

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Obtenção de blenda biodegradável PLA:amido para a  
incorporação do micronutriente manganês”**

**João Otávio Donizette Malafatti**

**São Carlos - SP  
2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Obtenção de blenda biodegradável PLA:amido para a  
incorporação do micronutriente manganês”**

**João Otávio Donizette Malafatti\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA. Área de concentração: QUÍMICA

**Orientadora: Dra Elaine Cristina Paris**

**\* bolsista CAPES**

**São Carlos - SP  
2016**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato João Otávio Donizette Malafati, realizada em 30/09/2016:

---

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris  
Embrapa

---

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz  
UFSCar

---

Profa. Dra. Maria Alice Martins  
Embrapa

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho:  
Aos meus pais João Batista e Maria José,  
Aos meus irmãos Fabiana, Juliana e Jorge,  
e aos meus amigos.

## **Agradecimentos**

À Dra. Elaine Cristina Paris pela orientação, pela amizade, pela paciência, por todo crescimento pessoal e profissional que me proporcionou.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ-UFSCar) pela oportunidade de estudo do mestrado.

À Embrapa Instrumentação pela infraestrutura e por todo empenho no desenvolvimento da pesquisa.

A todos os integrantes do grupo de pesquisa o qual pertenço que me proporcionaram dois anos de incríveis experiências no laboratório e fora dele com todo apoio.

Aos meus pais João Batista e Maria José por toda dedicação e por sonharem comigo.

Aos meus irmãos, Fabiana, Juliana e Jorge, por todo incentivo e apoio.

Ao Rafael Ramos por sempre me motivar a buscar novas conquistas. Ao João Paulo Consoline por toda a força para trilhar esse caminho.

A Camila Sciena, Marcela Piassi e Vanessa P. Scagion pela sua amizade e por cada momento que estiveram comigo me ajudando e me proporcionaram o melhor significado sobre amizade.

Ao Henrique Musetti pela amizade, companheirismo e pelo apoio a cada dificuldade. A Francine Tavares e o Bruno Mascarenhas pelas risadas e dedicação em me ajudar.

Ao Francisco Costa Filho por me escutar e se fazer presente com todo o apoio.

Aos amigos sempre presentes Carol, Michelle, Jéssica, Luiz, Blecker, Rafaela, Vanessa e Natália que permitiram compartilhar essa história.

Aos colegas Dra. Adriana Campos e Dr. Wilson Alves Ribeiro Neto por toda ajuda durante o trabalho.

Às técnicas Adriana, Viviane, Alice, Silviane, Joana e todos os funcionários da Embrapa.

À CAPES pela bolsa de estudos a mim concedida.

## Lista de Abreviaturas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
FAAS	Espectrometria de Absorção de chama
FEG	Espectroscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
DRX	Difração de Raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PEG	Polietilenoglicol
PLA	Ácido Poli-L-Lático
ppm	Parte por Milhão
TPS	Amido termoplástico
WVP	Permeabilidade à vapor de água

## Lista de Tabelas

TABELA 1.1 - Efeito do fornecimento de manganês sobre o crescimento do broto em plantação de milho. ....	4
TABELA 1.2 - Relação de transporte de Manganês/ kg de fertilizante.....	5
TABELA 3.1 - Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho.....	16
TABELA 3.2 - Condições para obtenção das soluções poliméricas de PLA. ....	18
TABELA 3.3 - Condições experimentais encontradas para eletrofiação das soluções poliméricas de PLA .....	19
TABELA 3.4 - Condições de tensão elétrica aplicada na eletrofiação PLA:amido. ....	21
TABELA 3.5 - Valores de tensão elétrica para eletrofiação dos compósitos PLA:amido:Mn obtidos experimentalmente .....	27
TABELA 4.1 - Atribuição das bandas vibracionais no espectro IR para PLA .....	32
TABELA 4.2 - Viscosidade das soluções poliméricas PLA em diferentes solventes obtidas experimentalmente. ....	34
TABELA 4.3 - Propriedades físico-químicas dos solventes utilizados <sup>43</sup> .....	34
TABELA 4.4 - Atribuição das bandas vibracionais no Espectro IR para o PLA e o amido.....	37
TABELA 4.5 - Relação da viscosidade das soluções poliméricas com concentração de amido.....	40
TABELA 4.6 - Resultados obtidos por DSC das fibras de PLA e PLA:amido.....	41
TABELA 4.7 - Modos vibracionais para compostos inorgânicos de manganês....	45
TABELA 4.8 - Análise térmica por DSC para os compósitos de PLA:amido:Mn..	48
TABELA 4.9 - Potencial Zeta dos sais e óxidos de manganês.....	52

## Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Representação esquemática do foto sistema (II) do cloroplasto em uma estrutura vegetal Adaptado de Kern <i>et al</i> <sup>10</sup> .....	3
FIGURA 1.2 - Solubilidade de óxidos de manganês no solo com variação pH <sup>14</sup> . ..	4
FIGURA 1.3 - Comportamento de liberação de ativos – fármaco <sup>19</sup> .....	7
FIGURA 1.4 - Estrutura do ácido poli-L-lático <sup>21</sup> .....	8
FIGURA 1.5 - Adaptação - Formação do ácido poli-l-lático a partir do milho <sup>20</sup> .....	8
FIGURA 1.6 - Adaptação: Estrutura química do amido <sup>25</sup> a) amilose b) amilopectina. .....	10
FIGURA 3.1 - Procedimento experimental realizado no seguinte trabalho. ....	14
FIGURA 3.2 - Representação esquemática para obtenção da solução polimérica de PLA.....	17
FIGURA 3.3 - - Representação esquemática do método de eletrofição <sup>29</sup> .....	19
FIGURA 3.4 - Representação esquemática do aparato experimental da eletrofição. .....	20
FIGURA 3.5 - Representação esquemática do preparo das soluções poliméricas PLA:amido.....	21
FIGURA 3.6 - Esquema de preparo da solução polimérica PLA:amido. ....	22
FIGURA 3.7 - Esquema do suporte utilizado no procedimento de permeabilidade ao vapor de água. ....	24
FIGURA 3.8 - Incorporação de fontes de íons Mn <sup>2+</sup> nas fibras poliméricas PLA:amido.....	26
FIGURA 3.9 - Representação esquemática do preparo de alíquotas para liberação de íons manganês.....	28
FIGURA 3.10 - Teste de liberação de íons manganês incorporados na matriz fibrosa.....	29
FIGURA 4.1 - Difrátogramas de raios X das fibras de poliméricas de PLA.....	30
FIGURA 4.2 - Espectros de FTIR das fibras de poliméricas de PLA.....	31
FIGURA 4.3 - Micrografias das fibras PLA com variação de solvente: (a) Clorofórmio:Acetona (b) Clorofórmio:DMSO (c) DCM:DMSO (d) DCM: DMF e (e) DMF.....	33
FIGURA 4.4 - Difrátogramas de raios X das fibras poliméricas de PLA:amido ....	36
FIGURA 4.5 - FTIR das fibras de poliméricas de PLA: Amido .....	37
FIGURA 4.6 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura e distribuição dos diâmetros médios das fibras poliméricas de PLA:amido: a) 10%, b) 20%, c) 30%, d) 40% e e) 50%.....	39
FIGURA 4.7 - Curvas térmicas de DSC para as amostras de fibras PLA e PLA:Amido .....	41
FIGURA 4.8 - Permeabilidade das amostras de fibras ao vapor de água.....	42
FIGURA 4.9 - Degradação das fibras em meio extrativo de ácido cítrico 2%. ....	43
FIGURA 4.10 - Difrátogramas de DRX para os sais e óxidos de Manganês.....	44
FIGURA 4.11 - Espectros de FTIR para os sais e óxidos de Manganês.....	45
FIGURA 4.12 - Imagem de FEG para os sólidos de manganês a-) MnSO <sub>4</sub> . b-) MnCO <sub>3</sub> c-) MnO d-) MnO <sub>2</sub> .....	46

FIGURA 4.13 - Difractogramas de raios X dos sais e óxidos de manganês incorporados à blenda polimérica de PLA:amido. ....	47
FIGURA 4.14 - Espectros de FITR dos compósitos. ....	48
FIGURA 4.15 - Análise térmica DSC dos compósitos PLA:amido:Mn com diferentes fontes de íons manganês. ....	49
FIGURA 4.16 - Imagem de MEV dos compósitos incorporados com sais e óxidos a- ) MnSO <sub>4</sub> b-) MnCO <sub>3</sub> c-) MnO d-) MnO <sub>2</sub> .....	50
FIGURA 4.17 - Imagem de EDS dos compósitos incorporados com sais e óxidos a- ) MnSO <sub>4</sub> b-) MnCO <sub>3</sub> c-) MnO d-) MnO <sub>2</sub> . ....	51
FIGURA 4.18 - Solubilidade de sais e óxidos de manganês em diferentes períodos: a-) 140 h b-) 140 h para MnO <sub>2</sub> , c-) 6 h e d-) 6 h para MnO <sub>2</sub> .....	53
FIGURA 4.19 - Liberação de sais e óxidos de manganês incorporados na matriz PLA:amido.....	54
FIGURA 4.20 - Esquematização do sistema da liberação.....	55

## Resumo

OBTENÇÃO DE BLENDAS BIODEGRÁVEIS PLA:AMIDO PARA A INCORPORAÇÃO DO MICRONUTRIENTE MANGANÊS. A incorporação de particulados, fertilizantes, em fibras poliméricas tem como objetivo a liberação destes princípios ativos a partir de um suporte com uma alta área superficial e propriedades biodegradáveis e biocompatíveis. Além disso, visa proporcionar a liberação dos mesmos e minimizar os efeitos de lixiviação, aumentando a eficiência de absorção pelas raízes na aplicação direta no solo. Assim, o presente trabalho teve como interesse a obtenção de um compósito com matriz biodegradável de ácido poli-L-lático (PLA):amido na forma de fibras, com a impregnação de sólidos particulados que possam atuar como fontes de íons manganês. Visou-se também, avaliar o possível melhoramento na liberação dos íons  $Mn^{2+}$  em meio aquoso, por intermédio de variações no processamento das blendas biodegradáveis na forma de fibras. As fibras de PLA foram obtidas empregando-se o método de eletrospinning, sendo primeiramente estudados diferentes sistemas de solventes para a obtenção da solução polimérica, de modo a obter as melhores características morfológicas para o suporte, tais como, controle do diâmetro das fibras e da porosidade. Em seguida, realizou-se a adição de diferentes concentrações de amido, com o intuito de encontrar a melhor condição de incorporação deste às fibras. Por fim, efetuou-se a inclusão de  $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $MnCO_3$  e  $MnSO_4$ , para atuarem como fontes de íons manganês, com objetivo de observar as possíveis e distintas interações destes com a matriz polimérica. Nos testes de liberação, uma mesma concentração de íons manganês foi adicionada a um meio extrator de ácido cítrico 2%(m/m), a 25°C, num intervalo de 6 dias para todos os precursores supracitados. A concentração liberada de íons Mn foi analisada por espectrometria de absorção atômica de chama para verificar a disponibilidade do mesmo. Portanto, foram obtidos compósitos poliméricos PLA:amido:Mn com 20% (m/m) de amido, apresentando distribuição de diâmetros médios das fibras variando entre 0,4 à 1,0  $\mu m$ , e com a incorporação experimental de 12,5% (m/m) deste íon na solução polimérica. Foi observado que a presença do amido na fibra de PLA aumentou a permeabilidade ao vapor de água (WVP) o qual favorece a degradação da blenda. A incorporação dos sais e óxidos nas blendas PLA:amido pelo processo utilizado teve como resultado distintos efeitos de incorporação, aglomeração e dispersão no compósito devido as suas características granulométricas e dispersivas nos solventes utilizados. O comportamento dos sais e óxidos de manganês inseridos nos compósitos promoveu a liberação rápida e direta dos ativos. O compósito de PLA:amido é um suporte polimérico com alta área superficial que permite minimizar os efeitos de lixiviação permitindo a liberação direta de diferentes precursores de íon  $Mn^{2+}$  como fontes de fertilizante.

## Abstract

OBTAINING BIODEGRADABLE BLEND PLA:STARCH FOR THE INCORPORATION OF MICRONUTRIENT MANGANESE. The incorporation of particulate fertilizers in polymeric fibers aims to release these active principles from a substrate with a high surface area and biodegradable and biocompatible properties. It also seeks to provide the release thereof, and minimize the effects of leaching, increasing the efficiency of absorption by the roots in direct soil application. Thus, the present study was to interest obtaining a composite biodegradable matrix of acid poly -L- lactic (PLA):starch in the form of fibers, impregnating particulate solids that can act as sources of manganese ions. It is also aimed to assess any improvement in the release of the  $Mn^{2+}$  ions in an aqueous medium by means of variations in the processing of biodegradable blends. PLA fibers were obtained employing the electrospinning method, various solvent systems primarily been studied for obtaining a polymer solution, in order to obtain the best morphological characteristics for the support, such as control of the fiber diameter and porosity. Then there was the addition of different concentrations of starch in order to find the best embodiment of this condition to the fibers. Finally, we performed the inclusion of  $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $MnCO_3$  and  $MnSO_4$ , to act as sources of manganese ions, in order to observe possible and different interactions of these with the polymer matrix. In the release test, the same concentration of manganese ions 12.5% (w/v) was added experimentally to a medium extractant citric acid 2 % (w/ w) at 25 ° C in a range of 6 days for all the aforementioned precursors. It was observed that the presence of starch in the PLA fiber increased water vapor permeability (WVP) which promotes the degradation of the blend. The incorporation of salts and oxides in the blends PLA:starch used by the process resulted in different effects of the merger, agglomeration and dispersion in the composite due to its grain size and dispersive characteristics in the solvents used. The behavior of salts and manganese oxides embedded in composite promoted the rapid and direct release of assets. The composites PLA:starch is a polymeric support with high surface area which minimizes the effects of leaching allowing direct release of different precursors ion  $Mn^{2+}$  as fertilizer sources.

## Sumário

1	Introdução .....	1
1.1	Nutrição Mineral .....	1
1.2	Manganês e Fertilidade do solo .....	3
1.3	Polímeros Biodegradáveis .....	6
1.3.1	Ácido Poli-L-Lático (PLA).....	8
1.3.2	Amido .....	9
1.3.3	Blendas de PLA e Amido.....	10
1.3.4	Obtenção de Fibras .....	11
2	Objetivos.....	13
3	Materiais e Métodos:.....	14
3.1	Sequência Metodológica.....	14
3.2	Materiais Utilizados .....	16
3.3	Métodos Experimentais.....	17
3.3.1	Fibras.....	17
3.3.1.1	Otimização das Soluções Poliméricas de PLA.....	17
3.3.1.2	Eletrofiação .....	20
3.3.2	Obtenção das Blendas de PLA:amido .....	20
3.4	Técnicas de caracterização das fibras de PLA e PLA:amido .....	22
3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	22
3.4.2	Difratometria de Raios X (DRX) .....	23
3.4.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	23
3.4.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	23
3.4.5	Permeabilidade a transmissão do vapor de água (WVP) .....	24
3.4.6	Degradabilidade em Meio Extrativo Padrão: Ácido Cítrico 2% .....	25
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão em campo (FEG) .....	25
3.7	Técnicas de Caracterização dos compósitos poliméricos PLA:amido:Mn27	
3.7.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG) e Espectroscopia de Energia Dispersiva Raios X (EDS) .....	27
3.8	Teste de Liberação do íon manganês (Mn <sup>2+</sup> ) .....	28
4	Resultado e Discussões .....	30
4.1	Fibras de PLA e PLA: Amido.....	30
5	Conclusões .....	57

6	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	58
	Referências Bibliográficas.....	59

# 1 Introdução

## 1.1 Nutrição Mineral

O setor agroindustrial é um dos mais importantes para a economia brasileira. Este setor tem se destacado historicamente por alavancar e mover milhões para o país, o promovendo e o destacando mundialmente como um dos maiores produtores agrícolas. Dentre os produtos de maior importância no Brasil se encontram a soja, o algodão e o açúcar<sup>1</sup>.

Para um mercado tão competitivo, se faz necessário técnicas de manejo, a fim de obter um produto de alto padrão e com valor comercial agregado. Este é o resultado de um consumidor cada vez mais exigente por um produto de melhor qualidade e menor preço.

A otimização produtiva é o resultado de condições que favoreçam o crescimento da vegetação. Dentre eles estão diversos fatores climáticos como: umidade, quantidade de luz solar, tipo de solo e o fornecimento de nutrientes disponível para as plantas<sup>2</sup>.

O uso de insumos agrícolas é uma prática bastante utilizada para o ganho máximo que uma cultura pode oferecer. São classificados em diferentes grupos (agrotóxicos, pesticidas e fertilizantes) de acordo com a função que desempenham. Agrotóxicos e pesticidas se destacam no combate a pragas (plantas competitivas e insetos)<sup>3</sup>. Seu uso é feito de modo controlado, pois se tornam presentes e acumulativos nas plantas, tornando-se altamente prejudiciais à saúde dos consumidores. Fertilizantes ganham destaque por atuarem principalmente no fornecimento mineral para as plantas e a reposição de nutrientes necessários para o crescimento do vegetal<sup>4</sup>.

A prática do uso de fertilizantes se tornou de grande importância. O emprego de modo adequado, consegue fornecer a quantidade necessária de nutrientes para a otimização das atividades metabólicas das plantas, promovendo o maior crescimento e, conseqüentemente, maior rendimento produtivo<sup>5</sup>. O Brasil, como produtor agrícola, vem utilizando cada vez mais de tal insumo. Segundo dados da ANDA (Agência Nacional para Difusão de Adubos), em 2015 foi produzido internamente apenas 30% da quantidade de fertilizante utilizada para a agricultura. Ao compararmos a evolução desde 1980, a produção interna de fertilizante não

acompanhou o consumo, levando o Brasil a uma dependência dos mercados externos<sup>1</sup>.

A nutrição mineral é baseada no fornecimento de nutrientes para a manutenção da vida do organismo vegetal. Como todo ser vivo, as plantas precisam de diversos nutrientes para o funcionamento de importantes atividades metabólicas durante todo o crescimento<sup>6</sup>. Estes nutrientes podem ser classificados em dois grandes grupos: macronutrientes (nitrogênio (N); fósforo (P); potássio (K), cálcio (Ca); magnésio (Mg) e enxofre (S)) e micronutrientes (ferro (Fe); cobre (Cu); zinco (Zn); manganês (Mn); boro (B); molibdênio (Mo); e cloro (Cl)). Esta classificação é realizada de modo quantitativo e não qualitativo, ou seja, todos são necessários e insubstituíveis, porém alguns em maiores quantidades<sup>7</sup>.

O fornecimento desses nutrientes é realizado de forma natural pelo solo. Porém, o uso excessivo na agricultura, o tipo solo e mudanças nas condições climáticas podem levar à elevados estados de oxidação destes compostos e à indisponibilidade destes para as plantas<sup>7</sup>. Dentre estes fatores principais destacam-se: pH, umidade e arenosidade do solo. Além destes, o equilíbrio mineral entre si pode acarretar na deficiência e na formação de produtos inorgânicos complexados indisponíveis<sup>6</sup>.

A absorção dos nutrientes minerais é realizada na forma de íons com número de oxidação apropriado, de modo a estarem solúveis para absorção<sup>6</sup>. A aplicação pode ser feita principalmente por três diferentes meios: semente, foliar e radicular. O método utilizado depende do tipo de plantio, da solubilidade do precursor do íon, do tipo do solo e do período do cultivo para a aplicação<sup>9</sup>.

Como forma de suplementação desses nutrientes, os fertilizantes, tem como sua principal função a reposição mineral necessária para o desenvolvimento adequado do cultivo e de suas atividades metabólicas envolvidas. Na agricultura brasileira, um dos nutrientes que apresentam deficiência é o micronutriente manganês, devido ao manejo incorreto e ocasionando a diminuição da eficiência agrícola<sup>8</sup>.

## 1.2 Manganês e Fertilidade do solo

Dentre os micronutrientes minerais, o manganês tem grande importância nas atividades metabólicas relacionadas à fotossíntese e à formação de enzimas e coenzimas de diversos destes processos, tal como, a formação de energia (ATP)<sup>6</sup>. Na FIGURA 1.1 pode ser observada a presença do manganês na estrutura das proteínas plastoquinona (QA e QB), que estão presentes no cloroplasto e são responsáveis pela redução da água em oxigênio, além da remoção e transporte de elétrons<sup>9</sup>.

