

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – CAMPUS SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE –
CCTS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, QUÍMICA E MATEMÁTICA - DFQM



HENRIQUE OTÁVIO SALLES VIEIRA

Condicionador de Solo baseado em Nanocompósito:

TPS/Nanoargila

SOROCABA - SP
2024

HENRIQUE OTÁVIO SALLES VIEIRA

**Condicionador de Solo baseado em Nanocompósito:
TPS/Nanoargila**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do título
de Licenciado em Química pela Universidade
Federal de São Carlos

Orientadora: Profa. Dra. Marystela Ferreira

SOROCABA - SP
2024



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA - CCQL-So/CCTS
Rod. João Leme dos Santos km 110 - SP-264, s/n - Bairro Itinga, Sorocaba/SP, CEP 18052-780
Telefone: (15) 3229-8828 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 14/2024/CCQL-So/CCTS

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso
Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

HENRIQUE OTÁVIO SALLES VIEIRA

CONDICIONADOR DE SOLO BASEADO EM NANOCOMPÓSITO: TPS/NANOARGILA

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba

Sorocaba, 06 de dezembro de 2024

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

| Cargo/Função | Nome Completo |
|-------------------|--|
| Orientadora | Profa. Dra. Marystela Ferreira |
| Membro da Banca 1 | Prof. Dr. Alexandre Donizeti Martins Cavagis |
| Membro da Banca 2 | Prof. Dr. Paulo José de Sousa Maia |



Documento assinado eletronicamente por **Marystela Ferreira, Docente**, em 06/12/2024, às 17:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **Paulo José de Sousa Maia, Docente**, em 06/12/2024, às 20:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Donizeti Martins Cavagis, Docente**, em 07/12/2024, às 18:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1667231** e o código CRC **6C5CF999**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.037093/2024-41

SEI nº 1667231

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que não deixou de me dar forças para continuar, sustentando meu ser. À Santíssima Virgem Maria, que foi à frente quando o caminho parecia difícil de seguir. Ao meu Santo Anjo da Guarda, que me iluminou e guardou quando tudo parecia somente trevas. Se cheguei ao fim deste curso, foi graças à vossa intercessão.

Também aos meus pais, Andrea e Ronaldo, por sempre me apoiarem, incentivarem e aconselharem e ao meu irmão, Daniel.

Profundamente à Profa. Dra. Marystela Ferreira, pela oportunidade e confiança de me permitir poder participar das atividades laboratoriais e desenvolver este trabalho, além de toda a orientação. À Amanda e à Jéssica, pela paciência e pelo auxílio no planejamento, práticas e discussões do trabalho, obrigado por todos os ensinamentos. À Lívia e à Stefanny, que também realizaram muitas das etapas experimentais e de discussão, sempre me ajudando quando tive dificuldades. À todo o pessoal do GPNNS, que sempre se mostrou solícito quando precisei.

Aos amigos que fiz, que tornaram a jornada mais leve e dividiram as dificuldades comigo. À todos os professores que, ao longo do curso, mesmo cansados, compartilharam seu tempo e conhecimento durante as aulas até altas horas da noite. À todos os funcionários do *campus*, que permitiram a existência de um ambiente adequado para o desenvolvimento de todas as atividades. Se pude crescer mais, foi graças ao comprometimento de todos vocês. Também agradeço a todos os colaboradores deste trabalho, como àqueles que realizaram análises tanto dentro como fora da UFSCar, sem vocês, muita coisa não teria sido possível. Ao professor Roberto Mendonça Faria, que coordenou a bolsa vinculada ao INCT/INEO destinada a este trabalho.

Por fim, a todas e todos que, de um forma ou de outra, direta ou indiretamente, auxiliaram-me na minha jornada até aqui. Meu muitíssimo obrigado e sincero desejo de sucesso para cada um de vocês em suas obras.

“Nada te perturbe, nada te amedronte, tudo passa, a paciência tudo alcança.

A quem tem Deus nada falta. Só Deus basta.”

