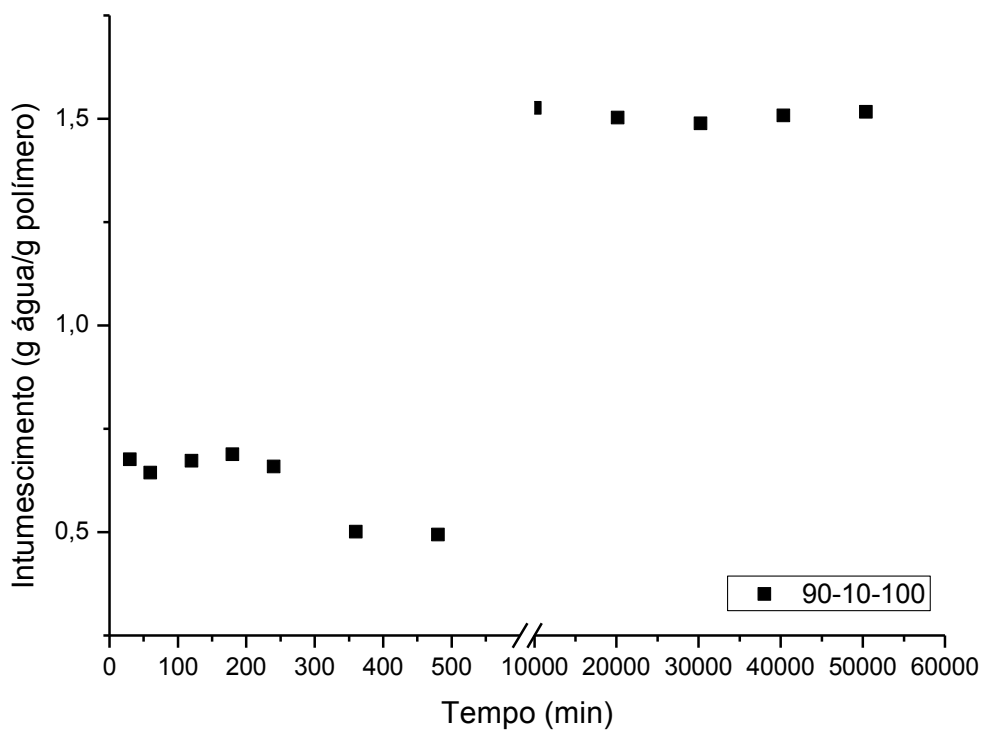


Figura 34. Intumescimento em água em função do tempo para a blenda amido-látex-MAP 80-20-100

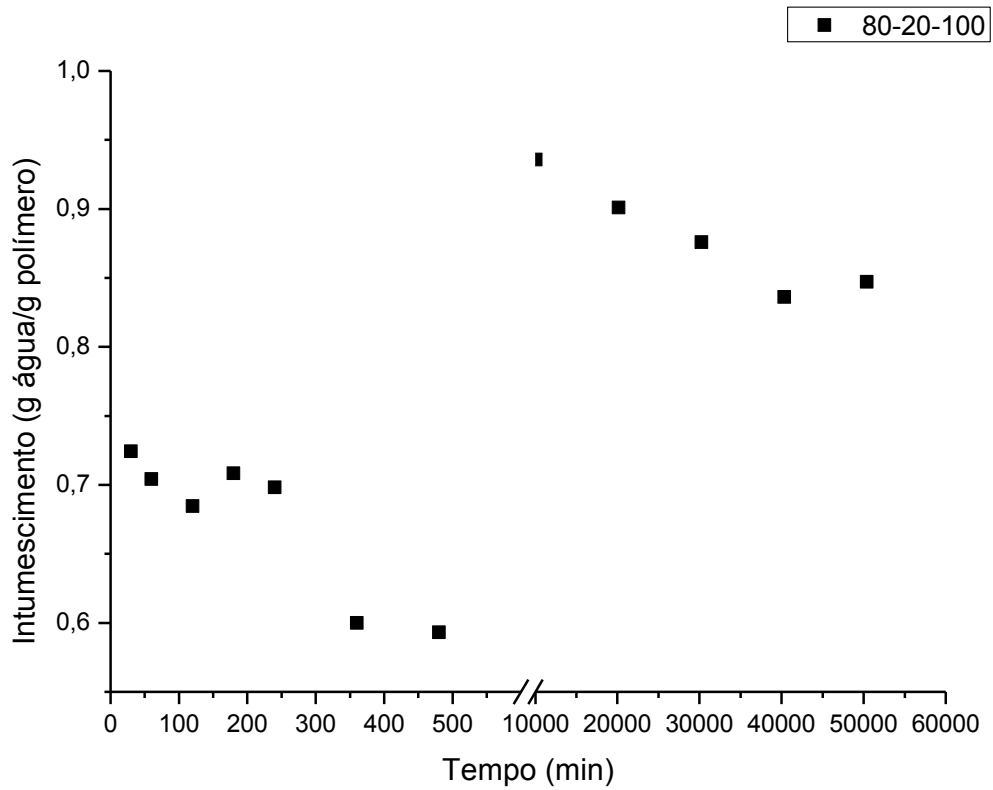


Figura 35. Intumescimento em água em função do tempo para a blenda amido-látex-MAP 95-5-200

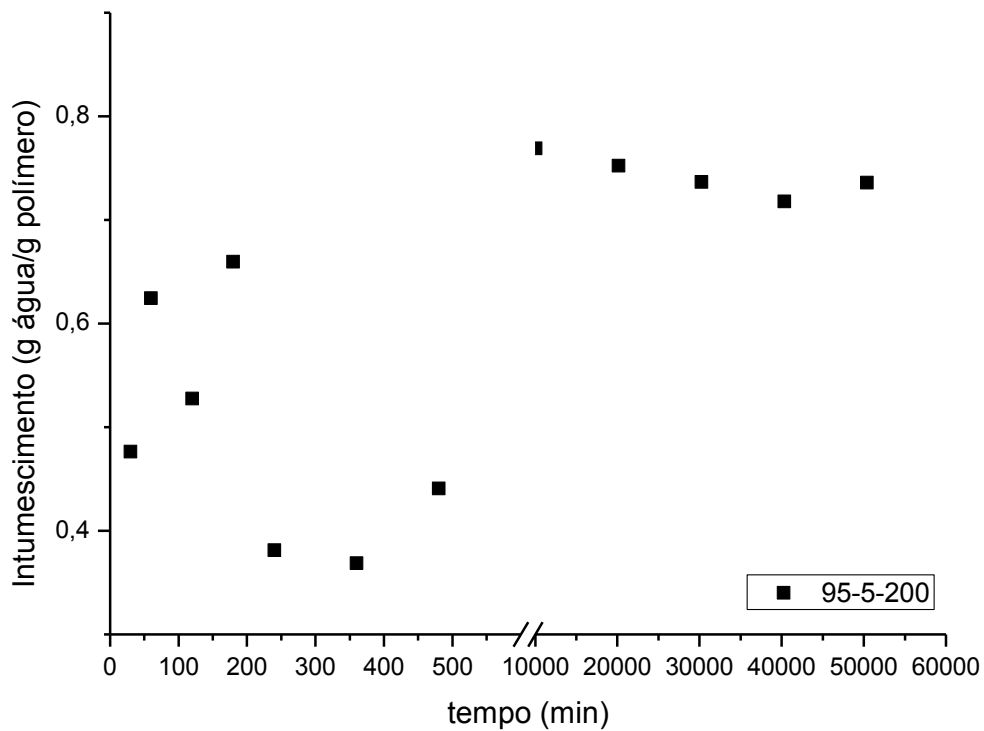


Figura 36. Intumescimento em água em função do tempo para a blenda amido-látex-MAP 90-10-200

