UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

JÉSSICA DE CARVALHO ARJONA

**Desenvolvimento e caracterização de sistemas de nanocompósitos PHB/argila
brasileira para encapsulação de ureia**

São Paulo
2020

JÉSSICA DE CARVALHO ARJONA

**Desenvolvimento e caracterização de sistemas de nanocompósitos PHB/argila
brasileira para encapsulação de ureia**

Versão corrigida

(Versão original encontra-se na unidade que aloja o
Programa de Pós-graduação)

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre
em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Diaz

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Arjona, Jéssica

Desenvolvimento e caracterização de sistemas de nanocompósitos PHB/argila brasileira para encapsulação de ureia / J. Arjona -- versão corr. -- São Paulo, 2020.
121 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Microcápsulas 2.PHB 3.Ureia 4.Nanocompósito 5.Montmorilonita
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

ARJONA, J. C. **Desenvolvimento e caracterização de sistemas de nanocompósitos PHB/argila brasileira para encapsulação de ureia**. 2020. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento _____

À minha família, Roberto, Margarida, Thiago, Jaqueline e Paulo, por toda paciência, apoio e incentivo. A vocês todo meu amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Francisco pela orientação neste trabalho, pela atenção e apoio durante todo o projeto, além da disponibilidade dos materiais e laboratório.

À Dra. Graça pela orientação dada há mais de 5 anos, pelo incentivo e confiança. Agradeço também pelas dicas, sugestões e ajuda nas caracterizações e finalizações deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório Bianca, Thamyres, Raphael, Tatiana e Margarita, pela amizade, convívio e incentivo.

Ao técnico Wilson, por todo auxílio prestado.

Aos professores da Banca de Qualificação, Prof. Dra. Elizabeth e Prof. Dr. Leonardo, pelos sábios conselhos e direcionamentos em relação a este projeto.

À Prof. Dra. Wang, pela ajuda e disponibilidade do equipamento de FTIR.

Ao Prof. Dr. Jorge Tenório e aos colegas do laboratório Larex, pela disponibilidade dos equipamentos de Difração de raios X e Termogravimetria. Em especial, à Ana Carolina e Jorge Coleti pelas ajudas nas análises.

Ao Dr. Daniel e ao LabMicro pelas análises de MEV.

Ao Prof. Dr. Thiago e aos colegas Taís, Dielly, Gabriel e Kevy, pelos auxílios ao longo do trabalho.

À Prof. Dra. Maria Cecília Salvadori e ao Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da USP, pelas análises de AFM.

À colega de Departamento Marcelli Suzaki, pelas dicas de escrita e comentários sobre esta dissertação, contribuindo valiosamente a este trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT-USP) pela infraestrutura e pela oportunidade de apresentar parte deste trabalho no TMS (*The Minerals, Materials and Metals*) 2018.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realização dos cursos de graduação e mestrado em Engenharia de Materiais.

À CAPES, pela bolsa de mestrado concedida.

À minha família, principalmente, aos meus pais, Roberto e Margarida, que me dão apoio incondicional e são minhas inspirações a ser uma pessoa melhor. Além deles, a Thiago, Jaqueline e Paulo, obrigada por toda ajuda que me deram nos momentos mais difíceis e não permitiram que eu desistisse. Em especial ao Paulo, por ter sido fortaleza e calma nos momentos mais difíceis.

“Ninguém nasce feito: é experimentando-nos no mundo que nós nos fazemos”
(FREIRE, 2001).

RESUMO

ARJONA, J. C. **Desenvolvimento e caracterização de sistemas de nanocompósitos PHB/argila brasileira para encapsulação de ureia**. 2020. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

A ureia é o fertilizante a base de nitrogênio mais utilizado na agricultura; porém, é responsável por diversos problemas ambientais, que ocorrem devido às interações da ureia com o meio ambiente, nas quais essa substância pode ser degradada em moléculas menores que podem contaminar água, solo e ar, antes mesmo de poder ser absorvida pela planta. Para reduzir esses processos, uma das soluções seria empregar sistemas de liberação controlada, nos quais a ureia seria liberada em taxa contínua e controlada. Um desses sistemas são as microcápsulas, que são aplicadas em diversas áreas, como agrícolas, biomédicas e farmacêuticas, oferecendo vários benefícios, sendo um deles reduzir a perda dos princípios ativos encapsulados. Isso ocorre devido à encapsulação do mesmo, que o protegerá do contato direto com o meio externo. O objetivo deste trabalho foi investigar e caracterizar microcápsulas de poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e de nanocompósito de PHB/argila com uma argila esmectita brasileira na forma natural (MMT) e também organofilizada (OMMT) para a liberação controlada de ureia para uso em fertilizantes. As microcápsulas de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT foram obtidas pelo método de emulsão óleo/água/óleo (o/a/o). A caracterização foi feita por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM), Análise Termogravimétrica (TG) e a biodegradação das microcápsulas foi determinada pela a norma ASTM D5988. Os dados de AFM forneceram a rugosidade da superfície das microcápsulas, mostrando que o aumento na concentração de agente emulsificante aumenta a rugosidade das microcápsulas. Além disso, a rugosidade está associada à cristalinidade das microcápsulas, como foi observado com as curvas de DRX. Pelas imagens de MEV observaram-se a morfologia e distribuição de diâmetro das microcápsulas, sendo que as microcápsulas encapsuladas com ureia tiveram seu aumento no diâmetro de cerca de 70%. A TG mostrou que os nanocompósitos apresentaram temperatura inicial de degradação levemente superior do que o PHB puro; e que a encapsulação de ureia reduziu a temperatura inicial de degradação para todas as microcápsulas, sendo as microcápsulas de PHB/MMT as que apresentaram maior temperatura de início de degradação entre elas. O ensaio de biodegradação indicou que as três microcápsulas apresentaram taxa de degradação semelhante e, assim sendo, foram degradadas totalmente em um período de 5 meses e meio.

Palavras-chave: Microcápsulas. PHB. Ureia. Nanocompósito. Montmorilonita.

ABSTRACT

ARJONA, J. C. **Development and characterization of PHB/Brazilian clay nanocomposite systems for urea encapsulation.** 2020. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Urea is the most widely used nitrogen fertilizer in agriculture; however, it is responsible for several environmental problems, which occur due to the interactions of urea with the environment, in which this substance can be broken down into smaller molecules that can contaminate water, soil and air before it can even be absorbed by the plant. To reduce these processes, one solution would be to employ controlled release systems, in which urea would be released at a continuous and controlled rate. One such system is microcapsules, which are applied in many areas, such as agricultural, biomedical and pharmaceutical, offering several benefits, one of which is to reduce the loss of encapsulated active ingredients. This is due to its encapsulation, which will protect it from direct contact with the external environment. The aim of this work was to investigate and characterize poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) and nanocomposite PHB/clay microcapsules with a Brazilian smectite clay (MMT) and also its organophilized clay (OMMT) for controlled release of urea for the use in fertilizers. PHB, PHB/MMT and PHB/OMMT microcapsules were obtained by the oil/water/oil (o/w/o) emulsion method. The characterization was performed by X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Thermogravimetric Analysis (TG) and biodegradation of the microcapsules were determined by ASTM D5988. The AFM data provided the surface roughness of the microcapsules, showing that the increased of emulsifier agent increases the roughness of microcapsules. In addition, roughness is associated with microcapsule crystallinity, as observed with XRD curves. SEM images show the morphology and diameter distribution of the microcapsules. Urea-encapsulated nanocomposites microcapsules had a diameter increase of about 70%. The TG showed that nanocomposites had a slightly higher initial degradation temperature than pure PHB; and that urea encapsulation reduces the initial degradation temperature for all sorts of microcapsules, and PHB/MMT microcapsules showed the best thermal stability among them. The biodegradation assay indicated that the three microcapsules have a similar degradation rate and they were completely degraded over a period of 5 months approximately.

Keywords: Microcapsules. PHB. Urea. Nanocomposite. Montmorillonite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do PHB.....	20
Figura 2 - Representação do ciclo de vida do PHB.....	21
Figura 3 - Esquematização da estrutura dos filossilicatos.....	31
Figura 4 - Aumento do espaço basal (d_L) das argilas montmorilonitas em função do tamanho de cadeia dos cátions de sais quaternários, n_c (número de carbono por cadeia), que irá influenciar na formação de monocamadas, bicamadas e pseudotricamadas entre as lamelas.....	34
Figura 5 - Esquematização dos três tipos de nanocompósito: intercalado, intercalado-floculado e esfoliado.....	36
Figura 6 - Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio utilizado nas Cloisites 30B, 93A e 15A. As indicações “T” nas fórmulas estruturais se referem a sebo, enquanto que “TH” a sebo hidrogenado.....	39
Figura 7 - Os diferentes tipos de microcápsulas encontrados: (a) microcápsulas simples, (b) microesferas, (c) microcápsulas irregulares, (d) microcápsulas com múltiplos materiais encapsulados; (e) microcápsulas com múltiplas paredes; (f) agrupamento de microcápsulas	41
Figura 8 - Esquema de funcionamento de um equipamento de DRX	46
Figura 9 - Esquematização de um microscópio de força atômica	49
Figura 10 - Esquematização do processo de purificação da argila brasileira proveniente de Vitória da Conquista – BA.....	57
Figura 11 - Esquematização do processo de organofilização da argila MMT	57
Figura 12 - Esquematização do processo de obtenção dos nanocompósitos.....	59
Figura 13 - Esquematização do processo de obtenção das microcápsulas.....	62
Figura 14 - Esquematização do aparato para determinação da biodegradabilidade de plásticos (1) água, (2) solo, (3) solução de hidróxido de potássio (KOH) e (4) prato com furos.....	67
Figura 15 - Curvas de DRX das amostras de MMT e OMMT	70
Figura 16 - Esquematização das possíveis conformações do cátion orgânico no interior das lamelas de argila (a) monocamada, (b) bicamada, (c) pseudo-tricamada, (d, e) arranjo de parafina	72
Figura 17 - Espectros de FTIR das amostras de MMT e OMMT.....	73
Figura 18 - Curvas de TG e DTG da amostra de argila MMT.....	74

Figura 19 - Curvas de TG e DTG da amostra de argila organofilizada OMMT.....	75
Figura 20 – Micrografias das argilas MMT (a e b) e OMMT (c e d)	76
Figura 21 - Curva de DRX de filme de PHB	77
Figura 22 - Curvas de DRX dos filmes de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT	78
Figura 23 - Curvas de DRX dos filmes de PHB, PHB/OMMT, AC1, AC2 e AC3.....	79
Figura 24 - Curvas de DRX de PHB, PHB/OMMT, TP1, TP2, TP3 e TP (Tapioca Pure)	80
Figura 25 - Espectros de FTIR de filmes de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT	81
Figura 26 – Espectros de FTIR dos filmes de nanocompósito PHB/OMMT com os compatibilizantes Arquad e Tapioca Pure em diferentes concentrações	82
Figura 27 – Curvas de TG e DTG de PHB	83
Figura 28 - Micrografia de microcápsulas de PHB feitas com (a) 0,5% de PVA e (b) 2% de PVA na emulsão de fase contínua no momento da obtenção.....	85
Figura 29 - Imagem de AFM das microcápsulas de PHB obtidas com (a) 0,5% PVA e (b) 2% de PVA na emulsão aquosa	85
Figura 30 - Curvas de DRX de microcápsulas feitas com 0,5% e 2% de PVA.....	86
Figura 31 – Micrografias das micápsulas de PHB encapsuladas com soluções de ureia em concentração de a) 10%, b) 30% e c) 50%	88
Figura 32 - Distribuição normal de diâmetros das microcápsulas de PHB ao se variar a concentração da solução de ureia a ser encapsulada	89
Figura 33 – Micrografias das microcápsulas de a) PHB, b) PHB/MMT e c) PHB/OMMT/TP1 com ureia encapsulada	90
Figura 34 – Micrografias de microcápsulas de PHB preparadas com solução de ureia a 50%	91
Figura 35 - Curvas de distribuição de diâmetro das microcápsulas de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT/TP1 (a) sem ureia e (b) com ureia	92
Figura 36 - Espetros de FTIR de ureia e das microcápsulas de PHB, PHB/MMT, PHB/OMMT/TP1 com e sem ureia encapsulas	93
Figura 37 - Curvas de DRX de microcápsulas de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT/TP1 com e sem ureia encapsulada.....	94
Figura 38 - Curva de DRX da ureia	95
Figura 39 - Gráfico de decomposição das microcápsulas com o passar dos dias	97
Figura A 1 - Curvas de TG e DTG de filme de PHB/MMT	114

Figura A 2 - Curvas de TG e DTG de filme de PHB/OMMT	114
Figura A 3 - Curvas de TG e DTG do nanocompósito de PHB/OMMT com compatibilizante A1	115
Figura A 4 - Curvas de TG e DTG do nanocompósito PHB/OMMT com compatibilizante A2.....	115
Figura A 5 - Curvas de TG e DTG de nanocompósito PHB/OMMT com compatibilizante A3.....	116
Figura A 6 - Curvas de TG e DTG de nanocompósito PHB/OMMT com compatibilizante TP1.....	116
Figura A 7 - Curvas de TG e DTG de nanocompósito PHB/OMMT com compatibilizante TP2.....	117
Figura A 8 - Curvas de TG e DTG de nanocompósito de PHB/OMMT com compatibilizante TP3	117
Figura B 1 - Curva de DRX das microcápsulas de PHB (0,5% de PVA) após o processo de deconvolução dos picos	118
Figura B 2 - Curva de DRX das microcápsulas de PHB (2% de PVA) após o processo de deconvolução dos picos	118
Figura C 1 - Curvas de TG e DTG de microcápsulas de PHB	119
Figura C 2 - Curvas de TG e DTG de microcápsulas de PHB encapsuladas com ureia	119
Figura C 3 - Curvas de TG e DTG de microcápsulas de PHB/MMT	120
Figura C 4 - Curvas de TG e DTG de microcápsulas de PHB/MMT encapsuladas com ureia	120
Figura C 5 - Curvas de TG e DTG de microcápsulas de PHB/OMMT/TP1	121
Figura C 6 - Curvas de TG e DTG de microcápsulas de PHB/OMMT/TP1 encapsuladas com ureia.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tamanho de partículas dos minerais que compõe o solo	28
Tabela 2 - Relação entre os tempos necessários e temperatura em que as partículas menores de 2 μm do solo	29
Tabela 3 - Composição dos nanocompósitos obtidos no trabalho	60
Tabela 4 - Variação da proporção em volume de soluções de PHB, ureia e PVA na obtenção da primeira emulsão da obtenção das microcápsulas	61
Tabela 5 - Tempo de sedimentação calculado para a fração de silte em função da temperatura da suspensão para a profundidade de 5 cm.	65
Tabela 6 - Dados iniciais do processo de biodegradação das microcápsulas	67
Tabela 7 - Dados de Temperaturas inicial e final de degradação e porcentagem de resíduo para as amostras de PHB e de seus nanocompósitos.	84
Tabela 8 - Medidas de rugosidade média e quadrática das microcápsulas obtidas com 0,5% e 2% de PVA.	86
Tabela 9 - Áreas dos picos cristalinos e do halo amorfo das curvas de DRX das microcápsulas feitas com 0,5% de PVA e 2,0% de PVA.	87
Tabela 10 - Tamanhos médios das microcápsulas analisadas neste trabalho.	92
Tabela 11 - Dados da TG das microcápsulas com e sem ureia.	96
Tabela 12 - Porcentagem de MHC do solo, matéria orgânica (M. O) e das fases de areia, silte e argila no solo.	96

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	POLÍMEROS	19
2.1.1	PHB	19
2.1.2	Polímeros semicristalinos	22
2.1.3	Determinação de cristalinidade de polímeros semicristalinos	23
2.1.4	Estudos de biodegradação de plásticos	24
2.1.4.1	Biodegradação do PHB	25
2.1.4.2	Solo	27
2.1.4.3	Respiração basal do solo	29
2.2	ARGILAS	30
2.2.1	Estrutura das argilas naturais	30
2.2.2	Argilas organofílicas	32
2.3	NANOCOMPÓSITOS	34
2.3.1	Obtenção de nanocompósitos polímero/argila	34
2.3.2	Estrutura e propriedade dos nanocompósitos polímero/argila	35
2.3.3	Nanocompósitos de PHB/MMT e PHB/OMMT	38
2.3.4	Obtenção de filmes de PHB e nanocompósitos	39
2.4	MICROCÁPSULAS	40
2.4.1	Método de emulsão para obtenção de microcápsulas	41
2.4.2	Morfologia das microcápsulas obtidas pelo método de emulsão	42
2.4.3	Encapsulação de ureia	43
2.5	TÉCNICAS DE ANÁLISES	45
2.5.1	Difração de Raios X (DRX)	45
2.5.2	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	47
2.5.3	Análise Termogravimétrica (TG)	48
2.5.4	Microscopia de força atômica (AFM)	48
2.5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50
2.6	ESTADO DA ARTE	50
3	OBJETIVOS	55
3.1	OBJETIVO GERAL	55
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	55

4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
4.1	MATERIAIS	56
4.2	MÉTODOS	56
4.2.1	Purificação da argila	56
4.2.2	Organofilização da argila	57
4.2.3	Obtenção de nanocompósitos	58
4.2.4	Obtenção dos filmes poliméricos	60
4.2.5	Obtenção de microcápsulas com ureia encapsulada	60
4.2.6	Caracterização do solo	62
4.2.6.1	Capacidade de campo do solo	63
4.2.6.2	Determinação de cinzas e matéria orgânica	63
4.2.6.3	Determinação do pH do solo	64
4.2.6.4	Determinação da textura do solo.....	64
4.2.7	Teste de Biodegradação de microcápsulas com ureia encapsulada	66
4.2.8	Caracterizações	68
4.2.8.1	Difração de raios X (DRX)	68
4.2.8.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	68
4.2.8.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
4.2.8.4	Microscopia de Força Atômica (AFM)	69
4.2.8.5	Termogravimetria (TG)	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
5.1	RESULTADOS	70
5.1.1	Argilas	70
5.1.2	PHB e nanocompósitos de PHB.....	76
5.1.3	Microcápsulas.....	84
5.1.3.1	Rugosidade e cristalinidade das microcápsulas	84
5.1.3.2	Morfologia e tamanho das microcápsulas	87
5.1.3.3	Análises de FTIR e DRX das microcápsulas	93
5.1.3.4	Estabilidade Térmica	95
5.1.3.5	Biodegradação	96
5.1.3.5.1	<i>Estudo do solo</i>	<i>96</i>
5.1.3.5.2	<i>Estudo da biodegradação</i>	<i>97</i>
5.2	DISCUSSÃO	98

6	CONCLUSÕES	102
	TRABALHOS FUTUROS	104
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICE A – Curvas de TG dos filmes de nanocompósitos de PHB/argila	114
	APÊNDICE B – Curvas de DRX de microcápsulas de PHB	118
	APÊNDICE C – Curvas de TG/DTG das microcápsulas de PHB/argilas com e sem ureia encapsulada	119

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento populacional, existe uma estimativa de que a quantidade de alimentos necessária para alimentar os seres humanos deverá dobrar em 30 anos. Por outro lado, a quantidade de terras disponíveis para a agricultura está diminuindo, devido a problemas ambientais e à urbanização. Por conta disso, vêm crescendo estudos na área de liberação controlada de fertilizantes, para melhorar a atuação desses produtos, e reduzir a perda dos mesmos para o meio ambiente (ARAÚJO et al., 2017; AZEEM et al., 2014; DA COSTA et al., 2019).

No Brasil, a ureia é a maior fonte de nitrogênio (N) na agricultura, por ser uma substância de menor custo e corrosividade do que outros fertilizantes (CIVARDI et al., 2011). Entretanto, cerca de 50% de toda ureia utilizada é perdida para o meio ambiente devido à vaporização, escoamento superficial e lixiviação (CHEN et al., 2008), sendo esta última a maior responsável pela perda de ureia, atuando em cerca de 90% dos casos (CASTRO-ENRÍQUEZ et al., 2012). Para reduzir os impactos causados pelo grande desperdício de ureia e também reduzir a quantidade de ureia necessária na agricultura, uma possibilidade seria encapsular esse fertilizante em microcápsulas de forma que ele possa ser liberado a taxas controladas (AZEEM et al., 2014).

As microcápsulas atuam como uma barreira física entre o princípio ativo e o meio ambiente. Dessa forma, cria-se uma parede em volta do material particulado, evitando, assim, perda de massa e/ou de propriedades do mesmo. O material encapsulado, ao longo do tempo, será liberado pela cápsula, pelo processo de difusão, sob determinadas condições e a taxas controladas (BAKRY et al., 2016).

As microcápsulas podem ser utilizadas para a liberação controlada de diversas substâncias, como: proteínas (ZERNOV et al., 2015), fertilizantes (BRONDANI et al., 2008; QIAO et al., 2016), pesticidas (SCHER; RODSON; LEE, 1998), fármacos (KAYSER; LEMKE; HERNÁNDEZ-TREJO, 2005; WISCHKE; SCHWENDEMAN, 2008), óleos (BAKRY et al., 2016) entre outros (SEVERINO et al., 2011; SUAVE et al., 2006). A obtenção das microcápsulas e o material do qual ela será feita dependerão da aplicação e do princípio ativo que será encapsulado. Porém, a maioria das aplicações utiliza polímeros biodegradáveis como o material da parede da cápsula (BAKRY et al., 2016).

Os polímeros biodegradáveis têm sido bastante estudados ao longo dos últimos anos devido à grande quantidade de resíduos sólidos poliméricos que ocupam considerável volume quando descartados (BOYANDIN et al., 2013; BRUNO et al., 2008; GODBOLE et al., 2003; PACHEKOSKI; AGNELLI; BELEM, 2009). Esse problema é intensificado quando se considera o longo período que os polímeros de origem fóssil levam para se decompor e serem totalmente degradados (PACHEKOSKI; AGNELLI; BELEM, 2009).

Para mudar essa situação, nos últimos anos foram estudadas alternativas para a obtenção de polímeros biodegradáveis. Também houve interesse de que estes fossem produzidos a partir de fontes renováveis (GODBOLE et al., 2003), devido ao preço flutuante do petróleo, que é a principal fonte de matéria-prima dos polímeros convencionais (SÁ et al., 2018; SIRACUSA et al., 2008), e à sustentabilidade ambiental. Entre os polímeros biodegradáveis, os poliésteres lineares provenientes de ácidos hidroalcanóicos chamados de poli(hidroxialcanoatos) (PHAs) são bons candidatos para substituir os polímeros convencionais (BOYANDIN et al., 2013).

Grande parte dos polímeros utilizados atualmente ainda são derivados do petróleo, como poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e as poliamidas (PA), e continuam no mercado, devido às suas excelentes propriedades, como resistência à tração e ao cisalhamento. Além de possuírem barreira a gases, desde oxigênio até aromas dos alimentos, e barreiras térmicas (SIRACUSA et al., 2008). Porém, a redução dos custos de produção dos PHAs e o interesse por materiais sustentáveis vêm aumentando a aplicação desses polímeros, principalmente, nas áreas médicas e farmacêuticas (BOYANDIN et al., 2013; MARTÍNEZ-TOBÓN et al., 2018).

O poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) é um dos polímeros da família de PHAs, geralmente, produzido por bactérias. É um polímero termoplástico semicristalino de considerável rigidez (BOYANDIN et al., 2013). Devido às suas propriedades é uma alternativa ao uso do PE e PP, já que não provém do petróleo e possui propriedades semelhantes àsquelas dos polímeros convencionais (KANSIZ; BILLMAN-JACOB; MCNAUGHTON, 2000).

O PHB é um poliéster natural produzido a partir de micro-organismos e biodegradável em curto período após o descarte (CHANDRA; RUSTGI, 1998), fato bastante positivo que o potencializa como material sustentável, além, de ser

biocompatível (BUCCI; TAVARES; SELL, 2005). Porém seu uso ainda está limitado comercialmente, pois possui alto custo de produção, quando comparado aos polímeros derivados do petróleo citados anteriormente. Entretanto, há vários estudos visando a redução desses custos de produção, desenvolvendo novas estratégias com a finalidade de melhorar a eficiência de sua obtenção por meio de culturas de bactérias fermentadoras (GODBOLE et al., 2003).

Para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do PHB, além de sua processabilidade, há duas alternativas: a adição de outro polímero, formando uma blenda polimérica (PACHEKOSKI; AGNELLI; BELEM, 2009), ou adicionar partículas, como argilas, que também poderão atuar como agentes nucleantes. Neste trabalho, serão obtidos nanocompósitos de PHB com argila montmorilonita, com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e estabilidade (BOTANA et al., 2010; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003), os quais serão utilizados para obtenção de microcápsulas com ureia encapsulada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

2.1.1 PHB

Devido às suas propriedades, os plásticos são utilizados em diversas aplicações. Esse fato, associado à sua má disposição ao ser descartado, gerou um problema ambiental de escala mundial, pois a maioria dos polímeros demora muitos anos para se decompor nessas condições. Para driblar essa situação, surgiram pesquisas para desenvolver polímeros biodegradáveis, que por sua vez, utilizavam fontes renováveis para a sua fabricação, reduzindo a dependência ao petróleo (BUCCI; TAVARES; SELL, 2005; SÁ et al., 2018).

Do grupo de polímeros biodegradáveis, os PHAs são os mais famosos devido às suas propriedades de biocompatibilidade, pois degradam sem liberar substâncias tóxicas. Os PHAs são poliésteres formados a partir de ácidos 3-hidroxicarboxílicos, e, até o momento, já foram descobertos cerca de 150 monômeros diferentes que podem originar os polímeros dessa família. Por isso, há diferentes possibilidades de polímeros a serem encontradas, desde polímeros rígidos até borrachas elásticas (HAN et al., 2017).

Um dos polímeros mais investigados e caracterizados desse grupo é o PHB (BONARTSEV; VOINOVA; BONARTSEVA, 2018; BUCCI; TAVARES; SELL, 2005). Sua primeira detecção ocorreu na década de 1920, quando foi observado o acúmulo de seus grânulos em uma bactéria. Sua formação ocorre para servir de reserva de carbono e energia para esses seres-vivos, no interior de suas células (OBRUCA et al., 2018).

A formação do PHB vem do ácido 3-hidroxibutírico, gerando um poliéster linear, com fórmula estrutural descrita na Figura 1. Devido à sua composição química e formação, único monômero e estrutura linear, ele apresenta estrutura semicristalina (BONARTSEV; VOINOVA; BONARTSEVA, 2018; BUCCI; TAVARES; SELL, 2005). Porém, as limitações de suas aplicações são grandes já que é um polímero bastante rígido e com baixa processabilidade quando comparado aos polímeros derivados do petróleo (HAN et al., 2017).

Figura 1 - Fórmula estrutural do PHB

Fonte: arquivo pessoal.

O PHB é um poliéster termoplástico, que apresenta propriedades mecânicas comparáveis aos polímeros sintéticos, como o polipropileno (PP) e poliestireno (PS) (BUCCI; TAVARES; SELL, 2005; WELLEN et al., 2016). Por isso mesmo, ele é a promessa biodegradável para substituir os termoplásticos sintéticos, sendo o poliéster microbiológico mais conhecido. (BONARTSEV; VOINOVA; BONARTSEVA, 2018).

O PHB é um polímero duro, frágil, com cerca de 4% alongamento até a fratura, boas propriedades de barreira e cristalinidade alta na faixa de 55-80%. A sua temperatura de transição vítrea (T_g) está abaixo da temperatura ambiente, em 5°C; a temperatura de fusão (T_m) está próxima a 170°C, sendo que acima desta temperatura, inicia o processo de degradação do mesmo. De forma que seu processamento deve ser bastante controlado para que não haja perda de massa e mudança nas propriedades da peça formada (BONARTSEV; VOINOVA; BONARTSEVA, 2018; MACHADO et al., 2010; PACHEKOSKI; AGNELLI; BELEM, 2009).

Uma das táticas utilizadas para melhorar a processabilidade do PHB é adicionar plastificante para reduzir a temperatura de processamento. Porém, para acelerar a taxa de cristalização, adicionam-se agentes nucleantes, como nitreto de boro (PUENTE et al., 2013), aumentando, assim, a produtividade (BONARTSEV; VOINOVA; BONARTSEVA, 2018; MACHADO et al., 2010; PACHEKOSKI; AGNELLI; BELEM, 2009).

Esse polímero é produzido pela fermentação de bactérias, sendo que, pelo menos, 75 gêneros diferentes, podem acumular grânulos de PHB de maneira intracelular (AZAMI et al., 2017). Para a sua obtenção, as condições de processamento são: atmosfera de nitrogênio e presença abundante de fonte de carbono (AZAMI et al., 2017; HAN et al., 2017; OBRUCA et al., 2018). A bactéria da espécie *Alcaligenes eutrophus* é a mais utilizada para isso, pois sua cultura cresce

facilmente e consegue acumular cerca de 80% de sua massa em PHB (BUCCI; TAVARES; SELL, 2005).

A sintetização desse polímero pode ser feita por várias espécies de bactérias, e ele atua como uma substância de fonte de energia de reserva (HAN et al., 2017). Pequenos grânulos do polímero são formados no citoplasma das células desses seres vivos quando em ambiente favorável para a sua formação. A substância formada serve como uma fonte de energia quando estão em condições severas de falta de nutrientes (BONARTSEV; VOINOVA; BONARTSEVA, 2018; OBRUCA et al., 2018).

O PHB pode ser degradado por diversos micro-organismos, como bactérias, fungos e algas em diferentes ecossistemas. A ação de degradação ocorre quebrando as cadeias em tamanhos menores, reduzindo a massa molar do polímero (BUCCI; TAVARES; SELL, 2005; KIM et al., 2000). A biodegradação ocorre com a liberação de moléculas de dióxido de carbono, metano e água, que podem servir como base para a produção de novas moléculas de PHB. Com isso, considera-se que esse polímero tem o ciclo de vida fechado, como pode ser observado na Figura 2 (WELLEN et al., 2016).

Figura 2 - Representação do ciclo de vida do PHB

Fonte: arquivo pessoal.

2.1.2 Polímeros semicristalinos

Os polímeros podem ser classificados quanto à sua estrutura molecular no estado sólido como amorfos ou semicristalinos. Quando o empacotamento das moléculas poliméricas é desordenado, há a formação da fase amorfa; porém, quando é ordenado, de maneira repetida e regular, há a formação da fase cristalina. Entretanto, esse processo de cristalização não ocorre da mesma maneira como em outros materiais cristalinos. Isso porque as cadeias poliméricas são longas e necessitam estar alinhadas em um arranjo tridimensionalmente perfeito (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

Para explicar a morfologia dos polímeros semicristalinos há dois modelos utilizados: o modelo da micela franjada e o modelo das cadeias dobradas. É importante salientar que todos esses modelos levam em consideração o fato de que os polímeros não conseguem assumir uma cristalização como nos sólidos cristalinos. Isso porque apenas parte da molécula adota a configuração necessária de ordenamento (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

O modelo da micela franjada é um modelo simples e foi aceito pela comunidade científica por muitos anos. Ele aponta que os cristalitos, que são a parte cristalina dos polímeros, são pequenos e dispersos na matriz amorfa. Um cristalito é formado por partes de diferentes moléculas que se mantêm paralelas entre si. De forma que uma única molécula também pode fazer parte de diversos cristalitos (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

Com o avanço da microscopia eletrônica, foi possível observar nas amostras poliméricas placas finas chamadas de lamelas, concluiu-se que as cadeias poliméricas, na verdade, devem estar dobradas entre si no interior de um mesmo cristal. O modelo atualmente aceito assume que para polímeros com alta cristalinidade, a fase cristalina é única com alguns defeitos no ordenamento das cadeias. Já para polímeros com baixa cristalinidade, pode ser encarado como um sistema de duas fases, a fase amorfa e a fase cristalina (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

A cristalinidade de materiais poliméricos depende de alguns parâmetros que podem ou não ser intrínsecos ao polímero. A cadeia polimérica influencia na cristalinidade, pois, de maneira geral, cadeias lineares, ou com poucas e pequenas ramificações ou grupos laterais, possuem maior tendência em se arranjar

periodicamente, apresentando maior cristalinidade. A natureza do polímero também influencia na cristalinidade, pois cadeias com ligações mais rígidas, que reduzem mobilidade de grupos químicos, e baixa massa molar também favorecem regiões cristalinas. Se a cadeia apresenta grupos com ligações intermoleculares fortes, também facilita a cristalização (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

Por outro lado, outros fatores, que não são intrínsecos à cadeia também podem influenciar na cristalinidade. Como, o método de síntese polimérica, por exemplo, que pode facilitar ou não o aumento de ramificações e influencia na massa molar. Assim, como o tempo de polimerização, que influenciará no tamanho da cadeia, e, conseqüentemente, na massa molar, ou mesmo o processamento do material: a taxa de resfriamento ou extração do solvente podem afetar a cristalinidade. De forma que, quanto maior forem essas taxas, geralmente, menos cristalino será o material (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

2.1.3 Determinação de cristalinidade de polímeros semicristalinos

Há vários métodos utilizados para a determinação de cristalinidade de polímeros semicristalinos, sendo um deles o método que se baseia no ajuste de picos de uma curva de Difração de Raios X (DRX), chamado de Método da Deconvolução dos Picos (TERINTE; IBBETT; SCHUSTER, 2011). Esse método se baseia em utilizar *softwares* que ajustam os picos na curva de DRX a partir de uma função de perfil, como: Gaussiana (1), Lorentziana (2) e Voigt (3). Assim, as curvas podem ser ajustadas para que seja possível verificar as contribuições cristalinas e amorfas da amostra (CAROLINO, 2017; “Fitting module. Peak”, 2002).

Pela equação (1), mostrada a seguir, é obtido o ajuste pelo perfil da curva Gaussiana. Em que, x_c é o centro do pico; A é a área do pico; e w é a largura do pico à meia altura.

$$y = \frac{A}{w} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(x - x_c)^2}{w^2} \right] \quad (1)$$

Pela equação (2), mostrada a seguir, é obtido o perfil de ajuste da curva Lorentziana. Em que, x_c é o centro do pico; A é a área do pico; w é a largura do pico à meia altura.

$$y = \frac{24}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (2)$$

O perfil da curva Voigt é mostrado a seguir na equação (3), em que, A é a área do pico; x_c é o ponto central; w_G é a largura Gaussiana completa à meia altura; w_L é a largura Lorentziana completa à altura; $\sqrt{\ln 2} \frac{w_L}{w_G}$ é a chamada constante de amortecimento.

$$y = A \frac{2 \ln(2)}{\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{w_L}{w_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{w_L}{w_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{x - x_c}{w_G} - t\right)^2} dt \quad (3)$$

Ao final do processo de deconvolução, o cálculo da cristalinidade (C) da amostra pode ser dado pela equação (4), a seguir. Em que $A_{pico\ cr}$ é área do pico cristalino e $A_{pico\ amorfo}$ é a área do pico amorfo.

$$C = 100 \frac{\sum A_{pico\ cr}}{\sum A_{pico\ cr} + A_{pico\ amorfo}} \% \quad (4)$$

2.1.4 Estudos de biodegradação de plásticos

Como visto anteriormente, os plásticos podem ser utilizados em diversas aplicações, o que resulta em grandes quantidades de resíduos no planeta. Isso implica em um grande impacto ambiental, pois a maioria dos plásticos utilizados não são facilmente degradados quando colocados no meio ambiente. Para tentar reduzir esses resíduos, há alguns caminhos, como: o reuso, a reciclagem, a incineração, a pirólise, a hidrogenação, a gaseificação e o craqueamento térmico (SARASA; GRACIA; JAVIERRE, 2009).

Já aqueles que são degradáveis, podem sofrer dois tipos de degradação: a fotodegradação ou a biodegradação. Os que podem ser biodegradados são chamados de bioplásticos, por serem originados de fontes renováveis. São biodegradáveis em determinadas condições, como em compostagem, com taxa de degradação bem estudada e conhecida, e, sem liberar substâncias tóxicas (SARASA; GRACIA; JAVIERRE, 2009).

A compostagem é uma técnica utilizada para reduzir a quantidade de matéria orgânica presente nos resíduos sólidos. Os polímeros biodegradáveis podem ser utilizados como material que favorece a compostagem da matéria orgânica presente nesses resíduos. Isso ocorre quando são colocados em ambientes favoráveis, onde serão degradados na presença de micro-organismos, já que são uma fonte de carbono e energia para eles (STARNECKER; MENNER, 2002).

Porém, nem todos os plásticos biodegradáveis podem ser utilizados como agentes iniciantes na compostagem. Eles devem ser completamente biodegradáveis, ter ausência de agentes poluidores, como metais pesados, por exemplo, e passar por alguma norma para simular a sua biodegradação (STARNECKER; MENNER, 2002). Para verificar se um material é biodegradável ou não, e encontrar a sua taxa de degradação existem algumas normas que podem ser seguidas e utilizadas, tais como:

- Norma EN 14806 “*Packaging, preliminary evaluation of the disintegration of the packing materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test*” (SARASA; GRACIA; JAVIERRE, 2009)
- Norma ISO 20200: 2004 “*Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory scale test*” (PUGLIA et al., 2014; SARASA; GRACIA; JAVIERRE, 2009; VAVERKOVÁ et al., 2015).
- Norma ASTM F1635-11 “*Standard test method for in vitro degradation testing of hydrolytically degradable polymer resins and fabricated forms for surgical implants*” (SILVA et al., 2018).
- Norma ASTM 5338-92 “*Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating thermophilic Temperatures*” (STARNECKER; MENNER, 2002).
- Norma ASTM 5988-12 “*Standard Test Method for determining aerobic biodegradation of plastic materials in soil*”.

2.1.4.1 Biodegradação do PHB

O termo biodegradação se refere à degradação de materiais devido à ação de micro-organismos ao decompor compostos de estrutura orgânica complexa em

moléculas menores (ALTAEE et al., 2016; BOYANDIN et al., 2013). A biodegradação de um polímero pode ser avaliada pelos processos de degradação por enzimas, micro-organismos ou por enterramento em solos. Durante esses processos, certas características podem ser monitoradas ao longo de um determinado período. Pode-se analisar a perda de massa, as propriedades mecânicas, massa molar ou detectar a massa dos produtos gerados no processo de degradação (KIM et al., 2000).

No caso dos PHA a biodegradação pode ocorrer de duas maneiras: em meios anaeróbicos e em meios aeróbicos, ou seja, sem e com a presença de oxigênio, respectivamente. Quando em meio anaeróbico, as moléculas orgânicas podem ser transformadas em dióxido de carbono, água e metano; e, em meio aeróbico, em dióxido de carbono e água, como pôde ser observado, anteriormente, na Figura 2 (ALTAEE et al., 2016; BOYANDIN et al., 2013; WELLEN et al., 2016).

Durante a biodegradação tanto os fatores do meio externo ao qual o material será inserido, quanto características do próprio material podem interferir no processo. As características do polímero que podem afetar a biodegradação são sua massa molecular e cristalinidade, além da área superficial do material polimérico. Já as características do meio que também podem interferir no processo são: temperatura, pH, umidade e nutrientes presentes no solo (ALTAEE et al., 2016; AZAMI et al., 2017).

Portanto, o meio pode influenciar nas condições de biodegradação do polímero, e é muito importante ressaltar que, embora o PHB seja um polímero biodegradável, ele não sofrerá perda de massa, a não ser que esteja em condições muito específicas. Em condições normais de trabalho e na ausência de agentes biológicos, dificilmente esse polímero perde massa (BOYANDIN et al., 2013).

Como visto, anteriormente, a área superficial do material influencia na biodegradação. Quanto menor ela for, menor será o crescimento microbiano, em relação ao volume de material polimérico, reduzindo a taxa de biodegradação. A taxa de degradação do PHB pode aumentar com a adição de plastificantes e outros polímeros, assim como a presença de aditivos hidrofílicos que irão atuar acelerando os processos de hidrólise, pela adsorção de água (ALTAEE et al., 2016).

No caso do PHB, ele pode ser degradado em ácido hidroxibutírico, e em um PHB oligômero por enzimas hidrolases e depolimerases (ALTAEE et al., 2016). Essa reação ocorre com a degradação da ligação “éster” do polímero (AZAMI et al., 2017). Há diversas enzimas depolimerases capazes de decompor os polímeros da família

PHA e elas podem ser sintetizadas por diversos micro-organismos. Porém, essas enzimas atuam basicamente da mesma maneira: hidrolisam o polímero causando erosão na superfície e transformando-o em monômeros ou oligômeros que são solúveis em água (BOYANDIN et al., 2013).

Tanto as bactérias como os fungos conseguem realizar esse processo, de maneira, aeróbica e anaeróbica. Apesar do fato de que a família dos PHA pode sofrer o processo de biodegradação em diferentes meios, tais como, aquosos, salinos e no solo, este último é o meio natural onde melhor ocorre a sua biodegradação (ALTAEE et al., 2016), é nele que a biodegradação pode ocorrer com maior facilidade (BOYANDIN et al., 2013).

Como há diferentes tipos de solo e clima, a biodegradação do PHB não ocorrerá sempre na mesma taxa. O fator externo é muito importante para se determinar a taxa de biodegradação, que pode ser muito pequena, quando em solos provenientes de manguezais, por exemplo, ou altas, como no caso dos solos de florestas tropicais (BOYANDIN et al., 2013).

A biodegradação de filmes de PHB também pode ocorrer dentro de organismos, já que não produz substâncias tóxicas ao metabolismo, portanto, são chamados de materiais biocompatíveis, podendo ser utilizados em implantes na área médica (ALTAEE et al., 2016). Nesse caso em específico, a biodegradação se inicia com o material sendo fagocitado por determinadas células. Estudos realizados por BONARTSEV, VOINOVA e BONARTSEVA (2018) mostraram que algumas bactérias presentes na microbiota de mamíferos são capazes de sintetizar e utilizar esse polímero como fonte de energia de reserva.

2.1.4.2 Solo

O solo pode ser definido como um conjunto de matéria sólida, líquida e gasosa. Essa matéria é formada tanto por minerais como por componentes orgânicos e matéria viva, sendo tridimensional e dinâmica. A sua formação ocorre pelo intemperismo de rochas e sedimentos provenientes da natureza (EMBRAPA, 2018).

O material orgânico é constituído por resíduos vegetais em estágios de decomposição e biomassas presentes devido aos processos naturais. Já o material mineral é composto basicamente pelas ações de intemperismos. Esse material inorgânico pode ser dividido basicamente em três fases: argila, silte e areia. E estas

diferentes fases podem ser separadas e quantificadas por análise granulométrica (EMBRAPA, 2018).

Na Tabela 1, estão apresentados os valores da distribuição de tamanho dos minerais que compõe o solo. As partículas menores que 2 µm estão na chamada fração de argila, que contém todos os argilominerais do tipo 2:1, exceto a vermiculita. Os minerais com tamanho entre 2 µm e 2 mm compõem a fração de silte e areia, além de outros minerais como feldspatos, vidros vulcânicos, micas e zeólitas, por exemplo (EMBRAPA, 2018). A fração de silte está na granulometria de 2 a 50 µm, e, a de areia, acima de 50 µm e abaixo de 2 mm (CARTER; GREGORICH, 2008). Os solos podem ser classificados em texturas: arenosa, média, argilosa, muito argilosa e siltosa. Essas texturas irão depender do teor de areia, argila e silte no solo (EMBRAPA, 2018).

Tabela 1 - Tamanho de partículas dos minerais que compõe o solo

Tamanho de partícula	$\Phi < 2 \mu\text{m}$	$2 < \Phi < 50\mu\text{m}$	$50 \mu\text{m} < \Phi < 2 \text{ mm}$
Minerais	Argilas do tipo 2:1	Silte	Areia

Fonte: EMBRAPA (2018) – adaptado.

Há dois métodos comuns de determinar a granulometria e a textura do solo: o método da pipeta e o método do densímetro. Em ambos, a caracterização da granulometria ocorre pela passagem em peneiras, no caso das granulometrias maiores que 2 µm, e por sedimentação baseada na lei de Stokes escrita na equação (5), para as partículas de granulometrias menores que 2 µm. Em que, PS é a densidade da partícula; PL é a densidade do líquido; D é o diâmetro da partícula; g é a gravidade local; n é a viscosidade do líquido; e, v é a velocidade com que as partículas caem (CARTER; GREGORICH, 2008).

$$v = \frac{D^2 g (PS - PL)}{18n} \quad (5)$$

A lei de Stokes mostra que a velocidade com que uma partícula decanta depende da densidade do líquido, como pode ser observado na equação (5), e como

essa densidade depende da temperatura, na Tabela 2 apresenta o tempo em que uma partícula demora para decantar, em função da temperatura (CARTER; GREGORICH, 2008).

Tabela 2 - Relação entre os tempos necessários e as temperaturas em que as partículas menores de 2 μm do solo levam para decantar em água

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (h)			
	4,5	5,0	5,5	6,5
	Altura (cm)			
20	5,79	6,44	7,08	8,37
21	5,93	6,59	7,25	8,57
22	6,09	6,86	7,55	8,78
23	6,22	6,91	7,60	8,98
24	6,37	7,08	7,78	9,20
25	6,51	7,24	7,96	9,41
26	6,66	7,40	8,14	9,62
27	6,81	7,56	8,32	9,83
28	6,97	7,74	8,51	10,06
29	7,12	7,91	8,70	10,28
30	7,27	8,08	8,88	10,50

Fonte: CARTER e GREGORICH (2008) – adaptado.