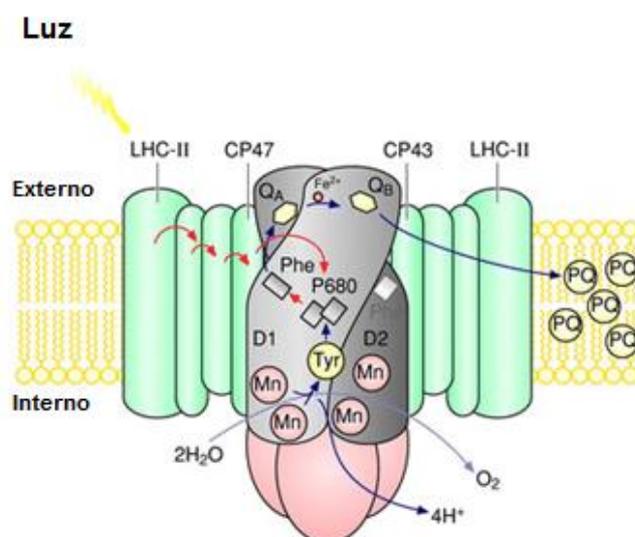


FIGURA 1.1 - Representação esquemática do foto sistema (II) do cloroplasto em uma estrutura vegetal Adaptado de Kern *et al*<sup>10</sup>.

Dentre as principais formas naturais de fontes de manganês se destacam a pirulósita (MnO<sub>2</sub>) e rodocrosita (MnCO<sub>3</sub>). No solo a disponibilização da forma iônica do manganês (Mn<sup>2+</sup>) depende principalmente do pH, como apresentada na FIGURA 1.2 que demonstra a variação da disponibilidade do íon em função do pH e do potencial de redução (pe). Nesta figura, é observado que em valores menores de pH a formação do íon Mn<sup>2+</sup> é mais presente a partir da solubilização dos precursores naturais. A faixa de idealidade do pH no solo deve estar entre 5,5-6,8<sup>11</sup>. Valores abaixo deste, podem levar a toxicidade da planta devido ao aumento da solubilidade, promovendo uma alta concentração de manganês disponível. Porém, valores acima desta faixa levam a formação de compostos inorgânicos na forma de complexos com altos valores de oxidação, tornando-o indisponível<sup>12</sup>. A principal causa de deficiência do manganês é ocasionado pelo aumento do pH nos solos, resultante do manejo

incorreto na correção do pH com o uso do calcário, ocasionando o aumento da basicidade e, conseqüentemente, a baixa disponibilidade de íons  $Mn^{2+}$  no solo para as plantas<sup>13</sup>.

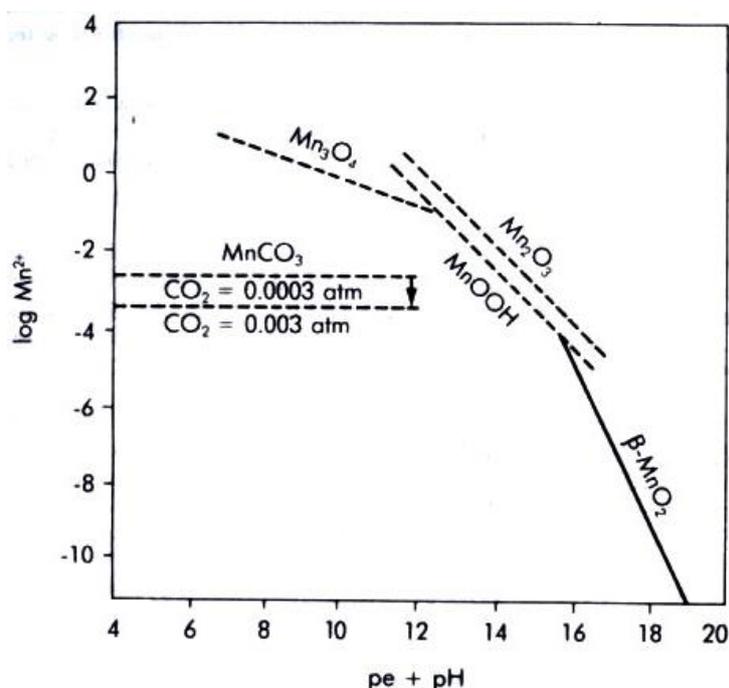


FIGURA 1.2 - Solubilidade de óxidos de manganês no solo com variação pH<sup>14</sup>.

A insuficiência de manganês é observada visualmente nas folhas das plantas com a formação de nervuras longitudinais mais novas até o completo embranquecimento das mesmas, podendo levar à necrose<sup>14</sup>. A quantidade de manganês necessária no solo é dependente do tipo de vegetação, do período de crescimento e do solo. Na TABELA 1.1, pode ser observado como a insuficiência de manganês no cultivo de milho pode diminuir a produtividade, bem como, um menor desenvolvimento da planta.<sup>14,15</sup>.

TABELA 1.1 - Efeito do fornecimento de manganês sobre o crescimento do broto em plantação de milho.

Fornecimento de Mn (mg/L)	Concentração de Mn		Prod. de sementes (g por espiga)	Taxa de germinação (%)
	Folha	Pólen		
0,0055	18	9	11,8	9,4
0,55	366	37	69,3	85,6

A reposição do micronutriente manganês pode ser feita com o uso de fertilizante na forma foliar ou radicular. Este pode ser realizado por meio de sulfato, óxido, carbonato e quelatos de manganês<sup>11</sup>. O sulfato de manganês é utilizado como o principal insumo comercial e é frequentemente associado à alta solubilidade do mesmo, favorecendo o uso deste fertilizante de forma a minimizar a perda dos íons  $Mn^{2+}$  para a absorção da planta.

Na adubação no modo radicular o nutriente deve ser aplicado próximo às raízes da planta para garantir a absorção e evitar a lixiviação<sup>11</sup>. A eficiência da absorção do Mn depende além da forma de aplicação, das características físico-químicas das fontes, dentre estas, a solubilidade. Já foi relatada na literatura a influência da solubilidade do precursor na eficiência agrônômica. Ao comparar o fornecimento de manganês na planta a partir do  $MnSO_4$  com as fontes de  $MnO_2$  e do complexo Mn-EDTA, foi demonstrado que a fonte de sulfato forneceu a maior concentração do micronutriente para a planta. Tal efeito é resultado da maior solubilidade do sulfato em água em relação aos outros precursores<sup>16</sup>. Por outro lado, as demais fontes minerais são utilizadas por apresentarem maior quantidade Mn/kg de fertilizante, como apresentado na TABELA 1.2, o que diminui custos para o transporte. Além disso, o  $MnSO_4 \cdot H_2O$  por ser um composto altamente higroscópico dificulta o armazenamento do mesmo a longo prazo, devido a formação de grumos.

TABELA 1.2 - Relação de transporte de Manganês/ kg de fertilizante

Fonte	Fórmula	Manganês (%)
Carbonato de Manganês	$MnCO_3$	31
Quelato de Manganês	MnEDTA	12
Cloreto de Manganês	$MnCl_2$	17
Dióxido de Manganês	$MnO_2$	63
Óxido de Manganês	MnO	41-68
Sulfato de Manganês	$MnSO_4 \cdot 3 H_2O$	26-28

Um fator importante que influencia a solubilidade dos fertilizantes é a granulometria, que é definida pelo tamanho das partículas. A granulometria estará relacionada com a velocidade de dissolução, com a higroscopicidade do material e a absorção da umidade atmosférica, já que são fenômenos de contato. Assim,

particulados mais solúveis e higroscópicos, como  $\text{MnSO}_4$ , devem ter preferencialmente uma granulometria maior para serem liberados mais lentamente. Enquanto isso, fertilizantes que apresentem baixa solubilidade em água, como  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$  e  $\text{MnCO}_3$ , devem apresentar uma granulometria mais fina, a fim de favorecer a solubilização. Assim, quanto menor a partícula, maior a área de contato, favorecendo a solubilidade. Em contrapartida, quanto menor o tamanho, maior a probabilidade do arraste da mesma<sup>17</sup>.

Uma forma de diminuir os efeitos ocasionados pela lixiviação é o uso de suportes para liberação de fertilizantes. Estes podem ser produzidos a partir de diferentes materiais, desde inorgânicos a orgânicos ou misturas. Além disto, podem adquirir diferentes formas, como filmes, fibras, sachês e cápsulas.

Alguns materiais poliméricos tem ganhado destaque por serem obtidos a partir de fontes renováveis, sendo altamente biodegradáveis, por possuírem grande biocompatibilidade e pela flexibilidade na moldagem em diversas formas de acondicionamento<sup>18</sup>.

### **1.3 Polímeros Biodegradáveis**

A utilização de biopolímeros vem tendo cada vez mais destaque comercial por serem provenientes de resíduos de fontes naturais (ex.: cascas de frutos), que permitem a obtenção de um produto com custo vantajoso<sup>16</sup>. A grande variedade de polímeros existentes e a combinação destes permitem a obtenção de materiais com diversas propriedades. As distintas características mecânicas, térmicas, biodegradabilidade e capacidade de moldagem possibilitam diversas aplicações em inúmeros campos, dentre estes, destaca-se o uso como suporte para liberação de ativos.

No campo dos fertilizantes, os polímeros à base de pectina, amido, ácido poli-L-lático (PLA) e celulose vem sendo amplamente utilizados. Estes são provenientes de resíduos, como cana de açúcar, milho, batata e mandioca

Além da função principal de suporte, os polímeros podem contribuir no retardamento da liberação dos compostos ativos inseridos, tais como fármacos, pesticidas, a fertilizantes. Analogamente aos fertilizantes, a FIGURA 1.3 apresenta diferentes comportamentos de liberação para fármacos. Pela análise desta figura observa-se que processos de liberação pode ocorrer de forma rápida com várias

aplicações ou de forma lenta e controlada. Além dos fármacos, estes comportamentos podem ser representativos para diferentes compostos ativos, tais como, fertilizantes, herbicidas e pesticidas, sendo que, distintos comportamentos de liberação dependem da interação entre matriz e o ativo<sup>17</sup>.

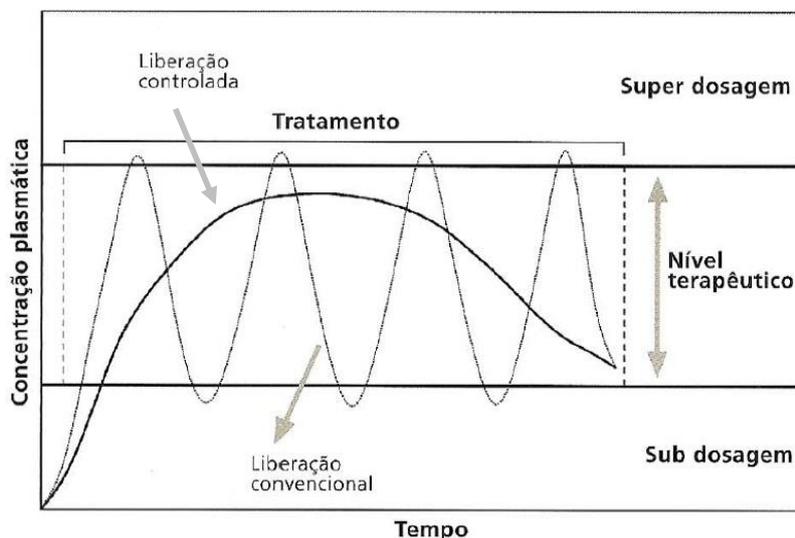


FIGURA 1.3 - Comportamento de liberação de ativos – fármaco<sup>19</sup>.

Como pode ser observado na FIGURA 1.3, na liberação convencional ocorre uma rápida disponibilização do ativo num período de tempo curto, diminuindo a concentração do mesmo em seguida. No comportamento controlado, o ativo é lentamente fornecido permitindo uma maior prolongação de tempo disponível com uma faixa de concentração constante. A vantagem do sistema controlado é permitir a disponibilidade numa concentração abaixo de níveis de toxicidade<sup>16, 19</sup>.

Dessa maneira, a escolha do material biodegradável adequado para cada aplicação pode favorecer a liberação do fertilizante no tempo adequado do plantio e permitir a degradação do suporte fibroso em seguida. Dentre estes, o PLA, vem sendo estudado como suporte para fertilizantes devido as características de degradabilidade e por ser obtido por fontes naturais renováveis<sup>20</sup>.



O PLA é um polímero biodegradável cuja degradação é ocasionada principalmente devido à hidrólise da cadeia. É considerado um material semicristalino, possuindo propriedades térmicas e mecânicas que se alteram a partir da variação de sua massa molar, o qual permite a diversidade de moldagem e suas aplicações, como filmes, embalagens termoformadas, garrafas, fibras e sacolas plásticas<sup>20</sup>. A biodegradação deste composto pode ser aumentada sob condições de alta temperatura e elevada umidade. Em presença de micro-organismos, a hidrólise é acelerada em meios ácidos ou básicos<sup>21</sup>. Devido à biocompatibilidade, o PLA vem sendo estudado para aplicação na liberação de ativos, como fármacos<sup>20</sup>. Para a liberação de fertilizantes, foi estudado por Maison *et al.*<sup>21</sup> um melhor controle no fornecimento dos nutrientes minerais a partir de suporte polimérico a base PLA.

Após a liberação dos nutrientes minerais os suportes podem demorar alguns meses para biodegradar no solo. Para o melhoramento e redução do tempo da decomposição do PLA pode ser utilizado blends com outros polímeros hidrofílicos, como o polietilenoglicol (PEG) e amido. Isso permite maior contato com a superfície aquosa e maior crescimento microbiano, bem como a redução de custos<sup>22,23</sup>.

### 1.3.2 Amido

Outro polímero além do PLA que merece destaque é o amido por apresentar baixo custo e grande disponibilidade. É obtido a partir de fontes renováveis e tem como característica a alta hidrofiliabilidade. O amido é um polissacarídeo formado por cadeias de amilose e amilopectina. As respectivas estruturas estão apresentadas na FIGURA 1.6<sup>24,25</sup>.

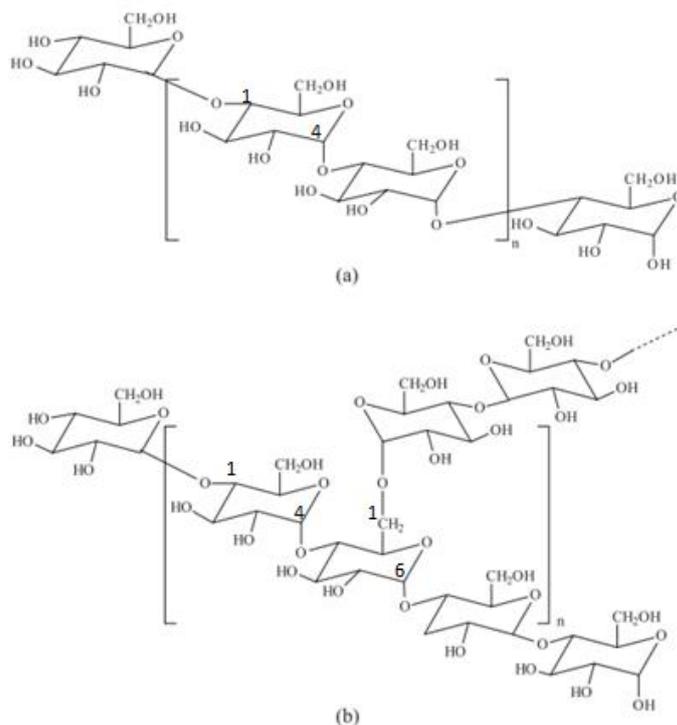


FIGURA 1.6 - Adaptação: Estrutura química do amido <sup>25</sup> a) amilose b) amilopectina.

Verifica-se na FIGURA 1.6, que a amilose é constituída de cadeias lineares formadas por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4. Já a amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6, resultando em uma estrutura ramificada<sup>26</sup>. A presença da ramificação da amilopectina e a ordenação da cadeia são responsáveis pela semicristalinidade do material, pois esta ligação delimita a conformação espacial do mesmo. As proporções entre amilose e amilopectina variam de acordo com sua origem botânica<sup>26,21</sup>.

O amido tem grande aplicabilidade na produção de filmes e embalagens competitivas de menor custo e de grande aplicação em diversos segmentos industriais, podendo ser utilizado em distintos processamentos.

### 1.3.3 Blendas de PLA e Amido

Blendas são de grande importância para o desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis, visando combinar propriedades físico-químicas a fim de obter um produto final com características desejadas<sup>27</sup>.

O PLA apresenta uma boa processabilidade de moldagem e resistência mecânica, porém pode apresentar um período de meses para a degradação<sup>28</sup>. Estudos envolvendo o incremento de amido em blendas de PLA evidenciaram um aumento na aceleração da degradação das mesmas<sup>27</sup>.

Devido a sua biocompatibilidade, suportes à base de polímeros como PLA e amido são estudados para liberação de ativos<sup>18</sup>. Diferentes sistemas de liberação são visados de acordo com a aplicação desejada. Fármacos encapsulados em matrizes poliméricas hidrofílicas mostraram um perfil de liberação controlada, com redução dos efeitos tóxicos<sup>29</sup>. Isto é possível, pois sistemas de liberação prolongados podem ser moldados a fim de se manterem constantes.

No uso de fertilizantes, suportes poliméricos em forma de fibras mostraram a capacidade de liberar fertilizantes com taxa controlada e com diferentes concentrações de saturação<sup>30</sup>.

Materiais fibrosos podem ser utilizados na liberação de fertilizantes, assim como cápsulas. A vantagem das fibras é a minimização da lixiviação quando comparado às cápsulas, o que reduz a perda de fertilizante e diminui a contaminação pelo excesso de particulado<sup>31</sup>.

A formação de blendas fibrosas com diferentes diâmetros e porosidades proporcionam a obtenção de um suporte com uma alta área superficial, possibilitando a inserção de uma grande quantidade de fertilizante<sup>32</sup>. Fibras com características determinadas podem ser obtidas pela técnica de eletrofiação<sup>33</sup>. Iovino *et al.*<sup>34</sup>, mostraram que o amido presente nas blendas de PLA promovia a melhor degradação do material no solo, sendo 40% mais degradado no mesmo período de 100 dias.

Assim, as blendas de PLA:amido visam na obtenção de um suporte que minimize os efeitos de lixiviação dos fertilizantes sólidos dispersados em solo e subsequentemente diminua o tempo necessário de degradação deste material após a aplicação em campo.

### **1.3.4 Obtenção de Fibras**

A técnica de eletrofiação tem sido amplamente empregada na produção de fibras devido à facilidade de obtenção de materiais biopoliméricos com alta área superficial<sup>35</sup>.

A obtenção de fibras pela técnica de eletrofiação se torna bastante interessante por possibilitar a formação de materiais, cuja faixa de diâmetros pode se estender de valores micrômetros a nanômetros. As fibras produzidas podem ser utilizadas em distintas aplicações, tais como, filtração, sensores eletrônicos e liberação de ativos, devido à alta área superficial e porosidade<sup>40</sup>.

Para a formação de copolímeros, a técnica de eletrofiação permite a obtenção de fibras com diferentes características de estabilidade térmica, resistência mecânica e propriedades de barreira. Polímeros como PLA, que é um poliéster, apresentam boas características mecânicas, mas baixa biodegradabilidade. A inserção de polímeros com propriedades hidrofílicas diminui as propriedades de barreira ao vapor de água. Portanto, o método de eletrofiação permite variar parâmetros, a fim de obter fibras com geometria, distribuição e tamanho de poros, que possam promover a melhora das propriedades físico-químicas do material final, atendendo as características de um produto comercial desejado<sup>35</sup>.

O controle de liberação do fertilizante não está relacionado somente com a forma que este é suportado, mas também com a interação do suporte e a taxa de degradação do material fibroso. Castro *et al.*<sup>36</sup> desenvolveram por eletrofiação membranas fibrosas à base de glúten de trigo por imersão em solução de uréia (ativo). Após o revestimento da fibra pela ureia foi observado que 98% da mesma foram liberadas nas primeiras 5 horas. Com o objetivo de obter uma liberação controlada de fertilizante, foi desenvolvida por eletrofiação uma blenda polimérica pela mistura de dois polímeros: polihidroxibutirato (PHB) e de ácido poli-L-lático (PLA). O fertilizante NPK foi revestido pelo PLA, seguido do PHB, de modo que o acondicionamento permitiu a liberação do material com um comportamento controlado durante o primeiro mês e a degradação completa da fibra ocorreu num período de 3 meses<sup>37</sup>.

Pela técnica de eletrofiação é possível obter modificar a forma, porosidade e diâmetro das fibras, a fim de obter distintas interações físico-químicas com o fertilizante, permitindo o acondicionamento mais adequado para a forma de aplicação.