Santa Teresa d'Ávila

RESUMO

Projeções apontam um crescimento populacional contínuo, acarretando uma maior demanda alimentar e exercendo pressão sobre terras agricultáveis, cada vez mais exauridas. Condicionadores de solo mostram-se como boa alternativa na busca de uma maior eficiência do solo, visando o aumento de sua produtividade a fim de suprir a crescente demanda global de alimentos. Nesse sentido, o amido termoplástico (TPS) apresenta características interessantes para tal finalidade, enquanto a nanoargila (NA) demonstra potencial para reforçar sua malha polimérica, gerando novas propriedades. Dessa forma, foi feita a combinação desses materiais de baixo custo para o desenvolvimento de formulações otimizadas nas proporções 3%, 5% e 7% (m/m) de NA em relação ao TPS. Os experimentos de FTIR demonstram que modificações estruturais ocorreram no material quando da mistura dos dois componentes, com mais intensidade em TPS/NA7%, sendo visíveis nas imagens MEV. A amostra TPS/NA7% foi aquela que mais intumescceu em relação ao TPS, com destaque para meios levemente ácidos e neutros, sendo 32%, 39% e 21% nos pH's 5, 7 e 9, respectivamente. Também foi a amostra TPS/NA7% que teve a solubilidade mais reduzida, principalmente em meios levemente ácidos e levemente básicos, sendo 30%, 25,4% e 24,4% para os respectivos pH's 5, 7 e 9. O pH neutro dos nanocompósitos pode garantir seu uso em uma grande variedade de solos. A capacidade de troca catiônica (CTC) também foi superior nos nanocompósitos em relação ao TPS, com maior valor em TPS/NA7%, indicando maior disponibilidade de nutrientes para o meio em que se encontravam. Mostrando tal superioridade, o TPS/NA7% foi submetido a mais experimentos. Assim, testes performáticos de lixiviação, biodegradabilidade, atividade microbiana e de plantio mostram que o TPS/NA7% é o compósito que apresenta uma liberação de íons NPK melhor, bem como uma menor liberação de CO₂ e proliferação de microrganismos, e uma maior produtividade no crescimento de mudas, reduzindo o efeito de dormência em sementes. Por fim, o compósito TPS/NA7% se destacou dos demais e mostrou um produto que não apenas apontou a melhoria das propriedades físico-químicas do solo, mas também viabilidade econômica e sustentabilidade. Dessa forma, o presente trabalho também contribuiu para práticas agrícolas mais sustentáveis e eficientes.

Palavras-chave: Condicionador de solo; Nanoargila (NA); Amido Termoplástico (TPS); Fertilizantes NPK; Aplicações Agrícolas.

ABSTRACT

Projections indicate continued population growth, leading to greater food demand and putting pressure on increasingly depleted arable land. Soil conditioners are a good alternative in the search for greater soil efficiency, aiming to increase its productivity in order to meet the growing global demand for food. In this sense, thermoplastic starch (TPS) presents interesting characteristics for this purpose, while nanoclay (NA) demonstrates the potential to reinforce its polymeric mesh, generating new properties. Thus, these low-cost materials were combined to develop optimized formulations in proportions of 3%, 5% and 7% (m/m) of NA in relation to TPS. The FTIR experiments demonstrate that structural changes occurred in the material when the two components were mixed, with greater intensity in TPS/NA7%, being visible in the SEM images. The TPS/NA7% sample was the one that swelled the most in relation to TPS, with emphasis on slightly acidic and neutral media, being 32%, 39% and 21% at pH's 5, 7 and 9, respectively. It was also the TPS/NA7% sample that had the most reduced solubility, mainly in slightly acidic and slightly basic media, being 30%, 25.4% and 24.4% for the respective pH's 5, 7 and 9. The neutral pH of nanocomposites can guarantee their use in a wide variety of soils. The cation exchange capacity (CEC) was also higher in the nanocomposites in relation to TPS, with a higher value in TPS/NA7%, indicating greater availability of nutrients for the environment in which they were found. Showing such superiority, TPS/NA7% was subjected to further experiments. Thus, performance tests on leaching, biodegradability, microbial activity and planting show that TPS/NA7% is the composite that presents a better release of NPK ions, as well as a lower release of CO₂ and proliferation of microorganisms, and a greater productivity in the seedling growth, reducing the dormancy effect on seeds. Finally, the TPS/NA7% composite stood out from the others and showed a product that not only improved the physical-chemical properties of the soil, but also economic viability and sustainability. In this way, the present work also contributed to more sustainable and efficient agricultural practices.

Keywords: Soil conditioner; Nanoclay (NC); Thermoplastic Starch (TPS); NPK fertilizers; Agricultural Applications.

LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E UNIDADES

CTC - Capacidade de Troca Catiônica.

TPS - Amido Termoplástico.

NA - Nanoargila.

NPK - Fertilizante líquido NPK (Nitrogênio, Fósforo e Potássio).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - - - (a) Estrutura da amilose e da (b) amilopectina.

Figura 2 - - - (a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do amido granular e (b) grãos desestruturados de TPS.

Figura 3 - - - Estrutura cristalográfica da caulinita.

Figura 4 - - - Estrutura da montmorilonita, uma espécie de esmectita. A coluna da direita apresenta íons que podem estar presentes na estrutura cristalina.

Figura 5 - - - (a) Estrutura da illita com camadas intercaladas por átomos de K e (b) por moléculas de água, com a presença de ligações de hidrogênio.

Figura 6 - - - Sistema para determinação da retenção de água no solo e de lixiviação.

Figura 7 - - - Estufa caseira montada nos fundos do laboratório de Química Ambiental e Materiais Nanoestruturados FINEP 1, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - *campus* Sorocaba.

Figura 8 - - - Materiais compósitos lado a lado, sendo da esquerda para a direita TPS, TPS/NA (3, 5 e 7%) e NA, respectivamente.

Figura 9 - - - Espectros de FTIR das amostras TPS, TPS/NA (3, 5 e 7%) e NA.

Figura 10 - - - Intumescimento vs. variação de pH (5, 7 e 9) nas amostras TPS, TPS/NA (3%, 5% e 7%) e NA. * Amostras estatisticamente iguais.

Figura 11 - - - Solubilidade vs variação de pH (5, 7 e 9) nas amostras TPS, TPS/NA (3%, 5% e 7%) e NA. * Amostras estatisticamente iguais.

Figura 12 - - - Capacidade de troca catiônica das amostras TPS, TPS/NA (3%, 5% e 7%) e NA.

Figura 13 - - - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com magnificação de 35000 x (coluna direita) e 50000 x (Coluna esquerda) das amostras TPS (A-B) e TPS/NA7% (C-D), respectivamente.

Figura 14 - - - Retenção de água no solo para as amostras: Controle, TPS e TPS/NA7%.