2.1.4.3 Respiração basal do solo

A respiração basal do solo é representada pela soma total de todas as funções metabólicas que liberam CO_2 (SILVA; AZEVEDO; DE-POLLI, 2007). Como responsáveis por essa liberação se encontram as raízes de plantas e os micro-organismos presentes no solo (DAVIDSON; JANSSENS, 2006; LLOYD J., TAYLOR, 1994). Porém, a respiração também está relacionada com as características abióticas do solo, como a umidade, temperatura (LLOYD J., TAYLOR, 1994; RAICH; TUFEKCIOGLU, 2000) e a presença de fonte de carbono, sendo que, estudos mostraram que a quantidade de carbono disponível no solo pode aumentar consideravelmente a respiração basal do mesmo (RAICH; TUFEKCIOGLU, 2000; SILVA; AZEVEDO; DE-POLLI, 2007).

O tipo de solo também influencia na biodegradação e na sua taxa (RAICH; TUFEKCIOGLU, 2000). Solos que são mais arenosos e possuem canais de drenagem facilitam o trabalho dos micro-organismos nas camadas de solo e permitem que a

matéria orgânica se misture aos minerais. Isso, geralmente, facilita a sua degradação em moléculas menores pelo processo aeróbico. Já em solos muito úmidos e densos, a degradação, ou mineração da matéria orgânica (RAICH; TUFEKCIOGLU, 2000), ocorre mais lentamente pelo processo anaeróbico (DAVIDSON; JANSSENS, 2006).

Como dito anteriormente, a degradação da matéria orgânica depende também de fatores abióticos, e quanto maior for a complexidade da cadeia da fonte de carbono, maior será a influência da temperatura na taxa de degradação. O solo em si já possui matéria orgânica das plantas que o cercam e dos produtos de sua degradação, e a taxa de degradação desses compostos irá depender, além dos fatores abióticos, se os micro-organismos presentes possuem as enzimas necessárias para sua degradação (DAVIDSON; JANSSENS, 2006).

2.2 ARGILAS

2.2.1 Estrutura das argilas naturais

As argilas mais comuns de serem utilizadas como estruturas para obtenção de nanocompósitos são aquelas que contém como argilominerais minerais do tipo filossilicatos. Esses minerais, quando do tipo 2:1, têm como estrutura uma folha de octaedros de alumínio ou magnésio entre 2 folhas de tetraedros de silicatos, como pode ser observado na Figura 3. Os mais comuns a serem utilizados são a montmorilonita (Na^+ ou Ca^{2+} , como cátions de troca), a hectorita (Li^+ , como cátion de troca) e a saponita (Mg^{2+} , como cátion de troca) (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003), as chamadas argilas esmectitas (SILVA-VALENZUELA et al., 2018).

Figura 3 - Esquemática da estrutura dos filossilicatos

Fonte: MURRAY (1999), SINHA RAY e OKAMOTO (2003) – adaptado.

Esses materiais podem ser considerados como nanocarga, pois pelo menos a largura entre os planos está na escala nanométrica, enquanto, longitudinalmente, as folhas podem chegar a dimensões de micrômetros. Visto que o conjunto 2:1 de silicatos e óxidos de alumínio (ou de magnésio) está ligado a partir de forças iônico-covalentes, cada camada dessas está ligada à sua sucessora por meio de forças de van der Waals na região chamada de interlamelar, onde ficam dispostos os cátions de troca (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

Esses cátions são da família dos metais alcalinos ou alcalinos terrosos, encontrados na natureza (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , entre outros). Eles entram nessas camadas interlamelares com a finalidade de neutralizar a superfície das lamelas, que geralmente possuem carga negativa, devido à troca de alguns cátions de alumínio (valência 3+) por cátions de magnésio ou ferro (valência 2+) dentro do plano de octaedros. É devido a isto e às trocas isomórficas nos tetraedros, que as argilas têm uma Capacidade de Troca Catiônica (CTC) particular, variando de acordo com a sua organização (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

A substituição catiônica, que deixa a estrutura eletricamente desbalanceada, pode ocorrer tanto nos tetraedros, quanto nos octaedros. No primeiro caso, a carga negativa irá permanecer na superfície da lamela, facilitando a interação com a matriz polimérica. Isto é muito importante quando se escolhe qual argila será utilizada como nanocarga em determinado polímero, pois, a forma com que a superfície das lamelas

irá reagir com os cátions orgânicos e inorgânicos irá influenciar na dispersão da argila ao longo da matriz (LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999).

A composição dos minerais na argila, a sua distribuição de tamanho de partículas, área de superfície, capacidade de inchamento e CTC são características que devem ser bem analisadas e controladas. Essas características influenciam na ação dessas argilas ao serem aplicadas em áreas mais tecnológicas, como, para adsorção de substâncias, catalisadores e obtenção de nanocompósitos polímero-argila (SILVA-VALENZUELA et al., 2018).

Quando a argila é proveniente de origem natural, ela é composta por diversos minerais e outros compostos, como, quartzo, feldspato e óxidos, por exemplo. Dessa forma, quando for utilizada em aplicações mais tecnológicas, as argilas devem passar por um processo de purificação e enriquecimento, isso porque raramente os depósitos desses materiais são puros ou com baixa variação de composição química (SILVA-VALENZUELA et al., 2018).

Há diversas técnicas que podem ser aplicadas durante esse processo, com a finalidade de melhorar a qualidade do produto. Os métodos de purificação e beneficiamento envolvem técnicas de separação de fases, que podem ser por separação magnética, flotação, floculação de algumas fases, calcinação ou separação por tamanho de partículas, por exemplo (SILVA-VALENZUELA et al., 2018).

O método de separação por tamanho de partículas é um método eficiente que pode ser empregado para separar os minerais presentes nas argilas das fases que não contêm minerais. Também pode ser utilizado para separar diferentes minerais presentes na argila, com a finalidade de quantificar as fases que compõem a argila. As argilas que contêm diversos minerais como montmorilonita, caulinita e mica são mais difíceis de separar nos minerais puros e isolados (SILVA-VALENZUELA et al., 2018).

2.2.2 Argilas organofílicas

Os nanocompósitos de matriz polimérica reforçada com argilominerais são um dos mais importantes materiais da classe de nanocompósito orgânico-inorgânico. Porém muitas vezes, as argilas não se dispersam facilmente na matriz polimérica, isto porque elas têm a tendência de se aglomerar, o que pode ser intensificado com a incompatibilidade entre as duas fases: argilas são hidrofílicas, enquanto, a maioria

dos polímeros são hidrofóbicos (DE PAIVA; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

Exatamente por isso, é comum que a argila passe por uma modificação antes de atuar como nanocarga em matriz polimérica. A intenção é aumentar a interação entre as duas fases, facilitando a dispersão da carga e melhorando as propriedades mecânicas e térmicas. Para tanto, a superfície dos silicatos é transformada em lipofílica, por meio de reações de troca catiônicas utilizando agentes emulsificantes como sais quaternários de amônio (DE PAIVA; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008).

Dessa forma, os cátions inorgânicos são trocados pelos orgânicos do sal escolhido, aumentando o espaço interlamelar das argilas, como pode ser observado na Figura 4, que passam a interagir melhor com as cadeias poliméricas. Nesta Figura 4 é mostrada a relação entre o tamanho da cadeia do cátion orgânico e a distância interlamelar da argila. De forma que, quanto maior for a cauda orgânica do cátion, maior será a distância interlamelar da argila organofilizada, pois isso influencia na maneira como essa cauda irá se comportar entre as lamelas (DE PAIVA; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008).

Figura 4 - Aumento do espaço basal (d_L) das argilas montmorilonitas em função do tamanho de cadeia dos cátions de sais quaternários, n_c (número de carbono por cadeia), que irá influenciar na formação de monocamadas, bicamadas e pseudotricamadas entre as lamelas

Fonte: DE PAIVA, MORALES e VALENZUELA DÍAZ (2008).

Essa modificação é chamada de organofilização e é realizada mais comumente em filossilicatos, devido à sua estrutura. Geralmente, como o argilomineral mais comum dentre os filossilicatos é a montmorilonita, ela é a mais utilizada para obtenção de nanocompósitos e, também, a que mais é citada na literatura ao passar pelo processo de modificação, sendo chamada de montmorilonita organofilizada (OMMT) (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

2.3 NANOCOMPÓSITOS

2.3.1 Obtenção de nanocompósitos polímero/argila

Os nanocompósitos polímero/argila têm sido objeto de pesquisa devido à melhoria de propriedades quando comparados ao polímero puro. Isso justifica a existência de diversos estudos em relação à obtenção e propriedades desses materiais. Existem basicamente três métodos para obtenção de nanocompósitos polímero/argila: em solução, polimerização in situ e por fusão; sendo que, para cada caso de polímero e argila, as condições do método utilizado deverão ser adaptadas (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

A obtenção de nanocompósito pelo método em solução utiliza um solvente no qual o polímero ou monômero seja solúvel para obter uma solução de polímero e uma suspensão de argila nesse mesmo solvente. Primeiramente, a argila será dispersada no solvente sob agitação, em seguida, a solução de polímero será adicionada na dispersão de argila mantendo a agitação. Isto ocorre para que as cadeias poliméricas se intercalem com as lamelas de argila, de forma que, ao se retirar o solvente, haja intercalação das estruturas (CASERI, 2006).

É muito comum que para obter esse tipo de nanocompósito, a argila utilizada tenha que ter sua superfície modificada para aumentar a interação com o solvente. Além disso, a maioria dos produtos obtidos a partir dessa técnica apresentam aglomeração das nanopartículas, o que pode prejudicar as propriedades ópticas do material (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

A formação de nanocompósito por polimerização *in situ* se baseia em adicionar a argila no monômero fundido ou em solução, durante agitação, de forma que as cadeias poliméricas possam se formar e crescer entre as lamelas da argila (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003). E a formação por fusão, que é vista como a mais vantajosa dentre os três métodos, pois, como não necessita da presença de solventes orgânicos, pode ocorrer durante os processamentos industriais, como a extrusão e injeção (CASERI, 2006).

O tipo de nanocompósito obtido irá depender de sua obtenção. No caso das argilas, além de haver expansão da área entre as lamelas, que ocasionaria a intercalação, ainda pode ocorrer a total separação entre elas, indicando que houve esfoliação (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

2.3.2 Estrutura e propriedade dos nanocompósitos polímero/argila

Para a obtenção de nanocompósito polímero/argila, a massa de argila, geralmente, pode variar em até 6% em massa. Isso porque, devido à estrutura lamelar e alta razão de aspecto da carga, há grande área de superfície entre matriz e carga e, conseqüentemente, interação grande entre as fases. Dependendo da força dessa interação, há três tipos de estrutura de nanocompósitos que podem ser observadas: intercalada, floculada e esfoliada, como mostrado na Figura 5 (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

Figura 5 - Esquematisação dos três tipos de nanocompósito: intercalado, intercalado-floculado e esfoliado

Fonte: SINHA RAY e OKAMOTO (2003) – modificado.

Os nanocompósitos intercalados são aqueles em que, embora haja moléculas poliméricas entre as lamelas de argila, a estrutura entre camadas das nanopartículas continua presente. No caso dos floculados, embora seja bem semelhante aos intercalados, há a presença de interação entre as paredes das lamelas de argila. E, por fim, nos nanocompósitos esfoliados, as argilas apresentam total separação entre suas lamelas por meio de moléculas poliméricas (CASERI, 2006).

O tipo de nanocompósito obtido irá influenciar nas propriedades finais do produto. Geralmente, melhores propriedades mecânicas são encontradas em nanocompósitos esfoliados, porém, estudos mostraram que certo grau de intercalação das argilas no polímero pode melhorar ainda mais as propriedades mecânicas. É válido salientar que não é comum a melhoria de todas as propriedades. O que ocorre, geralmente, é a melhoria de algumas propriedades, em detrimento de outras, de forma que, para cada aplicação do nanocompósito seja necessário encontrar um ponto ótimo de propriedades para que o produto atue da melhor maneira possível (JEON; BAEK, 2010).

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos em questão dependem basicamente da compatibilidade entre matriz/carga e da forma como a argila está dispersa no polímero. De forma que, se a interação entre elas for baixa e houver pouca dispersão, ao longo do material serão criados diversos defeitos que irão prejudicar suas propriedades mecânicas. E, por outro lado, estudos mostraram que quando as partículas de argila estão esfoliadas ao longo da matriz, há aumento de módulo de Young, tensão de escoamento, tensão na ruptura, dureza e resistência à fratura (JEON; BAEK, 2010)..

O aumento das propriedades mecânicas pode estar relacionado com o surgimento das ligações secundárias de ponte de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio da matriz e da carga. É observado, porém, que a melhoria nas propriedades mecânicas ocorre até uma porcentagem máxima de argila na matriz polimérica, pois acima dessa quantidade de carga na matriz, há aumento do grau de aglomeração das argilas (JEON; BAEK, 2010).

Em alguns casos, pode ocorrer de ter aumento no módulo de Young e na resistência à tração, porém com redução no alongamento até a fratura, devido à interação entre as cadeias poliméricas e a argila. Geralmente, quando há redução de tensão de tração e alongamento até a fratura, pode ser devido à agregação de carga na matriz (JEON; BAEK, 2010).

No caso das propriedades térmicas, estudos mostraram que, geralmente, o aumento da temperatura de degradação está relacionado com as redes estruturais formadas entre os componentes da matriz e a carga, o que reduz o movimento das cadeias poliméricas, retardando o ataque de radicais para a quebra de cadeia. A cristalinidade também aumenta, já que as partículas inorgânicas atuam como pontos de nucleação heterogênea, o que afeta a temperatura de cristalização dos polímeros (aumentando o pico endotérmico do DSC) (JEON; BAEK, 2010).

Pode-se também observar aumento nas temperaturas de degradação termoxidativa. Já que, as ligações químicas entre os silicatos de alta razão de aspecto podem suportar altas temperaturas e dificultar a transferência de calor e massa, atuando como uma barreira para difusão de calor. Geralmente, a estabilidade térmica de nanocompósitos esfoliados é superior à de intercalados (BOTANA et al., 2010; BRUNO et al., 2008; MOHAMED EL-HADI, 2014).

As T_g e T_m dos nanocompósitos também são influenciadas com a adição de argilas, enquanto que a T_g pode aumentar (devido à diminuição de mobilidade das cadeias), a T_m pode aumentar também, porém até uma certa concentração de argila, pois para altas concentrações, a taxa de cristalização é reduzida, diminuindo a temperatura de fusão (BOTANA et al., 2010; BRUNO et al., 2008; MOHAMED EL-HADI, 2014).

2.3.3 Nanocompósitos de PHB/MMT e PHB/OMMT

Diversos polímeros biodegradáveis apresentam características que limitam suas aplicações, como a massa molar, as fases das estruturas cristalina e amorfa e a baixa estabilidade em temperaturas de processamento. O PHB não é exceção, logo, modificações na estrutura química deste polímero podem ajudar a aumentar a sua gama de aplicações. Para tanto, a obtenção de nanocompósitos de PHB/argila, mais comumente montmorilonita, tem se mostrado como a melhor forma de se melhorar as propriedades desse polímero (D'AMICO; MANFREDI; CYRAS, 2012; MOHAMED EL-HADI, 2014).

Os nanocompósitos de PHB são, normalmente, preparados a partir dos métodos em solução (ALTAEE et al., 2016; BRUNO et al., 2008) e fusão (MOHAMED EL-HADI, 2014). Quando preparados pelo método em solução, o solvente mais utilizado é o clorofórmio, embora o diclorometano e o tetrahidrofurano também possam ser utilizados (BOTANA et al., 2010; BRUNO et al., 2008; CHOI et al., 2003). Dependendo do solvente, parâmetros das condições para a obtenção dos nanocompósitos, como a temperatura, por exemplo, serão diferentes, devido à diferença da solubilidade do PHB em cada um deles (BRUNO et al., 2008).

Pelo método de solução são preparados dois sistemas diferentes: uma suspensão de argila no solvente escolhido e uma solução de PHB. Geralmente, as concentrações de argila, em massa, vão de 1% a 6% de MMT (D'AMICO; MANFREDI; CYRAS, 2012; PUGLIA et al., 2014). Em seguida, os dois sistemas são misturados sob agitação. Há casos também, que são adicionados plastificantes para reduzir a cristalização do nanocompósito (CHOI et al., 2003; MAITI; PRAKASH YADAV, 2008).

Quando preparado pelo método de fusão, tanto a MMT quanto o PHB são secos a vácuo em temperaturas entre 60°C a 80°C por 24 horas antes de seu uso, para retirar moléculas de água residuais nos dois materiais, para evitar degradação durante o processamento. Nesse caso, pode ser comum que o PHB seja copolimerizado com cerca de 6% a 8% de poli(hidroxivalerato) (PHV), um biopolímero também produzido por método bacteriano, para melhorar suas propriedades (BOTANA et al., 2010; CHOI et al., 2003). A porcentagem em massa de MMT pode variar entre 1% a 5% na matriz polimérica (MAITI, P.; BATT; GIANNELIS, 2007).

No caso do PHB, é comum encontrar na literatura seus nanocompósitos com argila organofilizada (do inglês, “*organoclay*”) (BRUNO et al., 2008; CARLI; CRESPO;

MAULER, 2011). Destes trabalhos, ao se verificar as argilas comerciais utilizadas para a obtenção dos nanocompósitos, são encontradas: a Cloisite 30B, que é uma argila comercial organofilizada com o sal quaternário de amônio sebo-metil bis-2-hidroxietil (CARLI; CRESPO; MAULER, 2011; CHOI et al., 2003); Cloisite 15^a, organofilizada com o sal dimetil bis(alquilo de sebo-hidrogenado) de amônio e Cloisite C93A, organofilizada com metil sebo dihidrogenado de amônio (D'AMICO; MANFREDI; CYRAS, 2012; PUGLIA et al., 2014).

Na Figura 6 são mostradas as fórmulas estruturais dos sais orgânicos que compõem as principais montmorilonitas organofilizadas comercialmente utilizadas para formar os nanocompósitos de PHB/OMMT. Na Figura 6, também é possível observar a distância interlamelar das argilas referente ao pico (d₀₀₁). Pode-se perceber que a Cloisite 15A apresenta a maior distância interlamelar (3,15 nm), em relação às outras argilas do grupo, enquanto que a Cloisite 30B apresenta a menor distância (1,84 nm) (CHOI et al., 2003; PUGLIA et al., 2014).

Figura 6 - Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio utilizado nas Cloisites 30B, 93A e 15A. As indicações "T" nas fórmulas estruturais se referem a sebo, enquanto que "TH" a sebo hidrogenado

Fonte: CHOI et al. (2003); D'AMICO, MANFREDI e CYRAS (2012); PUGLIA et al. (2014) - modificado.

2.3.4 Obtenção de filmes de PHB e nanocompósitos

A preparação de filmes de PHB e seus nanocompósitos pode acontecer de duas maneiras usuais: pelo método de solução e evaporação do solvente (ALTAE et al., 2016; BRUNO et al., 2008; PUGLIA et al., 2014) ou por extrusão (BOTANA et al., 2010). Neste trabalho, o método escolhido, assim como para a obtenção do nanocompósito, foi o método em solução. É um método simples, no qual a solução de

PHB é inserida em uma placa de Petri, parcialmente recoberta para que o solvente, no caso, o clorofórmio, possa evaporar a temperatura ambiente (PUGLIA et al., 2014).

2.4 MICROCÁPSULAS

As microcápsulas podem ser utilizadas para encapsular substâncias sólidas, líquidas ou gasosas. Elas são definidas pela capacidade de criar uma barreira entre a substância encapsulada e o meio ambiente, preservando assim, as propriedades do material encapsulado por mais tempo. A substância encapsulada, após determinado período, se difundirá por entre as paredes da cápsula e será liberada a uma taxa controlada. Tanto a degradação da cápsula, como algum estímulo do meio podem ser responsáveis por essa liberação. O termo “liberação controlada” foi definido em 1995 como sendo a liberação de determinada substância em local específico e taxa controlada (BAKRY et al., 2016).

A microcápsula pode ser de recobrimento da substância, apresentando, assim, um formato genérico das partículas; de casca, sendo o seu interior composto apenas pela substância encapsulada ou como uma membrana, ou seja, quando vazia, sem material encapsulado, é oca. Na Figura 7, podem ser observados o esquema dos diferentes tipos de microcápsulas que podem ser encontradas. As microcápsulas podem apresentar estrutura oca, ou seja, somente a casca esférica, ou serem densas, tendo em seu interior o material encapsulado, mas também o material do qual as cápsulas são feitas. O formato das microcápsulas pode variar bastante, dependendo do método e das condições que forem feitas (BAKRY et al., 2016).

Figura 7 - Os diferentes tipos de microcápsulas encontrados: (a) microcápsulas simples, (b) microesferas, (c) microcápsulas irregulares, (d) microcápsulas com múltiplos materiais encapsulados; (e) microcápsulas com múltiplas paredes; (f) agrupamento de microcápsulas

Fonte: BAKRY et al. (2016) – adaptado.

O material no qual as microcápsulas são feitas irá determinar sua estabilidade, a eficiência na encapsulação e a proteção ao material encapsulado; além de influenciar na escolha do método de encapsulação e, conseqüentemente, no formato e tamanho das microcápsulas. Os métodos mais comuns de obtenção das microcápsulas são: emulsão, *spray-drying*, *freeze-drying*, sistemas de *electrospray* coaxial, coacervação, polimerização *in situ*, extrusão, revestimento de leito fluidizado e tecnologia de fluído supercrítico (BAKRY et al., 2016). Neste trabalho, o método escolhido para a microencapsulação de ureia foi o de emulsão.

2.4.1 Método de emulsão para obtenção de microcápsulas

Este método é muito empregado para encapsular substâncias bioativas, nas áreas farmacêuticas e de alimentos, que são solúveis em água. O produto final pode tanto ser mantido em água, como ser secado e utilizado como pó. Para realizá-lo são necessários pelo menos dois líquidos imiscíveis, de forma que pequenas partículas de um deles sejam dispersas no outro. Quando a fase óleo (polimérica) está inserida na fase água, o sistema é chamado de emulsão óleo-em-água (o/a), nesse caso é muito comum que o material encapsulado seja lipofílico, porém, quando o

encapsulado é hidrofílico, é mais comum utilizar o sistema emulsão água-em-óleo-em-água (a/o/a) (BAKRY et al., 2016).

No caso da emulsão o/a, a fase de óleo, que contém o polímero e o princípio ativo lipofílico em solvente orgânico, é chamada de fase dispersa, enquanto que a fase aquosa, que contém algum agente emulsificante, é chamada de fase contínua. O processo de obtenção das microcápsulas ocorre em duas etapas: primeiramente, o solvente orgânico é adicionado à fase contínua, sob agitação, de forma que a fase dispersa seja separada em pequenas partículas (MOINARD-CHÉCOT et al., 2008).

Nestes casos, é muito comum que haja a presença de uma fase com substância emulsificante, para estabilizar a emulsão. Nas emulsões o/a, a emulsão é feita de pequenas partículas da fase de óleo dispersas no meio aquoso, e entre essas duas fases, há uma camada interfacial das moléculas de emulsificante. Esse processo possui baixo custo, porém tem baixa estabilidade física quando exposto a mudanças ambientais, como mudança de temperatura e pH, por exemplo (BAKRY et al., 2016).