## 2 Objetivos

Este projeto teve como objetivo a obtenção e otimização do processamento de fibras do sistema polimérico PLA:amido, com concentrações adequadas, a fim de promover a formação de uma blenda com características que favoreçam a biodegradação. Visou-se também, encontrar condições adequadas para impregnação de diferentes compostos inorgânicos particulados à base de manganês e avaliar o processo de liberação deste íon.

### 3 Materiais e Métodos:

Nesse tópico serão abordados o processamento das fibras de PLA e PLA:amido, bem como a caracterização da forma e estrutura das mesmas. Em seguida, será apresentada a obtenção do compósito de PLA:amido com a incorporação dos particulados à base manganês e as respectivas caracterizações estruturais, morfológicas e de liberação dos íons  $Mn^{2+}$ .

#### 3.1 Sequência Metodológica

O desenvolvimento experimental que foi empregado neste trabalho está representado no fluxograma da FIGURA 3.1. Inicialmente foram preparadas diferentes soluções poliméricas para o PLA, com a variação dos solventes utilizados. Em seguida, foram adicionadas diferentes concentrações de amido (0, 10, 20, 30 40, 50% (m/m)) à solução da matriz de PLA, para a obtenção das blendas de PLA:amido pelo método de eletrofição.

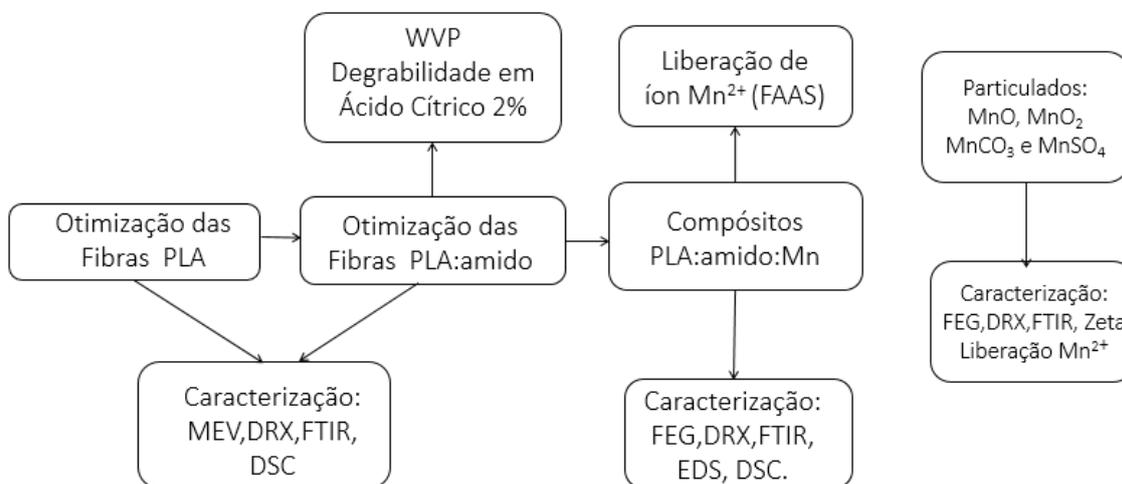


FIGURA 3.1 - Procedimento experimental realizado no seguinte trabalho.

A caracterização foi realizada por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria

exploratória diferencial (DSC). Já a permeabilidade das fibras ao vapor de água foi determinada empregando-se a Norma ASTM E96.

Inicialmente, para os sais e óxidos de manganês foi realizado a técnica de microscopia eletrônica de varredura (FEG) com o objetivo de definir as diferentes estruturas pela. A pureza e cristalinidade dos sais e óxidos foram avaliadas pela técnica de difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A estabilidade nos solventes utilizados foi medida com auxílio do potencial zeta. Já o comportamento de liberação dos íons manganês foi analisado pela técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS).

Na obtenção das blendas de PLA:amido incorporados aos sais e óxidos de manganês, inicialmente, foram feitas as soluções poliméricas de PLA e amido nos solventes apropriados. Nestas, foram adicionados os sólidos particulados: MnO, MnO<sub>2</sub>, MnCO<sub>3</sub> e MnSO<sub>4</sub>. Em seguida foram submetidas à eletrofiação e os compósitos individuais foram caracterizados. Para a caracterização da forma, tamanho e distribuição utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG), a distribuição dos particulados sob a superfície das fibras foi realizada pela microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV-EDS). A estrutura e pureza dos compósitos foram analisadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para a avaliação da liberação do íon manganês foi, utilizada a técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS).

### 3.2 Materiais Utilizados

Os reagentes utilizados para o procedimento experimental são apresentados na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 - Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho.

Reagente	Teor (%)	Marca
Ácido Poli-L-lático (PLA)	MM:66.000 g/mol)	Nature Works
Acetona	99,5%	Dinâmica
Amido Solúvel (Gelose 80)	99,9%	Synth
Carbonato de Manganês	≥ 99,9%	Sigma Aldrich
Clorofórmio	99,8%	Dinâmica
Diclorometano	99,8%	Quemis
Dimetilformamida	99,9%	JT Baker
Dimetilsulfóxido	99,9%	Synth
Dióxido de Manganês	≥ 99%	Sigma Aldrich
Monóxido de Manganês	99%	Sigma Aldrich
Sulfato de Manganês	99-100,0%	Sigma Aldrich

Os solventes descritos na TABELA 3.1 foram utilizados no preparo das soluções poliméricas de PLA e PLA:amido. A partir da solubilização do PLA e dispersão do amido na mistura de solventes apropriados foram obtidas as fibras pelo método de eletrofiação. Os sais e óxidos de manganês foram utilizados como fontes do fertilizante para a liberação do íon  $Mn^{2+}$ , a partir do compósito polimérico.

### 3.3 Métodos Experimentais

#### 3.3.1 Fibras

Em todos os procedimentos realizados para a obtenção das fibras, foram feitas duas etapas: a primeira consiste no preparo da solução polimérica e a segunda no processo de eletrofição.

##### 3.3.1.1 Otimização das Soluções Poliméricas de PLA

Por meio do uso de solventes apropriados e combinados foi realizada a solubilização do PLA, como apresentada na FIGURA 3.2.

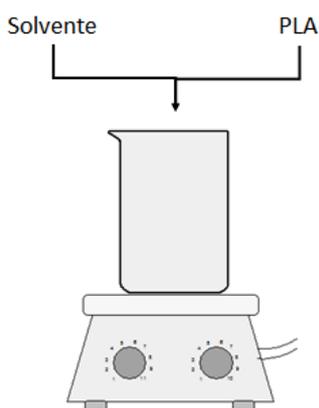


FIGURA 3.2 - Representação esquemática para obtenção da solução polimérica de PLA.

Foram realizadas variações de solventes utilizados em toda parte experimental, conforme representada na TABELA 3.2. Primeiramente, foi preparada uma solução de PLA 10% (m/v) em diferentes misturas de solventes (solvente 1: solvente 2) na proporção de 3:1 (v/v) adaptado a partir de Oliveira *et al.*<sup>38</sup>, de modo a definir a melhor morfologia para a fibra. Foi realizada também a obtenção de uma solução polimérica de PLA 8% em um único solvente.

TABELA 3.2 - Condições para obtenção das soluções poliméricas de PLA.

Soluções	PLA % (m/v)	Solvente 1	Solvente 2
A	10	Clorofórmio	Acetona
B	10	Clorofórmio	Dimetilsulfóxido
C	10	Diclorometano	Dimetilsulfóxido
D	10	Diclorometano	Dimetilformamida
E	8	Dimetilformamida	

As soluções poliméricas obtidas a partir da mistura de solventes foram preparadas por meio da solubilização de *pellets* de PLA à temperatura ambiente sob agitação magnética durante 1 hora. Para o uso em um único solvente, foi realizada a solubilização dos *pellets* sob aquecimento em banho de óleo (temperatura 70°C) por 2 horas com constante agitação magnética. Após a obtenção das soluções, foi empregado o método de eletrofiação, a fim de obter as fibras de PLA.

A técnica de eletrofiação consiste em 4 partes principais, sendo formada por uma agulha para saída da solução, o sistema de distribuição da solução (seringa e uma bomba de ejeção), um sistema de fornecimento de alta tensão e o coletor<sup>40</sup>. A aplicação de um campo elétrico entre a ponta da agulha e o coletor permite a obtenção das fibras<sup>33</sup>. Um eletrodo é conectado entre a fonte de alta tensão e a ponta da agulha ligada ao sistema de ejeção da solução.

Uma gota isolada é ejetada da agulha sofrendo uma deformação de sua superfície, formando o cone de Taylor. Ao aplicar uma tensão elétrica a gota continua a se deformar. Assim, quando as forças eletrostáticas superam as forças da tensão superficial da gota ocorre o rompimento desta e o estiramento do polímero empregado. Como consequência, há a evaporação do solvente e a solidificação do polímero durante a ejeção até o coletor, como apresentado na FIGURA 3.3<sup>40</sup>.

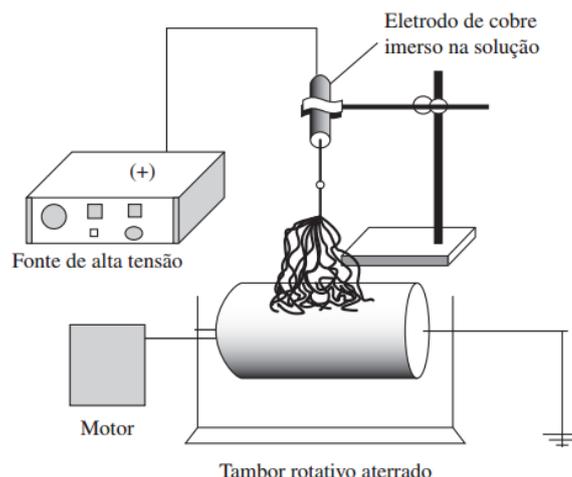


FIGURA 3.3 - Representação esquemática do método de eletrofição <sup>29</sup>.

Dentre as variáveis que podem influenciar as propriedades morfológicas das fibras estão a viscosidade (interação solvente/polímero), tensão elétrica, vazão de ejeção e distância de trabalho (entre a extremidade do capilar até o coletor) <sup>39</sup>.

Durante a eletrofição foram empregados os seguintes parâmetros: 5 cm de distância entre a agulha e o coletor, vazão de 0,6 mL.h<sup>-1</sup> e variação da tensão elétrica entre 10 e 18 kV, como descrito na TABELA 3.3.

TABELA 3.3 - Condições experimentais encontradas para eletrofição das soluções poliméricas de PLA

Soluções	Tensão Elétrica Aplicada (kV)
A	19,4
B	20
C	22
D	16,5
E	20

A eletrofição das soluções poliméricas de PLA a partir de diferentes composições de solventes permitiu observar a influência das interações entre estes e o polímero, assim como, a dependência da morfologia, estrutura, porosidade, diâmetro e comportamento do material fibroso final.

### 3.3.1.2 Eletrofiação

A técnica de eletrofiação é constituída pela integração de diferentes componentes, como representada na FIGURA 3.4. Este método foi utilizado para obtenção das fibras a partir de soluções poliméricas.

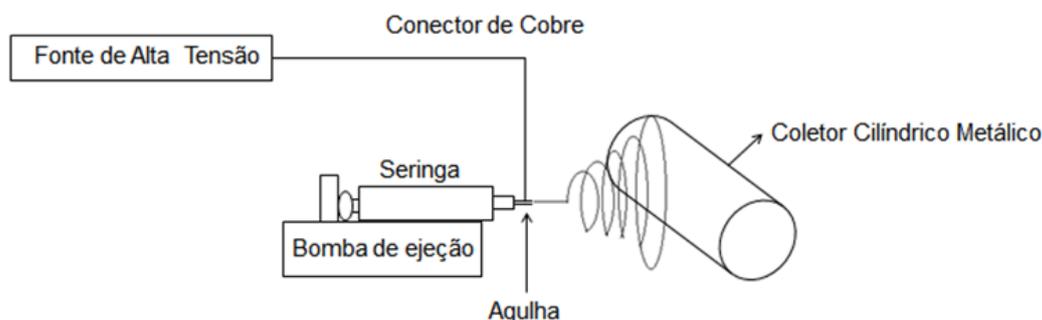


FIGURA 3.4 - Representação esquemática do aparato experimental da eletrofiação.

Pela análise da FIGURA 3.4, verifica-se que o sistema operacional é formado por uma fonte de alta tensão, um sistema de ejeção para a solução polimérica composta por uma bomba, seringa para acondicionamento da solução e um coletor do tipo rotacional. Na realização do experimento, utilizou-se uma fonte de alta tensão da marca Glassman High Voltage modelo PS/FC60P02.0-22 e uma bomba ejetora do tipo KVS, modelo 100. Para o acondicionamento e ejeção da solução polimérica foi utilizada uma seringa de vidro (B-D YALE) de 20 mL e uma agulha com diâmetro interno e comprimento de 1,2 x 40 mm. O sistema coletor é formado por um cilindro de alumínio com fundo oco, conectado a um motor que permite a rotação do mesmo. A superfície do coletor foi envolta por uma folha de papel alumínio, utilizada na deposição das fibras. A fonte de alta tensão foi conectada à agulha (na ponta da seringa) por meio de fios de cobre. O manuseio do equipamento é realizado sob um sistema de segurança, protegido por uma caixa construída de material acrílico. Assim, caso seja aberto o sistema do equipamento em funcionamento, o mesmo é automaticamente desativado.

### 3.3.2 Obtenção das Blendas de PLA:amido

As blendas poliméricas de PLA:amido foram preparadas a partir de duas soluções poliméricas iniciais, como representado na FIGURA 3.5. Primeiramente, a obtenção da blenda PLA:amido com 10% PLA (m/v) foi realizada em duas etapas.

Inicialmente adicionou-se PLA com massa referente à 10% em relação ao volume final.

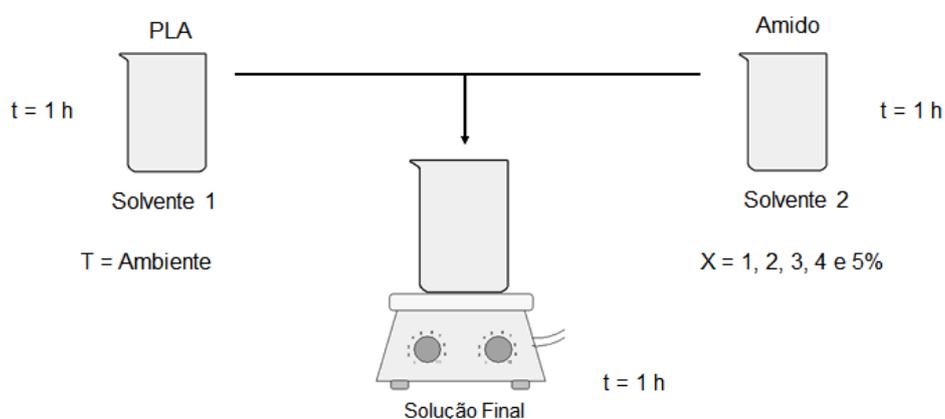


FIGURA 3.5 - Representação esquemática do preparo das soluções poliméricas PLA:amido.

A solubilização do PLA decorreu em diclorometano (solvente 1) durante 1 h sob agitação magnética à temperatura ambiente. Simultaneamente, com o uso de dimetilformamida (DMF) (solvente 2) o amido foi dispersado em concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50% (m/m) em relação a massa de PLA utilizada, sob agitação magnética e à temperatura ambiente. Sequencialmente as duas soluções foram homogeneizadas por 1 hora, sob agitação à temperatura ambiente, de modo a obter uma solução final com proporção 3:1 (v/v) entre o solvente 1 e 2. Após a etapa de obtenção da solução polimérica PLA:amido foi realizada a eletrofiação nas condições de tensão elétrica conforme apresentada na TABELA 3.4, com valores fixos de vazão de  $0,6 \text{ mL h}^{-1}$  e distância de 5 cm.

TABELA 3.4 - Condições de tensão elétrica aplicada na eletrofiação PLA:amido.

Concentração PLA (%)	Solventes	Concentração Amido (m/m)	Tensão (kV)
10	Diclorometano: Dimetilformamida (3:1)	10	17,7
		20	16,5
		30	15,2
		40	14,7
		50	10,4
8	Dimetilformamida	1,5	15,5

A obtenção da blenda PLA:amido, como apresentado na FIGURA 3.6, também foi preparada a partir de um único solvente o dimetilformamida (DMF).

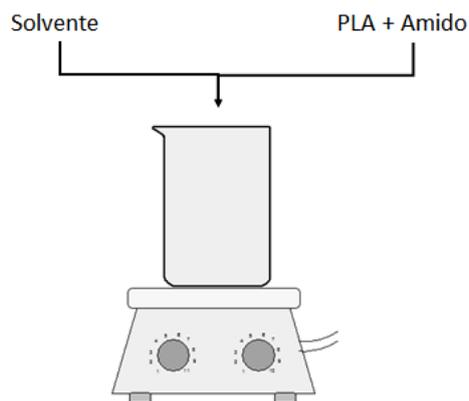


FIGURA 3.6 - Esquema de preparo da solução polimérica PLA:amido.

Inicialmente, 8% (m/v) de PLA foi solubilizado durante 1 h em DMF sob agitação e aquecimento em banho de óleo (aproximadamente 70°C). A esta solução foi adicionado 1,5% de amido (m/m) por um período de 1 hora em aquecimento contínuo (70°C), seguido pela eletrofiação.

Para todas as composições de soluções foram realizadas a medida de viscosidade por meio do equipamento Brookfield viscosimeter DV-I Prime, com o objetivo de correlacionar as propriedades das soluções poliméricas com as fibras obtidas após o processo de eletrofiação.

### 3.4 Técnicas de caracterização das fibras de PLA e PLA:amido

Após a obtenção das fibras de PLA e PLA:amido foram realizadas as seguintes técnicas de caracterização:

#### 3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de imagens das formas e diâmetros das fibras, devido à grande capacidade de magnificação e resolução do equipamento. A criação da imagem baseia-se na detecção de elétrons quando o feixe atinge na amostra. As imagens foram obtidas em um microscópio da marca JEOL® modelo 6701F. Com auxílio do software de análise de imagens *Image J* da *National Institutes of Health*, foi possível mensurar os diâmetros médios das mesmas para cada amostra.

### **3.4.2 Difractometria de Raios X (DRX)**

A partir do difratograma de raios X é possível obter informações sobre a ordem cristalográfica do material analisado, assim como pureza. Os padrões de difração de raios X para as fibras de PLA e PLA:amido foram obtidos pelo equipamento Shimadzu®, XRD-6000, com radiação Cu-K $\alpha$  de  $\lambda=1,58488$  Å. Foi realizada uma varredura de 5 a 80° (2 $\theta$ ) em modo de tempo fixo, empregando-se 4s. Neste trabalho, esta caracterização foi utilizada para confirmar a fase constituinte do material de interesse, assim como, a cristalinidade.

### **3.4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Por intermédio da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier foi possível observar as espécies presentes na superfície da amostra, bem como, a pureza. Para a obtenção dos espectros, foi utilizado o modo de refletância em um equipamento Bruker VERTEX FT com módulo ATR, na região espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>.

### **3.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

A análise de calorimetria exploratória diferencial é realizada por meio da comparação entre o recipiente contendo a amostra e a referência (porta amostra vazio), pode-se quantificar o calor transferido para os recipientes pela variação de temperatura (dT), que é controlada por termopares conectados a ambos. Esta variação é proporcional à variação da entalpia. No presente trabalho, foram analisados eventos como temperatura de transição vítrea, entalpia e temperatura de fusão. Foram utilizados cadinhos de alumínio, um vazio (referência) e outro contendo aproximadamente 5 mg de fibras. A medida foi feita a 10°C min<sup>-1</sup>, de 20 a 300°C sob fluxo de nitrogênio.

### 3.4.5 Permeabilidade a transmissão do vapor de água (WVP)

A caracterização da permeabilidade das fibras à água foi realizada por transmissão do vapor de água, definido pela norma ASTM E96. Foi utilizada uma amostra com forma circular, cujo diâmetro definido foi de 6 cm e a espessura medida por um paquímetro. O corpo de prova foi depositado sobre a superfície de um suporte contendo 6 mL de água destilada, sem contato direto. O sistema (FIGURA 3.7) permaneceu em estufa com ventilação externa sob temperatura controlada de 40°C, sendo pesado periodicamente. Foi adicionado sílica dentro da estufa, de modo, a favorecer a saída do vapor de água.