- Figura 15** - - - Espectros de absorção obtidos a partir de soluções de concentração conhecidas de íons NH_4^+ .
- Figura 16** - - - Espectros de absorção obtidos a partir de soluções de concentração conhecidas de íons H_2PO_4^- .
- Figura 17** - - - Curva analítica para os íons NH_4^+ a serem analisados por UV-vis.
- Figura 18** - - - Curva analítica para os íons H_2PO_4^- a serem analisados por UV-vis.
- Figura 19** - - - Curva analítica para os íons K^+ a serem analisados pelo fotômetro de chamas.
- Figura 20** - - - Concentração dos íons NH_4^+ após lixiviação em solo. * Amostras estatisticamente distintas do conjunto amostral para o mesmo intervalo de semanas.
- Figura 21** - - - Concentração dos íons K^+ após lixiviação em solo. * Amostras estatisticamente distintas do conjunto amostral para o mesmo intervalo de semanas.
- Figura 22** - - - Concentração dos íons H_2PO_4^- após lixiviação em solo. * Amostras estatisticamente distintas do conjunto amostral para o mesmo intervalo de semanas.
- Figura 23** - - - Desempenho de biodegradação em solo das amostras TPS e TPS/NA7% em relação à liberação cumulativa de CO_2 .
- Figura 24** - - - Desempenho de biodegradação em solo das amostras TPS e TPS/NA7% em relação à liberação diária de CO_2 .
- Figura 25** - - - Atividade antimicrobiana do condicionador de solo para as amostras de TPS e TPS/NC7% em *S. aureus* em *E. coli*.
- Figura 26** - - - Monitoramento semanal do desenvolvimento da quantidade de caules de tomate cereja vermelho ao longo de 9 semanas. a, b, c, d, e estatisticamente iguais.
- Figura 27** - - - Monitoramento semanal do desenvolvimento da altura das mudas de tomate cereja vermelho ao longo de 9 semanas. a, b, j estatisticamente iguais.
- Figura 28** - - - Monitoramento semanal do desenvolvimento da quantidade de folhas das mudas de tomate cereja vermelho ao longo de 9 semanas. a, b estatisticamente iguais.
- Figura 29** - - - Evolução das mudas de tomate cereja vermelho ao longo de 12 semanas.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - - - Amostras testadas e valor de pH observado.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 11 |
| 1. OBJETIVOS..... | 13 |
| 2.1 Objetivos gerais..... | 13 |
| 2.2 Objetivos específicos..... | 13 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 15 |
| 3.1 Amido termoplástico (TPS)..... | 15 |
| 3.2 Argila..... | 17 |
| 3.3 Importância dos condicionadores de solo na agricultura..... | 21 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 23 |
| 4.1 Materiais..... | 23 |
| 4.2 Confeção do conjunto amostral..... | 23 |
| 4.3 Caracterização estrutural da composição dos nanocompósitos TPS/NA..... | 23 |
| 4.4 Propriedades físicas..... | 24 |
| 4.4.1 Intumescimento..... | 24 |
| 4.4.2 Solubilidade..... | 24 |
| 4.4.3 Estudo do pH..... | 25 |
| 4.4.4 Estudo da capacidade de troca catiônica..... | 25 |
| 4.5 Análise morfológica do melhor nanocompósito..... | 25 |
| 4.6 Ensaio para avaliação do condicionador de solo..... | 25 |
| 4.6.1 Retenção de água no solo..... | 25 |
| 4.6.2 Construção das curvas de calibração de NPK..... | 26 |
| 4.6.3 Avaliação da liberação de íons NPK por lixiviação..... | 27 |
| 4.6.4 Biodegradação em solo..... | 27 |
| 4.6.5 Atividade antimicrobiana..... | 28 |
| 4.7 Eficácia dos condicionadores de solo no cultivo do tomate cereja vermelho..... | 28 |
| 4.8 Análises estatísticas dos dados..... | 29 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 31 |
| 5.1 Análise da composição química..... | 31 |
| 5.2 Propriedades físicas..... | 33 |
| 5.2.1 Intumescimento..... | 33 |
| 5.2.2 Solubilidade..... | 35 |
| 5.2.3 Estudo do pH..... | 36 |
| 5.2.4 Estudo da capacidade de troca catiônica..... | 37 |
| 5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 38 |
| 5.4 Retenção de água no solo..... | 39 |
| 5.5 Curvas de calibração..... | 40 |
| 5.6 Avaliação da liberação de íons NPK por lixiviação..... | 43 |
| 5.7 Biodegradação em solo..... | 47 |
| 5.8 Atividade antimicrobiana..... | 49 |
| 5.9 Eficácia dos condicionadores de solo no cultivo do tomate cereja vermelho..... | 50 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 55 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 56 |

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional acelerado e a crescente demanda por terras agrícolas impulsionam a produção alimentar. Com o mundo atingindo 8 bilhões de habitantes, a pressão sobre a produção agrícola é evidente (KOPITTKKE et al., 2019; GARBOWSKI et al., 2023). Isso resulta em desafios significativos para a segurança alimentar global, pressionando o ambiente e impactando negativamente o solo, o que, por sua vez, pode ter consequências graves para a saúde humana e a sustentabilidade dos ecossistemas (BABLA et al., 2022).

A agricultura moderna, marcada pelo uso intensivo de fertilizantes, pode levar à degradação do solo. Nesse cenário, torna-se imperativo buscar técnicas inovadoras e eficientes para remediar esses danos, destacando-se a transformação de resíduos em condicionadores de solo como uma abordagem eficaz (KOPITTKKE et al., 2019; BABLA et al., 2022). Os condicionadores de solo desempenham um papel crucial, promovendo o crescimento das plantas, a saúde do solo e reduzindo a necessidade de fertilizantes químicos (BABLA et al., 2022).

Essa mudança de perspectiva é evidenciada nos estudos recentes sobre materiais compósitos, que remontam à Segunda Guerra Mundial e têm sido objeto de pesquisa intensiva (GHISMAN et al., 2023; ALVES et al., 2009; CALCAGNILE et al., 2019; HAQUE et al., 2017; LERMA et al., 2018; LI et al., 2022). Amido, lignina, e argila são exemplos de materiais que encontram aplicações em diversos setores, como aeroespacial, construção, esportes, marítimo e proteção individual (AL-OQLA et al., 2023), além de se destacarem como soluções inovadoras e acessíveis para atuarem como condicionadores de solo e aumentarem a produtividade agrícola.