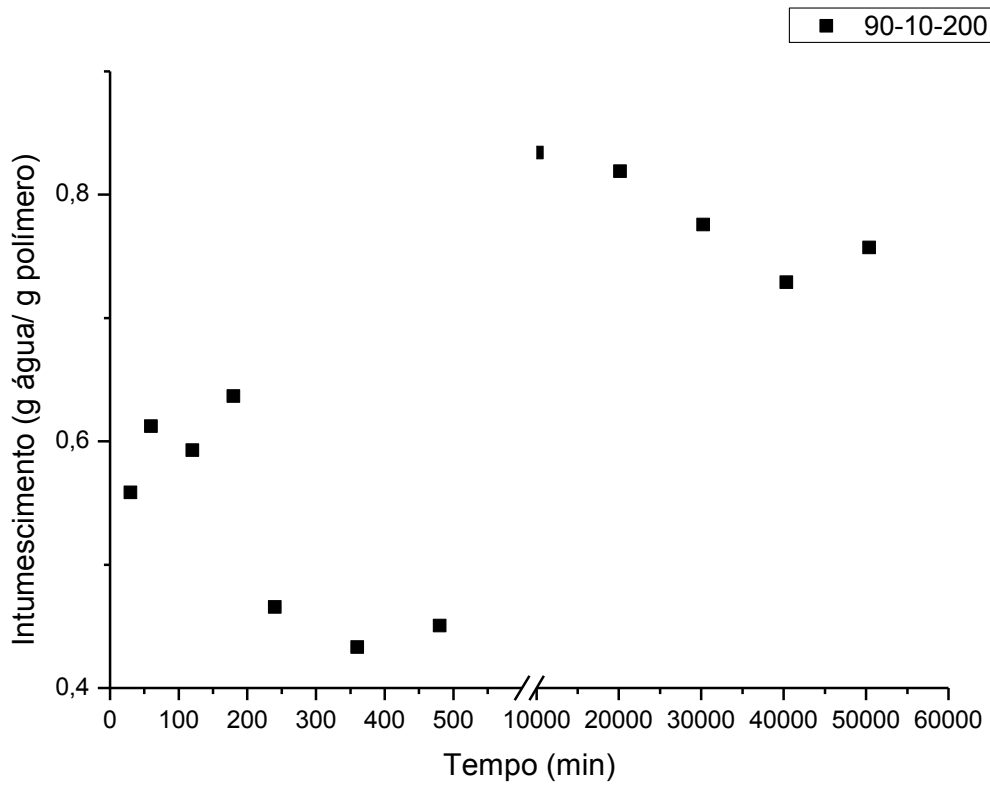
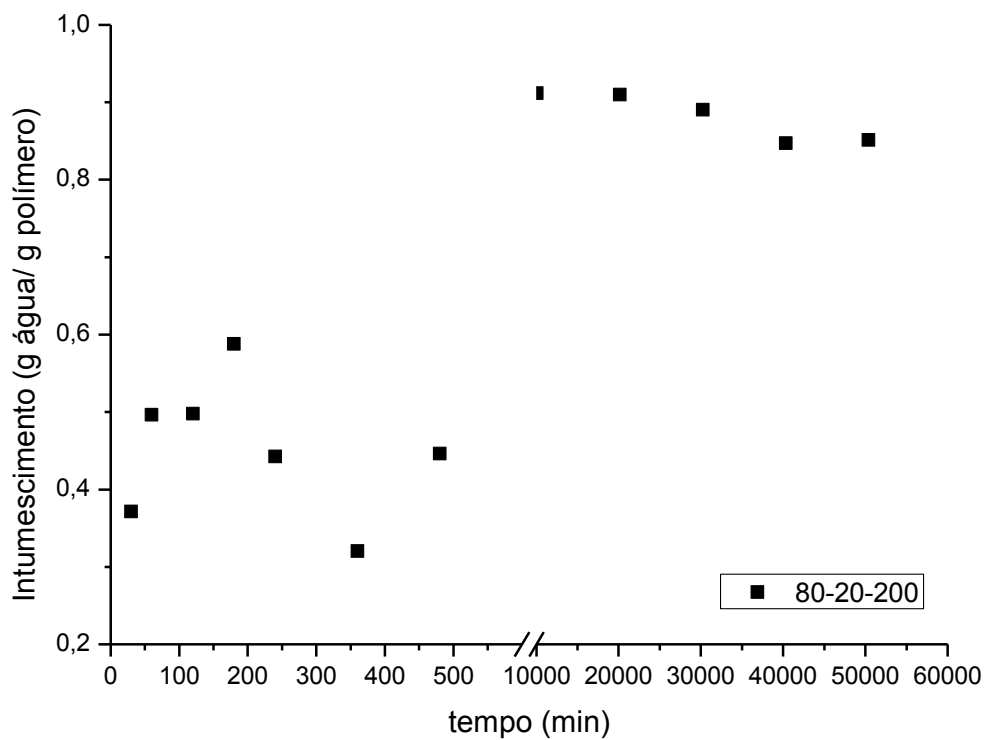


Figura 37. Intumescimento em água em função do tempo para a blenda amido-látex-MAP 80-20-200



Todas as blendas, incorporadas com MAP apresentaram comportamento similar até 500 minutos de estudo, apresentando maior capacidade de intumescimento em menores tempos. Este comportamento também foi verificado para as blendas não incorporadas na Figura 17. A partir de 10000 minutos a capacidade de intumescimento aumentou e o intumescimento apresentou uma tendência em diminuir com o passar do tempo este comportamento está relacionado diretamente com a perda de fósforo para a água durante maiores períodos de tempo de estudo, confirmado pelo estudo de liberação de fósforo em água que será apresentado no tópico 5.2.3.

Comparando-se o intumescimento das blendas puras com as blendas incorporadas com MAP observa-se que houve uma diminuição significativa destes valores para as blendas incorporadas com MAP. Este resultado é um indicio de que ao incorporar o MAP nas blendas pode estar ocorrendo a formação de ligações cruzadas entre o fósforo e o amido (reticulação). Como resposta a essa modificação do amido há uma maior resistência ao intumescimento, pois a interação do MAP com o amido reduz a disponibilidade dos grupos hidroxila disponíveis para interações com a água. Este mesmo efeito foi observado por diversos autores em estudos de modificação de amido (GLUCK-HIRSCH e KOKINI, 1997; HUBER e BEMILLER, 2001; CHOI e KERR, 2004).

5.2.3 Liberação de fósforo em água

A cinética de liberação do fósforo em água foi analisada por espectrômetro UV-VIS utilizando uma curva analítica ($R^2 = 0,9998$), sendo possível obter a concentração de fósforo liberada no tempo máximo de 35 dias. Estes resultados estão apresentados na Figura 38 e 39 para as blendas incorporadas com 100 e 200 mg/dm³.

Figura 38. Liberação de fósforo em água por 35 dias para as blendas incorporadas com 100 mg/dm³ de MAP

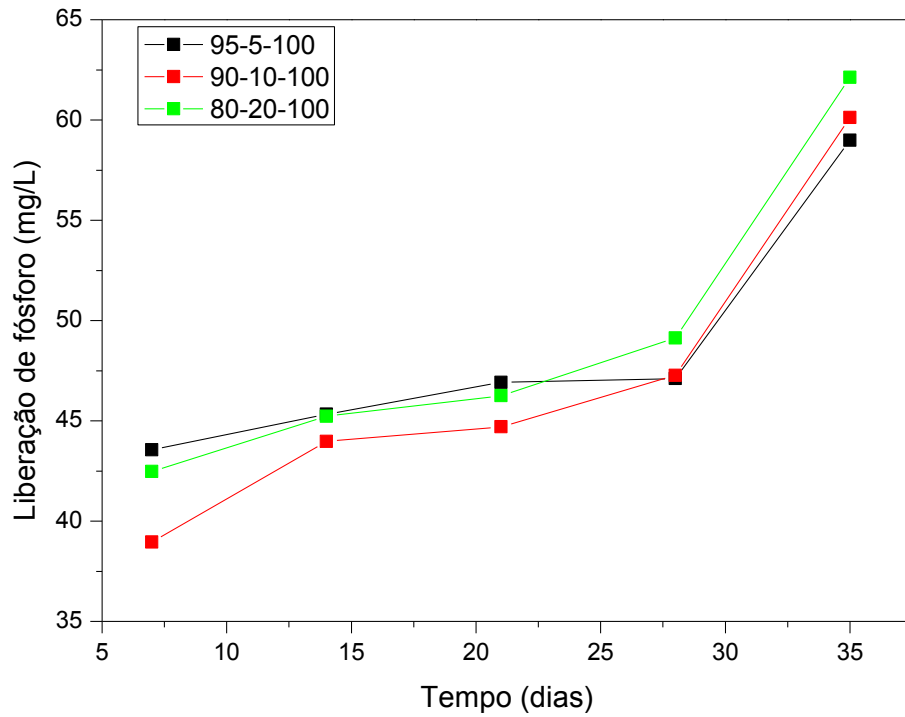
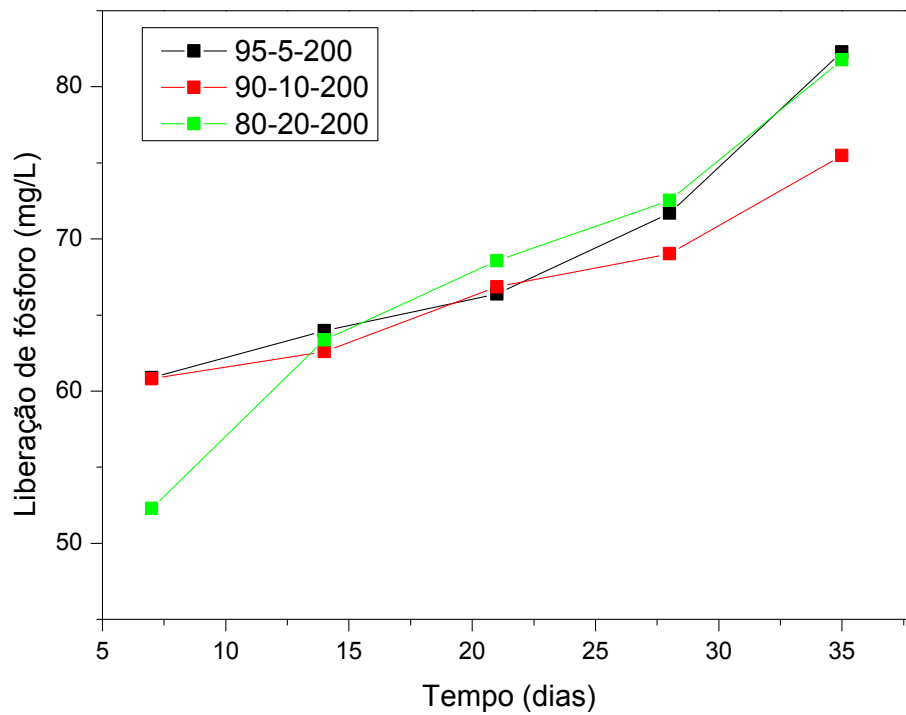