Como no caso deste trabalho a substância encapsulada é hidrofílica, foi utilizada a emulsão a/o/a. É uma técnica que apresenta muitas vantagens, quando comparadas a outras, devido à sua alta taxa de encapsulação, alta reprodutibilidade, controle de tamanho de partícula e fácil aumento na escala de produção. O processo é feito em duas partes: primeiro é preparada a emulsão de solução aquosa do princípio ativo e do solvente orgânico com o polímero (e a presença de algum agente estabilizante), essa emulsão é chamada de meio disperso; e depois essa emulsão é dispersa no meio contínuo, sob agitação mecânica (MOINARD-CHÉCOT et al., 2008).

2.4.2 Morfologia das microcápsulas obtidas pelo método de emulsão

MARTIN et al. (2000) mostraram que o método de emulsão influencia na cristalinidade das microcápsulas de PHB. Observou-se que as microcápsulas ficaram menos cristalinas quando utilizado o método a/o/a, do que quando feitas pelo método o/a. Além disso, as estruturas mais cristalinas apresentaram mais porosidade na superfície, já que as cadeias ficam mais rígidas impedindo seu encolhimento e preenchimento dos poros.

As microcápsulas de PHB apresentaram rugosidade em sua superfície devido à cristalinidade do polímero, independente das condições de extração do solvente. Devido a isso, o solvente do PHB escolhido também afetará a rugosidade das

microcápsulas. Observou-se que quando o PHB é solubilizado em cloreto de metileno, as microcápsulas apresentaram menor rugosidade do que aquelas obtidas com o PHB solubilizado em clorofórmio (MARTIN et al., 2000).

A explicação sobre essa mudança na cristalinidade devido ao solvente está relacionada à sua extração. Quando o solvente é extraído rapidamente, durante a obtenção das microcápsulas, a sua cristalinidade cai. Isso porque não há tempo suficiente para que as moléculas orgânicas se reorganizem organizadamente em sua estrutura (LI; ROUAUD; PONCELET, 2008).

Levando isso em consideração, os polímeros com maior cristalinidade, apresentam maior rugosidade e porosidade em sua superfície, sendo a taxa de liberação do princípio ativo encapsulado mais rápida para esses casos (LI; ROUAUD; PONCELET, 2008). As microcápsulas com grande área superficial interna e com porosidade alta podem favorecer a liberação do material encapsulado através da difusão pelos poros (WISCHKE; SCHWENDEMAN, 2008). Logo, a fase contínua, no caso, a aquosa, influencia na cristalinidade das microcápsulas, caso o solvente se difunda nela rapidamente, a cristalinidade estará comprometida e as microcápsulas serão menos rugosas (LI; ROUAUD; PONCELET, 2008).

Outro fator que também é influenciado pelo método é o tamanho das microcápsulas. De forma que quanto mais rápida for a agitação do meio contínuo, menores serão as partículas. Também se chegou à conclusão de que o aumento da viscosidade da fase dispersa (polimérica) aumenta a eficiência na encapsulação. A eficiência também é afetada pela quantidade de princípio ativo adicionada – quanto mais, melhor (LI; ROUAUD; PONCELET, 2008).

O formato das microcápsulas influencia no perfil de liberação do composto encapsulado. É comum encontrar diferentes formatos de microcápsulas, ou mesmo, microcápsulas colapsadas no conjunto feito. Portanto, para ter maior uniformidade no perfil de liberação, deve-se tentar administrar o sistema para que as microcápsulas se apresentem o mais uniforme possível (FRANÇA et al., 2018).

2.4.3 Encapsulação de ureia

Há indicativos de que a utilização de liberação controlada de fertilizantes pode melhorar as condições da situação agrária no mundo. Atualmente, grande parte dos estudos na área de liberação controlada de fertilizantes mostra a adição de uma

macromolécula que irá retardar a liberação do fertilizante, fazendo com que o mesmo seja liberado gradativamente e fique em contato com a planta por muito mais tempo em apenas uma aplicação (ARAÚJO et al., 2017; AZEEM et al., 2014; DA COSTA et al., 2019).

A fertilização, assim como a quantidade de água, interfere diretamente no crescimento e qualidade das plantas. Porém, cerca de mais da metade dos nutrientes fornecidos não consegue ser absorvida pelas plantas, sendo perdida para o meio ambiente. Isso implica em perdas de recursos, e, também, poluição ambiental (WU; LIU, 2008). Os fertilizantes podem contaminar águas, solo e o ar, sendo os principais problemas causados: a emissão de óxidos de nitrogênio, a poluição do solo por metais tóxicos e a eutrofização das águas (ARAÚJO et al., 2017; CHIEN; PROCHNOW; CANTARELLA, 2009). O encapsulamento de fertilizantes reduz a perda de produto, e mantém continuamente a liberação dos nutrientes para as plantas, sem que sejam necessárias várias aplicações do produto nas plantações (SANTOS et al., 2015).

No Brasil, a ureia é a principal fonte de nitrogênio para a fertilização de solos, devido à alta concentração de N e baixo custo. Porém as perdas de N fazem com que apenas metade do N seja incorporado nas plantações. Isso pode acontecer por processos como: hidrólise, fitotoxidez de biureto e lixiviação, devido ao pH alcalino, alta temperatura, baixa umidade e outros fatores, causando desnitrificação e erosão no solo, (ARAÚJO et al., 2017; CIVARDI et al., 2011; DA COSTA et al., 2019).

A hidrólise da ureia acontece devido à ação de uma enzima presente no solo chamada uréase. Ela é produzida tanto por fungos como por bactérias, e a reação dela na ureia é favorecida em determinadas condições de umidade e temperatura. Nesse processo, a ureia é convertida no íon amônio, liberando o íon OH^- aumentando o pH do solo. Apesar de o íon NH_4^+ poder ser absorvido pelas plantas, ele pode reagir com o OH^- e formar amônia NH_3 . Quando isso acontece, o solo perde nitrogênio para o ar, devido à sua volatilização, como pode ser observado na equação (6) (DA COSTA et al., 2019).

Na literatura, as primeiras encapsulações de ureia foram por meio de seus grânulos de ureia com enxofre (S) líquido e uma camada de condicionante. A taxa de

liberação do nitrogênio dependia da espessura da casca, porém, não teve aprovação dos agricultores, pois em massa tinha menos quantidade de nitrogênio, cerca de 35%, do que a ureia pura. Essa redução na massa de N é devido à massa do enxofre que está recobrando os grânulos. Isso acaba sendo desvantajoso, pois quando a ureia não está recoberta, cerca de 46% do N consegue ser absorvido pelas plantas (CHIEN; PROCHNOW; CANTARELLA, 2009).

Quando a casca é polimérica, pode ser feita de polímero termoplástico ou de resina, que são materiais menos densos que o enxofre. Assim, necessitam de menor quantidade de massa, não tendo o mesmo problema enfrentado pelas cápsulas de S, pois cerca de apenas 1% da massa total é devido à casca polimérica. Outra vantagem encontrada, é que a liberação pode ser mais controlada e melhor estudada, já que acontece por difusão por entre a casca polimérica (CHIEN; PROCHNOW; CANTARELLA, 2009).

A ureia encapsulada por polímeros consegue recobrir mais as plantas do que a ureia pura, cerca de 33% a mais de N serão fornecidos à plantação, além de estabilizar a ureia e proteger o N de intempéries, melhora a condição de trabalho do agricultor que não estará em contato direto com o fertilizante. Diversos estudos mostraram que a ureia encapsulada por polímero obteve resultados mais satisfatórios nas plantações de arroz, batatas, amendoim, em diversos países, como Espanha, China, Japão e Estados Unidos. Entretanto, muitas formulações de ureia encapsulada com polímeros mostraram resultados insatisfatórios (CHIEN; PROCHNOW; CANTARELLA, 2009).

Estudos mostraram encapsulamento de fertilizantes a partir de microesferas e nanocápsulas de quitosana pura ou reforçada com argila. Esses sistemas apresentaram algumas vantagens em relação à utilização de ureia pura, sendo a maior delas a de formar um reservatório que irá proteger o fertilizante. Porém, até o momento não houve trabalhos suficientes para determinar o verdadeiro potencial de sua aplicação (KASHYAP; XIANG; HEIDEN, 2015; SANTOS et al., 2015).

2.5 TÉCNICAS DE ANÁLISES

2.5.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X (DRX) é utilizada para analisar a cristalinidade das amostras e caracterizar materiais cristalinos. É uma técnica não

destrutiva que pode fornecer informações sobre a estrutura cristalina, as fases presentes no material, a textura do material, tamanho de grão, cristalinidade e defeitos nos cristais da amostra (KOHLI, 2012).

As informações são analisadas pelos resultados plotados em um gráfico denominado curvas de raios X, o qual representa a interferência construtiva entre os feixes de raios X e ângulos específicos do retículo cristalino. Dessa forma, essa técnica pode ser considerada como um mapeamento do arranjo cristalino dos átomos das amostras. De acordo com a literatura, é possível encontrar as fases correspondentes de cada pico (KOHLI, 2012). O padrão de raios X de cada amostra também pode ser utilizado para verificar a proporção dos elementos em uma amostra que é formada pela mistura de fases diferentes (TITUS; SAMUEL; ROOPAN, 2019).

Como visto, a técnica se baseia na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra. Os raios X são radiação de pequeno comprimento de onda, que podem ser produzidos a partir da desaceleração de partículas eletricamente carregadas. No caso do equipamento de DRX, entre dois eletrodos é colocada alta tensão, que atrai os elétrons para o alvo de metal. Então, são gerados raios X em todas as direções, por isso, há um colimador que irá permitir que somente os raios em direção à amostra passem. Após a amostra, há um detector de raios X que irá processar os sinais obtidos da detecção. Um esquema desse sistema pode ser visto na Figura 8 (TITUS; SAMUEL; ROOPAN, 2019).

Figura 8 - Esquema de funcionamento de um equipamento de DRX

Fonte: TITUS, SAMUEL e ROOPAN (2019) – adaptado.

A difração ocorre, pois os átomos em sólidos cristalinos são separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda (λ) dos raios

X, ou seja, quando os feixes de raios X incidem sobre o material, origina-se o fenômeno de difração. A partir desses dados, consegue-se determinar a distância interlamelar, segundo a lei de Bragg, dada pela equação (7), que relaciona o ângulo de difração (θ) com a distância entre os planos (d), e o comprimento de onda dos raios X (λ), com um número inteiro de vezes (n) (ALBERS et al., 2002; TITUS; SAMUEL; ROOPAN, 2019).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7)$$

2.5.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier, na sigla FTIR em inglês, é uma técnica utilizada para a verificação da presença de grupos funcionais em uma molécula (ILHARCO, 1998). Essa técnica reporta informações específicas sobre as ligações químicas e a estrutura molecular de compostos orgânicos. Por isso, é comumente utilizada para identificar amostras nas quais não se sabe quais substâncias estão presentes (KOHLI, 2012; TITUS; SAMUEL; ROOPAN, 2019).

Para que isso ocorra, a amostra em questão é exposta à radiação infravermelha, que está na faixa de $10.000 - 100 \text{ cm}^{-1}$, parte dessa radiação passa através da amostra. Porém a radiação que tem frequência que combina com a vibração das moléculas é absorvida pela amostra. E essa radiação faz com que as ligações químicas comecem a vibrar em suas frequências características. A radiação é, então, medida por um detector formando um espectro em função da frequência de vibração, no qual podem ser identificados os grupos funcionais presentes na molécula (ILHARCO, 1998; KOHLI, 2012; TITUS; SAMUEL; ROOPAN, 2019).

É uma técnica não destrutiva de amostra, utilizada para se verificar qualitativamente as substâncias presentes, utilizando pouco material. Além disso, na literatura podem ser encontradas correlações entre o número de onda do espectro, ou comprimento de ligação, com os grupos funcionais e ligações presentes. Sendo que cada molécula possui seu próprio espectro no IV característico (FASCIO; LOPES, 2004).

2.5.3 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é utilizada para verificar a variação de massa de uma amostra durante uma variação de tempo ou temperatura. Em muitas aplicações é importante controlar a atmosfera na qual está inserida a amostra, pois ela pode influenciar na perda de massa. É muito comum utilizar amostra de gás inerte – como o argônio, por exemplo – mas, em alguns casos, pode-se utilizar atmosfera oxidante também (WUNDERLICH, 2011).

A análise termogravimétrica necessita de uma balança de alta precisão e um forno que possa ser programado a um aquecimento de taxa linear. Os fenômenos que podem ser observados por essa técnica são aqueles que envolvem mudança de temperatura. Com os dados da variação de massa em função da temperatura, pode-se fazer uma curva, em que será analisada a perda de massa, como ela ocorre. Também pode ser obtida a primeira derivada dessa curva, chamada de DTG, a curva diferencial da termogravimétrica. (COATS; REDFERN, 1963).

Muitas vezes, a curva diferencial apresenta mais vantagens de ser utilizada do que a própria curva de Termogravimetria, isso porque há alguns fenômenos com perda de massa muito pequena, que não conseguem ser distinguidos por esta última curva, e estão mais definidos na DTG. Além disso, a estabilidade térmica de uma amostra é usualmente determinada a partir dessa técnica, podendo descrever a degradação da amostra com detalhes (COATS; REDFERN, 1963).

2.5.4 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*, em inglês) é uma técnica de análise de superfície que pertence à família das microscopias de sonda de varredura (do inglês, *Scanning Probe Microscopy*). Essa família de microscopias é capaz de fornecer informações precisas da superfície do material, com resolução atômica ou muito próxima disso. É muito utilizada para determinação de rugosidade na superfície da amostra (KOHLI, 2012).

Basicamente, a microscopia é obtida por uma agulha de ponta muito fina que varre a superfície da amostra, interagindo com a mesma. Essa interação irá depender do modo de operação do equipamento, podendo fornecer diferentes propriedades encontradas na topografia da amostra (KOHLI, 2012).

As imagens obtidas por essas microscopias são tridimensionais, representando a topografia da amostra. No caso do AFM, resolução de alta performance pode chegar na escala de angstroms, com precisão da altura de cada ponto da amostra. Geralmente, ao se analisar os polímeros, é possível medir a rugosidade das amostras e visualizar a textura do material (TITUS; SAMUEL; ROOPAN, 2019).

Basicamente, o equipamento utiliza um *cantilever* com uma ponta bem fina, que irá interagir com o material e um *scanner*, onde é colocada a amostra, como pode ser observado na Figura 9. Sobre o *cantilever* está apontado um laser, e há um fotodiodo acoplado ao equipamento que consegue detectar esse laser. Conforme a ponta faz movimentos de subidas e descidas para acompanhar a morfologia da amostra, o *cantilever* sofre deflexões, o que muda a posição do laser captado pelo fotodiodo. Essa deflexão do *cantilever* é utilizada para formar a topografia da amostra e, conseqüentemente, a imagem fornecida pelo software do equipamento (TITUS; SAMUEL; ROOPAN, 2019).

Figura 9 - Esquematisação de um microscópio de força atômica

Fonte: TITUS; SAMUEL; ROOPAN (2019) – adaptado.

No caso do AFM, há basicamente três modos de interação entre a ponta e amostra: AFM de contato, “*tapping*” e não contato. No primeiro caso, a ponta irá percorrer toda amostra tocando-a. No modo “*tapping*”, o *cantilever* oscila em uma frequência de ressonância constante em que a ponta oscila em cima da amostra, sem que haja muito contato entre as duas. O AFM de não contato, a ponta do *cantilever* interage com a superfície do material sem que haja contato físico entre eles, apenas com forças de atração entre os dois materiais (TITUS; SAMUEL; ROOPAN, 2019).

2.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma das microscopias eletrônicas que são capazes de fazer identificações de amostras de tamanho na escala de nanômetro. No caso de MEV, o mecanismo de contraste é por elétrons secundários e consegue-se observar a topografia da amostra. É possível também ser associada às técnicas de análise química, como o EDS (sigla do inglês, *Energy Dispersive Spectroscopy*) (KOHLI, 2012).

Em análises por MEV, um feixe de elétrons varre toda a superfície da amostra, criando um campo elétrico que interage com os elétrons do átomo, e assim é gerada a imagem. Quando há a incidência do feixe de elétrons, são emitidos raios X e três diferentes tipos de elétrons, os elétrons primários, secundários e de Auger. As imagens formadas via MEV ocorrem devido aos dois primeiros tipos de elétrons, e são de alta resolução podendo revelar detalhes em torno de 5 nm, enquanto que os raios X podem ser usados na análise química pelo EDS (TITUS; SAMUEL; ROOPAN, 2019).

Para que possa ser feita a análise de MEV, a amostra deve ser capaz de conduzir elétrons para que o feixe de elétrons consiga interagir com a sua superfície. Caso a amostra não seja boa condutora de elétrons, ela deve ser recoberta por uma fina camada de material condutor, geralmente, ouro. A amostra também deve estar devidamente seca, pois como a análise é feita no vácuo, as moléculas de água podem vaporizar, formando obstáculos para o feixe de elétrons e prejudicando a formação da imagem (TITUS; SAMUEL; ROOPAN, 2019).

2.6 ESTADO DA ARTE

Como descrito anteriormente, o crescimento da produção agrícola vem se acentuando nos últimos anos devido à crescente demanda. Em consequência, se faz necessário a utilização de produtos agroquímicos, os quais irão controlar as condições de plantio viabilizando a produção. Porém, o uso indiscriminado dessas substâncias causa problemas ambientais, mudanças físicas e químicas no solo, contaminação de águas e prejuízos à saúde humana (ARAÚJO et al., 2017; DAITX et al., 2019; MASUNGA et al., 2016).

Dentre os fertilizantes, aqueles que contém N estão entre os mais importantes, já que esse elemento é um dos grandes limitantes nutrientes do solo e é essencial

para grandes produções. De forma que a ureia é a molécula na agricultura mais utilizada para fornecer esse nutriente. Porém, devido às ações do meio, essa substância acaba sendo liberada para o meio ambiente sem conseguir ser incorporada pelas plantas (ARAÚJO et al., 2017; DA COSTA et al., 2019).

Para tentar maximizar a eficiência e reduzir a quantidade necessária de agrotóxicos, fertilizantes e pesticidas, vêm sendo estudados sistemas de liberação controlada (ARAÚJO et al., 2017). Desses, o mais comum é o recobrimento de grânulos de substâncias com ceras, polímeros e enxofre. Esses recobrimentos ajudam a reduzir a dissolução dessas substâncias em água, e, portanto, a eutrofização de rios (DAITX et al., 2019; JIANG et al., 2019). Tais estudos são de grande importância, pois os fertilizantes podem ser vistos como o meio mais efetivo no aumento da fertilidade do solo, aumento da produtividade agrícola e segurança alimentar (ARAÚJO et al., 2017).

O recobrimento de grânulos de ureia por uma suspensão de polímeros biodegradáveis, glicerol, água destilada e talco foi estudado por DA COSTA et al. (2019). O objetivo do projeto era avaliar as taxas de volatilização do nitrogênio proveniente da ureia, uma das principais vias de perda do fertilizante no campo. A volatilização está associada às reações de hidrólise da ureia e depende muito das características físico-químicas do solo.

Nesse estudo, percebeu-se que os polímeros naturais utilizados podem ser bons candidatos para o recobrimento dos grânulos de ureia, com baixa taxa de liberação desse composto, sem trazer danos ao meio ambiente. Observaram até 50% na redução de perda de nitrogênio pelo processo de volatilização, ao se comparar com os grânulos sem recobrimento. Observou-se também, que quanto mais homogêneo for o recobrimento, com redução de porosidade, maior a eficiência do recobrimento (DA COSTA et al., 2019).

O recobrimento de grânulos de ureia também pode acontecer com uma camada dupla de polímeros, como foi feito por QIAO et al. (2016). Eles utilizaram etilcelulose para a camada externa e um polímero com base de amido na camada interna. Observaram que essa dupla camada além de reduzir a taxa de liberação controlada, estabilizou a taxa de liberação por períodos mais longos que 96 h.

YU e LI (2019) estudaram o recobrimento de ureia a partir de uma parafina com e sem um compatibilizante. Mostrou-se que em 28 dias, menos que 35% da ureia

recoberta com parafina e compatibilizante foi liberada em água. Já a ureia recoberta apenas com parafina foi totalmente liberada em menos de 7 dias. Observou-se também que quanto maior o grânulo recoberto melhor será a taxa de liberação e a adesão da parafina no fertilizante.

Muitos sistemas para liberação controlada de fertilizantes utilizaram como vetor de transporte dessas substâncias materiais inorgânicos como argilas (WEI et al., 2019), zeólitas, hidróxidos de dupla camada (JIANG et al., 2019) e alguns óxidos (MUSHTAQ et al., 2019). Embora, muitos estudos apresentem bons resultados de redução de perda desses componentes para solos, água e ar, ainda não foram descritos resultados satisfatórios em relação à redução de lixiviação, o que faz com que o material seja liberado de maneira muito rápida ao meio ambiente (DAITX et al., 2019).

ARAÚJO et al. (2017) estudaram um sistema de liberação controlada para liberação de ureia em esferas de quitosana, ácidos húmicos e turfa. Primeiramente, foi preparada uma dispersão de quitosana, ácido húmico, turfa e ureia, sobre agitação em solução de ácido acético. Posteriormente, a suspensão formada foi adicionada com auxílio de uma pipeta em uma solução aquosa sob agitação. A título de comparação, foram feitas esferas de quitosana; quitosana e ureia; quitosana e ácido húmico; e quitosana e turfa.

A liberação da ureia foi analisada em ambiente aquoso em diferentes pH e em solo. A necessidade de se variar o pH e analisar sua influência, se encontra no fato de simular o pH do solo com diferentes concentrações de ácidos de baixa massa molar. Foi observado que em pH mais baixo a ureia foi liberada mais facilmente, indicando que houve uma ruptura na superfície das esferas. Porém, nas esferas com ácido húmico, houve maior controle na liberação, o que foi explicado pela interação da quitosana com esses ácidos orgânicos, que resultou em uma parede mais resistente (ARAÚJO et al., 2017).

As microesferas de quitosana também foram utilizadas como sistema de liberação controlada de fertilizantes no trabalho de SANTOS et al. (2015), porém utilizando um fertilizante com base de potássio (K). As microesferas continham quantidades de montmorilonita variando de 6% a 55% em massa, e foram preparadas por um método de solução, dispersando a argila na solução de quitosana em ácido

acético. Posteriormente, com um sistema de conta gotas, essa dispersão foi adicionada em solução de hidróxido de sódio.

Depois de preparadas, as microesferas foram colocadas em solução concentrada do fertilizante, o KNO_3 , para que elas pudessem inchar com essa substância. Foi observado que quanto mais alta a concentração de argila, maior foi o inchamento das microesferas, devido à maior capacidade de adsorção das argilas. A taxa de liberação do fertilizante cresceu até o terceiro dia, liberando os compostos que ficaram adsorvidos na parede, a partir de então, decresceu até se manter constante (SANTOS et al., 2015).