O amido termoplástico (TPS) emerge como um biomaterial promissor para substituir polímeros convencionais. O amido não apenas possui a capacidade de absorver fluidos e interagir com a água, mas também se destaca como uma ferramenta valiosa na retenção hídrica do solo. Enquanto isso, a argila, elemento vital para a fertilidade do solo, assume um papel crucial na gestão sustentável (KOME et al., 2019). Sua capacidade de troca catiônica (CTC) não apenas influencia o intercâmbio iônico, mas também desempenha um papel crucial na migração de poluentes e na regulação da disponibilidade de nutrientes (SOLLINS et al., 1988).

Esta pesquisa propõe a incorporação estratégica da nanoargila (3, 5 e 7% m/m) em amido termoplástico para o desenvolvimento de um condicionador de solo. A nanoargila (NA), com suas propriedades catiônicas distintas, é um componente-chave para aprimorar a troca iônica no solo, desempenhando um papel vital na disponibilidade de nutrientes para as plantas (MERINO et al., 2020). A capacidade única da nanoargila de interagir com íons negativos no solo promove uma eficiente absorção de nutrientes, contribuindo significativamente para a fertilidade do solo. Além disso, ao agir como um reservatório controlado de íons, a NA reduz a lixiviação de nutrientes, otimizando a eficiência do uso de fertilizantes e mitigando possíveis impactos ambientais. Essa abordagem inovadora não apenas visa melhorar as propriedades do solo, mas também se alinha com a necessidade crescente de práticas agrícolas sustentáveis, destacando o papel crucial da NA na busca por soluções eficazes e responsáveis para os desafios contemporâneos na agricultura.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Desenvolver um condicionador de solo inovador baseado em nanocompósito, incorporando diferentes concentrações de NA ao TPS, com o propósito de aprimorar as propriedades físico-químicas do solo, promover a eficiência na absorção de nutrientes pelas plantas e fomentar práticas agrícolas sustentáveis.

2.2 Objetivos específicos

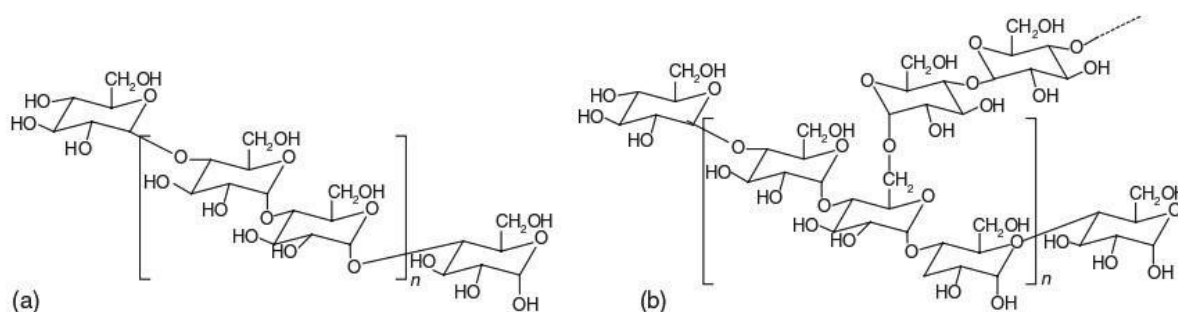
- Revisar a literatura sobre as propriedades do TPS e NA para embasar o desenvolvimento do condicionador de solo;
- Selecionar os materiais necessários para a formulação do nanocompósito, considerando disponibilidade e custos;
- Desenvolver e testar diferentes formulações do condicionador de solo, variando proporções de TPS e NA (3, 5 e 7% m/m);
- Realizar análises laboratoriais para caracterizar as propriedades físico-químicas do condicionador de solo;
- Investigar a estabilidade e durabilidade do condicionador de solo em condições controladas.
- Analisar a liberação de fertilizante NPK por meio dos íons NH_4^+ , H_2PO_4^- e K^+ por UV-Vis.
- Averiguar o desempenho dos nanocompósitos através do plantio de tomate cereja.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Amido termoplástico (TPS)

O amido é o principal carboidrato armazenado nas plantas e é constituído predominantemente por duas macromoléculas glicosídicas: amilose e amilopectina (COPELAND et al., 2009; ADEWALE et al., 2022). A amilose é um polímero linear, enquanto a amilopectina apresenta muitas ramificações curtas, interligadas por ligações α -(1-4) glicosídicas e α -(1-6) glicosídicas a cada 22 unidades de glicose, aproximadamente (Figura 1) (PARKER e RING, 2001).