Figura 39. Liberação de fósforo em água por 35 dias para as blendas incorporadas com 200 mg/dm³ de MAP



A partir das Figuras 38 e 39 observou-se comportamento semelhante para a liberação de fósforo pelas blendas incorporadas com mesma concentração de MAP, porém as blendas incorporadas em 200 mg/dm³ possuem um comportamento mais regular que favorece a liberação controlada.

No tempo máximo de 35 dias as blendas 95-5-100, 90-10-100 e 80-20-100 liberaram respectivamente 33, 34 e 35% do fósforo contido em sua composição. E para as blendas 95-5-200, 90-10-200 e 80-20-100 a liberação foi de 23, 21 e 23%.

Um fertilizante de liberação controlada precisa seguir algumas condições: (i) não liberar mais de 15% em 24 horas e (ii) não liberar mais do que 75% em 28 dias (TRENKEL, 2010). De acordo com essas condições o material produzido apresenta potencial para ser utilizado como fertilizante de liberação controlada.

5.2.4 Cinética de liberação de fósforo em solo

Nas Figuras 40 e 41 estão apresentadas as curvas de liberação de fósforo em solo para as blendas incorporadas com 100 mg/dm³ e 200 mg/dm³ de MAP, respectivamente.

Figura 40. Liberação de fósforo em solo por 100 dias para as blendas incorporadas com 100 mg/dm³ de MAP

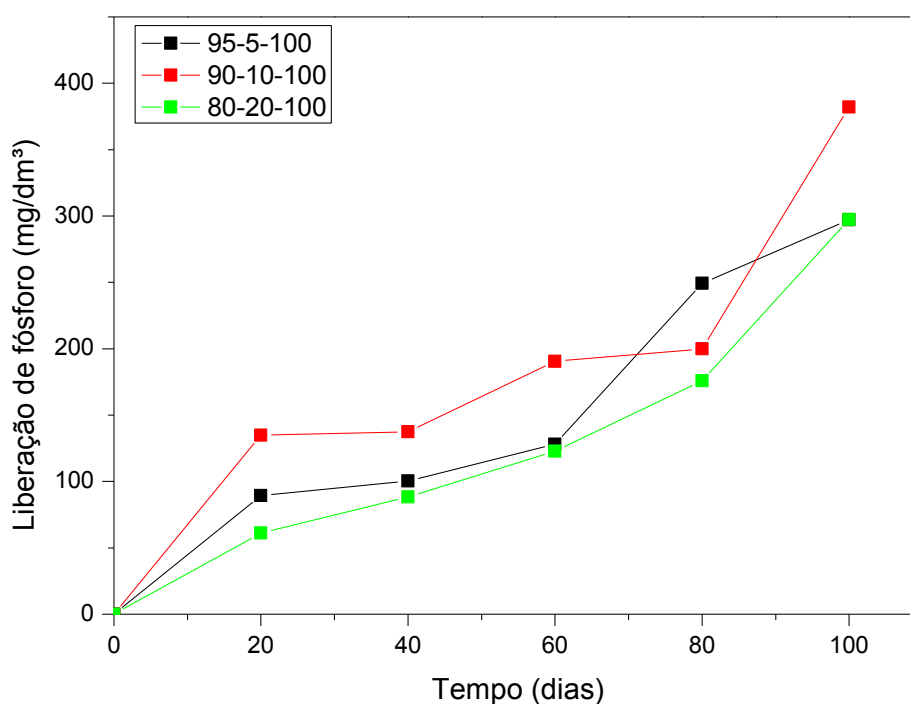
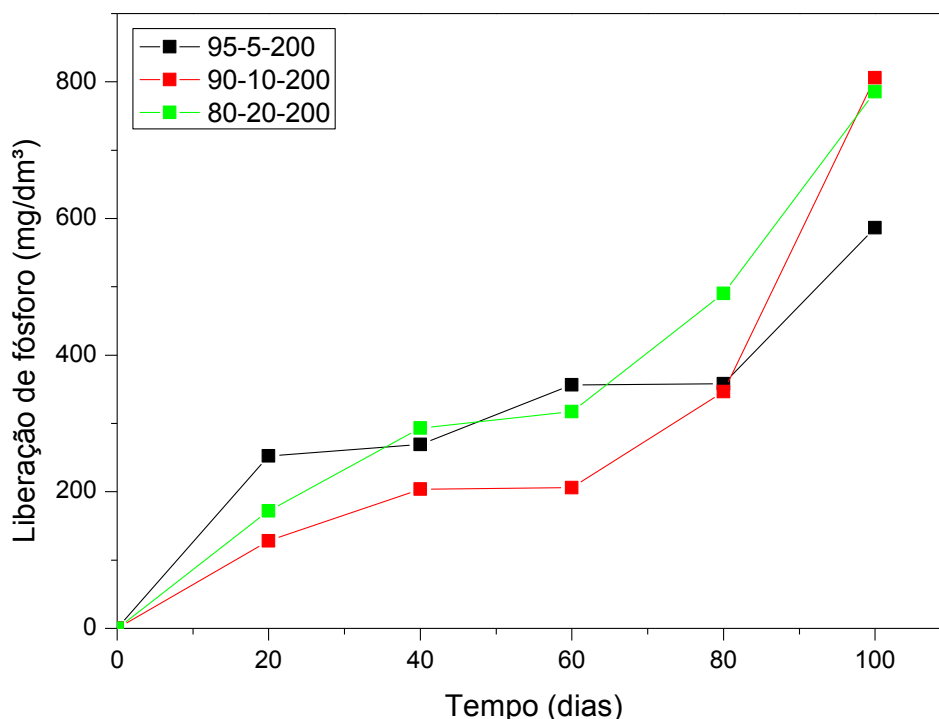


Figura 41. Liberação de fósforo em solo por 100 dias para as blendas incorporadas com 200 mg/dm³ de MAP



No tempo máximo de liberação (100 dias) em que o estudo foi realizado não ocorreu a liberação completa do fósforo para nenhuma das blendas estudadas, a liberação máxima de fósforo para as blendas 95-5-100, 90-10-100 e 80-20-100 foram respectivamente 23, 29 e 23%. Para as blendas 95-5-200, 90-10-200 e 80-20-200 a liberação máxima foi de 23, 31 e 30% respectivamente. Valores esses comparáveis com a literatura em que a liberação de nutriente utilizando um revestimento constituído de resina termoplástica comercial foi de 10 a 40 % em 105 dias (ADAMS, FRANTZ e BUGBEE, 2013; DU, et al., 2006).

Observa-se na Figura 40 que a blenda 90-10-100 liberou maior quantidade de fósforo em todos os tempos estudados. O mesmo comportamento não é verificado para a blenda 90-10-200 (Figura 41), a qual liberou a menor quantidade de fósforo até 60 dias quando comparada com as blendas 95-5-200 e 80-20-200, porém, a partir de 80 dias a liberação de fósforo para essa blenda foi maior do que das outras blendas incorporadas com 200 mg/dm³ de MAP.

Este resultado pode ser explicado pelo maior volume de poros nas blendas 90-10-100 e 90-10-200 verificados pela análise de microtomografia. O aumento do volume de poros faz com que a água presente no solo penetre com mais

facilidade na estrutura do revestimento, causando assim um aumento na taxa de solubilização dos compostos solúveis e consequentemente aumentando a liberação do nutriente (NAZ e SULAIMAN, 2016).

Para a caracterização completa do perfil cinético das blendas foi realizado os ajustes dos modelos cinéticos: ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem, Hopfenberg e determinou-se os parâmetros de Peppas e Sahalin.