Outros tipos de fertilizantes também estão sendo estudados em sistemas de liberação controlada, como o tripolifosfato (TPP), que fornece como elemento o fósforo (P) para as plantas. FRANÇA et al. (2018) estudaram a encapsulação dessa molécula em microcápsulas de nanocompósito de quitosana e montmorilonita pelo método de *spray drying*. Eles observaram que a liberação controlada ocorreu com o efeito “*burst*”, ou seja, cerca de 70% do nutriente foi liberado logo nos primeiros dias, e em seguida a taxa de liberação começa a se reduzir.

KONG et al. (2019) produziram um sistema de liberação de N e P utilizando um compósito formado por proteína de pena de galinha, poli(álcool vinílico) e poli(acrilato de potássio). A ideia desse trabalho foi produzir um sistema de liberação controlada dos fertilizantes por uma matriz totalmente biodegradável, como eles provaram.

Além dos fertilizantes, estudos mostraram que a matéria orgânica é um dos fatores que mais influenciam na produtividade do solo. Para tanto, estão sendo criadas estratégias para sequestrar o carbono da atmosfera para que aumente a concentração de carbono no solo reduzindo a concentração dessa molécula na atmosfera. Esse aumento de carbono melhorou a estabilidade dos agregados no solo, a desertificação, a capacidade de reter umidade do solo e sua capacidade de troca catiônica. Além disso, conseguiu-se repor a perda natural de carbono que acontece ao longo dos anos, melhorando as propriedades químico-biológicas do solo (KHALIL; HOSSAIN; SCHMIDHALTER, 2005; MASUNGA et al., 2016).

Geralmente, essa inserção de carbono no solo ocorre com a adição de biomassas de plantas e esterco de animais. Dessa forma, consegue-se adicionar ao solo carbono e nitrogênio, melhorando a fertilidade por fornecer lentamente esses

nutrientes a longo prazo (KHALIL; HOSSAIN; SCHMIDHALTER, 2005; MASUNGA et al., 2016).

A matéria orgânica pode fornecer nitrogênio (N), enxofre (S) e fósforo (P) que estimulam o crescimento e atividade dos micro-organismos do solo, melhorando a eficiência da biodecomposição da matéria orgânica. Ou seja, adicionar matéria orgânica no solo, estimula a ação da biodecomposição da própria matéria orgânica adicionada (MASUNGA et al., 2016).

Por essa linha de raciocínio, RYCHTER et al. (2019) estudaram o uso de um polímero biodegradável, o poli(metileno-co-cianoguanidina), como um fertilizante de N para liberação controlada. Esse polímero se mostrou com potencial de fornecer N durante 6 meses, nos quais, se manteve incubado no solo, portanto, é um bom candidato a ser utilizado para essa função, já que não apresenta efeitos tóxicos às plantas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver e caracterizar um sistema de microcápsulas para encapsulação de ureia a partir do nanocompósito PHB/argila brasileira.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos podem ser descritos nos seguintes itens:

1. Encontrar o agente surfactante adequado para a argila;
2. Caracterizar as argilas purificadas e organofilizadas;
3. Obter nanocompósitos de PHB com argila purificada e organofilizada;
4. Obter filmes dos nanocompósitos;
5. Caracterizar os filmes de nanocompósitos obtidos;
6. Desenvolver um método para obtenção das microcápsulas com ureia encapsulada;
7. Caracterizar os sistemas de microcápsulas por análise química com o uso da técnica de FTIR;
8. Verificar a rugosidade das microcápsulas variando a concentração de agente emulsificante durante sua obtenção utilizando a técnica de AFM;
9. Verificar a cristalinidade das microcápsulas utilizando o método de deconvolução dos picos;
10. Verificar a morfologia e tamanho das microcápsulas utilizando a técnica de MEV;
11. Caracterizar o solo onde foi estudada a biodegradação das microcápsulas;
12. Estudar a biodegradabilidade das microcápsulas em solo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Como carga, foi utilizada uma argila verde brasileira (VM), composta pelos argilominerais montmorilonita e caulinita, proveniente de Vitória da Conquista – BA. Após a purificação da argila VM, foram obtidas três argilas diferentes denominadas VMF1 (rosa), VMF2 (vermelha) e VMF3 (verde). Neste trabalho, utilizou-se a argila vermelha, que será chamada de MMT. Essa argila tem tamanho médio de partícula de 10 μm , de acordo com a técnica de análise de partícula por difração a laser, e a faixa de tamanho de partículas pode variar de 0,5 μm até, aproximadamente, 100 μm (SILVA-VALENZUELA et al., 2018).

A ureia utilizada foi proveniente da marca Neon com 99,14% de pureza. O PHB utilizado foi gentilmente cedido pela empresa Biocycle PHB Industrial S/A, com massa molar de 600.000 g/mol. O CHCl_3 utilizado foi proveniente da marca Synth. O sal quaternário utilizado para a organofilização da argila foi o cloreto de cetil trimetil amônio ($\text{C}_{19}\text{H}_{44}\text{NCl}$), proveniente da marca Polytechno. O PVA (álcool poli vinílico) utilizado foi proveniente da marca Sigma-Aldrich, com pureza de 99,6% e solubilidade de 4% em água, a 20°C.

Os compatibilizantes testados foram o Armocare APA-18V (AC) e o Tapioca Pure (TP), que foram gentilmente cedidos pela empresa Akzo Nobel. De acordo com o fabricante, o Armocare é uma aminoamida derivada de uma fonte vegetal, o óleo de palma, e apresenta a seguinte fórmula molecular $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}$ e massa molar de 368 g/mol. O Tapioca Pure é um polímero natural com modificação física, proveniente da fécula da mandioca, e possui fórmula molecular igual a $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Purificação da argila

A purificação da argila se deu pelo método da separação das fases por tamanho de partículas. Basicamente, o processo é feito com a agitação mecânica a 12.000 rpm de uma dispersão a 20% de argila, seguido de descanso *overnight*. No outro dia, foram observadas três fases, distintas entre si pelas cores apresentadas: verde, depositada ao fundo; vermelho, depositada na região central, e rosa, no sobrenadante. Com auxílio de pipetas e béqueres as fases foram separadas, dispostas em almofarizes e levadas à estufa a 60°C, até estarem secas o suficiente

para serem desagregadas. Após a secagem, as argilas foram moídas e passadas na peneira de #200. Os passos para a obtenção da purificação estão esquematizados na Figura 10.

Figura 10 - Esquematização do processo de purificação da argila brasileira proveniente de Vitória da Conquista – BA

Fonte: arquivo pessoal.

4.2.2 Organofilização da argila

A organofilização da argila MMT se deu pelo método úmido (DE PAIVA; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008) e as etapas desse processo estão esquematizadas na Figura 11.

Figura 11 - Esquematização do processo de organofilização da argila MMT

Fonte: Arquivo pessoal.

Primeiramente, foi obtida a dispersão a 2% da argila purificada MMT em água destilada, essa dispersão foi agitada mecanicamente a 1.500 rpm por 20 minutos. Então, foi adicionado o volume necessário de solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3), $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, para que houvesse a troca dos cátions trocáveis da argila pelo Na^+ . Essa etapa é importante, pois as argilas brasileiras são, geralmente, cálcicas ou

policatiônicas, de forma que incham menos que as argilas sódicas. O $V_{Na_2CO_3}$ pode ser calculado pela equação (8), sendo 106 g referente à massa molar do Na_2CO_3 ; 0,8 mEq referente à CTC de 1 g de MMT; 1000 mEq referente à CTC de 106 g de Na_2CO_3 ; 2 mols referente à quantidade molar de Na em Na_2CO_3 ; e M_{MMT} , a massa em gramas de argila utilizada.

$$V_{Na_2CO_3} = \frac{106 \cdot 0,8 \cdot M_{MMT}}{1000 \cdot 2} \quad (8)$$

Após 20 minutos de agitação a 1.500 rpm, foi adicionado o volume necessário de solução do sal quaternário ($V_{C_{19}H_{44}NCl}$) à dispersão. O $V_{C_{19}H_{44}NCl}$ pode ser dado pela equação (9), sendo 320,2 g a massa de $C_{19}H_{44}NCl$; 0,8 mEq/g referente à CTC de 1 g de MMT; 1000 mEq/mol de $C_{19}H_{44}NCl$; 2 devido à concentração do sal na solução (50%); M_{MMT} , a massa de argila utilizada.

$$V_{C_{19}H_{44}NCl} = \frac{2 \cdot 320,2 \cdot 0,8 \cdot M_{MMT}}{1000} \quad (9)$$

Então, a dispersão foi mantida em agitação por mais 30 minutos, seguido de repouso *overnight*. No dia seguinte, a argila foi lavada com água destilada, pelo processo de filtração a vácuo, para retirar o excesso de sal quaternário e de Na_2CO_3 . A argila foi levada à estufa, a 60°C, por 24 h, até estar seca o suficiente para ser desagregada, então foi moída e peneirada em #200.

4.2.3 Obtenção de nanocompósitos

Os nanocompósitos foram obtidos pelo processo em solução. No caso deste trabalho, a concentração de argila na solução de nanocompósito foi de 5% em massa. Porém, é importante ressaltar que nem toda essa quantidade de argila será incorporada pelo polímero, devido à distribuição de tamanho de partículas, de forma que as partículas de argila tamanhos maiores irão decantar no fundo do Becker ao final do processo.

Na Figura 12 é mostrada a esquematização do processo de obtenção dos nanocompósitos. Primeiramente, preparou-se uma solução de PHB em $CHCl_3$ a 3,8%

que foi agitada magneticamente a 40°C por 1 hora, seguido de descanso *overnight*. Então, foi preparada uma dispersão de argila a 0,2% em CHCl_3 , com agitação magnética por 3 horas. Em seguida, a solução de PHB foi vertida na dispersão de argila, e a mistura foi agitada por 1 h seguindo-se o descanso *overnight*.

Figura 12 - Esquematização do processo de obtenção dos nanocompósitos

Fonte: arquivo pessoal.

Também foram obtidos nanocompósitos com alguns agentes compatibilizantes para tentar melhorar a compatibilização do sal quaternário utilizado com o PHB. Como compatibilizantes foram utilizados o Armocare APA-18V (AC) e o Tapioca Pure (TP). Eles foram adicionados junto com a OMMT na dispersão com o clorofórmio. Os nanocompósitos obtidos com o compatibilizante Armocare foram chamados de AC1, AC2 e AC3, que diferem entre si pela concentração de agente no nanocompósito. Analogamente, os nanocompósitos obtidos com o compatibilizante Tapioca Pure, foram chamados de TP1, TP2 e TP3. Na Tabela 3, estão apresentadas as condições em que cada nanocompósito foi obtido.

Tabela 3 - Composição dos nanocompósitos obtidos no trabalho

Nome do nanocompósito	Compatibilizante utilizado	Massa do compatibilizante (g)	Massa de OMMT (g)	Massa de PHB (g)
AC1	Armocare	0,0075	0,1	1,9
AC2	Armocare	0,0150	0,1	1,9
AC3	Armocare	0,0225	0,1	1,9
TP1	Tapioca Pure	0,0100	0,1	1,9
TP2	Tapioca Pure	0,0500	0,1	1,9
TP3	Tapioca Pure	0,1000	0,1	1,9

Fonte: arquivo pessoal.

4.2.4 Obtenção dos filmes poliméricos

Os filmes poliméricos foram obtidos pelo método de evaporação do solvente. Basicamente, a solução de PHB (e seus nanocompósitos) foi depositada em placa de Petri, seguido de descanso *overnight* para a evaporação total do clorofórmio, restando apenas os filmes poliméricos (ou de nanocompósitos) no fundo da placa (ALTAEE et al., 2016). Os filmes foram obtidos para poder caracterizar os nanocompósitos pelas técnicas de DRX, FTIR e TG.

4.2.5 Obtenção de microcápsulas com ureia encapsulada

A obtenção das microcápsulas se deu pelo método de emulsão-difusão do solvente. Neste caso, como a substância a ser encapsulada é a ureia, que é solúvel em água, a emulsão obtida foi do tipo água/óleo/água (a/o/a). Sabe-se que as características das microcápsulas obtidas por este método são influenciadas pelas concentrações das emulsões de água.

O método consiste em preparar três soluções diferentes, a primeira, chamada de solução contínua, é uma solução aquosa de PVA, e influencia nas características externas das microcápsulas. Para verificar a porosidade e rugosidade das microcápsulas, foram feitas microcápsulas com duas soluções contínuas diferentes: a primeira com PVA a 0,5% e a segunda com PVA a 2%.

A segunda solução é uma solução orgânica, preparada com a solução do material polimérico ou de nanocompósito em clorofórmio. A terceira solução, é a

solução aquosa da substância que será encapsulada, a ureia, com uma solução aquosa de PVA, o qual é um agente emulsificante utilizado para estabilizar as emulsões a serem obtidas.

A primeira emulsão formada é a emulsão da solução orgânica com a solução aquosa de ureia, juntamente com uma solução aquosa de agente emulsificante. A estabilidade dessa emulsão é fundamental para conseguir boa encapsulação de ureia nas microcápsulas. Para verificar a estabilidade dessa emulsão e a quantidade de PVA na solução, foram feitas 4 emulsões diferentes variando a proporção do volume da solução de PVA (1%) conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 4 - Variação da proporção em volume de soluções de PHB, ureia e PVA na obtenção da primeira emulsão da obtenção das microcápsulas

Volume de solução de PHB	Volume de solução de ureia	Volume de solução de PVA a 1%
10	1	1
10	1	2
10	1	3
10	1	4

Fonte: arquivo pessoal.

Após a agitação mecânica das soluções, orgânica e aquosas, observou-se que a emulsão com melhor estabilidade é a emulsão com a proporção de 10:1:3 de volume de solução de PHB, ureia e PVA (1%), respectivamente. A obtenção das microcápsulas é mostrada e esquematizada na Figura 13.

Figura 13 - Esquematização do processo de obtenção das microcápsulas

Fonte: arquivo pessoal.

Primeiramente, foi obtida uma mistura das soluções de PHB (ou de nanocompósitos), ureia e PVA (1%) na proporção de volume 10:1:3. Essa mistura foi agitada mecanicamente a 1.400 rpm por cerca de 1 minuto, para a preparação da emulsão água/óleo (a/o), que é chamada de meio disperso. Então, agitou-se uma solução de 0,5% de PVA em água a 1.400 rpm. Essa solução é chamada de meio contínuo; seu volume deve ser o dobro do volume da solução de PHB (ou de nanocompósito).

Com auxílio de uma pipeta, foi inserida a solução de meio disperso na solução do meio contínuo sob agitação de 1.400 rpm. Após a adição de toda solução do meio disperso no meio contínuo, o sistema continuou sob agitação para evaporação do solvente, por cerca de 2 horas. Após a evaporação, o sistema foi colocado em repouso por 24 horas até todas as microcápsulas decantarem para o fundo do béquer. No outro dia, retirou-se o líquido sobrenadante e as microcápsulas foram lavadas com água destilada.

As microcápsulas sem ureia encapsulada, foram obtidas pelo mesmo método, porém, a solução de ureia foi substituída pelo mesmo volume de água destilada.

4.2.6 Caracterização do solo

Para fazer o teste de biodegradabilidade das microcápsulas no solo, utilizou-se a norma ASTM D5988. Essa norma recomenda utilizar solo natural com sua microbiota ativa, sem secagem ou congelamento anterior, para preservar sua

biodiversidade. Além disso, a amostra de solo deve ter tamanho de partícula menor que 2 mm, sem a presença de plantas, pedras ou outros materiais inertes. Dessa forma, tanto para o ensaio de biodegradação, como para as caracterizações do solo, as suas amostras foram peneiradas utilizando a peneira de #1#.

No caso deste trabalho, o solo foi retirado do terreno da Universidade de São Paulo (USP), campus Butantã, próximo ao endereço: Av. Prof. Luciano Gualberto, 1289, Butantã, São Paulo – SP com CEP 05508-010, e latitude e longitude de -23,5576298, -46,7334554, no dia 30 de outubro de 2018.

4.2.6.1 Capacidade de campo do solo

O solo foi analisado para verificar sua capacidade de campo, da sigla do inglês MHC (*maximum water holding capacity*). E para isso, uma das normas indicadas foi a ASTM D425, com as medidas sendo realizadas em triplicatas. A técnica se resume em adicionar 5 g das amostras de solo, devidamente peneiradas a #10, em cadinho de fundo perfurado, com fundo recoberto com papel de filtro.

Esse sistema foi colocado em um recipiente com água destilada por cerca de 24 h. Em seguida, o cadinho foi colocado em um umidificador para drenar a água e deixar a amostra mais uniforme, por pelo menos 12 h. Então, a amostra de solo foi centrifugada por 1 h a 1000 g, e, depois teve sua massa medida. Em seguida, a amostra foi levada à estufa a 110°C por cerca de 16 h e a amostra foi pesada novamente.

A fórmula para se calcular o MHC do solo é descrita na equação (10). De forma que o MHC é dado em porcentagem (%); M_{cms} é a massa do recipiente com a amostra úmida (g); M_{cds} é a massa do recipiente com a amostra seca (g); M_c é a massa do recipiente (g); M_w é a massa de água (g); M_s é a massa da amostra seca (g).

$$MHC = \left[\frac{M_{cms} - M_{cds}}{M_{cds} - M_c} \right] \cdot 100 = \frac{M_w}{M_s} \cdot 100 \quad (10)$$

4.2.6.2 Determinação de cinzas e matéria orgânica

Também foi determinada a concentração de matéria orgânica e cinzas do solo, como é recomendado. Nesse teste, leva-se uma amostra de solo à temperatura de 500 °C por 5 horas, para que toda matéria orgânica seja decomposta em CO₂ e H₂O.

Então, a determinação de matéria orgânica perdida é dada pela diferença entre as massas da amostra antes e depois da decomposição da matéria orgânica. As medidas foram feitas em triplicata.

4.2.6.3 Determinação do pH do solo

Para a determinação do pH do solo foi utilizada a norma D4972 – 13 “*Standard Test Method for pH of Soil*”. Nessa técnica, basicamente, 10 mL de água destilada foi adicionada em amostras de 10 g de solo. O sistema foi agitado com auxílio de um bastão de vidro, deixado em repouso por 1 h, e então, foi feita a medida do valor do pH. As medidas foram feitas em triplicata.

4.2.6.4 Determinação da textura do solo

Para a determinação da textura do solo, devem-se determinar as fases de areia, argila e silte presentes na amostra. Para isso, foi utilizado o método da pipeta (EMBRAPA, 2017) em triplicata. O método consiste em preparar uma dispersão de 20 g de solo em 100 mL de água deionizada com 25 mL da solução de hexametáfosfato de sódio 0,038 mol/L; a dispersão foi então deixada em descanso *overnight*. Em seguida, foi transferida para uma peneira de 270# e lavada com água destilada sem ultrapassar o volume de 1 L. A areia retirada da peneira foi transferida para um almofariz e levada à estufa a 105 °C por 24 h, após esse período, a amostra foi pesada para a determinação da massa de areia.

O material que passou na peneira corresponde à suspensão que contém as fases de silte e argila do solo, e foi colocado em proveta de 1 L. Para quantificar essas fases, foi necessário preparar uma solução controle, feita com 25 mL da solução de hexametáfosfato de sódio a 0,038 mol/L na proveta de sedimentação e completar até 1 L de água deionizada. Ambos os sistemas foram agitados mecanicamente, e, em seguida, foi retirada uma alíquota de 25 mL da suspensão de silte e argila, e levada à estufa a 105°C por 24 h. Em seguida, aguardou-se o tempo de sedimentação do silte a 5 cm como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Tempo de sedimentação calculado para a fração de silte em função da temperatura da suspensão para a profundidade de 5 cm

Temperatura (°C)	Tempo de sedimentação a 5 cm	
	Horas	Minutos
15	4	23
16	4	26
17	4	10
18	4	4
19	3	58
20	3	52
21	3	46
22	3	41
23	3	36
24	3	31
25	3	26
26	3	21
27	3	17
28	3	13
29	3	9
30	3	5

Fonte: EMBRAPA (2017).

Passado o tempo de sedimentação da fração do silte, foi inserida uma pipeta de 25 mL a 5 cm de profundidade e foi pipetado 25 mL da suspensão de argila. A alíquota foi transferida para um almofariz e secada na estufa a 105°C por 24 h.

A somatória das frações pode ser dada pela equação (11). Sendo S_m a somatória das massas das frações, em g; m_a é a massa de areia; m_i é a massa inicial da amostra, em g; m_{as} é a massa de silte mais argila, seca em estufa, em g; m_{br} é a massa do grupo controle (branco), seca na estufa, em g; m_{ar} é a massa da argila, seca em estufa, em g; R_v é a razão do volume pipetado para o volume total da proveta; f um fator de correção de umidade para a massa inicial.

$$S_m = \left(\frac{m_a \cdot f}{m_i} \right) + \left(\frac{(m_{sa} - m_{at})f}{m_i \cdot R_v} \right) + \left(\frac{(m_a - m_{br})}{m_i \cdot R_v} \right) \quad (11)$$

A fração de silte é dada pela equação (12). Em que T_s é a concentração de silte, em g/kg; m_i é a massa inicial da amostra, em g; m_{sa} é a massa de silte mais argila, seca em estufa, em g; m_{ar} é a massa da argila, seca em estufa, em g; R_v é a razão do volume pipetado pelo volume total da proveta; f é um fator de correção de umidade para a massa inicial.

$$T_s = \left(\frac{(m_{sa} - m_{ar})f}{m_i \cdot R_v} \right) \cdot \frac{1000}{S_m} \quad (12)$$

A fração de argila é dada pela equação (13). Em que, T_{ag} é a concentração de argila em g/kg; m_i é a massa inicial da amostra, em g; m_{ar} é a massa de argila, seca em estufa, em g; m_{br} é a massa do grupo controle (branco), seca na estufa, em g; R_v é a razão do volume pipetado pelo volume total da proveta; f um fator de correção de umidade para a massa inicial.

$$T_{ag} = \left(\frac{(m_{ar} - m_{br})f}{m_i \cdot R_v} \right) \cdot \frac{1000}{S_m} \quad (13)$$

4.2.7 Teste de Biodegradação de microcápsulas com ureia encapsulada

Para o teste de biodegradação foi escolhida a norma ASTM 5988-92 “*Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials in soil*”. A biodegradação, por essa técnica, é medida pela conversão da matéria orgânica em CO_2 , proveniente da biodegradação aeróbica. Por isso, é possível determinar tanto a porcentagem de degradação do plástico, como a taxa em que ela ocorre. De acordo com a norma, a respirometria é considerada um dos melhores parâmetros para medir a atividade dos micro-organismos no solo (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2012).