Figura 1: (a) Estrutura da amilose e da (b) amilopectina.



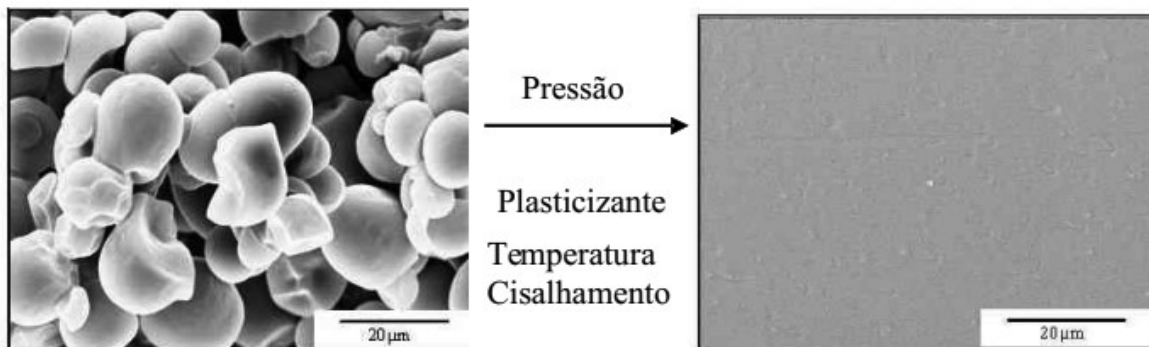
Fonte: (CARVALHO, 2008).

O processo de gelatinização transforma o amido em amido termoplástico, conhecido como TPS (do inglês, thermoplastic starch) (BANGAR et al., 2021). Suas características distintas incluem a capacidade de formar filmes, biodegradabilidade total, baixo custo e fácil disponibilidade (OJOGBO et al., 2020).

O processo de gelatinização para a obtenção de TPS pode ocorrer por diversos meios, tendo-se a opção de processar termomecanicamente o amido granular via amassamento, extrusão, moldagem por injeção, compressão ou sopro, ou aquecimento e fundição em solução contendo excesso de água, com o auxílio de plastificantes como água, glicerol ou ureia e aditivos como lecitina ou monoglicerídeos (VAN SOEST et al., 1995). O procedimento é influenciado por uma série de fatores que dizem respeito às propriedades do material, como sua estrutura, outros materiais misturados no mesmo e a quantidade de água contida no meio, absorvida da umidade; além de parâmetros a serem usados no processo, como temperatura, tempo de preparo e estresse mecânico (SCHIRMER et al., 2014).

Sendo um polissacarídeo, o amido interage com suas próprias moléculas e com as moléculas de água por meio de fortes interações de hidrogênio, formando ligações intermoleculares em uma faixa de -212 à -200 KJ/mol entre 353-403 K (YANG et al., 2024). Nesse sentido, tais ligações com a água permitem que, a altas temperaturas, o amido derreta e escorra, possibilitando que seja moldado da mesma forma como um polímero termoplástico sintético (MA et al., 2007; TAKO et al., 2014). Os plastificantes atuam para quebrar os grânulos de amido (Figura 2), rompendo tais ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares, ocasionando na redução da temperatura de fusão do amido abaixo de sua temperatura de decomposição, 230 °C (SOUZA e ANDRADE, 2002; STEPTO, 2003).

Figura 2: (a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do amido granular e (b) grãos desestruturados de TPS.



Fonte: (CORRADINI et al., 2007).

Entretanto, observou-se que filmes formados com TPS podem tornar-se quebradiços, apresentando resistência mecânica inferior às opções sintéticas não biodegradáveis, o que pode ser atribuído à sua cristalinidade. Além disso, eles são hidrofílicos e porosos, o que resulta em uma barreira limitada contra a umidade e gases, contribuindo para sua degradação (OJOGBO et al., 2020; WANG et al., 2020).