Nas Tabelas 6 e 7 estão apresentados os parâmetros cinéticos obtidos bem como o coeficiente de correlação (R^2) de cada modelo, para as blendas incorporadas na proporção 100 mg/dm³ de MAP (Tabela 6) e 200 mg/dm³ de MAP (Tabela 7).

Tabela 6. Parâmetros cinéticos de liberação de fósforo obtidos a partir do ajuste dos modelos de ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem, Hopfenberg e Peppas-Sahalin para as blendas incorporadas com 100 mg/dm³ de MAP

Modelo	Parâmetro	95-5-100	90-10-100	80-20-100
Ordem 0	R^2	0,882	0,923	0,991
	k_0	0,003	0,003	0,005
	b	0,226	0,301	0,098
Korsmeyer Peppas	R^2	0,761	0,986	0,972
	k	0,116	0,148	0,031
	n	0,311	0,292	0,624
Higuchi	R^2	0,801	0,969	0,959
	k_H	0,039	0,0394	0,063
	b	0,116	0,180	-0,082
Primeira ordem	R^2	0,861	0,938	0,976
	k	-0,005	-0,005	-0,008
Hopfenberg	R^2	0,882	0,923	0,991
	k_0	$1,365 \cdot 10^{-3}$	$1,365 \cdot 10^{-3}$	$2,275 \cdot 10^{-3}$
Peppas Sahlin	k_1	0,007	0,138	0,021
	k_2	0,032	0,004	0,0008
	$(R/F)^*$	13,665	0,069	0,384

$$*(R/F) = (k_2/k_1) \times t^m$$

Tabela 7. Parâmetros cinéticos de liberação de fósforo obtidos a partir do ajuste dos modelos de ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem, Hopfenberg e Peppas-Sahalin para as blendas incorporadas com 200 mg/dm³ de MAP

Modelo	Parâmetro	95-5-200	90-10-200	80-20-200
Ordem 0	R^2	0,910	0,999	0,994

	k_0	0,007	0,005	0,007
	b	0,252	0,070	0,093
Korsmeyer Peppas	R^2	0,812	0,997	0,999
	k	0,095	0,018	0,022
	n	0,490	0,718	0,755
Higuchi	R^2	0,802	0,988	0,997
	k_h	0,100	0,061	0,091
	b	-0,057	-0,121	-0,193
Primeira ordem	R^2	0,596	0,998	0,997
	K	-0,073	-0,007	-0,012
Hopfenberg	R^2	0,910	0,999	0,994
	k_0	$8,190 \cdot 10^{-3}$	$5,850 \cdot 10^{-3}$	$8,190 \cdot 10^{-3}$
Peppas Sahlin	k_1	0,124	0,017	0,023
	k_2	-0,006	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$-1,810 \cdot 10^{-5}$
	(R/F)	-0,197	0,056	-0,012

A partir dos valores de R^2 apresentados na Tabela 6 e 7 foram determinados os modelos que melhor descrevem o mecanismo de liberação das blendas incorporadas com 100 e 200 mg/dm³ de MAP.

Para a blenda 95-5-100, 80-20-100, 95-5-200 e 90-10-200 o modelo que melhor descreve a liberação é de Ordem 0. Este modelo baseia-se em uma liberação lenta do fósforo (0,003 e 0,005 mg dm⁻³ dias⁻¹) a partir de revestimentos que não se desagregam, como pode ser verificado pelo valor baixo da constante de erosão obtido pelo modelo de Hopfenberg ($1,365 \cdot 10^{-3}$, $2,275 \cdot 10^{-3}$, $8,190 \cdot 10^{-3}$ e $5,850 \cdot 10^{-3}$).

A liberação de fósforo pelas blendas 90-10-100 e 80-20-200 podem ser descritas pelo modelo de Korsmeyer-Peppas.

A blenda 90-10-100 apresentou um expoente de liberação (n) menor que 0,5 indicando uma difusão *quasi Fickiana* em que a liberação ocorre por um quase equilíbrio do fenômeno de difusão Fickiana, isto também pode ser comprovado pelo parâmetro $R/F < 0$ obtido pelo modelo de Peppas Sahlin. De acordo com o valor obtido para R/F pode-se prever a predominância de um desses mecanismos: difusão Fickiana e a difusão não Fickiana, controlado pelo relaxamento das cadeias poliméricas. Quando $R/F < 0$ a difusão Fickiana prevalece, caso contrário $R/F > 0$, a difusão não Fickiana, controlado pelo relaxamento das cadeias poliméricas prevalece.

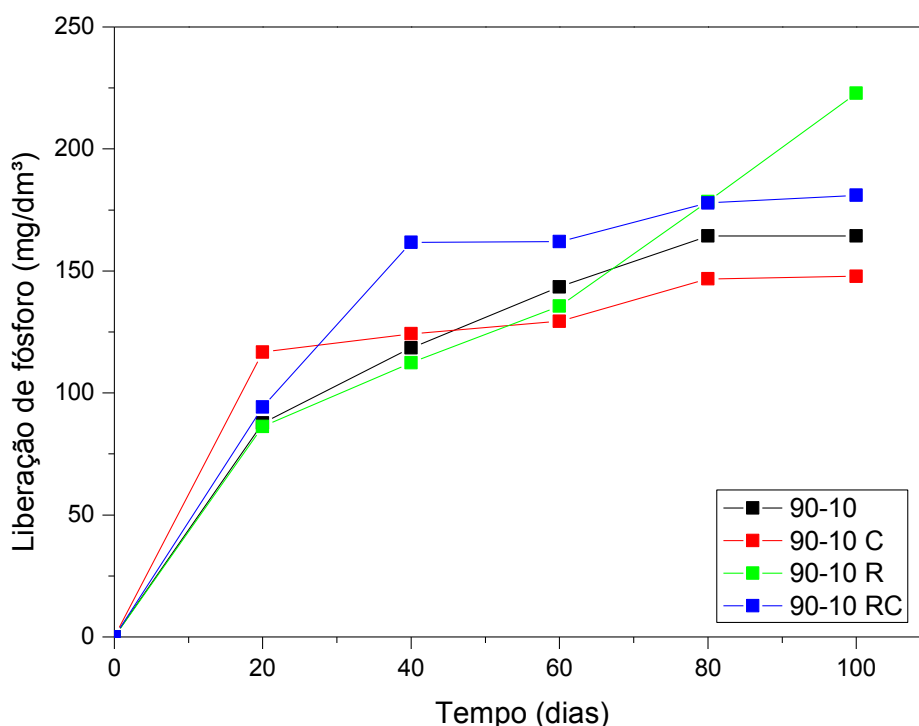
Para a blenda 80-20-200 obteve-se um expoente de liberação maior que 0,5 indicando uma difusão do tipo anômala governado principalmente pelo mecanismo de difusão Fickiana ($R/F < 0$).

5.3 ESTUDO DA LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES EM SOLO PARA O FERTILIZANTE REVESTIDO

Nesta terceira etapa do trabalho foi realizado o estudo da liberação de fósforo, magnésio, potássio e ferro a partir dos fertilizantes revestidos com a blenda 90-10 (90-10), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 (90-10 C); fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 RC) e fertilizante não compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 R), como descrito no tópico 4.2.3.2.

Na Figura 42 tem-se o gráfico da liberação de fósforo em função do tempo para as formulações avaliadas.

Figura 42. Liberação de fósforo em solo por 100 dias para o fertilizante revestido com a blenda 90-10: fertilizantes revestidos com a blenda 90-10 (90-10), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 (90-10 C), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 RC) e fertilizante não compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 R)



Observa-se na Figura 42 que a formulação 90-10 R, em comparação das demais sempre teve uma liberação menor de fósforo, porém no tempo de 100 dias apresentou maior liberação de fósforo. Considerando que a liberação deve ser lenta e contínua, esse material não apresenta as características esperadas para a

aplicação desejada, enquanto que as formulações 90-10, 90-10 C apresentaram um perfil cinético mais adequado para a aplicação.

O valor máximo de fósforo liberado em 100 dias foi 13, 12, 18 e 15 % para as blendas 90-10, 90-10C, 90-10 R e 90,10 RC respectivamente. Estes resultados são semelhantes aos descritos por outros autores (10 a 40%) para fertilizantes de liberação controlada comerciais (ADAMS, FRANTZ e BUGBEE, 2013; DU, et al., 2006).