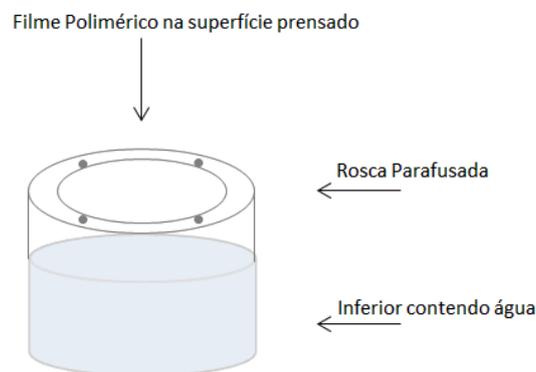


FIGURA 3.7 - Esquema do suporte utilizado no procedimento de permeabilidade ao vapor de água.

As amostras em triplicatas foram pesadas em intervalos de tempos definidos durante dois dias. Para o cálculo da permeabilidade foi utilizado a Eq. (1).

$$WVP = \frac{m}{t} \cdot \frac{x}{w \cdot \Delta p} \quad (1)$$

O cálculo da permeabilidade (WVP) é realizado a partir da variação da massa, pela perda do vapor de água ( $m$ ) que atravessou o material polimérico com largura ( $x$ ) e área ( $w$ ), durante o intervalo de tempo ( $t$ ) sob a pressão ( $\Delta p$ ) (diferença pressão vapor de água da do meio externo e interno), como apresentado na Equação (1).

### **3.4.6 Degradabilidade em Meio Extrativo Padrão: Ácido Cítrico 2%**

Para a caracterização das diferenças de degradabilidade das fibras de PLA puro e com amido, as mesmas foram adicionadas em meio a uma solução de 2% ácido cítrico e foi observado visualmente a degradação dos materiais durante o período de 30 dias.

## **3.5 Caracterização dos Sais e Óxidos de manganês**

Após a caracterização das matrizes fibrosas, foi realizada a caracterização individual de cada um dos sais e óxidos de manganês e dos compósitos de PLA:amido incorporados com os mesmos particulados sólidos.

Para os precursores de manganês foram utilizadas as técnicas de difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier nas mesmas condições descritas anteriormente (item 3.4.2 e 3.4.3), a fim de realizar a caracterização estrutural. Além dessas técnicas foram utilizadas:

### **3.5.1 Potencial Zeta**

O potencial zeta é utilizado para determinar a carga superficial das partículas em solução, indicando a estabilidade das suspensões ou emulsões coloidais<sup>40</sup>. Foi utilizado como solvente a mesma composição de solventes orgânicos utilizados para eletrofiação das fibras. Para os sólidos de manganês, foram adicionados 2 mg em 15 mL da solução DCM:DMF (3:1 v/v). Estes foram dispersos em ultrassom de ponteira por 1 min e frequência de 30%. As condições usadas no equipamento foram: temperatura de 25°C, e realização de leituras em triplicatas.

### **3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão em campo (FEG)**

Para a caracterização morfológica das partículas sólidas foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo.

Devido à grande magnificação das imagens, é possível determinar a estrutura tridimensional das partículas. Isto ocorre a partir de uma fonte de elétrons bem fina que atinge a superfície da amostra, onde, elétrons secundários e os retroespalhados são captados por um detector que permite a geração da imagem. Foi utilizado um microscópio da marca JEOL® modelo 6701F que permitiu caracterizar a morfologia, aglomeração e tamanho das partículas.

### 3.6 Compósitos de fibras de PLA:amido incorporados aos sais e óxidos de manganês

A inserção das partículas inorgânicas nas fibras poliméricas de PLA:amido foi realizada como apresentada na FIGURA 3.8. A incorporação do MnO, MnO<sub>2</sub>, MnCO<sub>3</sub> e MnSO<sub>4</sub> foi realizada através da dispersão dos sais e óxidos de manganês em DMF.

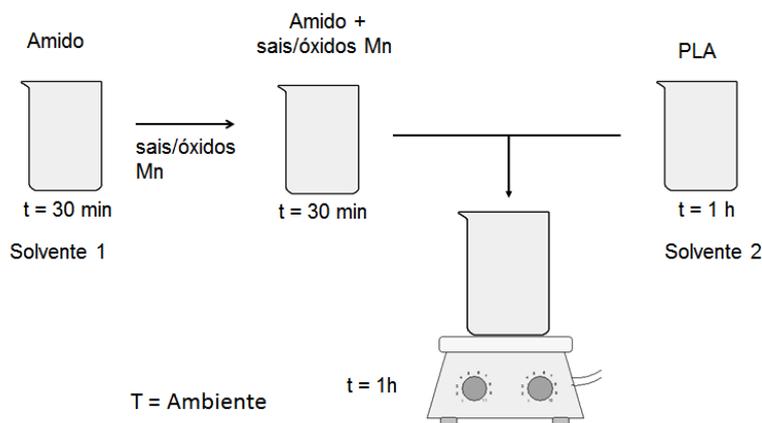


FIGURA 3.8 - Incorporação de fontes de íons Mn<sup>2+</sup> nas fibras poliméricas PLA:amido

Para assegurar que todos os compósitos tivessem a mesma massa de Mn nas fibras, foram adicionadas massas distintas para cada um dos sais e óxidos, de modo que fornecesse a mesma massa inicial de Mn, equivalente a 0,1 g (12,5% m/m). Os sólidos foram desaglomerados e adicionados na solução polimérica de amido após a homogeneização desta por 30 minutos, sob agitação magnética e temperatura ambiente. Assim, ao adicionar as fontes de manganês, a solução foi dispersa por mais 30 minutos sob as mesmas condições. Em seguida, as respectivas soluções foram adicionadas individualmente à solução de PLA. Enfim, foram

homogeneizadas de modo a manter a proporção 3:1 dos solventes. A agitação magnética se deu durante 1 h em temperatura ambiente.

A eletrofiação dos compósitos poliméricos PLA:amido incorporados às fontes de íons Mn foi realizada com adequada tensão aplicada, conforme a TABELA 3.5, valores fixos de vazão de 0,6 mL h<sup>-1</sup> e 5 cm de distância de trabalho.

TABELA 3.5 - Valores de tensão elétrica para eletrofiação dos compósitos PLA:amido:Mn obtidos experimentalmente

Compósito PLA:amido (m/m)	Tensão (kV)
MnO	14,2
MnO <sub>2</sub>	19,5
MnCO <sub>3</sub>	23,8
MnSO <sub>4</sub>	27,2

Após a eletrofiação de cada um dos compósitos, os mesmos foram submetidos às técnicas de caracterização estrutural e morfológica, a fim de verificar a incorporação dos mesmos. Posteriormente foram submetidas a testes de liberação para o íon Mn<sup>2+</sup>.

### **3.7 Técnicas de Caracterização dos compósitos poliméricos PLA:amido:Mn**

Após a obtenção dos compósitos, os mesmos foram submetidos às técnicas de difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, empregando-se as mesmas condições experimentais descritas nos itens 3.4.2 e 3.4.3 Além dessas técnicas foram utilizadas:

#### **3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG) e Espectroscopia de Energia Dispersiva Raios X (EDS)**

A caracterização das superfícies dos compósitos poliméricos foi realizada pelas técnicas de FEG e EDS. As amostras foram recobertas com uma fina

camada de ouro e carbono, respectivamente para determinar a presença dos particulados sob a superfície das fibras. Na técnica de EDS foi possível observar a distribuição do manganês sob a fibra de PLA:amido, bem como sua homogeneidade e aglomeração das partículas sob a mesma. Para execução da técnica foi utilizado o equipamento da marca JEOL modelo JSM - 6510.

### 3.8 Teste de Liberação do íon manganês ( $Mn^{2+}$ )

Para a determinação do comportamento de liberação do íon manganês foram realizadas duas etapas: Particulados livres e acondicionadas na fibra PLA:amido.

Inicialmente, foram preparados 4 sistemas para cada um dos sólidos particulados de manganês como representado na FIGURA 3-8. Para cada composto foram adicionados 200 mg de Mn em 45 mL de solução de ácido cítrico 2% (m/m), por ser o meio extrativo padrão, e reservados em tubos Falcon de 50 mL. Estes permaneceram estáticos à temperatura ambiente. Foi retirada 1 alíquota de 5 mL do sobrenadante de cada Falcon representando o período: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 24 h. Após 24 h foram retiradas de 24 em 24 h até completar 6 dias de solubilização, sendo todas as liberações feitas em triplicatas.

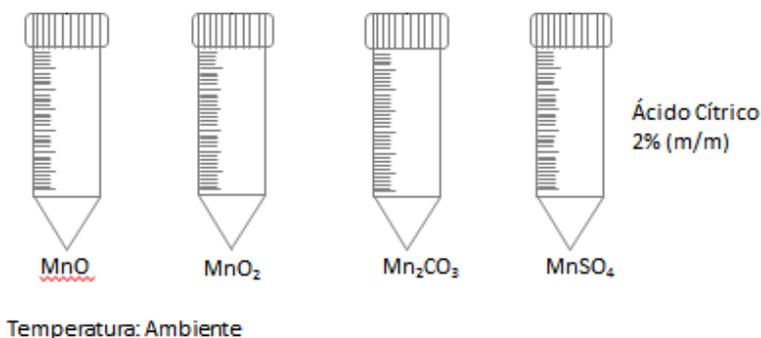


FIGURA 3.9 - Representação esquemática do preparo de alíquotas para liberação de íons manganês.

Para cada retirada de alíquota, os sistemas eram agitados de modo a homogeneizar a concentração do manganês liberado durante o período de solubilização. Os tubos contendo as amostras foram centrifugados por 10 minutos a 25°C e 11.000 rpm. Após a centrifugação, foram retiradas 5 mL de cada amostra e

armazenadas em geladeira para determinação dos teores de manganês com auxílio do espectrômetro de absorção atômica de chama, marca PerkinElmer PinAAcle 900T.

Na segunda etapa do experimento foi analisado o compósito. O procedimento de liberação foi realizado para as amostras de fibras PLA:amido:Mn com dimensões de 2 x 8 cm, em triplicatas. As massas de cada amostra foram distintas, de modo a preservar a área da fibra. Estas foram adicionadas em 10 mL de ácido cítrico 2% (m/m) e retirada 1 alíquota de 5 mL, como apresentado na FIGURA 3.10. Os tempos de retirada foram de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 dias para análise da liberação. A quantificação do manganês liberado foi feita através do espectrômetro de absorção atômica de chama.

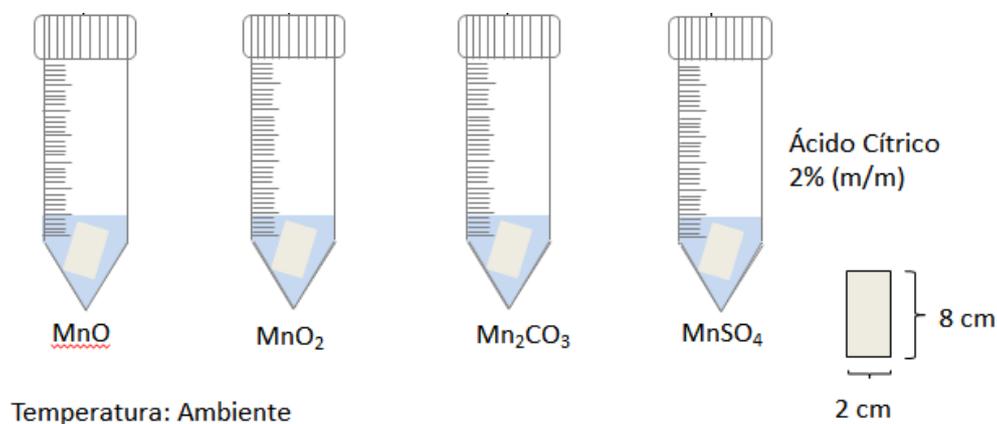


FIGURA 3.10 - Teste de liberação de íons manganês incorporados na matriz fibrosa.

Após a realização experimental e quantificação do íon manganês pelo FAAS, foi construída uma curva de liberação, a fim de avaliar o comportamento cinético de liberação de cada um dos sais e óxidos de manganês. Em seguida, comparou-se o comportamento individual destes compostos incorporados à matriz fibrosa de PLA:amido, podendo verificar a influência do suporte na liberação dos ativos, quando realizada nas mesmas condições.

## 4 Resultado e Discussões

Neste tópico serão abordados os resultados obtidos a partir das técnicas utilizadas para a caracterização. A otimização das fibras de PLA foi realizada a fim de obter a matriz mais bem distribuída com a variação do solvente. Em sequência, foi adicionado amido na fibra de PLA, de modo, a escolher a fibra com maior concentração do segundo polímero e com a menor perda de área superficial a fim de permitir a imobilização e liberação das fontes de íons Mn (sais e óxidos).

### 4.1 Fibras de PLA e PLA: Amido

Primeiramente, foi realizada a caracterização estrutural das fibras de PLA pelos difratogramas de raios X. Os resultados estão apresentados na FIGURA 4.1.

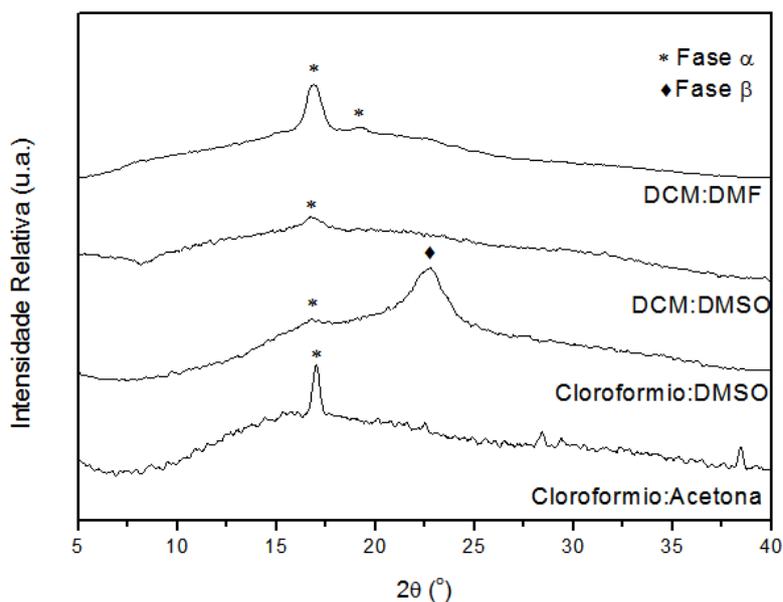


FIGURA 4.1 - Difratogramas de raios X das fibras de poliméricas de PLA

Pela análise dos difratogramas pode-se observar um halo amorfo devido à presença de material desordenado, referente a amorficidade das amostras. Verifica-se, também, picos característicos das fases cristalinas do PLA nas regiões de  $2\theta = 16^\circ$  e  $19^\circ$  referente a fase  $\alpha$  e em  $2\theta = 24^\circ$  a fase  $\beta$ <sup>38</sup>. Nas fibras obtidas a partir das

soluções poliméricas de PLA 10% em clorofórmio:acetona, DCM:DMSO e DCM:DMF observou-se o aparecimento da fase cristalina  $\alpha$ , sem picos adicionais de contaminação. Entretanto, o difratograma obtido para as fibras a partir da mistura de solventes clorofórmio:DMSO (3:1) apresentou o pico referente a fase  $\beta$ . Oliveira *et al.*<sup>38</sup> verificaram que o aparecimento da fase  $\beta$  é o resultado de uma maior deformação do polímero, fato que pode ser atribuído no presente trabalho devido a diferente deformação de alongação da fibra.

A partir dos espectros de FTIR mostrados na FIGURA 4.2 foi possível observar apenas as bandas referentes aos modos vibracionais característicos do PLA. O aparecimento de uma banda adicional na fibra de clorofórmio:DMSO é referente à presença de água adsorvida ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ). A atribuição das bandas pode ser encontrada na TABELA 4.1, como observado na literatura<sup>38</sup>.

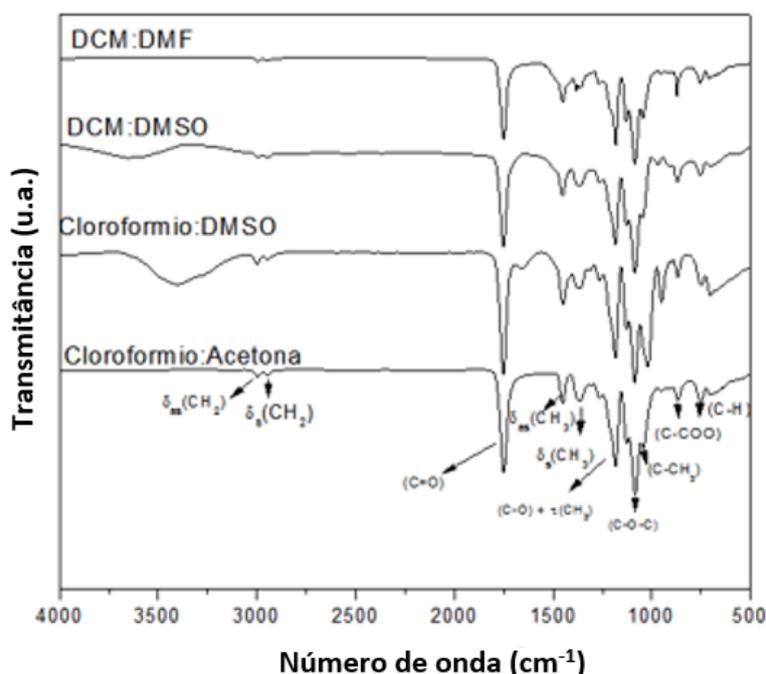


FIGURA 4.2 - Espectros de FTIR das fibras de poliméricas de PLA

TABELA 4.1 - Atribuição das bandas vibracionais no espectro IR para PLA

Amostra	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
PLA	2993 e 2943	Assimétrico e simétrico braços de C-H
	1755	Estiramento C=O
	1450 e 1360	Assimétrico e simétrico braços de C-H
	1182; 1086 e 1045	Vibrações assimétricas e simétricas C-O-C

Pela análise da FIGURA 4.2 e da TABELA 4.1 verifica-se que não foi observada a presença de solventes residuais nas fibras de PLA obtidas, fato que é indesejável devido à possibilidade de interação destes com os ativos e/ou contaminação do solo.

Em seguida, foi realizada a caracterização morfológica das fibras de PLA obtidas a partir de diferentes misturas de solventes com auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como apresentado na FIGURA 4.3a-e, é possível observar que a variação de solventes ocasionou a alteração de diâmetros das fibras.

Ao analisar as imagens, observa-se que as fibras obtidas a partir dos solventes clorofórmio:acetona (FIGURA 4.3a) apresentaram diâmetro médio preferencial entre 0,1 – 1 um no tamanho das fibras. Já as obtidas por clorofórmio:DMSO (FIGURA 4.3b) e DCM:DMSO (FIGURA 4.3c) apresentaram fibras com diâmetro médio entre 0,1 – 0,9 um e 0,1 e 1,4 um, respectivamente, com uma melhor homogeneidade na distribuição dos tamanhos das fibras. Em sequência, as fibras de DCM:DMF (FIGURA 4.3d) apresentaram tamanho médio em torno de 0,6 – 1,6 um. Nas formas esféricas de PLA obtidas pela eletrofiação, observou-se um tamanho médio de 0,1 a 0,9 um. As distintas geometrias das fibras e das formas esféricas são resultados de distintas interações do polímero com o solvente<sup>41</sup>. As imperfeições ocasionadas nas fibras de clorofórmio:acetona é resultado da rápida evaporação dos solventes que ocasiona a formação de defeitos na superfície<sup>33</sup>.