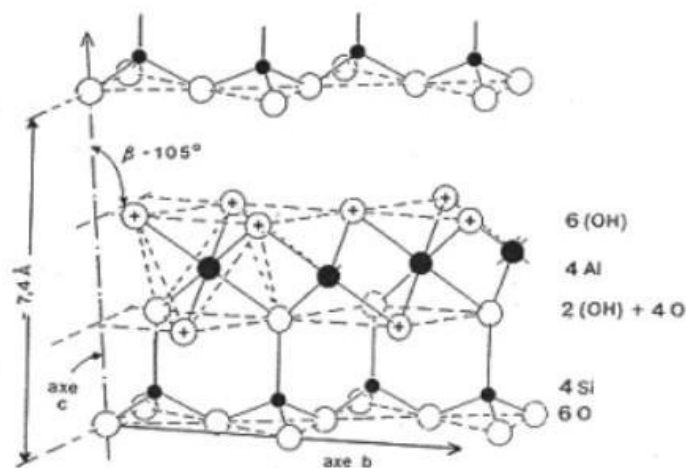
Filmes plásticos possuem aplicação agrícola documentada desde sua introdução, nas décadas de 1930 e 1940, como revestimento de estufas e cobertura de plantações, fornecendo proteção contra intempéries climáticas (JANSSEN e MOSCICKI, 2009). O TPS é, atualmente, incorporado na agricultura como um controlador de liberação de fertilizantes, com índice de degradação que libera gradualmente os nutrientes desejados no solo, além de reter grandes quantidades de fluidos, otimizando a absorção (ATHAWALE e LELE, 1998; NAKARAMONTRI et al., 2022). Além disso, também desempenham a função de

embalagem, preservando produtos de origem natural por mais tempo; sendo uma opção mais sustentável em relação ao polietileno tereftalato (PET) e o polietileno (PE), sintéticos derivados do gás natural, e ao polipropileno (PP), derivado do petróleo (JANSSEN e MOSCICKI, 2009).

3.2 Argila

Argilominerais referem-se a filossilicatos minerais que conferem plasticidade à argila, endurecendo-se ao secar ou serem aquecidos (GUGGENHEIM, 1995). Eles são classificados em três grupos principais: caulinita, esmectita e ilita (PASSARETTI et al., 2022). A caulinita (Figura 3) possui camadas 1:1, constituídas por uma folha tetraédrica e uma folha octogonal, com fórmula molecular $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$. Sendo um aluminossilicato hidratado, apresenta estrutura química estável. Possui características plásticas, não encolhe muito durante sua fase de secagem e seu ponto de fusão é de 1750 °C. Após ser queimada, adquire coloração branca. Tais propriedades garantem seu emprego na indústria de cerâmicas, tanto decorativas quanto de construção na forma de porcelana, azulejos, tijolos e chamotte (também conhecida como grog ou firesand) (VARGA, 2007; SAIKIA et al., 2003).

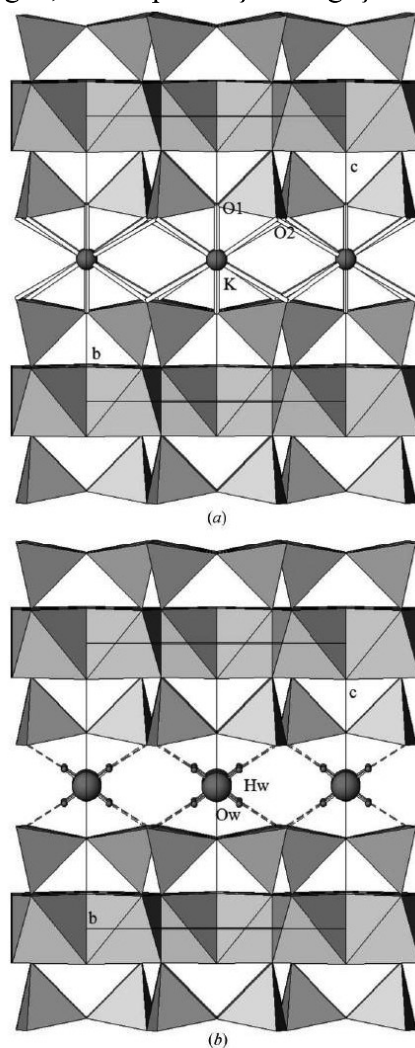
Figura 3: Estrutura cristalográfica da caulinita.



Fonte: (VARGA, 2007).