Para a caracterização dos mecanismos de liberação foi realizado os ajustes dos modelos cinéticos: ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem, Hopfenberg e determinou-se os parâmetros de Peppas e Sahalin apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos de liberação de fósforo obtidos a partir do ajuste dos modelos de ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem, e Peppas-Sahlin para os fertilizantes revestidos

Modelo	Parâmetro	90-10	90-10 C	90-10 R	90-10 RC
Ordem 0	R ²	0,989	0,984	0,919	0,810
	k ₀	0,008	0,003	0,008	0,006
	b	0,394	0,733	0,203	0,445
Korsmeyer Peppas	R ²	0,999	0,876	0,929	0,981
	k	0,137	0,508	0,678	0,151
	n	0,452	0,141	0,572	0,420
Higuchi	R ²	0,999	0,936	0,915	0,916
	k _H	0,010	0,038	0,108	0,089
	b	0,065	0,608	-0,151	0,147
Primeira ordem	R ²	0,594	0,810	0,869	0,963
	k	0,128	0,044	0,018	0,054
Peppas Sahlin	k ₁	0,131	0,639	0,071	0,127
	k ₂	0,001	-0,083	-0,001	0,006
	(R/F)	0,042	-0,218	-0,143	0,167

Para a formulação 90-10 há dois modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais (Tabela 8) Higuchi e Korsmeyer Peppas, porém o modelo de Higuchi torna-se insuficiente para descrever materiais que intumescem (LOPES, LOBO E COSTA, 2005). Diante a isso, considera-se que o modelo que melhor descreve a liberação de fósforo pelo fertilizante 90-10 é o de Korsmeyer Peppas, com valor de n = 0,452 caracterizando o mecanismo como uma difusão anômala com maior

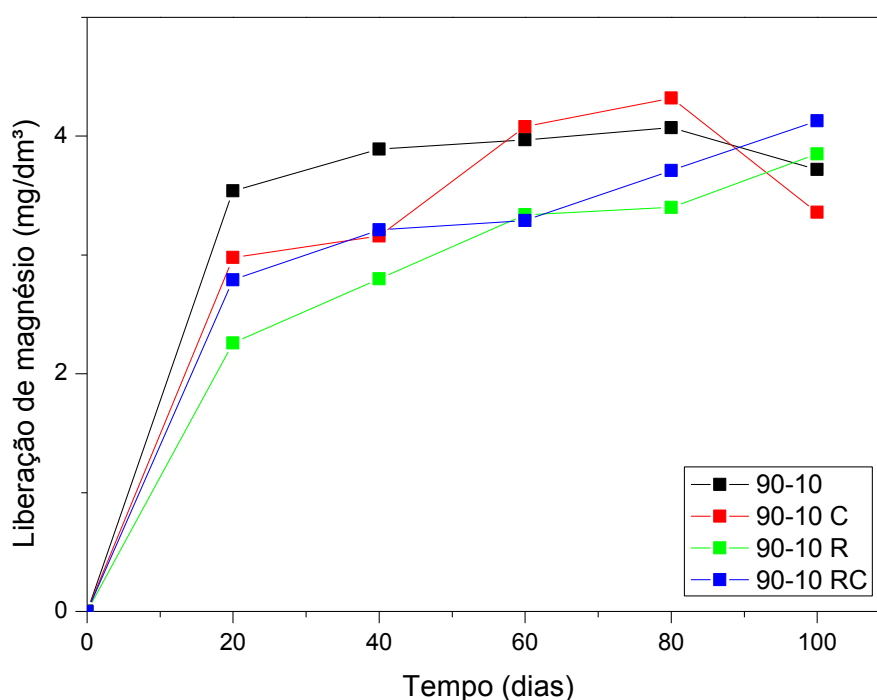
contribuição da difusão Fickiana ($R/F < 1$). Para a composição 90-10 R o mesmo mecanismo é observado.

A composição 90-10 C apresenta um mecanismo de liberação descrito pelo modelo de ordem 0 em que a velocidade de difusão do fertilizante do interior para o exterior é menor que a dissolução do nutriente dentro do granulo, desta forma, permitindo uma liberação constante da substância, favorecendo a liberação controlada do fósforo.

O mecanismo de liberação do fertilizante 90-10 RC é também melhor descrito pelo modelo de Korsmeyer Peppas, representa uma difusão *quasi Fickiana* ($n < 0,43$) estando de acordo com o valor de $R/F < 1$ indicando que o mecanismo de liberação apresenta maior contribuição da difusão Fickiana.

Na Figura 43 estão apresentados os perfis cinéticos de liberação do magnésio. A maior liberação de magnésio foi de 0,5, 0,48, 0,55 e 0,59 % para as blendas 90-10, 90-10C, 90-10 R e 90-10 RC respectivamente. Os valores obtidos estão bem abaixo dos obtidos na literatura para fertilizantes comerciais (10 a 40%) (ADAMS, FRANTZ e BUGBEE, 2013).

Figura 43. Liberação de magnésio em solo por 100 dias para o fertilizante revestido com a blenda 90-10: fertilizantes revestidos com a blenda 90-10 (90-10), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 (90-10 C), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 RC) e fertilizante não compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 R)



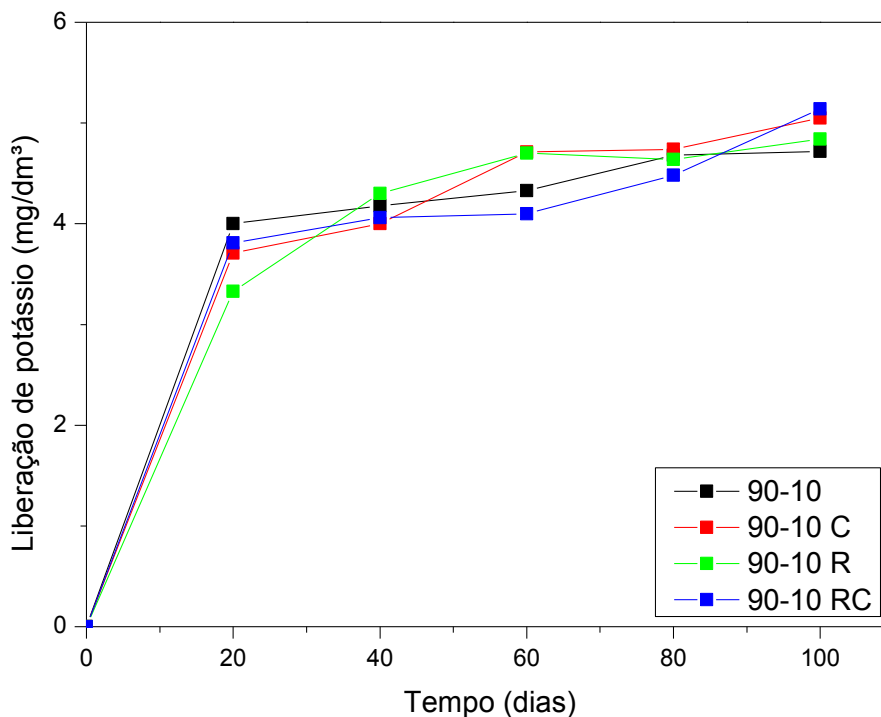
Na Tabela 9 estão apresentados os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos cinéticos. Para as formulações 90-10, 90-10 C e 90-10 RC o modelo que melhor se adequou foi o de Korsmeyer-Peppas indicando um mecanismo de difusão *quasi Fickiana* ($n < 43$), com liberação descrita prioritariamente pela difusão Fickiana ($R/T < 1$). Já o fertilizante 90-10 R melhor se ajustou para o modelo de ordem 0.

Tabela 9. Parâmetros cinéticos de liberação de magnésio obtidos a partir do ajuste dos modelos de ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem e Peppas-Sahlin para os fertilizantes revestidos

Modelo	Parâmetro	90-10	90-10 C	90-10 R	90-10 RC
0 Ordem	R ²	0,952	0,946	0,997	0,961
	k ₀	0,002	0,005	0,005	0,004
	b	0,829	0,593	0,483	0,665
Korsmeyer Peppas	R ²	0,998	0,994	0,981	0,999
	k	0,642	0,305	0,225	0,406
	n	0,102	0,273	0,318	0,206
Higuchi	R ²	0,986	0,983	0,981	0,918
	k _H	0,030	0,071	0,072	0,052
	b	0,738	0,376	0,260	0,510
Primeira ordem	R ²	0,944	0,625	0,883	0,814
	k	0,042	0,043	0,022	0,020
Peppas Sahlin	k ₁	0,627	0,292	0,240	0,501
	k ₂	0,010	0,006	-0,005	-0,051
	(R/F)	0,022	0,043	-0,054	-0,190

Na Figura 44 estão apresentados os gráficos da liberação de potássio pelo tempo para os fertilizantes. No geral, verifica-se um perfil cinético muito semelhante entre as formulações, com máxima liberação em 100 dias, liberando 0,18, 0,19, 0,19 e 0,2% de potássio para as blendas 90-10, 90-10 C, 90-10 R e 90-10 RC respectivamente. Os valores obtidos estão muito inferiores aos obtidos na literatura 65 a 80% (DU, et al., 2006).