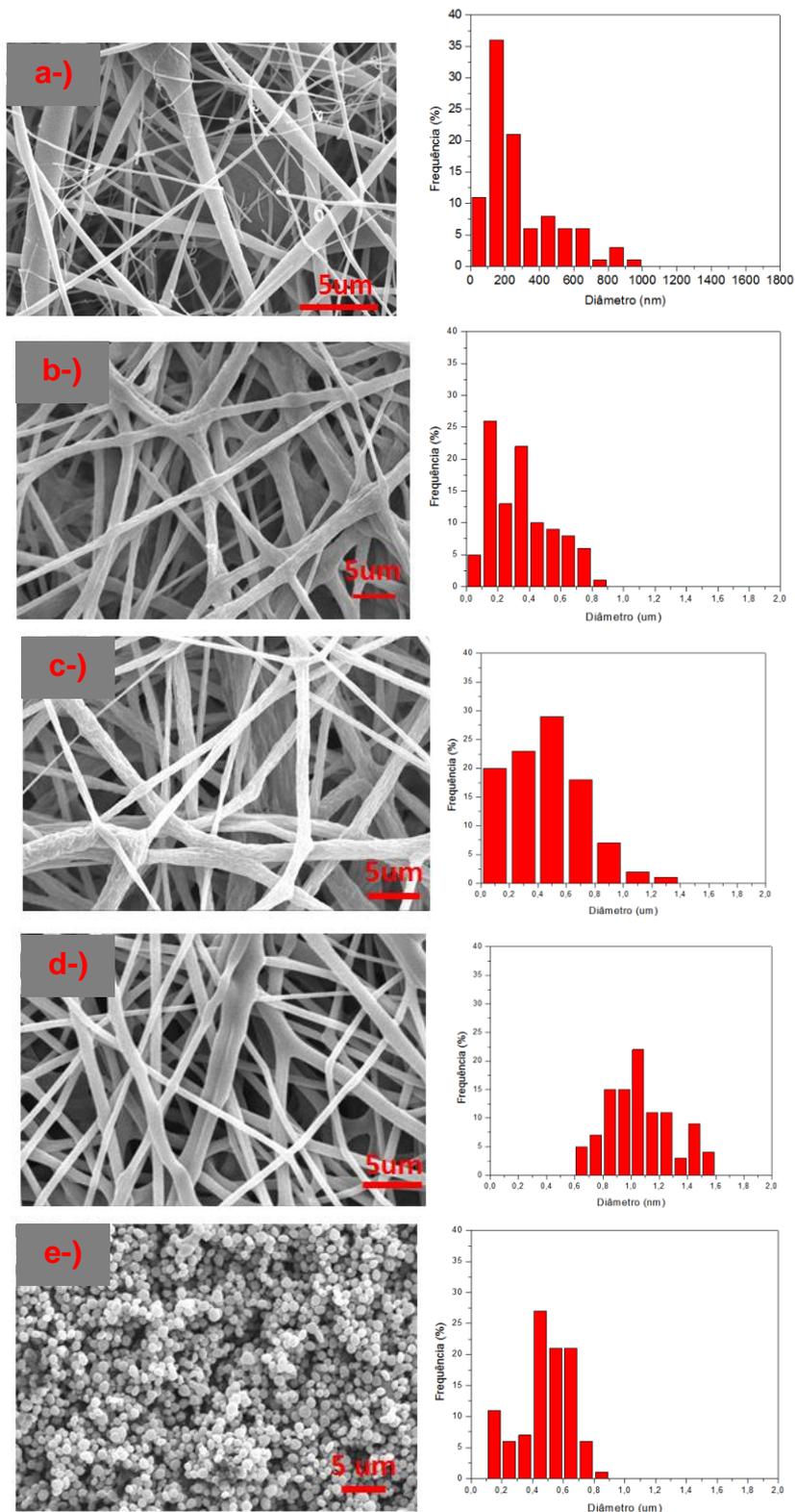


FIGURA 4.3 - Micrografias das fibras PLA com variação de solvente: (a) Clorofórmio:Acetona (b) Clorofórmio:DMSO (c) DCM:DMSO (d) DCM: DMF e (e) DMF.

A TABELA 4.2 descreve os resultados da variação de viscosidade apresentados pela com a variação da composição dos solventes.

TABELA 4.2 - Viscosidade das soluções poliméricas PLA em diferentes solventes obtidas experimentalmente.

Solução PLA	Viscosidade (cP)
Clorofórmio:Acetona	52,8
Clorofórmio:DMSO	90,7
CM:DMSO	60,0
CM:DMF	62,4
MF	23,7

As características morfológicas das fibras são resultados da interação viscoelásticas<sup>38,42</sup>. A variação da viscosidade da solução polimérica de PLA, apresentada acima na TABELA 4.2, evidencia o aumento da viscosidade de 52,8 cP da solução de clorofórmio:acetona para 90,7 e 60,0 cP para as soluções de clorofórmio:DMSO e DCM:DMF, respectivamente. Com o aumento da viscosidade ocorre o aumento das forças viscoelásticas do polímero que contrabalançam as forças coulômbicas na interação entre as cadeias, favorecendo o emaranhamento das mesmas e, conseqüentemente, o aumento do diâmetro das fibras<sup>33</sup>.

Em contrapartida da viscosidade, o aumento da condutividade elétrica permite a obtenção de fibras com diâmetros mais homogêneos e com diminuição das imperfeições. Como observado na TABELA 4.3, com a troca dos solventes clorofórmio:acetona por DCM:DMF, houve variações das constantes dielétricas dos solventes (aumento de 4,01: 21,01 para 10,42: 38,25, respectivamente). Este aumento faz com que a gota na extremidade da agulha tenha uma maior força de alongação com a aplicação do campo elétrico externo, resultando em fibras com menor defeito e menor desvio padrão<sup>39</sup>.

TABELA 4.3 - Propriedades físico-químicas dos solventes utilizados<sup>43</sup>

Solvente	Constante Dielétrica ( $\epsilon$ )	Ponto Ev (°C)
Clorofórmio	4,81	61
Diclorometano (DCM)	10,42	40
Acetona	21,01	56
Dimetilsulfóxido (DMSO)	47,0	180
Dimetilformamida (DMF)	38,25	153

Para a solução polimérica PLA 8% (m/v) em DMF, a produção das formas esféricas decorreu pela baixa concentração do polímero neste solvente. O uso do solvente DMF foi baseado em Gonzáles *et al*<sup>44</sup>, onde neste trabalho foi obtido fibras a partir de DMF por eletrofiação na concentração de 25% (m/v). Ao diminuir para 8% ocorre o menor grau de emaranhamento das cadeias poliméricas, ocasionando instabilidade na extremidade do jato, promovendo espalhamento eletrostático e formando partículas esféricas durante a eletrofiação<sup>39</sup>.

Assim, ao analisar cada uma das fibras nestas condições eletrofiadas, as características morfológicas apresentadas são resultados do conjunto de diversos parâmetros: viscosidade, constante dielétrica. Todas essas influenciam nas características finais da fibra produzida.

A fim de obter a melhor blenda de PLA:amido, foi escolhida a fibra de PLA que apresentasse maior homogeneidade nos diâmetros. Esta característica é importante, pois o diâmetro médio das fibras estará diretamente relacionado com o tamanho da área superficial da mesma e também, com a cinética de liberação<sup>45</sup>.

Outra característica importante é a adesão das fibras no suporte de alumínio, que é resultado da escolha dos solventes. Quanto maior a volatilidade dos solventes, mais rápido é o processo de secagem, solidificação e evaporação do mesmo, ocasionando uma maior aderência da fibra ao coletor<sup>42</sup>. Assim, foi escolhida a fibra produzida a partir de DCM:DMF, devido ao melhor comportamento Gaussiano, assim, uma melhor distribuição de tamanho. Além disso, esta mesma fibra apresentou uma baixa aderência ao coletor, permitindo uma maior manipulação para os testes para liberação.

Após a escolha da matriz polimérica de PLA, foram acrescentadas distintas concentrações de amido (10, 20, 30, 40 e 50% em relação à massa de PLA) para a obtenção das fibras (PLA:amido). Inicialmente, a caracterização estrutural da blenda polimérica foi realizada pela técnica de DRX, como apresentada pelos difratogramas na FIGURA 4.4.

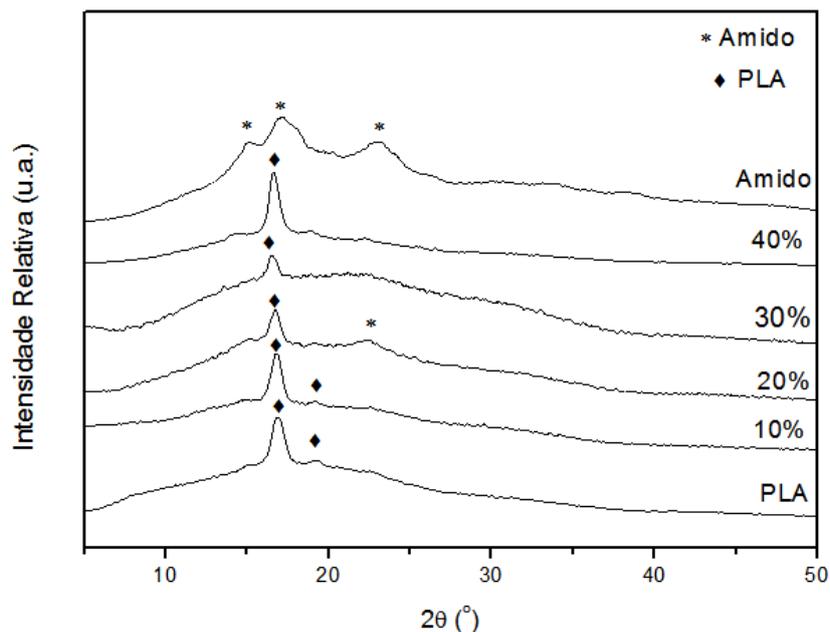


FIGURA 4.4 - Difratoogramas de raios X das fibras poliméricas de PLA:amido

Nessa FIGURA 4-4, pode-se observar a difração característica de material amorfo na região de  $2\theta$  entre 10 a  $30^\circ$ . Também, foram observados picos cristalinos em  $2\theta = 16^\circ$  e  $19,5^\circ$ , referentes à fase cristalina  $\alpha$  do PLA. Os picos do amido estão posicionados próximos ao PLA, sendo localizados em  $2\theta = 13^\circ$ ,  $16^\circ$  e  $25^\circ$ . Não foram observadas impurezas cristalinas nas fibras.

A fim de confirmar a pureza e a estrutura da blenda de PLA:amido foi feito o FTIR apresentado na FIGURA 4.5. A partir dessa espectroscopia, foi observada a presença apenas das bandas referentes ao PLA, como apresentadas na TABELA 4.4. Não houve o surgimento ou deslocamento de bandas do PLA nas composições com amido. Este perfil blendas de PLA:amido nos DRX e FTIR foram observados por Mittal *et al.*<sup>46</sup>, e justificado pelo mascaramento do presença do PLA.

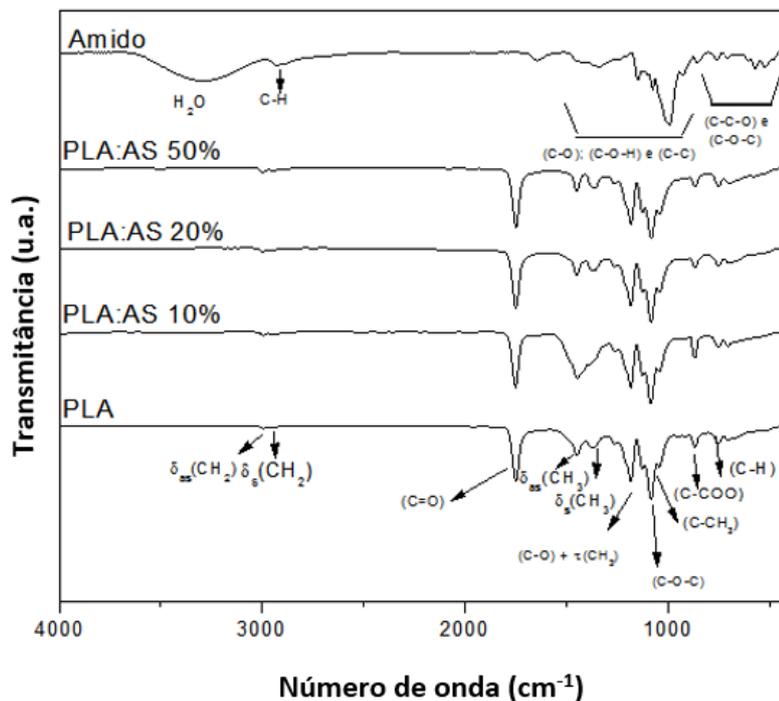


FIGURA 4.5 - FTIR das fibras de poliméricas de PLA: Amido

TABELA 4.4 - Atribuição das bandas vibracionais no Espectro IR para o PLA e o amido.

Amostra	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
PLA	2993 e 2943	Assimétrico e simétrico vibrações de C-H
	1755	Estiramento C=O
	1450 e 1360	Assimétrico e simétrico vibrações de C-H
	1182; 1086 e 1045	Vibrações assimétricas e simétricas C-O-C
Amido	3330	Vibrações -O-H
	2927	Estiramento C-H
	1641	A absorção água
	1250-900	Estiramentos C-H

Além disso, não foram encontradas bandas adicionais, indicando a ausência de impurezas nas fibras obtidas, bem como residuais de solventes.

Posteriormente, foi feita a caracterização morfológica das blendas de PLA:amido pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para tal, foi

necessário o recobrimento superficial das amostras com ouro. A partir dessa técnica foram obtidas micrografias que estão apresentadas na FIGURA 4.6.

Pelas imagens das figuras, foi observado que o incremento inicial 10 - 20% de amido nas fibras de PLA não ocasionou o aumento do diâmetro médio das fibras produzidas. As fibras de PLA apresentaram diâmetros entre 0,4 um e 1,0 após a adição de 10% de amido em sua composição (FIGURA 4.6a). Das fibras 10% (FIGURA 4.3a) para 20% (FIGURA 4.3b) os valores permaneceram próximos. Já nas fibras contendo 30% de amido apresentaram diâmetros entre 0,5 e 2,5 um. Este aumento do diâmetro das está correlacionado ao aumento da força viscoelástica da solução polimérica devido à presença do amido. Isso ocasiona a diminuição no alongamento do jato durante o estiramento, favorecendo o aumento do diâmetro<sup>47</sup>. Nas fibras de 40% (FIGURA 4.3d) já é possível observar o plaqueamento do amido entre as fibras de amido até o completo recobrimento em 50% (FIGURA 4.3e). Foram contados apenas os diâmetros das fibras e não referente às placas de amido em cada uma das blendas.

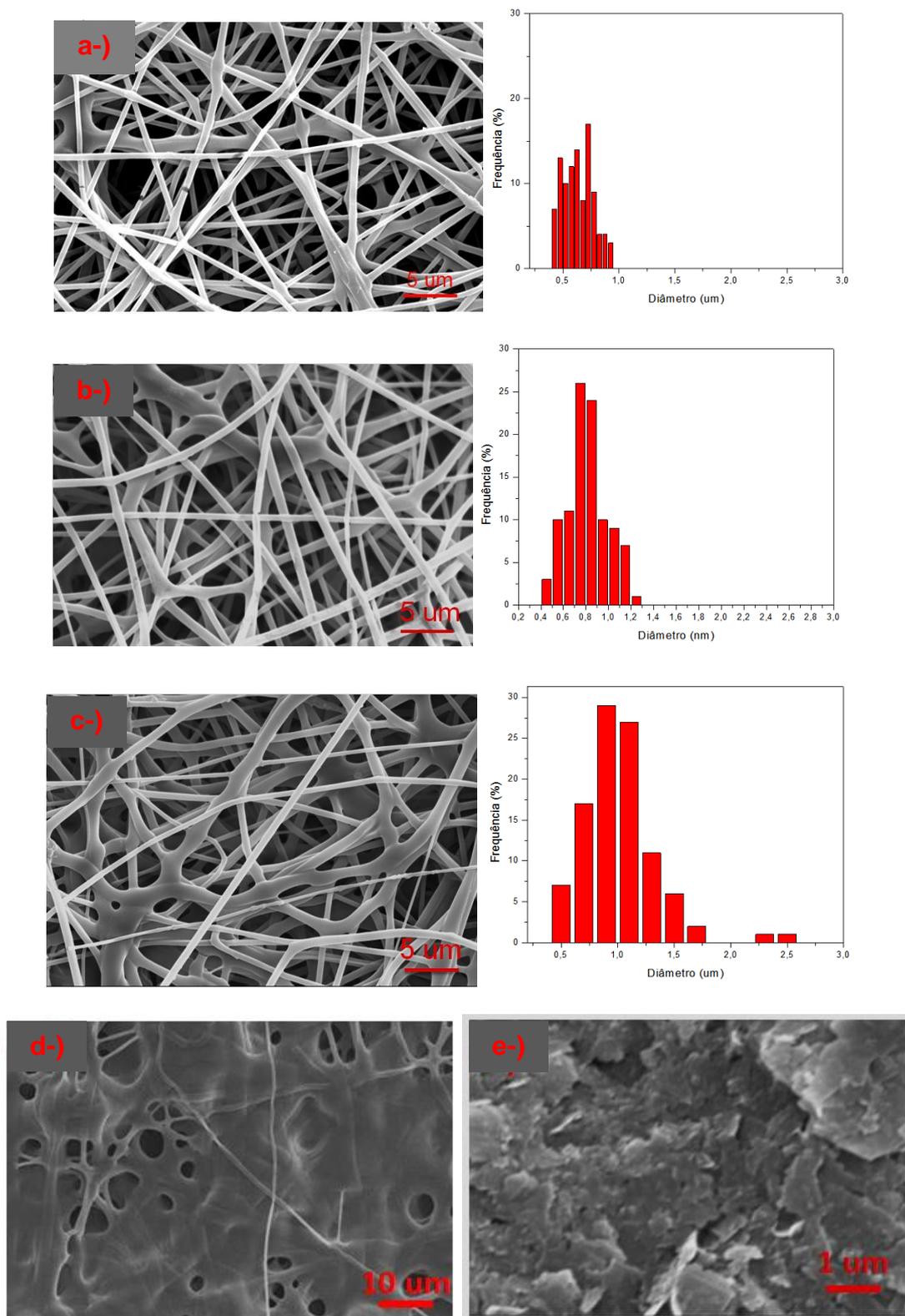


FIGURA 4.6 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura e distribuição dos diâmetros médios das fibras poliméricas de PLA:amido: a) 10%, b) 20%, c) 30%, d) 40% e e) 50%

Pela comparação da força viscoelástica das soluções poliméricas, apresentadas na TABELA 4.5, verifica-se que os valores de viscosidade aumentaram com a concentração do amido (de 61,5 cP para 78 cP). Na blenda 50% (FIGURA 4.6 e) amido ocorre a formação de placas de amido entre as fibras de PLA, ocasionando o recobrimento superficial das fibras, devido ao aumento da viscosidade.

TABELA 4.5 - Relação da viscosidade das soluções poliméricas com concentração de amido

Concentração de Amido (%)	Viscosidade da Solução Polimérica de PLA 10% (cP)
10	61,5
20	63,7
30	65,2
40	68,4
50	78,0

Em sequência foi caracterizado o comportamento térmico das fibras de PLA e das blendas de PLA:amido pelo uso da técnica de calorimetria diferencial Exploratória (DSC), sendo os resultados apresentados na FIGURA 4.7 e na TABELA 4.6. Podem-se observar na FIGURA 4.7 dois eventos endotérmicos, o primeiro em torno de 60°C pode ser atribuído à temperatura de transição vítrea do PLA ( $T_g^0$ ). O segundo em torno de 160°C é referente à temperatura de fusão do PLA. Já o evento exotérmico, que ocorre em torno de 80°C é correspondente à temperatura de cristalização da parte amorfa do PLA na qual ocorre a reorganização estrutural<sup>48</sup>. Não foi observado o aparecimento de picos exceto os esperados para o PLA de acordo com o lovino *et al.*<sup>34</sup>, sugerindo a miscibilidade da blenda ou homogeneidade do material nestas condições.

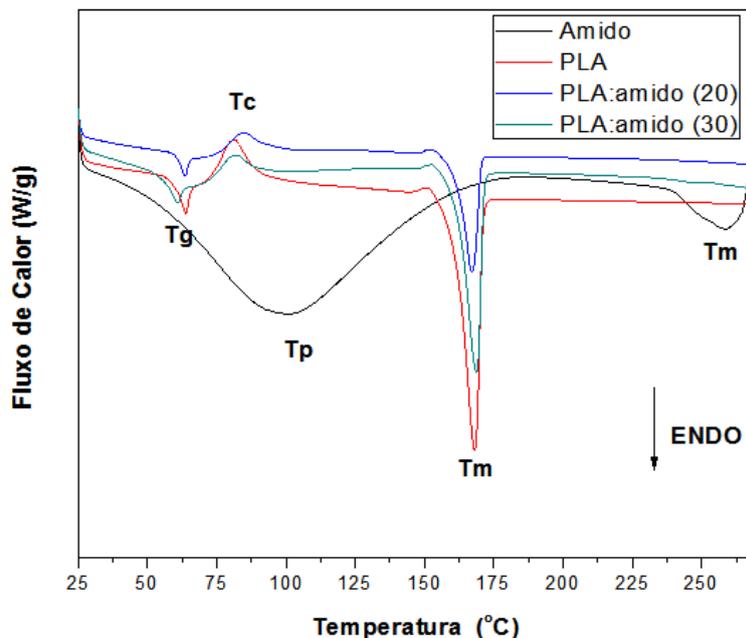


FIGURA 4.7 - Curvas térmicas de DSC para as amostras de fibras PLA e PLA:Amido

Ao compararmos as curvas das blendas de PLA:amido com as fibras de não foi observado significativa variação da temperatura de transição vítrea nas fibras de PLA. A temperatura de fusão não apresentou variação acima  $\pm 1$  °C, a partir do valor de 167,87 °C. Para ambas as temperaturas, os valores tiveram variações discretas dentro da faixa de erro do equipamento. Deste modo, a presença do amido não alterou os picos do PLA.