Para o teste de biodegradabilidade, foi utilizada, em cada ensaio, 300 g de solo, e para cada 100 g de solo, adicionou-se 100 mg de C provenientes das microcápsulas. As microcápsulas e o solo foram misturados e, em seguida, adicionou-se água em um volume de 90% do MHC do solo. Esses sistemas foram feitos em triplicatas para as microcápsulas de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT/TP1, e também para o grupo

controle, no qual só há solo no recipiente, e seus dados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados iniciais do processo de biodegradação das microcápsulas

Dados Iniciais do Processo de Biodegradação						
Amostra	Conteúdo	Massa Microcápsulas (mg)	Massa de Carbono (mg)	Massa solo (g)	Massa de C/solo (mg/100 g)	Vol, de água (mL)
1	Solo (controle)	0	0,00	300	0,00	100
2	Solo (controle)	0	0,00	300	0,00	100
3	Solo (controle)	0	0,00	300	0,00	100
4	PHB	524	292,47	300	97,49	100
5	PHB	520	290,23	300	96,74	100
6	PHB	528	294,70	300	98,23	100
7	PHB/MMT	562	313,67	300	104,56	100
8	PHB/MMT	569	317,58	300	105,86	100
9	PHB/MMT	541	301,95	300	100,65	100
10	PHB/OMMT/TP1	530	295,81	300	98,60	100
11	PHB/OMMT/TP1	531	296,37	300	98,79	100
12	PHB/OMMT/TP1	518	289,12	300	96,37	100

Fonte: arquivo pessoal.

A mistura foi então colocada em vasilhame apropriado com vedação. E, sobre o solo foram colocados dois béqueres: um com 50 mL de água e outro com 20 mL de solução de hidróxido de potássio (KOH) a 0,5 mol/L, conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14 - Esquematização do aparato para determinação da biodegradabilidade de plásticos (1) água, (2) solo, (3) solução de hidróxido de potássio (KOH) e (4) prato com furos

Fonte: norma ASTM D5988.

Para verificar a respiração do solo, a cada três dias, o sistema era aberto e a solução de KOH era reagida com 10 mL de solução de BaCl₂ a 0,5% mol/L, e, em

seguida, titulada com solução de HCl a 0,5 mol/L, na presença de solução de fenolftaleína a 1%. Devido às reações estequiométricas é possível determinar a relação de CO₂ liberado com o volume de HCl necessário para titular a solução. E a massa real de CO₂ liberada pode ser calculado a partir da equação (14).

$$m_{CO_2real} = 11 \cdot (v_{solHCl\ controle} - v_{solHCl\ amostra}) \quad (14)$$

E para determinar a porcentagem da degradação da amostra, pode-se utilizar a equação (15). Em que $v_{HClreal}$ é o volume de HCl utilizado na titulação da amostra de controle subtraído do volume de HCl utilizado na titulação da amostra com microcápsulas; e m_C é a massa de carbono inicial adicionada ao solo.

$$\frac{Valor\ prático}{Valor\ teórico} = \frac{m_{CO_2\ produzido}}{m_{CO_2\ teórico\ adicionado}} = \frac{11 \cdot v_{HClreal} \cdot 12}{44 \cdot m_C} \cdot 100 = \frac{300 \cdot v_{HClreal}}{m_C} \quad (15)$$

4.2.8 Caracterizações

4.2.8.1 Difração de raios X (DRX)

As amostras de microcápsulas de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT com e sem ureia encapsulada, além das argilas MMT e OMMT foram analisadas usando o equipamento Rigaku MiniFlex600 difratômetro de raios X com radiação KCuα, com comprimento de onda $\lambda = 0,1542$ nm. As amostras foram analisadas na faixa de $2\Theta = 2-60^\circ$ com taxa de $2^\circ/\text{min}$ e com tubo de operação operando a 30 kV e 10 mA.

4.2.8.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de filmes, microcápsulas e argilas foram analisadas por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Refletância Total e Transformada de Fourier (ATR-FTIR do inglês, *Attenuated Total Reflectance – Fourier Transformed Infrared*) utilizando equipamento Nicolet iS5 da marca ThermoFisher Scientific, a temperatura ambiente, 100 scans, no intervalo de número de onda 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com 2 cm^{-1} de resolução.

4.2.8.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de microcápsulas de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT com e sem ureia encapsulada foram analisadas por MEV usando o equipamento Cambridge Stereoscan 440, com elétrons secundários e detectores de elétrons retroespalhados. Todas as amostras foram recobertas com partículas de ouro. As imagens de MEV também foram utilizadas para verificar a morfologia e o tamanho das microcápsulas com auxílio do *software* “*Image J*”.

4.2.8.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As amostras de microcápsulas de PHB preparadas com agente de emulsão de 0,5% e 2% de PVA foram analisadas pela técnica de AFM no modo *tapping* do equipamento da *Bruker*. Utilizou-se o Scanner “E”, *scan sizes* de 1 e 6 μm com 512 pontos/linha. E, pelo *software* do equipamento, o “*NanoScope Analysis*” 1.5, foram realizadas as medidas de rugosidade média (*ra*) e rugosidade média quadrática (*rq*), em triplicata.

4.2.8.5 Termogravimetria (TG)

As medidas de Termogravimetria foram feitas em um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 449F1, em atmosfera de Argônio, com faixa de temperatura de 30°C a 900°C para as amostras de argilas, natural e organofilizada, e de 30°C a 600°C para os filmes poliméricos e de nanocompósito, a uma taxa de 10 K/min, em cadinho de alumina.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS

5.1.1 Argilas

As argilas foram analisadas pelas seguintes técnicas: DRX, FTIR, TG e MEV. A primeira técnica, a DRX, é muito utilizada para caracterizar as argilas. Como já foi dito anteriormente, a partir dela, consegue-se determinar quais são as fases presentes em um material cristalino, logo, pode-se determinar quais são os argilominerais presentes nas amostras.

Baseando-se nesse fato, na Figura 15 são apresentadas as curvas de DRX das argilas MMT e OMMT. Nelas é possível observar o valor das distâncias interlamelares, o que nos permite analisar se houve ou não a intercalação com o sal quaternário, ou seja, se houve aumento dessa distância. Essa distância é calculada pela lei de Bragg, já apresentada na equação (7) e reescrita a seguir. Neste caso, para determinar a distância “d”, o comprimento de onda, λ , é dado por 0,1542 nm, referente ao comprimento de onda da radiação de Cu; o n é dado por 1, e o ângulo θ é observado no gráfico.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7)$$

Figura 15 - Curvas de DRX das amostras de MMT e OMMT

Fonte: arquivo pessoal.

Pela Figura 15, pode-se observar que o primeiro pico da argila MMT indica a distância interlamelar em 1,49 nm, seguido de um pico ao redor de 0,7 nm. Segundo a literatura, é possível identificar que essas distâncias interlamelares são referentes aos picos (001) dos argilominerais montmorilonita (MMT) (ALABARSE et al., 2011) e caulim (K) (ALBERS et al., 2002), respectivamente.

SILVA-VALENZUELA et al. (2018) fizeram o estudo das fases dessa argila, caracterizando-a pelo método de Rietveld. A partir desse método, foi possível identificar que a argila possui apenas os dois argilominerais, MMT e K, com as proporções de 62,3% e 37,7%, respectivamente. Dessa forma, pode-se dizer que essa argila é uma argila esmectita que possui o caulim como argilomineral acessório.

Observando a Figura 15, também consegue-se identificar a curva de DRX para a OMMT. Essa curva apresenta picos semelhantes à curva de MMT com exceção do pico $d_{(001)}$. Esse pico foi deslocado para a esquerda, indicando aumento da distância interlamelar, que é comprovada pela aplicação da equação (7), que aumenta de 1,49 nm para 1,83 nm. Esse aumento é devido à incorporação do cátion orgânico proveniente do sal quaternário utilizado para organofilizar a argila, comprovando que houve a organofilização da mesma.

De acordo com a Figura 4, na qual é mostrada a correlação entre a distância interlamelar e a possível conformação do cátion orgânico no interior das lamelas, esse resultado indica que houve intercalação do tipo dupla cama, como indicado na Figura 16 (DE PAIVA; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008). Portanto, pode-se inferir como os cátions orgânicos estavam dispostos entre as lamelas de argila. Porém, para ter uma comprovação dessa disposição, seria necessário analisar as argilas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Figura 16 - Esquematisação das possíveis conformações do cátion orgânico no interior das lamelas de argila (a) monocamada, (b) bicamada, (c) pseudo-tricamada, (d, e) arranjo de parafina

Fonte: DE PAIVA; MORALES; VALENZUELA DÍAZ (2008) – adaptado.

A técnica de caracterização de FTIR, juntamente com DRX, é utilizada para determinar as características estruturais da argila e suas possíveis composições. Na Figura 17, podem ser observados os espectros de FTIR das argilas MMT e o OMMT. Em ambas as curvas, podem ser observados os picos na região de número de onda de 915 cm^{-1} e de 1026 cm^{-1} , esses picos são considerados típicos de argilas bentonitas. O primeiro está relacionado ao reconhecimento das argilas dioctaédricas, enquanto que o segundo é devido à banda de estiramento da ligação Si-O (ALABARSE et al., 2011).

Figura 17 - Espectros de FTIR das amostras de MMT e OMMT

Fonte: arquivo pessoal.

O pico ao redor do número de onda de 1600 cm^{-1} corresponde às frequências vibracionais de ligações O-H das moléculas de água, assim como os picos ao redor de 3500 cm^{-1} . Os picos ao redor do comprimento de onda de 690 cm^{-1} estão relacionados com as vibrações das ligações Si-O-Mg. E, o pico ao redor de 1108 cm^{-1} ocorre devido à banda de estiramento do Si-O (ALABARSE et al., 2011; MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013).

No caso da curva da argila de OMMT além dos picos citados, há o aparecimento de outros dois picos bem determinados em 2931 e 2838 cm^{-1} , o primeiro está relacionado ao modo de vibração de alongamento da ligação CH, enquanto que o segundo está relacionado com a vibração do movimento de tesoura da ligação C-H₃. Além disso, ao redor da banda de 1400 cm^{-1} há um aumento na quantidade de picos, quando comparado ao espectro formado pela amostra MMT, esses picos aparecem devido às ligações de CH₂, presentes no cátion orgânico (PEREIRA et al., 2005).

Como visto pelo padrão de curvas de DRX, a argila apresenta também caulinita como argilomineral em sua composição. E isso se mostra presente também nos picos encontrados no espectro de FTIR. Os picos ao redor de 3650 cm^{-1} são devido à vibração de alongamento dos grupos OH na superfície e no interior do caulim (DJOMGOUE; NJOPWOUE, 2013; SILVA-VALENZUELA et al., 2018).

Na Figura 18 são apresentados os gráficos de TG e DTG da argila MMT. Pelo gráfico da TG percebe-se que a perda de massa da argila inicia-se a partir da temperatura de 30°C e vai até 200°C , e nesse período há uma perda de massa de 13,6%. Essa primeira etapa ocorre devido à perda de água das moléculas adsorvidas pela argila (ALABARSE et al., 2011; BARBOSA et al., 2006). A partir de então, a taxa de perda de massa é menor e volta a ficar mais intensa a partir dos 500°C até 700°C , e há uma perda de massa de cerca de 6,4%. Dessa vez, a perda de massa ocorre devido à desidroxilação, ou seja, há quebra nas ligações químicas do retículo do cristal com a perda das hidroxilas, mudando o número de coordenação do Al de 6 para 5 (MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013). A partir dessa temperatura, a perda de massa para de acontecer, deixando um resíduo de 82%.

Figura 18 - Curvas de TG e DTG da amostra de argila MMT

Fonte: arquivo pessoal.

Na Figura 19 são mostrados os gráficos de TG e DTG da argila OMMT. A perda de massa dessa argila ocorre de maneira diferente em relação à argila MMT. A primeira perda de massa ocorre ao redor de 100°C, e é devido à perda de água superficial da argila, nesse caso, a perda de massa corresponde a cerca de 1,3%. Dessa forma, pode-se perceber que a massa de água superficial dessa argila é bem menor do que da argila purificada, como era de se esperar, já que essa argila é hidrofóbica.

Figura 19 - Curvas de TG e DTG da amostra de argila organofilizada OMMT

Fonte: arquivo pessoal.

O segundo estágio de perda de massa ocorre a partir de cerca de 300°C, e é devido à decomposição do sal orgânico entre as lamelas de argila e essa decomposição vai até, aproximadamente, 800°C (CABRAL; RODRIGUES; PEREIRA, 2009). Esse segundo patamar de perda de massa foi de 23,2%, e está relacionado tanto com a perda do sal, como com as reações de desidroxilação da estrutura da argila. Sabe-se que as duas argilas MMT e OMMT possuem as mesmas lamelas de argilomineral, e têm a mesma estrutura de tetraedros e octaedros, logo elas terão a mesma quantidade de hidroxilas ligadas às placas de alumino-silicatos. Assim, cerca de 6,4% da massa perdida foi devido à desidroxilação, e o restante, 16,9% foi a massa perdida na decomposição do sal quaternário.

Na Figura 20 podem ser observadas as imagens obtidas por MEV das argilas MMT e OMMT. A partir dessas imagens, consegue-se observar que as lamelas de argila após o processo de organofilização se apresentam mais esfoliadas, como era esperado. Essa diferença é observada mais expressivamente nas Figura 20-b e Figura 20-d.

Figura 20 – Micrografias das argilas MMT (a e b) e OMMT (c e d)

Fonte: arquivo pessoal.

5.1.2 PHB e nanocompósitos de PHB

O filme de PHB (e de seus nanocompósitos) foi estudado utilizando as técnicas de DRX, FTIR e TG/DTG. Essas técnicas são muito importantes, pois podem indicar se houve ou não mudança na estruturação de cristallitos dos cristais, mudança nas ligações químicas com a adição das argilas e se isso mudou as propriedades térmicas do polímero (PUGLIA et al., 2014).

Primeiramente, foi estudado a curva de DRX do PHB, a qual pode ser observada na Figura 21. Podem ser observados os picos ao redor de $13,7^\circ$ e $16,7^\circ$ que são referentes aos planos (020) e (110) da célula unitária ortorrômbica (ZHIJIANG; CHENGWEI; GUANG, 2011). Os outros picos encontrados estão ao redor de $20,4^\circ$ e $22,3^\circ$, que correspondem aos cristais de PHB das fases α e β , respectivamente. Os picos em $25,6^\circ$ e $27,5^\circ$ correspondem aos planos (130) e (040) da fase α (MOTTIN et al., 2016).

Figura 21 - Curva de DRX de filme de PHB

Fonte: arquivo pessoal.

Analogamente ao filme de PHB, os filmes dos nanocompósitos foram, também, analisados pela técnica de DRX. Essa técnica é muito importante para observar o pico basal da argila no nanocompósito encontrado. Se o pico for visível na curva de DRX, então, é um indício de que não houve esfoliação da argila na matriz polimérica. Porém, se o pico não puder ser apontado no padrão observado, não é garantia da esfoliação, sendo necessária uma técnica complementar para avaliar, que seria a técnica de MET.

Na Figura 22 podem ser observadas as curvas de DRX do PHB e de seus nanocompósitos de PHB/MMT e de PHB/OMMT. Como pode ser observado, na curva de DRX do nanocompósito PHB/MMT não foi observado o pico basal da argila, que

foi mostrado na Figura 15 ao redor de 7° . Já no caso do nanocompósito de PHB/OMMT, pode ser observado o pico referente à argila, indicando que não houve esfoliação total da mesma durante a preparação do nanocompósito. E isso pode estar relacionado com a escolha do sal quaternário utilizado.

Figura 22 - Curvas de DRX dos filmes de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT

Fonte: arquivo pessoal.

Além do aparecimento do pico 001 da argila OMMT, não apresenta mudanças na curva de DRX dos nanocompósitos em comparação com o padrão do filme de PHB. Isso quer dizer que a adição das argilas no polímero não afeta o modo como os cristalitos do mesmo se organizam, ou seja, não há mudança na célula unitária ortorrômbica da parte cristalina (D'AMICO; MANFREDI; CYRAS, 2012).

Para verificar a influência do sal, foram testados dois agentes compatibilizantes, a fim de verificar a suposta esfoliação da argila pelas curvas de DRX. O primeiro compatibilizante testado foi o Armocare (AC), ele foi adicionado à argila e deixado em agitação, e, depois, a dispersão foi adicionada à solução de PHB. A relação entre a massa adicionada e o agente compatibilizante pode ser observado na Tabela 3. Na Figura 23, podem ser observadas as curvas de DRX de tais nanocompósitos em comparação ao nanocompósito original, PHB/OMMT. Pode ser observado que o pico da argila ainda está presente na curva de DRX independentemente da concentração de AC no nanocompósito.

Figura 23 - Curvas de DRX dos filmes de PHB, PHB/OMMT, AC1, AC2 e AC3

Fonte: arquivo pessoal.

Outro agente compatibilizante utilizado foi o *Tapioca Pure* (TP), e as curvas de DRX dos nanocompósitos TP1, TP2 e TP3 podem ser observadas na Figura 24. Diferentemente do que ocorreu nos nanocompósitos com o Armocare, o pico da argila não pode mais ser identificado nas curvas de DRX. Além disso, apesar de não haver mudança na posição dos picos no gráfico, houve mudança na conformação dos picos, principalmente o pico em torno de 17° aumentou de intensidade indicando que a molécula da TP interage com as moléculas de PHB, aumentando sua cristalinidade (ZHIJIANG; CHENGWEI; GUANG, 2011). A última curva de DRX observada na mesma figura, é o padrão para o composto TP, indicando que há presença de picos nos ângulos de $2\theta^\circ$ ao redor de 15° , 17° , 19° e 23° , que são picos próximos aos picos de PHB puro, podendo indicar que também se cristalizam com empacotamento ortorrômbico (ZHIJIANG; CHENGWEI; GUANG, 2011).

Figura 24 - Curvas de DRX de PHB, PHB/OMMT, TP1, TP2, TP3 e TP (*Tapioca Pure*)

Fonte: arquivo pessoal.

O espectro de FTIR formado pelo filme de PHB pode ser observado na Figura 25. Os picos apresentados em torno dos comprimentos de onda 1000, 900 e 800 cm^{-1} estão relacionados às vibrações de estiramento da ligação C – C. Já os picos nas posições de 1200 a 1300 cm^{-1} estão relacionados às bandas características de C-O-C. O pico no comprimento de onda de 1720 cm^{-1} está relacionado às bandas de vibração de ligação éster de C = O da parte cristalina do polímero, e é um dos picos utilizados para se identificar o PHB (KANSIZ; BILLMAN-JACOB; MCNAUGHTON, 2000; MOTTIN et al., 2016). Os picos em torno de 2933 e 2973 cm^{-1} são devido às ligações de CH, CH₂ e CH₃ (REIS et al., 2008; SHAH, 2012; SINDHU et al., 2011).

Figura 25 - Espectros de FTIR de filmes de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT

Fonte: arquivo pessoal.

Os espectros de FTIR dos filmes de PHB/MMT e PHB/OMMT são mostrados na Figura 25. Não houve mudanças expressivas do espectro formado pelo filme de PHB e dos filmes de nanocompósito. Apenas o filme de PHB/OMMT apresentou algumas diferenças, como o pico em 1051 cm^{-1} deslocado para 1044 cm^{-1} e o pico em aproximadamente 1720 cm^{-1} foi deslocado para 1719 cm^{-1} . Essas diferenças podem estar relacionadas com a interação entre a cauda do cátion orgânico com as moléculas poliméricas. Ainda mais no caso do comprimento de onda ao redor de 1500 cm^{-1} , pois está relacionado com as ligações C – C.

Os espectros de FTIR dos nanocompósitos formados com agentes compatibilizantes também foram estudados e são mostrados na Figura 26. Apesar de não mostrar muitas alterações em relação ao espectro de PHB/OMMT, houve algumas mudanças nos picos de comprimento de onda localizados próximos a 1044 cm^{-1} que foram deslocados para 1048 cm^{-1} , e o de 1274 cm^{-1} deslocado para 1270 cm^{-1} .

Figura 26 – Espectros de FTIR dos filmes de nanocompósito PHB/OMMT com os compatibilizantes Arquad e Tapioca Pure em diferentes concentrações

Fonte: arquivo pessoal.

A análise das curvas de TG do PHB, Figura 27, indica que o PHB se decompõe em uma única etapa, sem formação de resíduos. A decomposição se inicia a partir de 230°C e termina em cerca de 400°C. A curva de DTG, que também pode ser observada, mostra apenas um pico que se inicia com a degradação e termina ao final da mesma, indicando que há essa perda de massa apenas na faixa de temperatura estudada (PUGLIA et al., 2014). As curvas de TG/DTG dos nanocompósitos apresentam curva de decomposição semelhante à do PHB, e podem ser observadas no APÊNDICE A – Curvas de TG dos filmes de nanocompósitos de PHB/argila.

Figura 27 - Curvas de TG e DTG de PHB

Fonte: arquivo pessoal.

Na Tabela 7, estão apresentados os dados das temperaturas inicial e final de degradação dos filmes de PHB e nanocompósitos de PHB/argila. Observa-se que a adição de argilas e de compatibilizantes não apresentou diferença expressiva na estabilidade térmica do PHB. A adição do compatibilizante AC reduz a temperatura inicial de degradação do nanocompósito, em relação ao PHB puro, independente da massa de compatibilizante utilizada. Já a adição de TP, em menor concentração, 0,01g, mantém as temperaturas de início de degradação e os 10% de perda de massa superiores em relação ao PHB.

Tabela 7 - Dados de Temperaturas inicial e final de degradação e porcentagem de resíduo para as amostras de PHB e de seus nanocompósitos

Amostra	Temperatura inicial de degradação (°C)	Temperatura final de degradação (°C)	Temperatura a 10% da perda de massa (°C)	Resíduo (%)
PHB	246	300	261	0,0
PHB/MMT	251	301	265	0,5
PHB/OMMT	251	301	265	1,6
PHB/OMMT A1	223	280	240	0,5
PHB/OMMT A2	219	263	232	2,0
PHB/OMMT A3	213	258	226	1,6
PHB/OMMT TP1	253	305	265	1,6
PHB/OMMT TP2	250	299	261	1,9
PHB/OMMT TP3	240	297	262	1,4

Fonte: arquivo pessoal.

5.1.3 Microcápsulas

5.1.3.1 Rugosidade e cristalinidade das microcápsulas

As microcápsulas apresentam mudança em sua morfologia dependendo das variáveis do método de obtenção de emulsão-difusão do solvente. Então, o primeiro passo foi verificar se há ou não influência na concentração de PVA no meio aquoso e seu impacto na morfologia das microcápsulas. Primeiramente, como pode ser observado na Figura 28, microcápsulas de PHB que foram obtidas com 2% de solução de PVA na fase contínua, apresentam maior rugosidade, do que aquelas obtidas com 0,5% de PVA.

Figura 28 - Micrografia de microcápsulas de PHB feitas com (a) 0,5% de PVA e (b) 2% de PVA na emulsão de fase contínua no momento da obtenção

Fonte: arquivo pessoal.