Figura 44. Liberação de potássio em solo por 100 dias para o fertilizante revestido com a blenda 90-10: fertilizantes revestidos com a blenda 90-10 (90-10), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 (90-10 C), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 RC) e fertilizante não compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 R)



Para determinar o mecanismo de liberação de potássio para os fertilizantes foi realizado os ajustes dos modelos matemáticos que estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros cinéticos de liberação de potássio obtidos a partir do ajuste dos modelos de ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem e Peppas – Sahlin para os fertilizantes revestidos

Modelo	Parâmetro	90-10	90-10 C	90-10 R	90-10 RC
Ordem 0	R ²	0,990	0,999	0,971	0,952
	k ₀	0,002	0,003	0,004	0,004
	B	0,839	0,723	0,613	0,636
Korsmeyer Peppas	R ²	0,980	0,981	0,998	0,801
	k	0,656	0,485	0,341	0,377
	N	0,095	0,163	0,235	0,216
Higuchi	R ²	0,999	0,923	0,993	0,880
	k _H	0,028	0,046	0,058	0,059
	b	0,751	0,586	0,432	0,453
Primeira ordem	R ²	0,998	0,378	0,786	0,972
	k	0,026	0,028	0,130	0,006

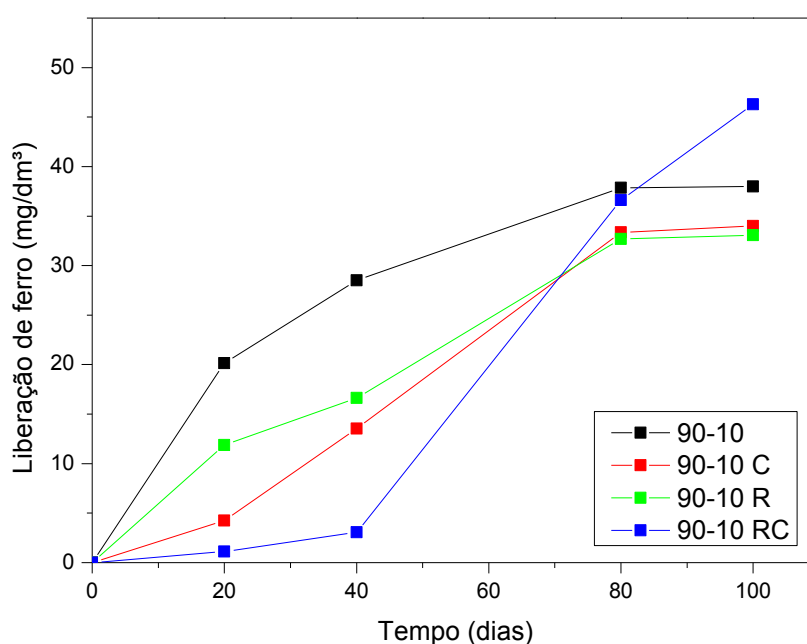
Peppas	k_1	0,768	0,525	0,335	0,587
	k_2	-0,082	-0,024	0,003	-0,104
Sahlin	(R/F)	-0,141	-0,074	0,016	-0,338

Observa-se na Tabela 10 que a formulação 90-10 e 90-10 RC apresentam um mecanismo de liberação descrito por uma cinética de primeira ordem, em que ocorre uma liberação de forma proporcional a quantidade remanescente no interior da matriz, de tal maneira que, a quantidade de potássio liberado por unidade de tempo diminui (LOPES, LOBO e COSTA, 2005). Os mecanismos de liberação dessas composições são descritos por uma difusão *quasi Fickiana* ($n < 0,43$) com maior contribuição da difusão Fickiana ($R/F < 1$).

O fertilizante 90-10 C apresentou um mecanismo descrito pela cinética de ordem 0 e a amostra 90-10 R é descrita pelo modelo cinético de Korsmeyer-Peppas com mecanismo de difusão *quasi Fickiana* ($n < 0,43$) e maior contribuição da difusão Fickiana ($R/F < 1$).

Na Figura 45 estão apresentados os perfis cinéticos de liberação do ferro a partir das formulações de fertilizante.

Figura 45. Liberação de ferro em solo por 100 dias para o fertilizante revestido com a blenda 90-10: fertilizantes revestidos com a blenda 90-10 (90-10), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 (90-10 C), fertilizante compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 RC) e fertilizante não compactado revestido com a blendas 90-10 reticuladas (90-10 R)



Observou-se na Figura 45 que a amostra 90-10 apresenta um aumento progressivo na liberação, favorecendo uma liberação controlada. Porém o mesmo não é verificado para as demais formulações em que ocorre um aumento abrupto na liberação de ferro em um pequeno período de tempo, principalmente para a 90-10 RC.

O valor máximo de liberação de ferro em 100 dias foi 29, 26, 25 e 35 % para as blendas 90-10, 90-10C, 90-10 R e 90,10 RC respectivamente, valores comparáveis ao da literatura para fertilizantes comerciais de liberação controlada (10 a 40%) (ADAMS, FRANTZ e BUGBEE, 2013).

A fim de caracterizar o mecanismo de liberação de ferro pelos fertilizantes foi realizado o ajuste em modelos cinéticos que estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros cinéticos de liberação de ferro obtidos a partir do ajuste dos modelos de ordem zero, Korsmeyer-Peppas, Higuchi, primeira ordem e Peppas-Sahlin para os fertilizantes revestidos

Modelo	Parâmetro	90-10	90-10 C	90-10 R	90-10 RC
Ordem 0	R ²	0,999	0,909	0,929	0,939
	k ₀	0,008	0,015	0,008	0,002
	b	0,408	-0,170	0,190	-0,562
Korsmeyer Peppas	R ²	0,993	0,990	0,974	0,997
	k	0,137	1,538.10 ⁻³	0,0503	1,197.10 ⁻⁶
	n	0,456	0,488	0,263	0,020
Higuchi	R ²	0,991	0,977	0,972	0,991
	k _H	0,104	0,197	0,119	0,262
	b	0,077	-0,787	-0,202	-1,605
Primeira ordem	R ²	0,971	0,897	0,850	0,846
	k	0,049	0,059	0,071	0,062
Peppas Sahlin	k ₁	0,124	0,001	0,063	6,74.10 ⁻⁷
	k ₂	0,003	1,31.10 ⁻⁶	0,005	4,14.10 ⁻¹²
	(R/F)	0,093	0,083	0,438	0,424

Na Tabela 11 observa-se que a formulação 90-10 é caracterizado por um mecanismo de ordem 0 e as demais 90-10 C, 90-10 R e 90-10 RC melhor se ajustaram ao modelo de Korsmeyer-Peppas. A amostra 90-10 C apresentou n >0,43 Descrevendo um mecanismo anômalo com maior contribuição da difusão Fickiana

($R/F < 1$). O fertilizante 90-10 R e 90-10 RC com $n < 0,43$ apresentam um mecanismo de difusão *quasi Fickiana* com maior contribuição da difusão Fickiana ($R/F < 1$).

6 CONCLUSÃO

As blendas de amido-látex estudadas apresentaram boas propriedades mecânicas, físicas (solubilidade, teor de umidade, PVA e intumescimento), morfológica e taxas de liberação no solo (23 a 31% de fósforo em 100 dias) comparáveis aos fertilizantes de liberação controlada comerciais com potencial para aplicação como sistemas de liberação controlada de fósforo (10 a 40%).

Pelo estudo cinético foi possível identificar o modelo que descreve o mecanismo de liberação do fósforo pelas blendas matriz estudadas. Verificou-se que tanto a composição quanto a quantidade de MAP incorporada interferem no mecanismo de liberação. Estes resultados indicam que é possível adequar a formulação para atender necessidades específicas.

As blendas amido-látex-MAP 95-5-100, 80-20-100, 95-5-200 e 90-10-200 apresentam um mecanismo de liberação descrito pelo modelo de ordem 0, em que a liberação ocorre por difusão não Fickiana, sendo esse perfil ideal quando se deseja obter liberações controladas, diante a isso, sugere-se que essas blendas apresentam maior potencial para serem utilizadas como revestimento de fósforo para liberação controlada.