TABELA 4.6 - Resultados obtidos por DSC das fibras de PLA e PLA:amido

Amostra	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
PLA	62,75	81,27	167,87	45,55
PLA:amido 20%	61,43	85,10	167,05	36,77
PLA:amido 30%	59,29	81,86	168,55	39,36

A temperatura de cristalinização ( $T_c^0$ ), as entalpias de fusão e porcentagem de cristalinidade das fibras de PLA:amido tiveram variações próximas aos valores da fibra pura de PLA. A variação dos valores da entalpia ( $\Delta H_m$ ) e da cristalinidade do PLA ao valor da fibra PLA pura. Tais resultados das variações corroboram com encontrados em blendas de PLA:amido como apresentadas por Sirin

et al<sup>49</sup>. Nas blendas, a presença do amido não interferiu de modo significativo nas características térmicas do PLA nestas concentrações<sup>34</sup>.

Idem ao anterior, com o objetivo de analisar o efeito da degradabilidade da fibra de PLA e de PLA:amido foi realizado o ensaio de permeabilidade ao vapor de água (WVP). Os resultados estão apresentados na FIGURA 4.8, em que se pode observar que a presença do amido ocasiona um aumento da permeabilidade.

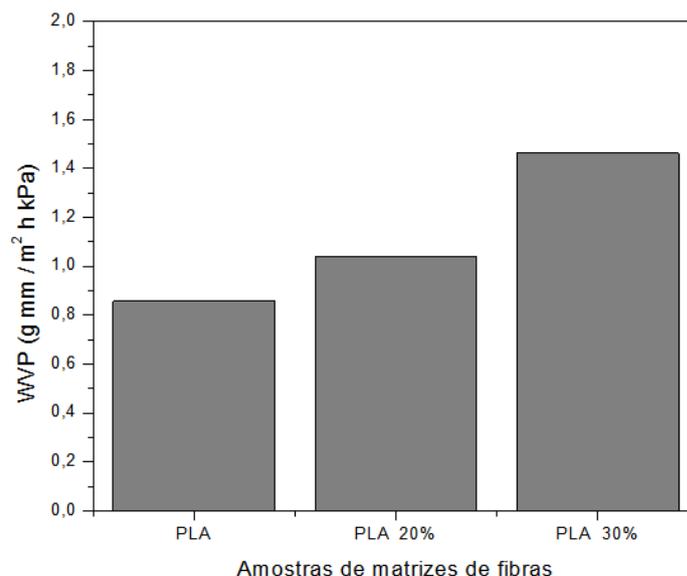


FIGURA 4.8 - Permeabilidade das amostras de fibras ao vapor de água

Este aumento da permeabilidade ao vapor de água nas matrizes poliméricas contendo amido foi proporcional à concentração (0, 20 e 30%). Este resultado condiz com o aumento da hidrofiliabilidade da blenda devido à presença dos grupos laterais hidroxila (-OH) proveniente do amido. O grupo hidroxila favorece interações intermoleculares com o vapor da água, permitindo a passagem desta pela blenda de PLA:amido. Estes resultados corroboram com o observado por Muller *et al.*<sup>50</sup>, que produziram blendas de PLA:amido e verificaram que quanto maior a concentração de PLA em relação ao amido menor é a permeabilidade ao vapor de água. Além disso,

Foi realizado, também, a comparação visual da degradação das fibras de PLA e PLA:amido em ácido cítrico 2%, meio extrativo padrão, durante o período de 30 dias. Como apresentado na FIGURA 4.9, foi possível observar que ambas as fibras apresentaram sinais de degradação. No entanto, a de PLA:amido apresentou

perda de opacidade no quinto dia, enquanto, a de PLA mantinha visualmente as mesmas características. Ao final de 30 dias, observou-se o aparecimento de regiões escurecidas em todas as amostras, preferencialmente na blenda PLA:amido, provavelmente relacionadas ao crescimento de fungos. A presença de amido em blendas com PLA tem demonstrado o melhoramento da degradação dos materiais poliméricos com o aparecimento de fungos e bactérias, acelerando o processo de decomposição do mesmo<sup>51</sup>

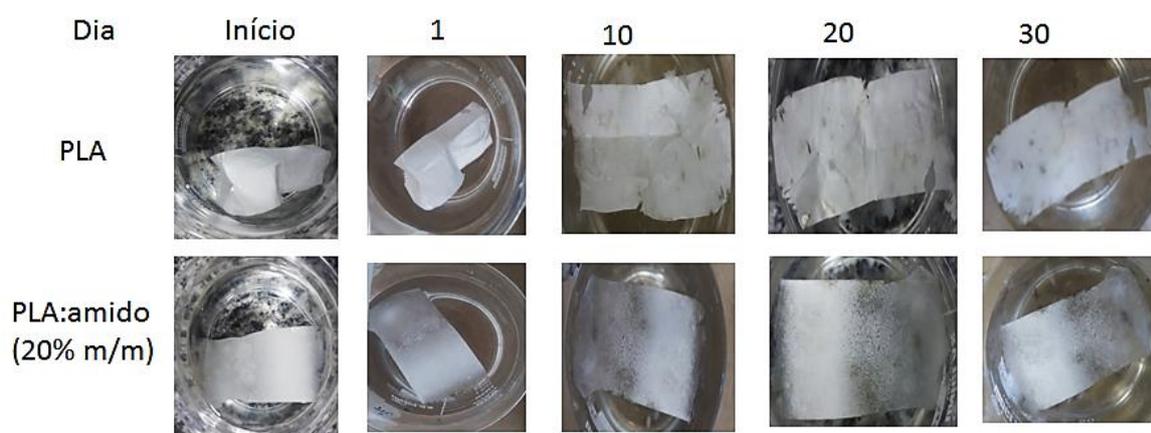


FIGURA 4.9 - Degradação das fibras em meio extrativo de ácido cítrico 2%.

Após a caracterização das fibras de PLA e PLA:amido, foi realizada a incorporação dos sais e óxidos de manganês às mesmas, a fim de verificar a inserção, interação e a liberação dos particulados sólidos.

A matriz de PLA com amido escolhida foi a de 20%. Esta seleção foi realizada pela análise das micrografias obtidas com auxílio do MEV (FIGURA 4.6). Além de apresentar um resultado positivo de aumento na permeabilidade ao vapor de água (WVP), não houve aparecimento de placas na extensão da fibra, o qual ocasionaria a diminuição da área superficial e, conseqüentemente, uma menor área de contato para deposição dos particulados sobre a superfície das fibras.

## 4.2 Caracterização dos Compósitos Poliméricos PLA:amido impregnados com manganês.

Foi feito a inserção dos sais e óxidos à base de manganês nas blendas de PLA:amido. Primeiramente, foi realizada a caracterização individual dos precursores sólidos inorgânicos e, em seguida, dos compósitos.

### 4.2.1 Caracterização dos Sais e Óxidos de Manganês

Pela técnica de difração de raios X (DRX) foi feita a caracterização estrutural dos sais e óxidos de manganês como apresentada na FIGURA 4.10.

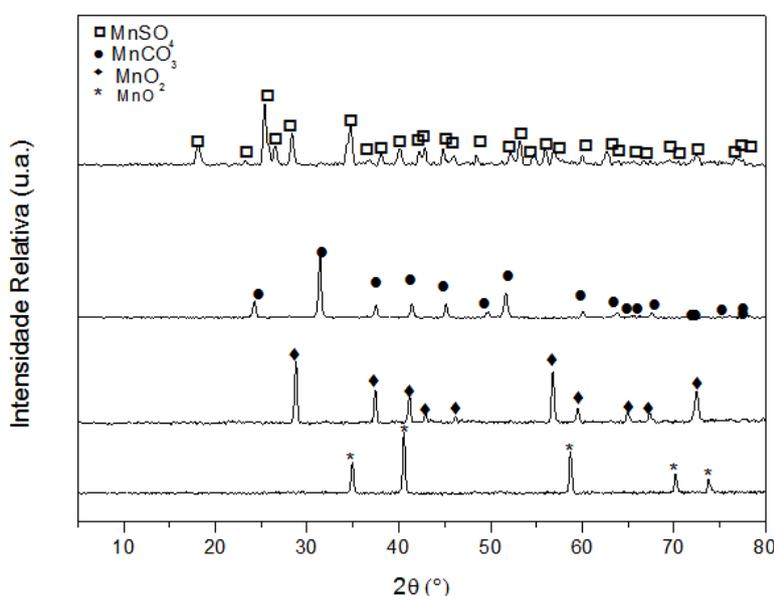


FIGURA 4.10 - Difratogramas de DRX para os sais e óxidos de Manganês

Nos difratogramas estão ilustrados os picos com os respectivos índices de Miller de cada um dos sólidos particulados<sup>52-57</sup>. Não foram encontrados picos referentes a possíveis fases secundárias ou contaminação, demonstrando a pureza para todos os particulados utilizados para o compósito.

Para a confirmação estrutural dos sais e óxidos de Mn, a serem incorporados, foi feito o espectro de FTIR conforme a FIGURA 4.11. Nela é possível observar os respectivos modos vibracionais, que estão apresentados na TABELA 4.7<sup>54,55,58-60</sup>.

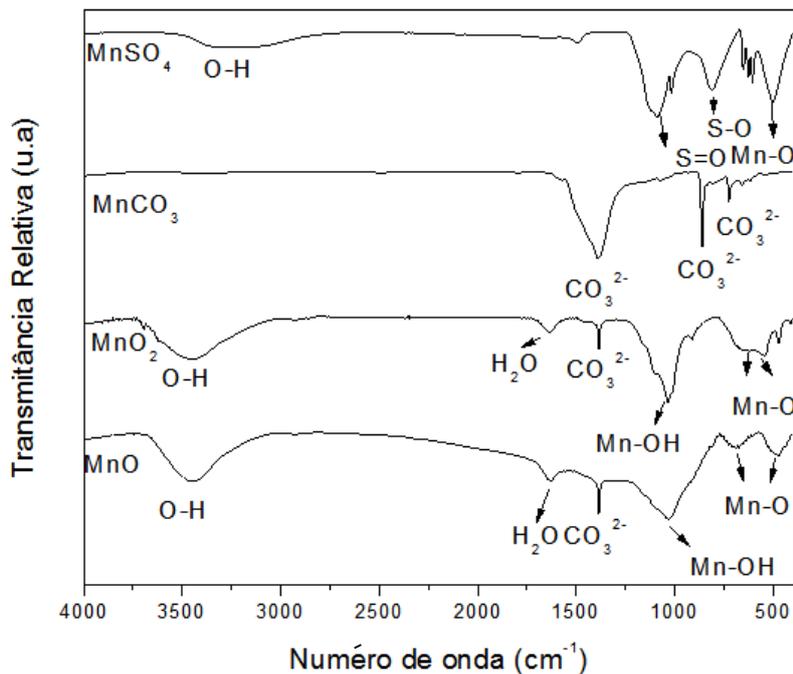


FIGURA 4.11 - Espectros de FTIR para os sais e óxidos de Manganês

TABELA 4.7 - Modos vibracionais para compostos inorgânicos de manganês

Amostra	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
MnSO <sub>4</sub>	1036	Estiramento S=O
	490	Estiramento Mn-O
MnCO <sub>3</sub>	680, 885 1340	vibrações relacionadas ao estiramento CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
MnO <sub>2</sub>	3450	Estiramento O-H
	1680	Presença H <sub>2</sub> O
	1380	Presença CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	1020	Estiramento Mn-OH
	485	Estiramento Mn-O
MnO	3450	Estiramento O-H
	1680	Presença H <sub>2</sub> O
	1313	Presença CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	3340	Estiramento Mn-OH
	490	Estiramento Mn-O

A partir dos espectros de FTIR, foi possível observar as bandas relativas aos modos de vibração típicos de cada um dos particulados, como apresentado na TABELA 4.7. Nota-se que não há indícios da presença de bandas relativas a eventuais grupos contaminantes. Foi observada a presença da banda vibracional em 3500 cm<sup>-1</sup> nos óxidos, referente ao grupo O-H, que são provenientes de água adsorvidas. Em

todos foram observados uma banda vibracional próximo a  $1500\text{ cm}^{-1}$  correlacionada a adsorção de gás carbônico.

Em sequência é observada a FIGURA 4.12, com imagens de microscopia eletrônica de varredura (FEG) obtida para cada um dos sais e óxidos. Pode-se notar que cada um dos particulados apresenta-se com forma e tamanho distinto.

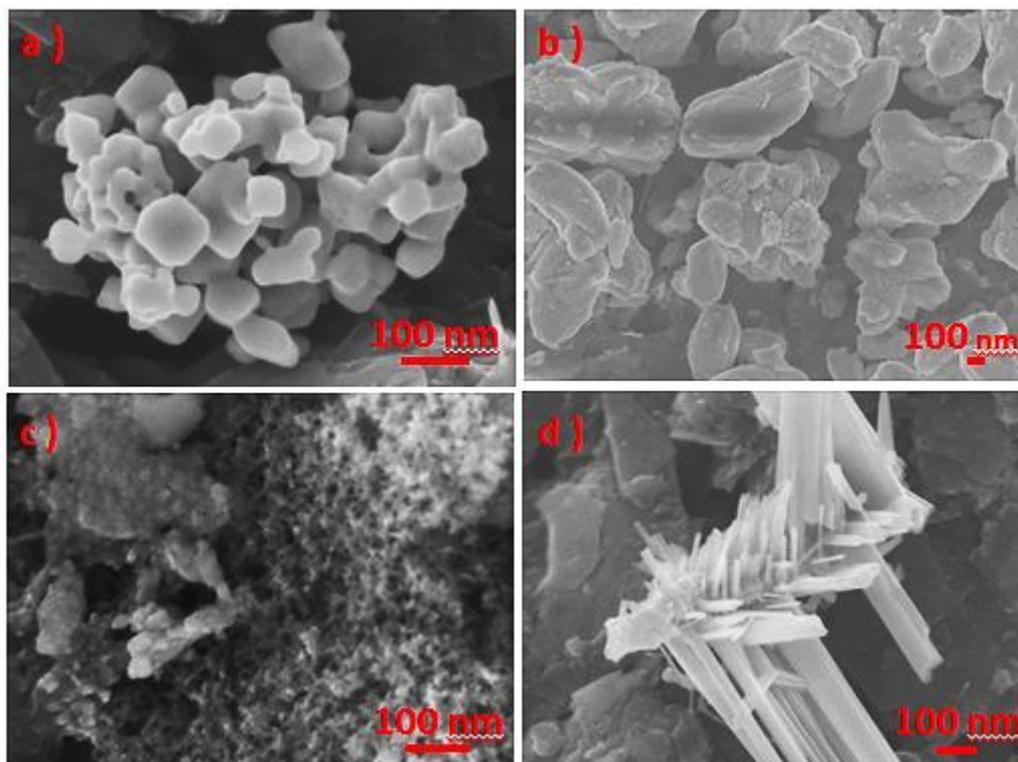


FIGURA 4.12 - Imagem de FEG para os sólidos de manganês a-)  $\text{MnSO}_4$ . b-)  $\text{MnCO}_3$  c-)  $\text{MnO}$  d-)  $\text{MnO}_2$

O  $\text{MnSO}_4$  (FIGURA 4.12a) possui partículas com tamanhos médios entre 20 e 100 nm sem forma definida. Conforme a imagem, o  $\text{MnCO}_3$  (FIGURA 4.12b) não possui uma forma definida, apresentando partículas com tamanhos médios entre 300 e 900 nm. Para o  $\text{MnO}$  (FIGURA 4.12c) foi observado dois tamanhos distintos, entretanto, não foi possível determinação do diâmetro médio pela detecção do equipamento. O  $\text{MnO}_2$  (FIGURA 4.12d) tem forma de fitas com tamanhos de diâmetros médios na faixa de 10 a 100 nm.

#### 4.2.2 Sistema de sais e óxidos de manganês incorporados às blendas de PLA:amido

Após a obtenção das blendas poliméricas de PLA:amido com adição de 1,25% de mangânes proveniente dos sais e óxidos incorporados, foi feita a respectiva caracterização estrutural. Pelos difratogramas de raios X, FIGURA 4.13, foi observado um halo amorfo característico da desordem da rede e dos picos do PLA e o pico em  $2\theta = 16^\circ$  e  $19^\circ$  referente a fase  $\alpha$  do PLA, referentes a sua semicristalinidade<sup>33</sup>. Nos compósitos de MnO, MnO<sub>2</sub> e MnSO<sub>4</sub> não foram observados picos característicos destes particulados. Somente para o compósito de MnCO<sub>3</sub> há a presença dos picos do precursor, sendo o pico mais intenso em  $2\theta = 32^\circ$  referente ao sal<sup>55</sup>. A ausência pode ser correlacionada com a incorporação inferior do sulfato e dos óxidos de manganês ao limite de detecção do equipamento.

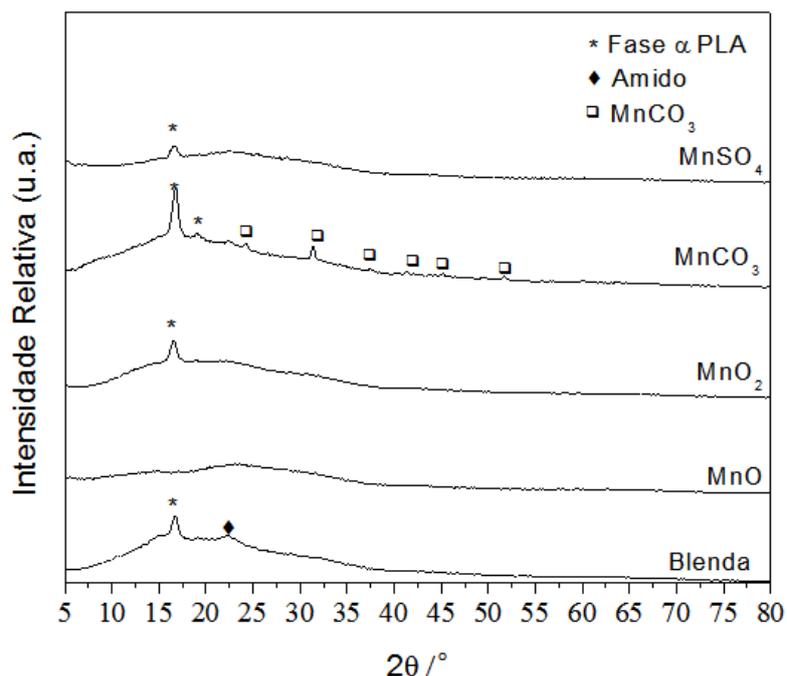


FIGURA 4.13 - Difratogramas de raios X dos sais e óxidos de manganês incorporados à blenda polimérica de PLA:amido.

Os resultados obtidos são semelhantes aos compósitos de PLA com óxidos de alumínio 3% (PLA/AlO<sub>x</sub>), que apresentaram o mesmo comportamento de semicristalinidade do PLA quando puro<sup>61</sup>.

Para caracterização da estrutura dos compósitos foi realizado os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), como apresentado na FIGURA 4.14, sendo evidenciadas apenas as bandas vibracionais referentes ao PLA.

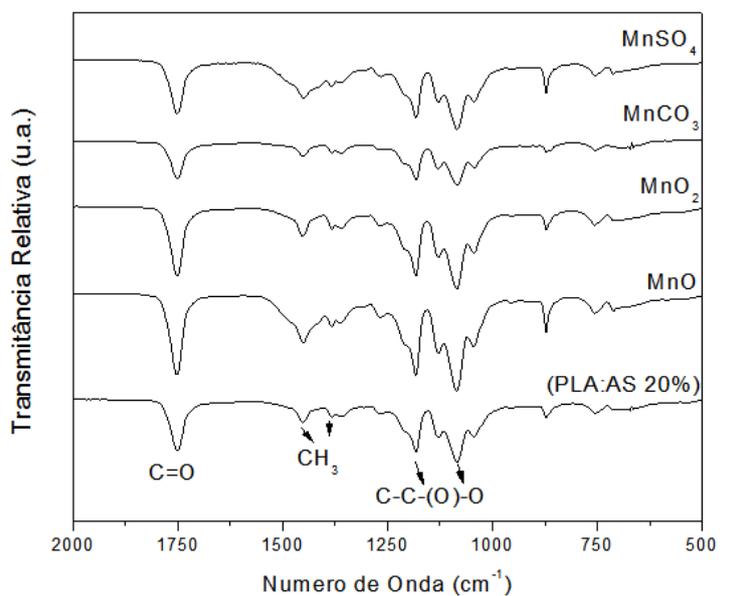


FIGURA 4.14 - Espectros de FITR dos compósitos.