Entretanto, utilizando a técnica de MEV não é possível quantificar essa rugosidade, e, por isso, foi necessário analisá-las por um microscópio de força atômica. Assim, consegue-se ter uma visão acurada sobre a superfície da amostra, como pode ser observado na Figura 29. A partir das imagens de AFM e dos tratamentos do Software “*NanoScope Analysis*” 1.5, foram obtidas a rugosidade média (r_a) e a rugosidade média quadrática (r_q) das microcápsulas.

Figura 29 - Imagem de AFM das microcápsulas de PHB obtidas com (a) 0,5% PVA e (b) 2% de PVA na emulsão aquosa

Fonte: arquivo pessoal

Para as microcápsulas de PHB obtidas com solução de PVA a 0,5% em massa na solução aquosa da fase contínua obteve-se rugosidade média (r_a) de 78,4 nm e rugosidade quadrática (r_q) de 95,9 nm. Enquanto que para as microcápsulas obtidas com solução de PVA a 2% em massa, r_a e r_q , foram de 126,6 nm e 154,7 nm, respectivamente. Esses dados estão listados na Tabela 8. Observa-se que houve aumento de, aproximadamente 38% na rugosidade das microcápsulas, com o aumento de 0,5% para 2% de PVA na concentração aquosa da fase contínua.

Tabela 8 - Medidas de rugosidade média e quadrática das microcápsulas obtidas com 0,5% e 2% de PVA

[PVA]	0,5%	2,0%
r_a (nm)	78,4	126,6
r_b (nm)	95,9	154,7

Fonte: arquivo pessoal.

A concentração do agente compatibilizante pode afetar a superfície externa das microcápsulas, por isso, além da rugosidade, foi avaliada a cristalinidade das microcápsulas. Como visto anteriormente, o cálculo da cristalinidade será obtido pelas curvas de DRX com método de deconvolução de picos utilizando a modelagem de Gauss. As curvas de DRX das microcápsulas feitas com 0,5% e 2,0% de PVA na solução contínua são mostradas na Figura 30.

Figura 30 - Curvas de DRX de microcápsulas feitas com 0,5% e 2% de PVA

Fonte: arquivo pessoal.

A partir do processo de deconvolução, foi possível calcular as áreas dos picos de DRX e, assim, determinar as áreas dos picos correspondentes à estrutura cristalina e à parte amorfa do PHB. Os gráficos de deconvolução podem ser observados no APÊNDICE B – Curvas de DRX de microcápsulas de PHB, e as áreas correspondentes à parte cristalina e amorfa das microcápsulas podem ser vistas a seguir na Tabela 9.

Tabela 9 - Áreas dos picos cristalinos e do halo amorfo das curvas de DRX das microcápsulas feitas com 0,5% de PVA e 2,0% de PVA

Microcápsulas	PHB 0,5%	PHB 2,0%
Área amorfa	3248,3	3015,9
Área cristalina	3342,9	4598,8
% Cristalinidade	50,7	60,4

Fonte: arquivo pessoal.

A partir dela, pode-se perceber que os dados corroboram com a literatura, em que o aumento da rugosidade está associado ao aumento da cristalinidade das microcápsulas (LI; ROUAUD; PONCELET, 2008; MARTIN et al., 2000). As microcápsulas feitas com solução a 0,5% de PVA apresentam cristalinidade ao redor de 50%, enquanto que a solução a 2%, apresentou microcápsulas com cristalinidade de 60%. Assim, observa-se que os resultados estão de acordo com a literatura, que indica o aumento de rugosidade e porosidade com o aumento da cristalinidade de microcápsulas. Devido a esses dados, pensando na eficiência da encapsulação de ureia, as microcápsulas foram obtidas com 0,5% de PVA na fase contínua.

5.1.3.2 Morfologia e tamanho das microcápsulas

Utilizou-se a técnica de MEV para verificar a morfologia e tamanho das microcápsulas. Foram analisadas, primeiramente, as microcápsulas de PHB variando a concentração de solução de ureia, para verificar a influência no tamanho dessas microcápsulas. As microcápsulas de PHB foram obtidas com soluções de ureia a 10%, 30% e 50%. As micrografias são mostradas na Figura 31. Pode-se observar que as microcápsulas, em geral, apresentaram formato esférico, porém com alguns defeitos,

com formatos de bastões e outras que no momento de sua obtenção não conseguiram formar a casca polimérica completamente.

Figura 31 – Micrografias das microcápsulas de PHB encapsuladas com soluções de ureia em concentração de a) 10%, b) 30% e c) 50%

Fonte: arquivo pessoal.

Essas imagens foram analisadas com o auxílio do software “*Image J*” para verificar o quanto a concentração de ureia pode influenciar no tamanho das microcápsulas. Na Figura 32 são mostradas as curvas de distribuição normal do diâmetro das microcápsulas. Para as concentrações de 10%, 30% e 50% de ureia, o diâmetro médio das microcápsulas foram, respectivamente, $17,2 \pm 4,8 \mu\text{m}$, $20,4 \pm 6,6 \mu\text{m}$ e $25,6 \pm 9,8 \mu\text{m}$. Pode ser observado também que com o aumento da concentração de ureia, há um alargamento na curva de distribuição, ou seja, há maior variação nos tamanhos das microcápsulas.

Figura 32 - Distribuição normal de diâmetros das microcápsulas de PHB ao se variar a concentração da solução de ureia a ser encapsulada

Fonte: arquivo pessoal.

As microcápsulas de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT/TP1 foram analisadas pela técnica de MEV. Como pode ser observado na Figura 33, as microcápsulas feitas com os três materiais apresentam, no geral, formato esférico. Porém, as microcápsulas de PHB apresentaram alguns defeitos que não foram observados, ou se apresentaram em menor quantidade, nas microcápsulas de nanocompósito. As microcápsulas de PHB apresentam formas de bastão, muitas não têm a casca completamente formada, e muitas microcápsulas se apresentam no interior de outras. Essas variações na morfologia podem influenciar no modo como ocorre a liberação da ureia, prejudicando a modelagem da liberação, pois cada cápsula liberará em uma taxa diferente, como visto anteriormente.

Figura 33 - Micrografias das microcápsulas de a) PHB, b) PHB/MMT e c) PHB/OMMT/TP1 com ureia encapsulada

Fonte: arquivo pessoal.

Os defeitos observados nas microcápsulas de PHB feitas com soluções de 50% de ureia durante a encapsulação podem ser melhor observados na Figura 34. Essas microcápsulas apresentam forma mais irregular do que as microcápsulas de nanocompósito. Nessa imagem é possível observar várias cápsulas no formato de bastões, e algumas estão incompletas, ou seja, se apresentam em meias esferas, o que prejudica a eficiência da encapsulação.

Figura 34 – Micrografias de microcápsulas de PHB preparadas com solução de ureia a 50%

Fonte: arquivo pessoal.

As microcápsulas de nanocompósito também foram analisadas quanto a sua distribuição de tamanho. Foram feitas as comparações entre as microcápsulas sem ureia encapsulada e com ureia encapsulada, para verificar se há influência na distribuição de tamanho das mesmas, como pode ser observado na Figura 35. Para as microcápsulas vazias, o diâmetro médio das microcápsulas de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT/TP1 foram, respectivamente, $21,4 \pm 6,9 \mu\text{m}$, $18,3 \pm 5,9 \mu\text{m}$ e $17,5 \pm 5,8 \mu\text{m}$. Quando a ureia é adicionada no método de encapsulação, tem-se o aumento do diâmetro médio para os três tipos, que passam a ser, $25,6 \pm 9,8 \mu\text{m}$, $61,0 \pm 17,4 \mu\text{m}$ e $61,0 \pm 15,5 \mu\text{m}$, respectivamente.

Figura 35 - Curvas de distribuição de diâmetro das microcápsulas de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT/TP1 (a) sem ureia e (b) com ureia

Fonte: arquivo pessoal.

Como pode-se observar, as microcápsulas feitas sem ureia encapsulada apresentam diâmetro médio semelhante, em torno de 20 μm . A distribuição de tamanho, de acordo com a Figura 35-a, também se mostra semelhante entre os 3 tipos de microcápsulas. Porém, ao encapsular ureia, o diâmetro médio delas aumenta consideravelmente, cerca de 70%, exceto para as microcápsulas de PHB puro, neste caso, o aumento é de cerca de 16% apenas. E a faixa de distribuição de tamanho das microcápsulas de PHB se mostra mais estreita do que as de microcápsulas de nanocompósito (Figura 35-b). Na Tabela 10 é apresentado o resumo dos dados de diâmetro médio das microcápsulas estudadas neste trabalho.

Tabela 10 - Tamanhos médios das microcápsulas analisadas neste trabalho

Microcápsulas	Diâmetro médio (μm)	Desvio padrão (μm)
PHB	21,4	6,9
PHB/MMT	18,3	5,9
PHB/OMMT/TP1	17,5	5,8
PHB (10% ureia)	17,2	4,8
PHB (30% ureia)	20,4	6,6
PHB (50% ureia)	25,6	9,8
PHB/MMT (50% ureia)	61,0	17,4
PHB/OMMT/TP1 (50% ureia)	61,0	15,5

Fonte: arquivo pessoal.

5.1.3.3 Análises de FTIR e DRX das microcápsulas

Os espectros de FTIR da ureia e das microcápsulas podem ser observados na Figura 36. No caso do espectro da ureia, as bandas de vibração ao redor de 1589 cm^{-1} estão relacionadas às bandas de vibração do estiramento da ligação de N – H, amida, ao redor de 1456 cm^{-1} , estão relacionadas ao estiramento de C – N e H – N (ALI et al., 2009), ao redor de 1676 cm^{-1} há o pico de vibração da ligação de amida, C = O (CASTRO-ENRÍQUEZ et al., 2012).

Figura 36 - Espectros de FTIR de ureia e das microcápsulas de PHB, PHB/MMT, PHB/OMMT/TP1 com e sem ureia encapsulas

Fonte: arquivo pessoal.

Por FTIR, não foi possível observar diferenças entre as microcápsulas com e sem ureia encapsulada. Isso pode estar relacionado ao fato de que apesar da encapsulação ter sido efetiva, as moléculas de ureia estão dispostas no interior das

microcápsulas, e não na sua parede externa, afetando as vibrações das ligações químicas do polímero ou do nanocompósito.

As curvas de DRX das microcápsulas de PHB e seus nanocompósitos estão mostradas na Figura 37. Ao analisá-las, pode-se perceber que há mudança na intensidade dos picos ao se comparar as microcápsulas com e sem ureia obtidas a partir do mesmo material. Esse fato indica que a encapsulação, ou o método de obtenção das microcápsulas, pode ter influenciado na cristalinidade das mesmas. Podem ser observados que os picos ao redor de 22° se apresentam mais separados nas microcápsulas que possuem ureia encapsulada, em relação aos picos das microcápsulas sem ureia encapsulada.

Figura 37 - Curvas de DRX de microcápsulas de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT/TP1 com e sem ureia encapsulada

Fonte: arquivo pessoal.

A curva de DRX da ureia é mostrada na Figura 38, nela pode ser observado o pico de maior intensidade desse material, que está ao redor de 22°. Esse pico pode estar relacionado com as mudanças observadas nas curvas de DRX das microcápsulas com ureia encapsulada, como observado anteriormente na Figura 37, sendo um indício de que houve a incorporação de ureia nas microcápsulas.

Figura 38 - Curva de DRX da ureia

Fonte: arquivo pessoal.

5.1.3.4 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica das microcápsulas foi determinada a partir do uso da técnica de TG. Em relação aos filmes anteriormente analisados, as microcápsulas apresentam a mesma forma de degradação e seus gráficos estão apresentadas no APÊNDICE C – Curvas de TG/DTG das microcápsulas de PHB/argilas com e sem ureia encapsulada. Na Tabela 11, estão apresentados os dados fornecidos pelos gráficos da TG. Pode-se perceber que a adição de ureia reduz a temperatura inicial de perda de massa para os três tipos de microcápsulas produzidos. E, dentre eles, a que apresentou maior temperatura inicial de perda de massa foi o conjunto de microcápsulas de PHB/MMT. Os resíduos encontrados correspondem à parcela de

argila que foi incorporada no nanocompósito, já que a ureia degrada sem que haja resíduo sólido.

Tabela 11 - Dados da TG das microcápsulas com e sem ureia

Amostra	Temperatura inicial de perda de massa (°C)	Temperatura final de perda de massa (°C)	Temperatura a 10% de perda de massa (°C)	Resíduos (%)
PHB	237	346	255	0,0
PHB Ureia	235	361	257	0,0
PHB/MMT	250	490	264	1,1
PHB/MMT Ureia	242	510	254	4,5
PHB/OMMT/TP1	232	593	243	4,3
PHB/OMMT/TP1 Ureia	222	618	228	5,3

Fonte: arquivo pessoal.

5.1.3.5 Biodegradação

5.1.3.5.1 Estudo do solo

A textura do solo foi verificada pelo método da pipeta da Embrapa para quantificar as fases de argila, silte e areia. Os resultados são apresentados na Tabela 12. Pode-se observar que é um solo arenoso, com maior concentração de fase de areia, cerca de 70,9%; 20,6% de silte e 8,5% de argila. A matéria orgânica presente no solo é de cerca de 15,5% e o MHC do solo é de 43,5%. A medida do pH do solo foi de 6.

Tabela 12 - Porcentagem de MHC do solo, matéria orgânica (M. O.) e das fases de areia, silte e argila no solo

Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	M. O. (%)	MHC (%)
70,9	20,6	8,5	15,5	43,5

Fonte: arquivo pessoal.

5.1.3.5.2 Estudo da biodegradação

O estudo da biodegradação é mostrado por gráficos avaliando a degradação das microcápsulas, como pôde ser calculado pela equação (15), com o passar dos dias. Esses gráficos podem ser observados na Figura 39. Pode-se perceber que dentre as microcápsulas, as microcápsulas de PHB/OMMT/TP1 foram as que iniciaram o processo de biodegradação a uma taxa maior do que as microcápsulas de PHB e de PHB/MMT. E isso era esperado, devido à adição do compatibilizante que possui grupos hidroxilas, favorecendo a hidroxilação do poliéster. Porém, no geral, a biodegradação dos três grupos de microcápsulas ocorre de maneira parecida e com taxas próximas a de degradação.

Figura 39 - Gráfico de decomposição das microcápsulas com o passar dos dias

Fonte: arquivo pessoal.

Em, aproximadamente, 80 dias, cerca de 45% das microcápsulas de PHB foram degradadas, enquanto que 53% de microcápsulas de PHB/MMT e 57% de microcápsulas de PHB/OMMT/TP1 foram degradadas. Embora, o compatibilizante de TP atue acelerando a hidroxilação, a biodegradação não é muito influenciada pela sua adição. Nas últimas três medições, a taxa de biodegradação se manteve constante para os três tipos de microcápsulas PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT/TP1, 4,41%, 3,99% e 3,88%, respectivamente. Se essa taxa se mantiver constante, as

microcápsulas irão se decompor totalmente após 163, 170 e 156 dias do início da decomposição, respectivamente.

5.2 DISCUSSÃO

O objetivo geral deste trabalho foi obter e estudar microcápsulas a partir de sistemas de nanocompósito de PHB/argila para encapsulação de ureia, por microcápsulas de nanocompósito de PHB/argila. Para isso, objetivos específicos foram determinados com a finalidade de chegar ao alvo principal. O primeiro passo tomado foi organofilizar a argila, para que a mesma apresentasse maior distância interlamelar, facilitando a formação de um nanocompósito esfoliado.

Com a argila organofilizada, a escolha para o método de obtenção se baseou nas ferramentas disponíveis no laboratório. No geral, poderiam ser escolhidos dois caminhos: obter o nanocompósito pelo método de fusão ou de solução. Foi escolhido o método em solução e o solvente escolhido, devido aos dados encontrados na literatura, foi o clorofórmio.

Escolhido o método de obtenção, observou-se durante os experimentos que o sal quaternário escolhido para a organofilização talvez não fosse o mais adequado para o polímero que se estava utilizando. Para aumentar a compatibilidade entre o polímero e a argila organofilizada, foram estudados dois compatibilizantes, Armocare e Tapioca Pure, em 3 diferentes concentrações, cada.

Ao se observar as curvas de TG dos nanocompósitos obtidos, verificou-se que o Armocare reduziu a temperatura inicial de degradação do polímero, e ao se observar a curva de DRX dos filmes obtidos, verificou-se que o pico basal da argila não desaparecera após a adição da mesma. Isso poderia ser um indício de que não houve boa compatibilidade com a matriz polimérica.

Por isso, foi escolhido para a produção das microcápsulas, o compatibilizante Tapioca Pure com uma proporção, em massa, de cerca de 10% da massa de argila utilizada para a obtenção de nanocompósito. Sua escolha foi devido à curva de DRX que não apresentava mais o pico basal da argila, ao redor de 7°, indicando possível maior compatibilidade com a matriz, do que o nanocompósito de PHB/OMMT. Os filmes de nanocompósitos obtidos também foram analisados pela sua estabilidade térmica, utilizando a técnica de TG. E, a temperatura inicial de degradação desses filmes se mostrou levemente superior à do PHB puro.

Entre os métodos de obtenção de microcápsulas, o método de emulsão-difusão do solvente foi escolhido para este trabalho. Como esse método é muito particular para cada sistema que se pode trabalhar, buscou-se adequá-lo ao PHB, clorofórmio e ureia. Esse método, como descrito anteriormente, possui 3 sistemas: o primeiro, chamado de meio contínuo, que é uma solução aquosa de agente emulsificante, o segundo a fase hidrofóbica, contendo a solução polimérica, e o último, uma fase aquosa contendo o princípio ativo a ser encapsulado e um agente emulsificante.

Para estudar as influências que as variáveis do processo podem ter sobre o produto final, foram analisadas duas concentrações diferentes de agente emulsificante no meio contínuo para obtenção das microcápsulas. Verificou-se que a concentração da emulsão aquosa de PVA, assim como indicado na literatura, influencia nas propriedades físicas das microcápsulas.

Concentrações altas de PVA, em torno de 2%, aumentam a porosidade e rugosidade das microcápsulas, devido ao aumento de sua cristalinidade. Ou seja, concentrações mais altas de agente emulsificante, provavelmente, podem prejudicar a evaporação do solvente, permitindo com que as cadeias poliméricas se reorganizem em um reticulado cristalino, resultando em poros ao longo das paredes de microcápsulas. Portanto, escolheu-se trabalhar com emulsões de PVA a 0,5%, no meio contínuo.

Para verificar a influência da segunda fase aquosa, que fará a emulsão com a solução polimérica, também foi avaliada a influência da quantidade de agente emulsificante para estabilizar essa primeira emulsão. Observou-se que a concentração de 1% de PVA na solução aquosa apresentou boa estabilidade na emulsão a/o. A proporção em volume das três emulsões foi analisada até se obter a emulsão com melhor estabilidade. E essa melhor estabilidade foi observada na proporção de 10:1:3 em volume (V) das soluções de PHB (ou nanocompósito), ureia e 1% PVA.

A solução de ureia que formava junto com a solução polimérica e de PVA o chamado meio disperso, na emulsão a/o, poderia ter três concentrações diferentes que também foram estudadas: 10%, 30% e 50%. O tamanho médio das microcápsulas de PHB feitas com essas concentrações de solução não apresentou diferenças consideráveis entre eles. Então, como a literatura descreve que quanto maior a disponibilidade de princípio a ser encapsulado, maior será a encapsulação, escolheu-

se trabalhar com a solução de ureia a 50%. Assim, ficou determinada a obtenção das microcápsulas: meio contínuo com PVA a 0,5% de concentração; meio disperso com 10 volumes de solução orgânica, 3 volumes de solução de PVA a 1% e 1 volume de solução de ureia a 50%.

Essas microcápsulas foram produzidas para os três materiais distintos de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT/TP1. A primeira análise feita, foi observar sua morfologia e distribuição de tamanho utilizando MEV. Pela morfologia, percebeu-se que as microcápsulas de PHB/MMT e PHB/OMMT/TP1 apresentaram menos deformidades em suas paredes do que as microcápsulas de PHB puro. Essas, por sua vez, apresentavam mais amostras com formato de bastões ou, então, de microcápsulas incompletas, do que os outros dois tipos de microcápsulas. E isso poderia acabar prejudicando a eficiência do processo de encapsulação.

As microcápsulas de PHB, PHB/MMT e PHB/OMMT/TP1 quando vazias apresentaram praticamente o mesmo diâmetro médio, ao redor de 20 μm , e distribuição normal de tamanho semelhante. Porém, ao encapsular a ureia, apenas as microcápsulas de PHB/MMT e PHB/OMMT/TP1 apresentaram aumento significativo de seu diâmetro, cerca de 70%, enquanto as de PHB aumentaram apenas cerca de 17%. Esse aumento pode ser um indício da encapsulação, resultado da adição de ureia, que foi a única variável no processo de obtenção das microcápsulas.

Além disso, as microcápsulas sem ureia encapsulada tiveram sua estabilidade térmica analisadas pela técnica de TG. Foi possível observar que as microcápsulas obtidas a partir do nanocompósito PHB/MMT apresentaram maior temperatura para o início de perda de massa, enquanto que as de nanocompósito de PHB/OMMT/TP1 apresentaram menor temperatura. Isso pode estar relacionado com a hidroxilação do PHB, quando o poliéster reage com as hidroxilas do compatibilizante. A diferença entre essas temperaturas é de cerca de 10°C.

Nos três casos, estudados percebeu-se que a encapsulação de ureia reduziu a temperatura inicial de degradação dos três tipos de microcápsulas. A redução foi cerca de 10°C, no caso das microcápsulas de PHB/MMT e PHB/OMMT/TP1, e de cerca de 2°C para as microcápsulas de PHB. As microcápsulas de PHB/MMT foram as que apresentaram melhor estabilidade térmica, pois essas microcápsulas com ureia encapsulada apresentaram temperatura inicial de degradação ao redor de 242°C,

enquanto que as de PHB e PHB/OMMT/TP1 foram de 235°C e 222°C, respectivamente.

Além disso, observando as curvas de DRX das microcápsulas com ureia encapsulada, percebeu-se uma mudança nas curvas de DRX, ao redor de 22°, que é onde está localizado o pico de difração da ureia, indicando que esse composto esteja presente nas microcápsulas. E, observou-se mudança na intensidade dos picos das microcápsulas, o que pode estar relacionado com uma mudança na cristalinidade das mesmas.

Assim, as mudanças na cristalinidade das microcápsulas, observadas nos gráficos de DRX, o aumento do diâmetro médio das microcápsulas, juntamente com as mudanças nos dados fornecidos pela TG indicaram que a ureia pode, sim, ter sido encapsulada.

Para finalizar, as microcápsulas passaram por uma análise de seu processo de biodegradação em solo. O solo foi caracterizado quanto à sua matéria orgânica, pH e textura. Observou-se que é um solo arenoso de pH levemente ácido, contendo matéria orgânica em cerca de 15%, o que facilitou e propiciou a biodegradação. Assim foi possível verificar que em, aproximadamente, 80 dias, para os três tipos de microcápsulas, cerca de 50% do polímero havia sido degradado pela ação dos micro-organismos presentes no solo.