Para os fertilizantes revestidos verificou-se que estes materiais apresentam potencial para serem usados na liberação de fósforo e ferro com taxas de liberação comparáveis ao comercial, porém, o uso destes fertilizantes se torna limitado para a liberação de magnésio e potássio, por apresentarem taxa de liberação menor do que 1% desses nutrientes em 100 dias.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, C.; FRANTZ, J.; BUGBEE, B.; Macro and micronutrient release characteristics of three polymer-coated fertilizers: Theory and measurements. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 176, p. 76-88, 2013.
- ADITYA, N. P.; ESPINOSA, Y. G.; NORTON, I. T.; Encapsulation systems for the delivery of hydrophilic nutraceuticals: food application. **Biotechnology Advances**, v.35, n. 4, p. 450-457, 2017.
- AKCELRUD, L.; **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1^a ed. São Paulo: Manoele Ltda, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard test method for water vapor transmission of material – E96-95**, Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- ARAÚJO, E. M.; HAGE JR, E.; CARVALHO, A. J. F.; Compatibilização de blendas de poliamida 6/ABS usando os copolímeros acrílicos reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 1: Comportamento reológico e propriedades mecânicas das blendas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.3, p. 205-211, 2003.
- ARIFIN, D. Y.; LEE, L. Y.; WANG, C. H.; Mathematical modeling and simulation of drug release from microspheres: Implications to drug delivery systems. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 58, n. 12-13, p. 1274-1325, 2006.
- BASTO, S. R. L.; FERREIRA SILVA, J. C.; SILVA, F. L.A.; ALEIXO, G. A. S.; STAMFORD, T.C, M.; SILVA, M. V.; CORREIRA, M. T. S.; Emulsão e microemulsão: novos sistemas de liberação controlada de fármacos no tratamento veterinário. **Journal UFRPE**, v. 10, n. 1-4, p. 25-33, 2016.
- BHOLE, Y. S.; WANJALE, S. D.; KHARUL, U. K.; JOG, J. P.; Assessing feasibility of polyarylate–clay nanocomposites towards improvement of gas selectivity, **Journal of Membrane Science**, v. 306, p. 277-286, 2007.
- BIZERRA, A.; SILVA, V.; SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA: Mecanismos e aplicações. **Revista Saúde e Meio Ambiente – RESMA**, v. 3, n. 2, p. 1-12. 2016.
- BLANSHARD, J. M. V.; **Starch granule structure and function: a physico chemical approach**, in: Starch: Properties and Potentials, Galliard, T Chichester, John Wiley, Ney York, 16, 1987.
- BORSARI, F. N.; **Efeito da aplicação da membrana de látex natural e do extrato da pele de rã (lithobatescatesbiana) (shaw, 1802), em feridas cirúrgicas em ratos wistar**. Dissertação (mestrado em cirurgia veterinária). 2008. 97 p. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho”. Jaboticabal, 2008.

BORTOLETTO-SANTOSA, R.; RIBEIRO, C.; Estudo da liberação controlada do herbicida ametrina em compósitos à base de PVA – carvão ativado. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1118-1121, 2014.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F.A.; LONGO, E. MATTOSO, L. H. C.; Investigação do processo de absorção de água de hidrogéis de polissacarídeo: efeito da carga iônica, presença de sais, concentrações de monômero e polissacarídeo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 4, p. 311-317, 2012.

BRASIL. Decreto-lei nº 4074, de 7 de janeiro de 2002. Regulamentação, normas, pesquisa, experimentação, produção, embalagem, rótulo, transporte, armazenagem, comercialização, propaganda, utilização, importação, exportação, destinação, resíduo, registro, classificação, controle, inspeção, fiscalização, agrotóxico. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, D.F., 4 jan. 2002.

BRONDANI, G. E.; SILVA, A. J. C.; REGO, S.S.; GRISI, F.A.; NOGUEIRA, A. C.; WENDLING, I. DE ARAUJO, M.A.; Crescimento de mudas de erva-mate fertilizadas com N P e K.. **Scientia Agraria**, v. 9, p. 1125-1519, 2008.

CALABRIA, L.; **Blendas a base de bioplímeros para liberação controlada de agroquímicos**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2010.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V.; **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Artliber, São Paulo 2002.

CARVALHO, A. J. F.; JOB, A. E.; ALVES, N.; CURVELO, A. A. S.; GANDINI, A.; Thermoplastic starch/natural rubber blends. **Carbohydrate Polymer**, v. 53, p. 95–99, 2003.

CAVALIERI, N. F.; DIAS, J. S. R.; MIYAGUSKU, L.; AMARAL, M. S.; PRATES, M. F. O.; Propriedades Físicas e Antimicrobianas de Filmes Biodegradáveis de Amido e Mel. **Cadernos de Agroecologia** – ISSN 2236-7934 – v. 13, n. 2, Dez. 2018.

CHOI, S.-G.; KERR, W. L.; Swelling characteristics of native and chemically modified wheat starches as a function of heating temperature and time. **Starch**, v. 56, p. 181-189, 2004.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. S.; MATTOSO, L. H. C.; Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Química Nova**, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2015.

COSTA, D. R.; **Resíduo industrial de aveia: Extração e caracterização do amido visando aplicação em revestimento comestível adicionado de compostos antifúngico natural**. 2018. 63 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L.; Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico químicas. **Ciência Rural, Santa Maria**, Online. ISSN 0103-8478, 2008.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E.; **Fertilizantes: Uma visão Global Sintética**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2006.

DU, C. W; ZHOU, J. M.; SHAVIV, A.; A release Characteristics of nutrients from Polymer- coated compound-controlled release fertilizers. **Journal of Polymers and the environment**, v.14, p. 223-230. 2006.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, 1997.

FERNANDES, L. L.; FREITAS, C. A.; DEMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. M.; Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, p. 61-68, 2012.

FRISH, H. L.; STERN, D. A.; Diffusion of small molecules in polymers. **Journal Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 11, p. 123-187, 1983.

FROTA, H. B. M.; MENEZES, J. E. S. A.; SIQUEIRA, S. M. C.; RICARDO, N. M. P.; ARAÚJO, T. G.; SOUZA, C. A.; BANDEIRA, P. N.; SANTOS, H. S.; Preparação, caracterização físico-química e liberação controlada de Micropartículas de galactomanana contendo alantoína. **Química Nova**, v. 41, n. 5, p. 544-549, 2018.

GALIANIL, P. D.; **Avaliação e caracterização da borracha natural de diferentes clones de seringueira cultivada nos estados de Mato Grosso e Bahia**. 2010. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos. Universidade Federal de São Paulo. São Carlos, 2010.

GIBALDI, M., FELDMAN, S.; Establishment of sink conditions in dissolution rate determinations - theoretical considerations and application to nondisintegrating dosage forms. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 56, p. 1238-1242, 1967.

GLUCK-HIRSCH, J.; KOKINI, J. L.; Determination of the molecularweight between cross-links of waxy maize starches using the theory of rubber elasticity. **Journal of Rheology**, v. 41, p. 129–139, 1997.

GUELFY, D.; Fertilizantes nitrogenados estabilizado, de liberação lenta ou controlada. **International Plant Nutrition Institute (IPNI)**, v.157, p. 1-14, 2017.

HAIM, P. G., DIMENSTEIN, L.; **Fertilizantes de Liberação Controlada (CRF) Agrocote/Agroblen**. Disponível em: <https://issuu.com/everris/docs/recomenda_____es_gerais_-_agroblen> Acesso em: 31 out. 2018.

HELIODORO, W. F. M.; **Estudo das propriedades físico químicas dos filmes de amido e blendas amido/látex: propriedades térmicas e de transporte de vapor**

de água. 2013. 85p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

HERINGER, F.; **Visão Geral da Indústria de Fertilizantes.** Maringá, v.3. 2015.

HIGUCHI, T.; Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspension. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 50, p. 874-875, 1961.

HONORATO, S. B.; **Efeito Antioxidante de Componentes do Látex da Seringueira e Mangabeira Sobre a Degradação termo-oxidativa do Poli(1,4-*cis*-isopreno) Sintético.** Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

HOPFENBERG, H.; **Permeability of plastic films and coatings to gases, vapors, and liquids.** New York and London: Plenum Press, 1974.

HORN, M. M.; **Blendas e filmes de quitosana/amido de milho: Estudo da influência da adição de polióis, oxidação do amido e razão amilose/amilopectina nas suas propriedades.** 2012. 147p. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

HUBER, K. C.; BEMILLER, J. N.; Location of sites of reaction within starch granules. **Cereal Chemistry**, v. 78, p. 173–180, 2001.

IRFAN, S. A.; RAZALI, R.; KUSHAARI, K.; MANSON, N.; AZEEM, B.; VERSYPT, A. N. F.; A review of mathematical modeling and simulation of controlled-release fertilizers, **Journal of Controlled Release**, v. 271, p. 45-54, 2018.

IURCKEVICZ, G.; **Utilização de amido reticulado como matriz para imobilização do fármaco diclofenaco de sódio.** 2014. 73 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área de conhecimento: Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

JACOB, R. F.; **Estudo das propriedades das blendas de amido termoplástico e látex natural.** 2006. 137p. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

JOHNS, J.; RAO, V.; Characterization of Natural Rubber Latex/Chitosan Blends. **International Journal of Polymer Anal. Charact**, v. 13, p. 280-291, 2008.