Analisado por DSC, como apresentado na TABELA 4.8 e FIGURA 4.15 e não foi observado o comportamento térmico dos compósitos, indicando a influência dos particulados na fibra.

TABELA 4.8 - Análise térmica por DSC para os compósitos de PLA:amido:Mn

Amostra	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	%(x)
Pura- Blenda	61,43	85,10	167,05	36,77	47,6
MnSO <sub>4</sub>	63,39	81,87	167,78	41,60	53,9
MnCO <sub>3</sub>	58,99	81,92	168,06	36,37	47,1
MnO	60,13	85,83	167,76	39,03	50,6
MnO <sub>2</sub>	59,30	83,16	168,41	46,38	60,0

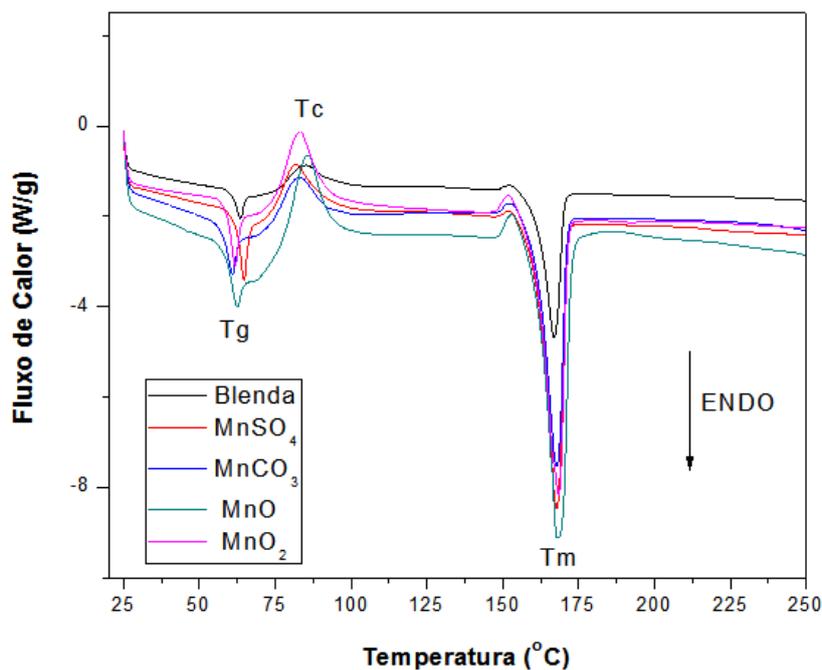


FIGURA 4.15 - Análise térmica DSC dos compósitos PLA:amido:Mn com diferentes fontes de íons manganês.

Analisando-se a variação dos valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g^0$ ), temperatura de cristalização ( $T_c^0$ ) e a temperatura de Fusão ( $T_m^0$ ), não apresentaram variações significativas. De modo, a presença dos particulados na blenda PLA:amido não ocasionou mudanças na curva. O comportamento observado para o compósito de PLA:amido:Mn é semelhante ao relatado por Becaro *et al.*<sup>62</sup>, em um filme de polietileno impregnado com partículas de prata.

A fim de confirmar a presença dos particulados na superfície da blenda, foi realizada a imagem de FEG, como apresentado na FIGURA 4.16. Os particulados de manganês são apresentados com uma coloração mais clara em relação ao fundo contendo as fibras, devido à detecção por elétrons retroespalhados. Tal método permite diferenciar e demonstrar a presença dos sais e óxidos a base de manganês da blenda de PLA:amido.

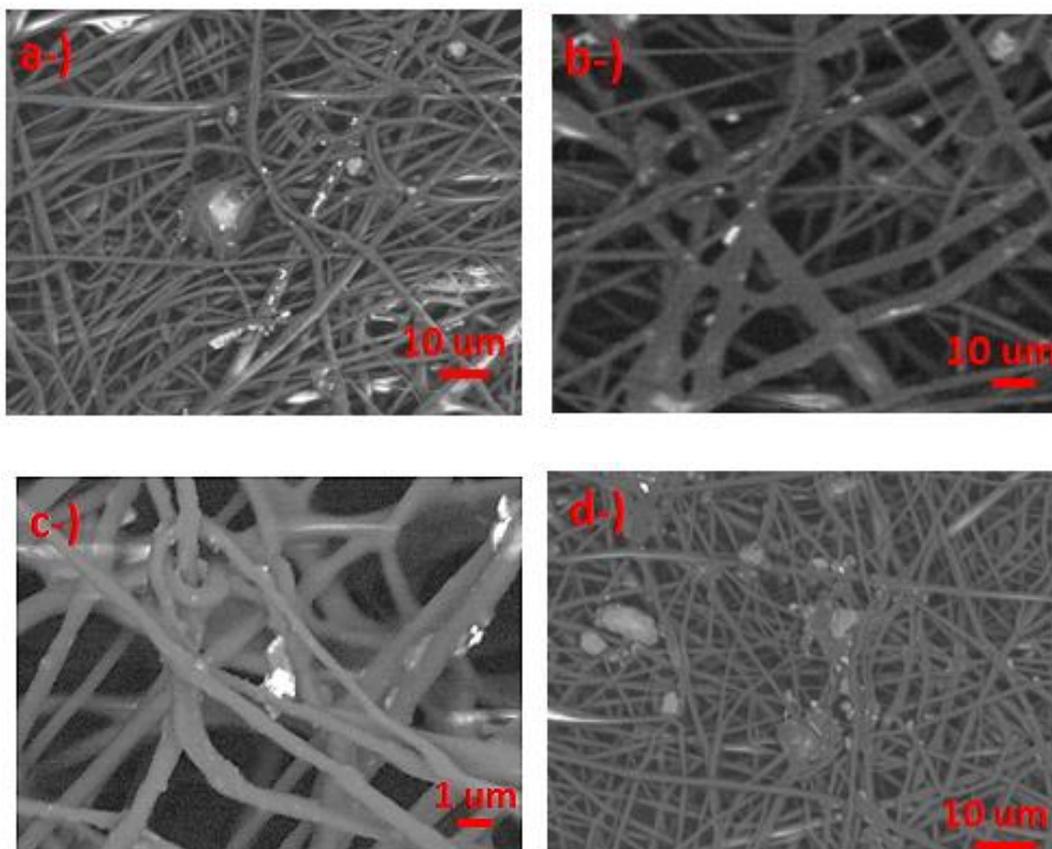


FIGURA 4.16 - Imagem de MEV dos compósitos incorporados com sais e óxidos a-)  $\text{MnSO}_4$  b-)  $\text{MnCO}_3$  c-)  $\text{MnO}$  d-)  $\text{MnO}_2$

Em seguida, para observar a homogeneidade e distribuição do  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnCO}_3$  e  $\text{MnSO}_4$  sobre a superfície das fibras foi realizada a análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), como mostrado na FIGURA 4.17.

Por meio das imagens, é suposto que os particulados impregnados foram incorporados à superfície das fibras, sendo observado no EDS pelas regiões mais realçadas. Este resultado foi decorrente do carregamento da amostra que não permitiu alcançar os níveis mínimos de detecção. O  $\text{MnCO}_3$  foi o melhor detectado, sendo observadas as regiões de aglomeração em sua distribuição, enquanto para o  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{MnO}_2$  nas imagens EDS. As regiões aglomeradas permitiram uma detecção maior do sinal do manganês nas fibras.

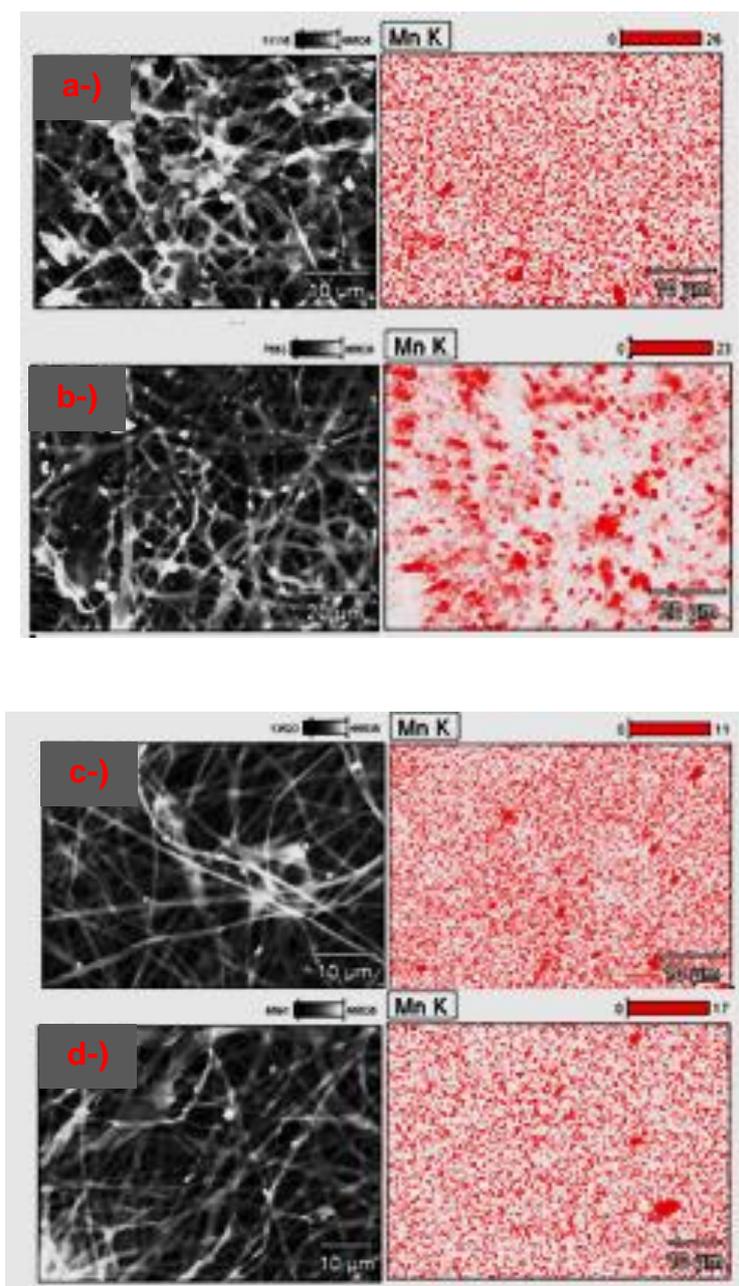


FIGURA 4.17 - Imagem de EDS dos compostos incorporados com sais e óxidos a-)  $\text{MnSO}_4$  b-)  $\text{MnCO}_3$  c-)  $\text{MnO}$  d-)  $\text{MnO}_2$ .

A aglomeração do  $\text{MnCO}_3$  (FIGURA 4.16b) é resultado da distribuição do particulado no solvente DMC:DMF. Ao analisar o potencial zeta dos sais e óxidos de manganês, TABELA 4.9, observa-se que o carbonato de manganês apresentou o menor potencial zeta em módulo equivalente a  $-17$  mV, comparado ao  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$  e  $\text{MnSO}_4$  que apresentaram respectivamente valores de  $-38$ ,  $-36$  e  $-30$  mV. De modo, que estes apresentaram-se mais bem dispersas na solução. Quanto mais extremo a carga da partícula, sendo positivo ou negativo, maior a repulsão entre si, ou seja, menos aglomeradas estarão na solução e conseqüentemente mais dispersas<sup>40</sup>.

TABELA 4.9 - Potencial Zeta dos sais e óxidos de manganês

<b>Amostra</b>	<b>Potencial Zeta (mV)</b>
MnSO <sub>4</sub>	-30
MnCO <sub>3</sub>	-17
MnO	-38
MnO <sub>2</sub>	-36

Contudo, a dispersão encontrada em meio aquoso, TABELA 4.9, pode ter influenciado de modo contrário na solução polimérica. Isto é decorrente, da solução ser composta dos solvente clorofórmio e dimetilformamida. Assim, os solventes orgânicos apresentaram menor afinidade em dispersar os particulados MnO, MnO<sub>2</sub> e MnSO<sub>4</sub>, sendo o MnCO<sub>3</sub> tendo o efeito minimizado pela menor carga.

Portanto, a dispersabilidade do carbonato de manganês promoveu uma melhor distribuição sobre a blenda e uma maior concentração de incorporação. Com a finalização da caracterização dos compósitos foi realizado o modelo de liberação dos mesmos.

### **4.3 Liberação das partículas precursoras de íons manganês**

Nesta etapa foi realizada a caracterização do comportamento de solubilização dos íons manganês liberados a partir de suas formas sólidas livres e imobilizadas. NA FIGURA 4.18 é apresentado o comportamento da solubilidade dos sais e óxidos de manganês. A concentração nominal empregada foi de 650 e 2500 ppm para os particulados livres e para o compósito, respectivamente.

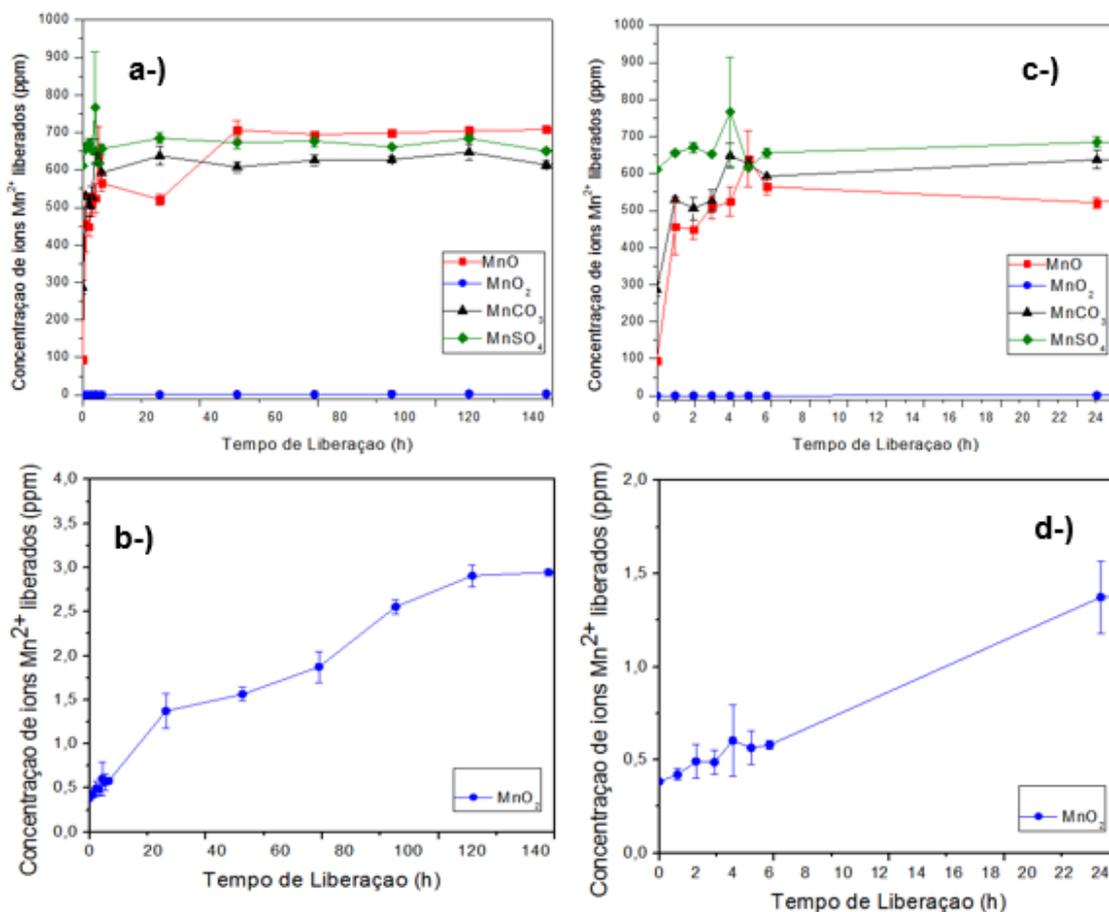


FIGURA 4.18 - Solubilidade de sais e óxidos de manganês em diferentes períodos: a-) 140 h b-) 140 h para MnO<sub>2</sub>, c-) 6 h e d-) 6 h para MnO<sub>2</sub>.

Pelos resultados apresentados na FIGURA 4.18 na liberação dos sais e óxidos de manganês em ácido cítrico 2%, observou-se que cada um dos sólidos particulados apresentou um comportamento diferente. O MnSO<sub>4</sub> teve uma liberação imediata, t= 0min, devido sua alta solubilidade (FIGURA 4.18c), comportamento esperado por se tratar de um sal hidratado e solúvel. O MnCO<sub>3</sub> e o MnO apresentaram um crescimento acentuado até 1 h, alcançando concentrações de 600 ppm ao final de 5 h (FIGURA 4.18c). Tal comportamento do sal e do óxido em relação ao sulfato de manganês era esperado, pois ambos são menos solúveis que o sulfato, tendo o carbonato de manganês um K<sub>ps</sub> equivalente a  $1,8 \cdot 10^{-11}$  e o MnO considerado um óxido de baixa solubilidade.

Na mesma concentração adicionada dos particulados, o MnO<sub>2</sub> apresentou a menor solubilidade, liberando 0,6 ppm de íons Mn<sup>2+</sup> durante o período de 6 horas (FIGURA 4.18d), sendo este valor menor que 1% da concentração inicial

adicionada. Como no FAAS é apenas detectado a forma iônica +2, a presença do íon  $Mn^{4+}$  que está em equilíbrio com o íon  $Mn^{2+}$  não é observada e quantificada

Durante o período de 140 h (FIGURA 4.18a) foi analisada o comportamento de cada sólido. Observou-se que, após a liberação inicial, a concentração de 650 ppm se manteve constante ao longo do período, indicando que todos particulados já haviam sido liberados para o meio. Para o  $MnO_2$  foi verificado um aumento da concentração  $Mn^{2+}$  de 0,6 ppm das primeiras 5 h (FIGURA 4.18c) de liberação para 3 ppm (FIGURA 4.18b) ao final de 140 h, indicando que ainda não havia ocorrido o equilíbrio das formas iônicas  $Mn^{4+}$  e  $Mn^{2+}$ , sendo detectado no FAAS apenas na forma  $Mn^{2+}$ .

Sequencialmente, foi realizada a liberação dos compósitos durante o período de 20 dias, como apresentado na FIGURA 4.19. Por meio desta foi possível comparar o comportamento com as formas livres dos particulados.