A formação dos nanocompósitos não prejudicou o processo da biodegradação, pelo contrário, o acelerou um pouco, em relação às microcápsulas de PHB puro. De maneira geral, pela projeção do gráfico de mineração, as microcápsulas irão se decompor totalmente em períodos próximos, levando cerca de 5 meses e meio para a sua degradação completa.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos três diferentes nanocompósitos de PHB: PHB/MMT, PHB/OMMT e PHB/OMMT/TP1. Os nanocompósitos apresentaram um leve aumento na temperatura inicial de degradação do nanocompósito, em relação ao PHB puro.

Foi observado que o método de obtenção das microcápsulas influencia nas características e propriedades das mesmas. Observou-se que a utilização de uma solução contínua com maior concentração de PVA, implicou na obtenção de microcápsulas mais rugosas, sendo que a rugosidade média chega a aumentar em 38%. Além disso, utilizando as curvas de DRX, foi possível determinar que as microcápsulas mais rugosas apresentaram cerca de 10% a mais de cristalinidade que as menos rugosas.

A concentração da solução de ureia utilizada para a encapsulação alterou a distribuição de tamanho das microcápsulas de PHB. Ao se utilizar solução de ureia a 10%, 30% e 50%, as microcápsulas de PHB apresentaram tamanho médio em torno de 17 μm , 20 μm e 25 μm , respectivamente.

As microcápsulas de todos os tipos apresentaram formato esférico com algumas irregularidades. E as microcápsulas de PHB, quando produzidas com ureia para a encapsulação, apresentaram alguns defeitos de cascas incompletas. Tais defeitos podem ser prejudiciais no momento da encapsulação, pois essas microcápsulas não são efetivas para reter e proteger a ureia em seu interior. Porém, os mesmos foram observados em menor quantidade para as microcápsulas de nanocompósito.

A encapsulação de ureia também influenciou nas mudanças das características e propriedades das microcápsulas. As curvas de DRX mostraram variação na intensidade dos picos cristalinos, indicando uma possível mudança de cristalinidade com a encapsulação da ureia. Outra mudança observada foi no aumento de tamanho médio das microcápsulas quando preparadas com ureia. Esse aumento de tamanho, comparado com o tamanho médio das microcápsulas vazias, foi cerca de 70% para as microcápsulas de nanocompósito, e cerca de 16% de aumento para as microcápsulas de PHB.

Além disso, pela TG mostrou-se que para os três tipos de microcápsulas produzidas, houve redução na temperatura inicial de degradação quando elas estão

com ureia encapsulada. Dentre elas, as microcápsulas de PHB/MMT se mostraram com a melhor estabilidade térmica, com maior temperatura inicial de perda de massa. Essa temperatura é cerca de 20°C acima da temperatura das microcápsulas de PHB e de 30°C a mais do que a apresentada pelas microcápsulas de PHB/OMMT/TP1, indicando que esse é possivelmente o melhor sistema para a encapsulação.

Para o ensaio de biodegradação foi utilizado o método de respirometria descrito pela norma ASTM 5988, em que as microcápsulas dos 3 nanocompósitos mostraram boa taxa de biodegradação. Em menos de 3 meses de ensaio, cerca de 50% de todo polímero adicionado ao solo foi degradado pelos agentes biológicos presentes. Os nanocompósitos apresentaram biodegradação em taxas mais elevadas do que o PHB, de forma que as argilas facilitaram o processo de mineração do polímero. Isso é muito importante, pois garante que não haja disposição de resíduos sólidos no campo durante longo período.

TRABALHOS FUTUROS

Os resultados deste trabalho se mostraram muito promissores, e para continuar o projeto, os trabalhos que podem ser feitos são:

- Verificar a toxicidade das microcápsulas em plantas;
- Utilizar um método para a quantificação de ureia, para verificar eficiência da encapsulação e a liberação controlada;
- Estudar o perfil de liberação controlada da ureia pelas microcápsulas variando condições de temperatura e pH;
- Incorporar a ureia, primeiramente na argila, antes de fazer o nanocompósito;
- Tentar solubilizar a ureia na solução de PHB em clorofórmio, ou de nanocompósito, para evitar a perda de ureia para o meio contínuo, no momento da encapsulação pelo método de emulsão-difusão do solvente;
- Estudar outros nanocompósitos de PHB/argila, utilizando outros sais quaternários ou agentes compatibilizantes;
- Utilizar um reagente para passar nas microcápsulas com a finalidade de reagir com a ureia e poder verificar a sua presença e quantificar, se possível, com o auxílio do EDS, como feito em CARAZO et al. (2017).

REFERÊNCIAS

- ALABARSE, F. G. et al. In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 1–2, p. 202–208, 2011.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 46, p. 34–37, 2002.
- ALI, A. et al. Nanostructured zinc oxide film for urea sensor. **Materials Letters**, v. 63, n. 28, p. 2473–2475, 2009.
- ALTAE, N. et al. Biodegradation of different formulations of polyhydroxybutyrate films in soil. **SpringerPlus**, v. 5, n. 762, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5988-12: Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil**. West Conshohocken, 6 p., 2012.
- _____. **ASTM D425-17: Standard test method for centrifuge moisture equivalent of soils**. West Conshohocken, 9 p., 2017.
- ARAÚJO, B. R. et al. Evaluation of the interactions between chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 122–131, 2017.
- AZAMI, N. A. et al. Enhanced degradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) by newly isolated Burkholderia cepacia DP1 with high depolymerase activity. **3 Biotech**, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2017.
- AZEEM, B. et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, n. 1, p. 11–21, 2014.
- BAKRY, A. M. et al. Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 1, p. 143–182, 2016.
- BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentônica nacional. **Cerâmica**, v. 52, p. 264–268, 2006.
- BONARTSEV, A. P.; VOINOVA, V. V.; BONARTSEVA, G. A. Poly(3-hydroxybutyrate) and Human Microbiota (Review). **Applied Biochemistry and Microbiology**, v. 54, n. 6, p. 547–568, 2018.
- BOTANA, A. et al. Effect of modified montmorillonite on biodegradable PHB nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3–4, p. 263–270, 2010.

BOYANDIN, A. N. et al. Microbial degradation of polyhydroxyalkanoates in tropical soils. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 83, p. 77–84, 2013.

BRONDANI, G. E. et al. Fertilização de liberação controlada no crescimento inicial de angico-branco. **Scientia Agraria**, v. 9, n. 2, p. 167–176, 2008.

BRUNO, M. et al. Evaluation of PHB / clay nanocomposite by spin-lattice relaxation time. **Materials Research**, v. 11, n. 4, p. 483–485, 2008.

BUCCI, D. Z.; TAVARES, L. B. B.; SELL, I. PHB packaging for the storage of food products. **Polymer Testing**, v. 24, n. 5, p. 564–571, 2005.

CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, K. R. O. Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 21–28, 2009.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Carlos: Artliber, 2006.

CARAZO, E. et al. Assessment of halloysite nanotubes as vehicles of isoniazid. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 160, p. 337–344, 2017.

CARLI, L. N.; CRESPO, J. S.; MAULER, R. S. PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 11, p. 1601–1608, 2011.

CAROLINO, S. A. **Estimativa do percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos derivados da anilina através dos padrões de difração de Raios-X**. 2017. 64 f. Universidade Federal do Amazonas (UFAM), 2017.

CARTER, M. R.; GREGORICH, E. G. **Soil sampling and methods of analysis**. 2. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2008.

CASERI, W. R. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties. **Materials Science and Technology**, v. 22, n. 7, p. 807–817, 2006.

CASTRO-ENRÍQUEZ, D. D. et al. Preparation, characterization and release of urea from wheat gluten electrospun membranes. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2903–2916, 2012.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 97, p. 1273–1335, 1998.

CHEN, L. et al. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(l-lactide). **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 342–348, 2008.

CHIEN, S. H.; PROCHNOW, L. I.; CANTARELLA, H. **Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts**. 1. ed. Burlington: Elsevier Inc., 2009. v. 102.

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

CIVARDI, E. A. et al. Ureia De Liberação Lenta Aplicada Superficialmente E Ureia Comum Incorporada Ao Solo No Rendimento Do Milho. **Agropecuária Tropical**, v. 41, n. 1, p. 52–59, 2011.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Thermogravimetric Analysis: a review. **Analyst**, v. 88, p. 906–924, 1963.

D'AMICO, D. A.; MANFREDI, L. B.; CYRAS, V. P. Crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites based on modified clays: Effect of organic modifiers. **Thermochimica Acta**, v. 544, p. 47–53, 2012.

DA COSTA, T. P. et al. Technical and environmental assessment of coated urea production with a natural polymeric suspension in spouted bed to reduce nitrogen losses. **Journal of Cleaner Production**, v. 222, p. 324–334, 2019.

DAITX, T. S. et al. Biodegradable polymer/clay systems for highly controlled release of NPK fertilizer. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 30, n. 3, p. 631–639, 2019.

DAVIDSON, E. A.; JANSSENS, I. A. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. **Nature**, v. 440, n. 9, p. 165–173, 2006.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 8–24, 2008.

DJOMGOUE, P.; NJOPWOUO, D. FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, v. 03, n. 04, p. 275–282, 2013.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo. Manual de métodos de análise de solo**. Brasília: EMBRAPA, 2017.

_____. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: EMBRAPA, 2018.

FASCIO, M.; LOPES, W. A. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

Fitting module. Peak. 2002, Northampton: [s.n.], 2002.

FRANÇA, D. et al. Chitosan spray-dried microcapsule and microsphere as fertilizer host for swellable – controlled release materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 196, n. January, p. 47–55, 2018.

FREIRE, P. **Política e Educação**. 5ª ed. São Paulo: Cortez, 2001.

GODBOLE, S. et al. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate–starch blend films. **Bioresource Technology**, v. 86, n. 1, p. 33–37, 2003.

HAN, J. et al. Biodegradation and biocompatibility of haloarchaea-produced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) copolymers. **Biomaterials**, v. 139, p. 172–186, 2017.

ILHARCO, M. L. Espectroscopia de infravermelho: uma técnica antiga, sempre atual. **Revista Química**, v. 69, p. 34–45, 1998.

JEON, I. Y.; BAEK, J. B. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. **Materials**, v. 3, n. 6, p. 3654–3674, 2010.

JIANG, X. et al. Roles of Mg-Al Layered Double Hydroxides and Solution Chemistry on P Transport in Soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, n. May, p. 1111–1119, 2019.

KANSIZ, M.; BILLMAN-JACOB, H.; MCNAUGHTON, D. Quantitative determination of the biodegradable polymer Poly(beta-hydroxybutyrate) in a recombinant Escherichia coli strain by use of mid-infrared spectroscopy and multivariate statistics. **Applied and environmental microbiology**, v. 66, n. 8, p. 3415–3420, 2000.

KASHYAP, P. L.; XIANG, X.; HEIDEN, P. Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 77, p. 36–51, 2015.

KAYSER, O.; LEMKE, a; HERNÁNDEZ-TREJO, N. The impact of nanobiotechnology on the development of new drug delivery systems. **Current pharmaceutical biotechnology**, v. 6, n. 1, p. 3–5, 2005.

KHALIL, M. I.; HOSSAIN, M. B.; SCHMIDHALTER, U. Carbon and nitrogen mineralization in different upland soils of the subtropics treated with organic materials. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 37, n. 8, p. 1507–1518, 2005.

KIM, M. et al. Biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate), Sky-Green and Mater-Bi by fungi isolated from soils. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 1677–1685, 2000.

KOHLI, R. Methods for Monitoring and Measuring Cleanliness of Surfaces. In: _____. **Developments in Surface Contamination and Cleaning: Detection, Characterization, and Analysis of Contaminants**. Houston: Elsevier, 2012. Cap. 3. p. 107–178.

KONG, W. et al. A biodegradable biomass-based polymeric composite for slow release and water retention. **Journal of Environmental Management**, v. 230, n. October 2018, p. 190–198, 2019.

LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11–29, 1999.

LI, M.; ROUAUD, O.; PONCELET, D. Microencapsulation by solvent evaporation: State of the art for process engineering approaches. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 363, n. 1–2, p. 26–39, 2008.

LLOYD J., TAYLOR, J. A. On the Temperature Dependence of Soil Respiration Author. **Functional ecology**, v. 8, p. 315–323, 1994.

MACHADO, M. L. C. et al. Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxibutirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 65–71, 2010.

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

MAITI, Pralay; PRAKASH YADAV, J. P. Biodegradable Nanocomposites of Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate): The Effect of Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 1858–1866, 2008.

MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 249–256, 2013.

MARTIN, M. A. et al. Tailoring of the external and internal morphology of poly-3-hydroxy butyrate microparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 17, n. 2, p. 111–116, 2000.

MARTÍNEZ-TOBÓN, D. I. et al. Polyhydroxybutyrate (PHB) biodegradation using bacterial strains with demonstrated and predicted PHB depolymerase activity. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 102, n. 18, p. 8049–8067, 2018.

MASUNGA, R. H. et al. Nitrogen mineralization dynamics of different valuable organic amendments commonly used in agriculture. **Applied Soil Ecology**, v. 101, p. 185–193, 2016.

MOHAMED EL-HADI, A. Investigation of the effect of nano-clay type on the non-isothermal crystallization kinetics and morphology of poly(3(R)-hydroxybutyrate) PHB/clay nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 71, n. 6, p. 1449–1470, 2014.

MOINARD-CHÉCOT, D. et al. Mechanism of nanocapsules formation by the emulsion-diffusion process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 317, n. 2, p. 458–468, 2008.

MOTTIN, A. C. et al. What Changes in Poly(3-Hydroxybutyrate) (PHB) When Processed as Electrospun Nanofibers or Thermo-Compression Molded Film? **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 57–66, 2016.

MURRAY, H. . Applied clay mineralogy today and tomorrow. **Clay Minerals**, v. 34, p. 39–49, 1999.

MUSHTAQ, A. et al. Influence of silicon sources and controlled release fertilizer on the growth of wheat cultivars of Balochistan under salt stress. **Pakistan Journal of Botany**, v. 51, n. 5, p. 1561–1567, 2019.

OBRUCA, S. et al. Involvement of polyhydroxyalkanoates in stress resistance of microbial cells: Biotechnological consequences and applications. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 3, p. 856–870, 2018.

PACHEKOSKI, W. M.; AGNELLI, J. A. M.; BELEM, L. P. Thermal, mechanical and morphological properties of poly (hydroxybutyrate) and polypropylene blends after processing. **Materials Research**, v. 12, n. 2, p. 159–164, 2009.

PEREIRA, K. R. de O. et al. Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons. **Materials Letters**, v. 8, n. 1, p. 77–80, 2005.

PUENTE, J. A. S. et al. Effect of boron nitride as a nucleating agent on the crystallization of bacterial poly(3-hydroxybutyrate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 5, p. 2586–2594, 2013.

PUGLIA, D. et al. Influence of organically modified clays on the properties and disintegrability in compost of solution cast poly(3-hydroxybutyrate) films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 99, n. 1, p. 127–135, 2014.

QIAO, D. et al. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 146–154, 2016.

RAICH, J.; TUFEKCIOGLU, A. Vegetation and Soil Respiration : Correlations and Controls James W . Raich ; Aydin Tufekcioglu. **Biogeochemistry**, v. 48, n. 1, p. 71–90, 2000.

REIS, K. C. et al. Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films. **Journal of Food Engineering**, v. 89, n. 4, p. 361–369, 2008.

RYCHTER, P. et al. Poly(methylene-co-cyanoguanidine) as an Eco-friendly Nitrogen Fertilizer with Prolonged Activity. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 6, p. 1317–1332, 2019.

SÁ, M. L. de et al. Biodegradation of Poly (3-hydroxybutyrate) /Eggshellsystems. **Materials Research**, v. 21, n. 4, 2018.

SANTOS, B. R. Dos et al. Chitosan-montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 340–346, 2015.

SARASA, J.; GRACIA, J. M.; JAVIERRE, C. Study of the biodisintegration of a bioplastic material waste. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 15, p. 3764–3768, 2009.

SCHER, H. B.; RODSON, M.; LEE, K.-S. Microencapsulation of Pesticides by Interfacial Polymerization Utilizing Isocyanate or Aminoplast Chemistry. **Pesticide Science**, v. 54, p. 394–400, 1998.

SEVERINO, P. et al. Polímeros sintéticos biodegradáveis: matérias-primas e métodos de produção de micropartículas para uso em drug delivery e liberação controlada. **Polímeros**, v. 21, p. 286–292, 2011.

SHAH, K. R. FTIR analysis of polyhydroxyalkanoates by novel *Bacillus* sp . AS 3-2 from soil of Kadi region , North Gujarat , India. **Journal of Biochemical Technology**, v. 3, n. 4, p. 380–383, 2012.

SILVA-VALENZUELA, M. das G. et al. Enrichment of clay from Vitoria da Conquista (Brazil) for applications in cosmetics. **Applied Clay Science**, v. 155, p. 111–119, 2018.

SILVA, E. E. Da; AZEVEDO, P. H. S. De; DE-POLLI, H. **Determinação da respiração basal (RBS) e quociente metabólico do solo (QCO₂)**. EMBRAPA. Seropédica: EMBRAPA, 2007.

SILVA, R. do N. et al. Evaluation of hydrolytic degradation of bionanocomposites through fourier transform infrared spectroscopy. **Polímeros**, v. 28, n. 4, p. 348–354, 2018.

SINDHU, R. et al. Production and characterization of poly-3-hydroxybutyrate from crude glycerol by *Bacillus sphaericus* NII 0838 and improving its thermal properties by blending with other polymers. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 4, p. 783–794, 2011.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.

SIRACUSA, V. et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 19, n. 12, p. 634–643, 2008.

STARNECKER, A.; MENNER, M. Assessment of biodegradability of plastics under simulated composting conditions in a laboratory test system. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 37, n. 1–2, p. 85–92, 2002.

SUAVE, J. et al. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 7, n. 2, p. 2006, 2006.

TERINTE, N.; IBBETT, R.; SCHUSTER, K. C. Overview on Native Cellulose & Microcrystalline Cellulose I Structures Studies by XRD (WAXD): Comparison between Measurement Techniques. **Lenzinger Berichte**, 2011.

TITUS, D.; SAMUEL, E. J. J.; ROOPAN, S. M. Nanoparticle characterization techniques. **Green Synth. Charact. Appl. Nanoparticles**. Vellore: Elsevier Inc., 2019. p. 303–319.

VAVERKOVÁ, M. et al. Ecotoxicity of Composts Containing Aliphatic-Aromatic Copolyesters. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 24, n. July, p. 1497–1505, 2015.

WEI, H. et al. Preparation and characterization of slow-release and water-retention fertilizer based on starch and halloysite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 1210–1218, 2019.

WELLEN, R. M. R. et al. Photodegradation and Photostabilization of Poly(3-Hydroxybutyrate). **Materials Research**, v. 19, n. 4, p. 759–764, 2016.

WISCHKE, C.; SCHWENDEMAN, S. P. Principles of encapsulating hydrophobic drugs in PLA/PLGA microparticles. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 364, n. 2, p. 298–327, 2008.

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 240–247, 2008.

WUNDERLICH, B. Thermal Analysis. **Encycl. Mater. Sci. Technol.** Second ed. Troy: Elsevier, 2011. v. 1. p. 9134–9141.

YU, X.; LI, B. Release mechanism of a novel slow-release nitrogen fertilizer. **Particuology**, v. 45, p. 124–130, 2019.

ZERNOV, A. L. et al. Microcapsules of poly(3-hydroxybutyrate) for sustained protein release. **Advanced Reseaches**, v. 7, n. 4, p. 50–56, 2015.

ZHIJIANG, C.; CHENGWEI, H.; GUANG, Y. Crystallization behavior, thermal property and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene glycol) grafting copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 9, p. 1602–1609, 2011.

APÊNDICE A – Curvas de TG dos filmes de nanocompósitos de PHB/argila

As curvas de TG e DTG dos filmes de nanocompósitos de PHB estão apresentadas nas Figura A 1 até a Figura A 8.

Figura A 1 - Curvas de TG e DTG de filme de PHB/MMT

Fonte: arquivo pessoal.

Figura A 2 - Curvas de TG e DTG de filme de PHB/OMMT

Fonte: arquivo pessoal.

Figura A 3 - Curvas de TG e DTG do nanocompósito de PHB/OMMT com compatibilizante A1

Fonte: arquivo pessoal.

Figura A 4 - Curvas de TG e DTG do nanocompósito PHB/OMMT com compatibilizante A2

Fonte: arquivo pessoal.

Figura A 5 - Curvas de TG e DTG de nanocompósito PHB/OMMT com compatibilizante A3

Fonte: arquivo pessoal.

Figura A 6 - Curvas de TG e DTG de nanocompósito PHB/OMMT com compatibilizante TP1

Fonte: arquivo pessoal.

Figura A 7 - Curvas de TG e DTG de nanocompósito PHB/OMMT com compatibilizante TP2

Fonte: arquivo pessoal.

Figura A 8 - Curvas de TG e DTG de nanocompósito de PHB/OMMT com compatibilizante TP3

Fonte: arquivo pessoal.

APÊNDICE B – Curvas de DRX de microcápsulas de PHB

As curvas de DRX das microcápsulas de PHB obtidas com soluções de 0,5% e 2% de PVA após o processo de deconvolução dos picos pelo software Origin são mostradas, respectivamente, nas Figura B 1 e Figura B 2.

Figura B 1 - Curva de DRX das microcápsulas de PHB (0,5% de PVA) após o processo de deconvolução dos picos

Fonte: arquivo pessoal.

Figura B 2 - Curva de DRX das microcápsulas de PHB (2% de PVA) após o processo de deconvolução dos picos

Fonte: arquivo pessoal.

APÊNDICE C – Curvas de TG/DTG das microcápsulas de PHB/argilas com e sem ureia encapsulada

As curvas de TG das microcápsulas com e sem ureia encapsulada estão apresentadas nas Figura C 1 até a Figura C 6.

Figura C 1 - Curvas de TG e DTG de microcápsulas de PHB

Fonte: arquivo pessoal.

Figura C 2 - Curvas de TG e DTG de microcápsulas de PHB encapsuladas com ureia

Fonte: arquivo pessoal.

Figura C 3 - Curvas de TG e DTG de microcápsulas de PHB/MMT

Fonte: arquivo pessoal.

Figura C 4 - Curvas de TG e DTG de microcápsulas de PHB/MMT encapsuladas com ureia

Fonte: arquivo pessoal.

Figura C 5 - Curvas de TG e DTG de microcápsulas de PHB/OMMT/TP1

Fonte: arquivo pessoal.

Figura C 6 - Curvas de TG e DTG de microcápsulas de PHB/OMMT/TP1 encapsuladas com ureia

Fonte: arquivo pessoal.