LAROTONDA, F. D.; MATSUI, K. N.; SOBRAL, P. J. A.; LAURINDO, J. B.; Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v. 71, p. 394-402, 2005.

LIMA, V. C.; LIMA, M. R.; MELO, V. F.; **Conhecendo os principais solos do Paraná: abordagem para professores do ensino fundamental e médio –**

Curitiba: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo / Núcleo Estadual do Paraná, 2012.

LOPES, C. M.; LOBO, J. M. S.; COSTA, P.; Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 41, n. 2, p. 143-154, 2005.

MACHADO, V. J., SOUZA, C. H. E.; Disponibilidade de fósforo em solos com diferentes texturas após aplicação de doses crescentes de fosfato monoamônico de liberação lenta. **Bioscience Journal**, v. 28, n. 1, p. 1-7, 2012.

MAJEED, Z.; RAMLI, N.K.; MANSOR, N.; MAN, Z.; A comprehensive review on biodegradable polymers and their blends used in controlled-release fertilizer processes. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 69–95, 2015.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MARTINS, J.T.; CERQUEIRA, M.A.; VICENTE, A.A; Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 220-227, 2012.

MARTINS, M. P.; **Desenvolvimento e caracterização de filme de fécula de mandioca (manihot esculenta) reforçado com nanocelulose extraída de resíduo de pupunha (Bactris gasipaes Kunth)**. 2017. 108p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

MATOS, M.; **Desenvolvimento de fertilizantes nano-estruturados para liberação lenta de nitrogênio**. 2017. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2017.

MCHUGH, T. H.; KROTCHA, J. M.; Sorbitol vs. glycerol – plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal for Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.

MOTHE, C. G.; AZEVEDO, A. D.; **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Comercial, 2002.

MOUSTAFA, Y. M.; EI-EGILI, K.; Infrared spectra of sodium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 240, p.144-153. 1998.

NAKAMURA, E. M.; CORDI, L.; ALMEIDA, G. S. G.; DURAN, N.; MEI, L. H. I.; Study and development of LDPE/starch partially biodegradable compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v.162-163, p. 236-241, 2005.

NARASIMHAN, B.; MALLAPRAGADA, S. K.; PEPPAS, N. A. **Release kinetics: data interpretation**. In: MATHIOWITZ, E. (Ed.). Encyclopedia of controlled drug delivery. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

NAZ, M. Y.; SULAIMAN, S.; Attributes of natural and synthetic materials pertaining to slow-release urea coating industry. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 33, n.3, 293–308, 2017.

NEWMAN, S.; PAUL, D. R.; **Rubber modification of plastics**. New York: Academic Press, 1978.

NI, B.; LIU, M.; LU, S.; XIE, L.; WANG, Y.; Environmentally friendly slow-release nitrogen fertilizer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n.18, p. 10169-10175, 2011.

ONU. Assembleia Geral das Nações Unidas. Perspectivas da População Mundial 2017. Disponível em <<https://population.un.org/wpp/>>. Acesso em 30 de Janeiro de 2019.

PARKER, R.; RING, S.G.; Aspectss of the physcal chemistry os starch. **Journal of Cereal Science**, v. 24, p. 1-17, 2001.

PAUL, D. R.; NEWMAN, S.; **Polymer blends**. New York: Academic Press, 1978.
PEPPAS, N. A.; SAHLIN, J. J.; A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation. **International Journal of Pharmaceutics**, 57, 169–172, 1989.

PIRES, A. L. R.; “**Desenvolvimento de dispositivos flexíveis densos e porosos visando a liberação controlada de compostos bioativos extraídos de plantas para potencial aplicação em lesões de pele**”. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

RITGER, P.; PEPPAS, N.A.; A simple equation for description of solute release. II. Fickian and anomalous release from swellable devices. **Journal of Controlled Release**, v. 5, n. 1, p. 37-42, 1987.

RIYAJAN, S. D.; Robust and biodegradable polymer of cassava starch and modifiednatural rubber. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 267–277, 2015.

ROY, S.; GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Water vapor transport parameters of a cast wheat gluten film. **Industrial Crops and Products**, v. 22, p. 43-50, 2000.

SANTOS, C. H. C.; **Preparação e caracterização de blendas elastoméricas totalmente verdes**. 2014. 93p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2014.

SCHIOCHET, G.; AMPESSAN, J.; ROSSI, K.; ALBRETCH, R.; VIEIRA, F.; LOCATELLI, G. M.; ALBRING, C. L.; GABRIEL, M.; SCHWERTZ, C.; MENDES, R. E.; FRONZA, N.; JUNIOR, A. V.; OLSSON, D. C.; Avaliação da resposta cicatricial à aplicação dérmica de scaffold a base de amido aditivado em feridas cirúrgicas de oryctolagus cuniculus em modelo experimental. **Jounal of veterinary science and public health**. v. 5, n. 1, p. 025-037, 2018.

SHAVIV, A.; Controlled release fertilizers. In: IFA INTERNATIONAL WORKSHOP ON ENHANCED-EFFICIENCY FERTILIZERS, 2005, Frankfurt. **Proceedings**. Frankfurt: IFA, 2005

SHAVIV, A.; RABAN, S.; ZAIDEL, E.; Modeling Controlled Nutrient Release from Polymer Coated Fertilizers: Diffusion Release from Single Granules. **Environmental Science e Technology**., v. 37, n. 10, p. 2251–2256, 2003.

SHOJI, S.; KANN, H.; Use of polyolefin-coated fertilizers for increasing fertilizer efficiency and reducing nitrate leaching and nitrous oxide emissions. **Fertility Science and Research**, v. 39, n. 2, p. 147–152, 1994.

SILVA, L. B. J.; **Desenvolvimento de fertilizante a base de ureia, reforçado com nanofibra de celulose para controle de liberação de nitrogênio**. 2017. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia da madeira). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.

SILVA, M. D. S.; COCENZA, D. S.; ROSA, A. H.; FRACETO, F.; Efeito da associação do herbicida clomazone a nanoesferas de alginato/quitosana na sorção em solos. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 102-107, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2007, 460 p.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S.; Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, p. 219-231, 2003.

SOUZA, C. F.; FAEZ, R.; BACCARIN, M. F.; BACALHAU, F. PEREIRA, T. S.; Monitoramento in situ da liberação controlada de fertilizantes na cultura de alface. **Journal of the brazilian association of agricultural engineering**, v. 37, p. 4, 2017.

STANDARD METHODS ONLINE - **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Disponível em < <http://standardmethods.org/>> Acesso em: 31 de out 2018.

TANAKA, Y.; KAWAHARA, S.; TANGPAKDEE, J.; Crystal Nucleation and Growth of Natural Rubber Purified by Deproteinization and Trans-esterification. **Journal of Kautsch Gummi Kunst.**, v. 50, p. 6, 1997.

TAO, S.; LIU, J.; JIN, K.; QIU, X.; ZHANG, Y.; REN, X.; HU, S.; Preparation and characterization of triple polymer-coated controlled-release urea with water-retention property and enhanced durability. **Journal of Applied Polymer Science**., v. 120, n. 4, p. 2103–2111, 2011.

TAVARES, J. K.; **Modelagem da liberação controlada de princípios ativos (betacaroteno e lidocaína) de microcápsulas**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

TOLEDO, M.; **Crise na borracha leva a demissões e corte de árvores no interior de SP.** Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2018/06/crise-na-borracha-leva-a-demissoes-e-corte-de-arvores-no-interior-de-sp.shtml>> Acesso em 30 de janeiro de 2019.

TOMASZEWSKA, M.; JAROSIEWICZ, A.; Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 16, p. 4634–4639, 2002.

TRENKEL, M.; **Slow and controlled-release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient efficiency in agriculture.** 2nd ed. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2010.

VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; CHAGAS, R. A.; CORTES, G. C. D. R.; Obtenção e caracterização de matriz apropriada para sistemas de liberação prolongada: estudos de liberação dos herbicidas atrazina e diuron. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 398-403, 2014.

WAGNER, J. G.; Interpretation of percent dissolved-time plots derived from In vitro testing of conventional tablets and capsules. **Journal of Pharmaceutical Sciences.**, v. 58, p. 1253-1257, 1969.

WEI, Y.; LI, J.; LI, Y.; ZHAO, B.; ZHANG, L.; YANG, X.; CHANG, J.; Research on permeability coefficient of a polyethylene controlled-release film coating for urea and relevant nutrient release pathways. **Polymer Testing**, v. 59, p. 90-98, 2017.

XANTHOS M.; Interfacial agents for multiphase polymer systems: recent advances. **Polymer Engineering e Science**, v. 28, p. 1392, 1988.

YANG, Y.; ZHANG, M.; LI, F. X.; GENG, Y.; Improving the quality of polymer-coated urea with recycled plastic, proper additives, and large tablets. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 45, p. 11229–11237, 2012.