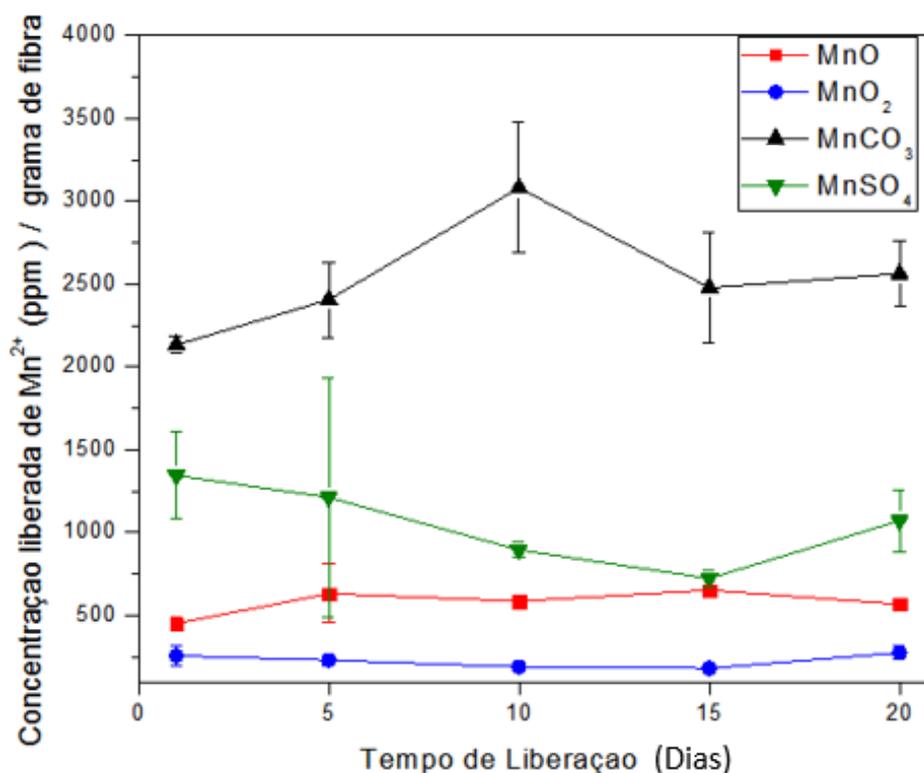


FIGURA 4.19 - Liberação de sais e óxidos de manganês incorporados na matriz PLA:amido

Primeiramente, foi observado, que cada um dos sais e óxidos apresentou um valor experimental distinto. De acordo com FIGURA 4.19, o  $MnSO_4$  apresentou valores estimados entre 1000 e 1500 ppm sendo menor do que o valor

esperado de 2500 ppm. Como o sulfato de manganês é solúvel é estimado que nem todo o particulado adicionado foi incorporado no compósito. O  $\text{MnCO}_3$  apresentou valor de 2500 ppm –  $\text{Mn}^{2+}$ , sendo este valor aproximado do inicial adicionado para o compósito. Para os óxidos  $\text{MnO}$  e  $\text{MnO}_2$  os valores encontrados foram de 500 ppm e 250 ppm, respectivamente. Tais valores podem indicar uma menor incorporação, bem como, a menor quantificação dos íons  $\text{Mn}^{2+}$ , devido, a baixa solubilidade dos óxidos. Além disso, o  $\text{MnO}_2$  pode ter sido menor valor estimado de incorporação devido ao equilíbrio das formas iônicas  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , sendo detectado pelo FAAS apenas o íon  $\text{Mn}^{2+}$ .

Pelo comportamento apresentado pelo  $\text{MnSO}_4$ , sal solúvel, foi observado que a liberação ocorreu no 1º dia e a concentração se manteve constante no período, como observada na FIGURA 4.19. O  $\text{MnCO}_3$  e os óxidos  $\text{MnO}$  e  $\text{MnO}_2$  apresentaram de forma semelhante ao  $\text{MnSO}_4$ . Deste modo, é indicado que comportamento de liberação ocorreu de forma brusca e rápida para as condições utilizadas neste sistema. Assim, a fibra de PLA:amido tem apenas a função de suporte, como demonstrada na FIGURA 4.20, e não do controle de liberação de modo lento.

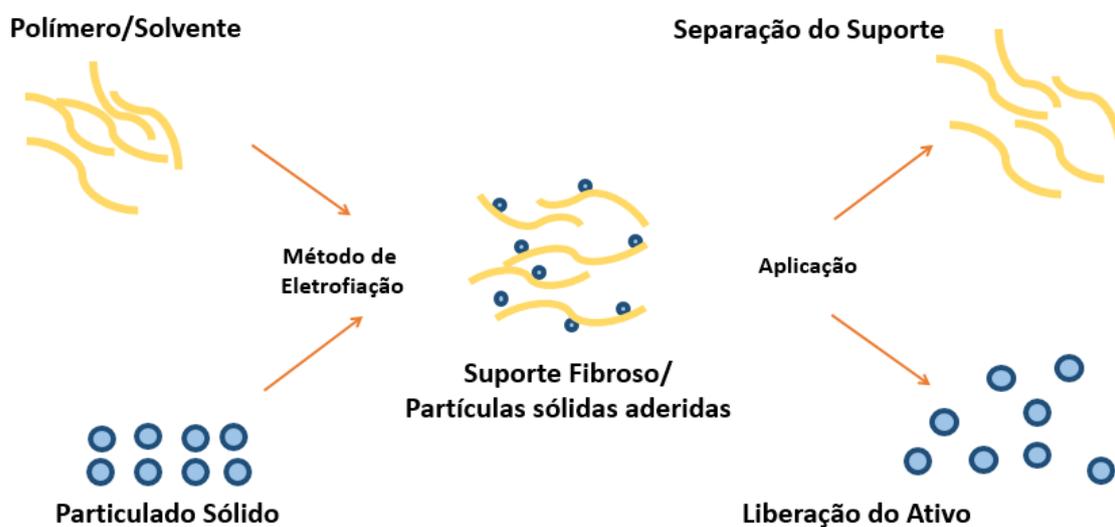


FIGURA 4.20 - Esquemática do sistema da liberação.

Wang *et al.*<sup>63</sup> verificaram um comportamento semelhante ao comparar a liberação de drogas polares em fibras apolares, como o PLA, e após modificação superficial, PLA/PEG, a fim de aumentar a polaridade. Neste caso, a forma que a droga foi liberada nas fibras de PLA/PEG, teve um comportamento mais lento e

controlado ao longo do período quando comparado à fibra de PLA. A liberação de ativos polares a partir da fibra de PLA apresentou-se de forma brusca, tal como neste trabalho.

Em fertilizantes, na liberação de fósforo, Jamnongkan *et al.*<sup>30</sup> variou a composição da estrutura dos filmes utilizados como suporte (PVA, PVA:quitosa e quitosa). Os autores verificaram que apenas a última apresentou um maior retardamento de liberação de 5 para 10 dias. A presença da quitosana em 50% no PVA não prolongou o tempo de liberação. Tal efeito pode ser comparado com a blenda PLA:amido que teve o intuito de aumentar a hidrofiliabilidade e polaridade da mesma. Entretanto, não se obteve comportamento prolongado o mesmo apresentado para os filmes de PVA/quitosana.

Assim, blendas de PLA:amido obtidas no método de eletrofição e nas condições utilizadas esse sistema na liberação de particulados de manganês como fontes de fertilizante foi observado a liberação rápida e imediata do íon manganês. De modo, que os resultados obtidos nestas condições para o compósito PLA:amido:Mn tem como função principal a liberação do fertilizante a fim de minimizar os efeitos de lixiviação dos particulados.

## 5 Conclusões

A partir dos resultados apresentados no item anterior pode-se concluir que:

- A variação na composição dos solventes na solução polimérica influencia na estrutura do PLA. Características como viscosidade, condutividade e volatilidade dos solventes da mesma, resultam em diferentes interações com o polímero e as propriedades finais.
- A inserção de amido nas fibras de PLA aumenta os diâmetros das fibras, bem como o emparelhamento entre estas, diminuindo a área superficial, sendo a concentração de 20% apresentando mínimas perdas com a inserção do segundo biopolímero.
- A presença de amido nas fibras de PLA favorece a permeabilidade à água no material, resultado que pode favorecer a degradação da blenda após a liberação do manganês fertilizante.
- A incorporação de sais e óxidos de manganês às blendas de PLA:amido ocorre de modo distinto, devido ao processo de obtenção da solução polimérica e a interação dos ativos com a matriz.
- O comportamento de liberação dos íons manganês foi de modo distinto de acordo com a solubilidade de cada um dos particulados.
- A incorporação dos particulados de manganês, foi de modo heterogênea na superfície na blenda como apresentado pelas imagens de microscopias. Sendo a fonte de carbonato a mais bem distribuída e incorporada com 12,5% (m/m) na blenda.
- A liberação dos particulados sólidos acondicionados no compósito permitiu a liberação dos íons Mn com uma liberação comum, de forma a permitir a liberação do fertilizante no tempo imediato de aplicação, sendo a blenda um suporte a fim de minimizar a perda por lixiviação das partículas ao serem aplicadas diretamente no solo.

## **6 Sugestões para Trabalhos Futuros**

- Quantificar o valor nominal de manganês incorporado no compósito;
- Avaliar a biodegradação da matriz polimérica PLA:amido no solo;
- Executar ensaios agropecuários em casa de vegetação para o compósito polimérico PLA:amido contendo partículas dos percursos inorgânicos de manganês.

## Referências Bibliográficas

1. PATIL, R.; DONGRE, R. & MESHRAM, J. "Preparation of silica powder from rice husk". *Int. J. Appl. Chem.*, 27 26, 2014.
2. PRIMAVESI, A. Manejo ecológico do solo: a agricultura em regiões tropicais; NBL Editora, 2002.
3. PHIPPS, T. T. & CROSSON, P. R. *Agriculture and the environment: an overview*, 1986.
4. TISDALE, S. L.; NELSON, W. L. & BEATON, J. D. *Soil fertility and fertilizers*; Collier Macmillan Publishers, 1985.
5. MENGEL, K. & KIRKBY, E. A. "Principles of plant nutrition". *Principles of plant nutrition.*, 1978.
6. BURNELL, J.; Kluwer Academic, Dordrecht: 1988.
7. SILLANPÄÄ, M. *Micronutrients and the nutrient status of soils: a global study*; Food & Agriculture Org., 1982.
8. VALE, F. & ALCARDE, J. "Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes". *Bras. Ci. Solo*, 23 441, 1999.
9. PORTER, G.; BAJITA-LOCKE, J.; HUE, N. & STRAND, D. "Manganese solubility and phytotoxicity affected by soil moisture, oxygen levels, and green manure additions". *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 35 (1-2): 99, 2004.
10. KERN, J. F.; MESSINGER, J. & WHITMARSH, J. "Photosystem II". eLS, 2010.
11. MIYAZAWA, M. et al. Efeitos da temperatura de secagem do solo e extratores na solubilidade do manganês. In: Embrapa Pecuária Sudeste-Artigo em anais de congresso (ALICE). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 15, p. 225-227, 1991.
12. DUCIC, T. & POLLE, A. "Transport and detoxification of manganese and copper in plants". *Braz. J. Plant Physiol*, 17 (1): 103, 2005.
13. SUPERFÍCIE, C. N. "FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS". *Bragantia*, 59 (2): 213, 2000.
14. OZBAHCE, Aynur; ZENGIN, Mehmet. Effects of manganese fertilizers on yield and yield components of dwarf dry bean. *J. Plant Nutr.*, v. 34, n. 1, p. 127-139, 2010..
15. KIRKBY, E. A. & RÖMHELD, V. "Micronutrientes na fisiologia de plantas: funções, absorção e mobilidade". *Informações agrônômicas*, 118 (2): 1, 2007.
16. Mayer, Newton A. "Crescimento de clones de umezeiro (*Prunus mume* Sieb. et Zucc.) propagados por estacas herbáceas, enxertia com o pessegueiro [*Prunus persica* (L.) Batsch], reação a três espécies de fitonematóides e desenvolvimento inicial no campo" Tese de Doutorado Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias campus de Jaboticabal.. Universidade Estadual Paulista. 134, 2004
17. LOPES, A. & GUILHERME, L. "Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: aspectos agrônômicos. ver. e atual. São Paulo: ANDA. ". *Boletim Técnico*, 4, 64, 1992.
18. MATHIOWITZ, E.; LANGER, R. S.; WARSHAWSKY, A. & EDELMAN, E.; Google Patents: 1990.
19. DE FÁRMACOS, S. D. L. "Sistemas matriciais hidrofílicos e mucoadesivos para liberação controlada de fármacos". *Lat. Am. J. Pharm*, 26 (5): 784, 2007.
20. MASON, M. N.; METTERS, A. T.; BOWMAN, C. N. & ANSETH, K. S. "Predicting controlled-release behavior of degradable PLA-b-PEG-b-PLA hydrogels". *Macromolecules*, 34 (13): 4630, 2001.
21. BRITO, G.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. & MÉLO, T. "Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes". *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6 (2): 127, 2011.
22. METTERS, A.; ANSETH, K. & BOWMAN, C. "Fundamental studies of a novel, biodegradable PEG-b-PLA hydrogel". *Polymer*, 41 (11): 3993, 2000.
23. NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R. & JOHN, R. P. "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research". *Bioresour. Technol*, 101 (22): 8493, 2010.
24. SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. & RESCK, I. S. "Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes". *Polímeros*, 20 6, 2010.
25. AGROPECUÁRIA, E. I. "Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose". *Polímeros* 15 (4): 268, 2005.

26. MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. & YAMASHITA, F. "Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização". *Semina: Ciências Agrárias*, 31 (1): 137, 2010.
27. PETINAKIS, E.; LIU, X.; YU, L.; WAY, C.; SANGWAN, P.; DEAN, K.; BATEMAN, S. & EDWARD, G. "Biodegradation and thermal decomposition of poly (lactic acid)-based materials reinforced by hydrophilic fillers". *Polym. Degrad. Stab*, 95 (9): 1704, 2010.
28. JANG, W. Y.; SHIN, B. Y.; LEE, T. J. & NARAYAN, R. "Thermal properties and morphology of biodegradable PLA/starch compatibilized blends". *J. Ind. Eng. Chem.*, 13 (3): 457, 2007.
29. XIE, Z. & BUSCHLE-DILLER, G. "Electrospun poly (D, L-lactide) fibers for drug delivery: The influence of cosolvent and the mechanism of drug release". *J. Appl. Polym. Sci.*, 115 (1): 1, 2010.
30. JAMNONGKAN, T. & KAEWPIROM, S. "Controlled-release fertilizer based on chitosan hydrogel: phosphorus release kinetics". *Sci J UBU*, 143, 2010.
31. HON, D. N.-S.; Google Patents: 1997.
32. KAI, D.; LIOW, S. S. & LOH, X. J. "Biodegradable polymers for electrospinning: Towards biomedical applications". *J. Mater. Sci. Eng: C*, 45 659, 2014.
33. CASASOLA, R.; THOMAS, N. L.; TRYBALA, A. & GEORGIADOU, S. "Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter". *Polymer*, 55 (18): 4728, 2014.
34. IOVINO, R.; ZULLO, R.; RAO, M.; CASSAR, L. & GIANFREDA, L. "Biodegradation of poly (lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions". *Polym. Degrad. Stab.*, 93 (1): 147, 2008.
35. BHARDWAJ, N. & KUNDU, S. C. "Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique". *Biotechnol. Adv.*, 28 (3): 325, 2010.
36. CASTRO-ENRÍQUEZ, D. D.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, F.; RAMÍREZ-WONG, B.; TORRES-CHÁVEZ, P. I.; CASTILLO-ORTEGA, M. M.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, D. E.; ARMENTA-VILLEGAS, L. & LEDESMA-OSUNA, A. I. "Preparation, characterization and release of urea from wheat gluten electrospun membranes". *Materials*, 5 (12): 2903, 2012.
37. KAMPEERAPPUN, P. & PHANOMKATE, N. "Slow release fertilizer from core-shell electrospun fibers". *CHIANG MAI J SCI Journal*, 40 (4): 775, 2013.
38. OLIVEIRA, J. E.; MATTOSO, L. H.; ORTS, W. J. & MEDEIROS, E. S. "Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: a comparative study". *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2013.
39. GUERRINI, L. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. & DE OLIVEIRA, M. P. "Eletrofiação do poli (álcool vinílico) via solução aquosa". *Polímeros*, 16 (4): 286, 2006.
40. SAVAJI, K. V.; NIITSOO, O. & COUZIS, A. "Influence of particle/solid surface zeta potential on particle adsorption kinetics". *J. Colloid Interface Sci.*, 431 165, 2014.
41. COSTA, R. G. F.; DE OLIVEIRA, J. E.; DE PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. D. S.; DE MEDEIROS, E. S.; RIBEIRO, C. & MATTOSO, L. H. C. "Electrospinning of Polymers in Solution. Part I: Theoretical Foundation". *Polímeros*, 22 (2): 170, 2012.
42. HAROOSH, H. J.; CHAUDHARY, D. S. & DONG, Y. "Effect of solution parameters on electrospun PLA/PCL fibers". *Chemeca 2011: Engineering a Better World: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia*, 18-21 September 2011, 1525, 2011.
43. "Tabela de propriedades", Disponível em: <[https://depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/dielectric\\_chart%5B1%5D.pdf](https://depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/dielectric_chart%5B1%5D.pdf)> Acesado em: 14 de Maio de 2016.
44. HENDRICK, E. & FREY, M. "Increasing Surface Hydrophilicity in Poly (Lactic Acid) Electrospun Fibers by Addition of Pla-b-Peg Co-Polymers". *J Eng Fiber Fabr. (JEFF)*, 9 (2), 2014.
45. CHEN, S.; HUANG, X.; CAI, X.; LU, J.; YUAN, J. & SHEN, J. "The influence of fiber diameter of electrospun poly (lactic acid) on drug delivery". *Mater. Lett.*, 13 (9): 1120, 2012.
46. MITTAL, V.; AKHTAR, T.; LUCKACHAN, G. & MATSKO, N. "PLA, TPS and PCL binary and ternary blends: structural characterization and time-dependent morphological changes". *Colloid. Polym. Sci.*, 293 (2): 573, 2015.

47. SUNTHORNVARABHAS, J.; CHATAKANONDA, P.; PIYACHOMKWAN, K. & SRIROTH, K. "Electrospun polylactic acid and cassava starch fiber by conjugated solvent technique". *Mater. Lett.*, 65 (6): 985, 2011.
48. SHIN, B. Y.; JANG, S. H. & KIM, B. S. "Thermal, morphological, and mechanical properties of biobased and biodegradable blends of poly (lactic acid) and chemically modified thermoplastic starch". *Polym Eng. Sci.*, 51 (5): 826, 2011.
49. SIRIN, H.; TUNA, B. & OZKOC, G. "The Effects of thermomechanical cycles on the properties of PLA/TPS blends". *Advances in Polymer Technology*, 33 (S1), 2014.
50. MÜLLER, C. M.; PIRES, A. T. & YAMASHITA, F. "Characterization of thermoplastic starch/poly (lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing". *J. Braz. Chem. Soc.*, 23 (3): 426, 2012.
51. GONÇALVES, Paula Fernanda Almeida. "Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos biodegradáveis obtidos via extrusão a partir de PLA (ácido polilático), amido de mandioca, glicerol e bagaço de cana-de-açúcar ". Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2013.
52. PANG, S. C.; CHIN, S. F. & LING, C. Y. "Controlled synthesis of manganese dioxide nanostructures via a facile hydrothermal route". *J. Nanomater.*, 2012 2, 2012.
53. XU, M.-W. & BAO, S.-J. *Nanostructured MnO<sub>2</sub> for Electrochemical Capacitor*; INTECH Open Access Publisher, 2011.
54. VIJAYA, L. & SAGUNTHALA, P. "Crystal Growth and Characterization of Semi-Organic Manganese (II) Sulphate and L-Lysine Doped Manganese (II) Sulphate Crystals by Solution Growth Method". UGC Sponsored National Seminar on Emerging Trends in Plasma Technology and Its Applications. Índia. 2014
55. NASSAR, M. Y.; AMIN, A. S.; AHMED, I. S. & ABDALLAH, S. "Sphere-like Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: Facile hydrothermal synthesis and adsorption properties". *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 64 79, 2016.
56. WEI, W.; CUI, X.; CHEN, W. & IVEY, D. G. "Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes". *Chem. Soc. Rev.*, 40 (3): 1697, 2011.
57. WANG, T.; ZHANG, X.; ZHANG, F.; WANG, W.; LIANG, Y. & TANG, Y. "Uniform Ultrasmall Manganese Monoxide Nanoparticle/Carbon Nanocomposite as a High-Performance Anode for Lithium Storage". *Electrochim. Acta*, 196 634, 2016.
58. ZHENG, M.; ZHANG, H.; GONG, X.; XU, R.; XIAO, Y.; DONG, H.; LIU, X. & LIU, Y. "A simple additive-free approach for the synthesis of uniform manganese monoxide nanorods with large specific surface area". *Nanoscale Res. Lett.*, 8 (1): 1, 2013.
59. ATHAR, T.; TOPNANI, N.; HAKEEM, A. & AHMED, W. "Synthesis and characterization of MnO<sub>2</sub> and CdO nanoparticles". *Advanced Science Letters*, 7 (1): 39, 2012.
60. YANG, T.; WU, D.; LU, L.; ZHOU, W. & ZHANG, M. "Electrospinning of polylactide and its composites with carbon nanotubes". *Polym. Compos.*, 32 (8): 1280, 2011.
61. YUZAY, I. E.; AURAS, R. & SELKE, S. "Poly(lactic acid)/Aluminum Oxide Composites Fabricated by Sol-Gel and Melt Compounding Processes". *Macromolecular*, 295 (3): 283, 2010.
62. BECARO, A. A.; PUTI, F. C.; CORREA, D. S.; PARIS, E. C.; MARCONCINI, J. M. & FERREIRA, M. D. "Polyethylene films containing silver nanoparticles for applications in food packaging: characterization of physico-chemical and anti-microbial properties". *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 15 (3): 2148, 2015.
63. WANG, N.; YU, J.; CHANG, P. R. & MA, X. "Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly (lactic acid) blends". *Carbohydr. Polym.*, 71 (1): 109, 2008.