A montmorilonita, uma espécie de esmectita (Figura 4) possui camadas 2:1, com duas folhas de sílica tetraédrica e uma folha central octaédrica, com fórmula teórica $(OH)_4Si_8Al_4O_{20} \cdot nH_2O$. Sua propriedade mais importante e característica são seus cátions trocáveis que são adsorvidos principalmente na superfície, sendo os mais comuns Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e H^+ (ODOM, 1984). Mas também apresenta partículas de tamanho coloidal, alto grau de

Figura 5: (a) Estrutura da ilita com camadas intercaladas por átomos de K e (b) por moléculas de água, com a presença de ligações de hidrogênio.



Fonte: (GUALTIERI et al., 2008).

As propriedades físico-químicas das argilas são influenciadas pelo tamanho reduzido das partículas, pela morfologia dos cristais e por substituições isomórficas nos argilominerais (BERGAYA e LAGALY, 2013). A área superficial específica desempenha um papel significativo em suas capacidades adsorventes, onde uma maior área de contato resulta em uma maior capacidade de adsorção (SING, 1967). As superfícies das argilas contêm cátions inorgânicos que podem ser trocados por cátions orgânicos, disponibilizando-os ao meio. Em silicatos que não se expandem, a troca ocorre apenas nas superfícies externas; já em silicatos expansíveis em água, a troca também ocorre nas superfícies internas (WEISS, 1969; LAGALY et al., 1972; THENG, 2024).

A argila tem encontrado aplicações como preenchimento em sólidos de granulação fina (DESHMANE et al., 2007; SUBRAMANI et al., 2007), e nanocompósitos de argila com polímeros são utilizados em diversos setores industriais como aeroespacial, automotivo, eletrodomésticos, medicamentos, armamentos, infraestrutura civil e embalagens (HUANG et al., 2007; RAY et al., 2007). Na agricultura, ela é empregada na criação de controladores de liberação de fertilizantes, herbicidas e pesticidas (BHARDWAJ et al., 2012; SARKAR et al., 2013; BINNER et al., 2017). Superadsorventes à base de argila são desenvolvidos para adsorver grandes quantidades de fluidos aquosos e água, melhorando a retenção de umidade do solo e promovendo a germinação de sementes (SARKAR et al., 2013).

Nesse sentido há também as nanoargilas, sólidos naturais ou sintéticos de grãos finos com tamanho de partícula de 10–100 nm (JOUSSEIN et al., 2005; BERGAYA e LAGALY, 2006), possuindo estrutura de silicato em camadas e geometria em camadas bem definida. Sendo menores, apresentam propriedades eletrônicas, cinéticas, magnéticas e ópticas distintas de suas contrapartes maiores (FLOODY et al., 2009). Dessa forma, com a mudança de escala, novas propriedades emergem: se a argila tradicional junto ao concreto pode torná-lo menos durável, a nanoargila reduz a pressão de cofragem do mesmo, por exemplo (KAWASHIMA et al., 2021). Assim, sendo em escala unidimensional nanométrica, podem ser modificadas para se obter complexos argilosos compatíveis com monômeros e polímeros orgânicos (JAHROMI e KHODAI, 2009). Sua aplicação como parte de materiais compósitos agrega benefícios como melhorias substanciais no modulus; resistência mecânica, à inflamabilidade e ao calor; e em suas capacidades de atuar como barreira (WU et al., 2007).

Na agricultura, a nanoargila se mostra como objeto de muito interesse, na medida em que seu uso nesse setor traz diversas vantagens como melhorar a absorção de água de solos arenosos; aumento na eficiência do uso de insumos, especialmente fertilizantes e água sob condições de estresse abiótico; liberação de nutrientes de forma mais demorada (ajudando a controlar a deficiência dos principais nutrientes do solo, como N, P, K); e, encapsulamento de diferentes bioagentes (MERINO et al., 2020). Dadas essas condições, são justificáveis os diversos trabalhos (PERERA et al., 2023; AOUADA e DE MOURA, 2015; NADIMINTI et al., 2019; BAULI et al., 2021; SYAKIR et al., 2016; PAL et al., 2022) que tratam do uso da nanoargila para aumentar a eficiência do solo.

3.3 Importância dos condicionadores de solo na agricultura

Condicionadores de solo desempenham um papel crucial na melhoria das propriedades do solo, na recuperação de nutrientes perdidos e no aumento da produtividade. Essas substâncias complementam, especialmente, a eficácia dos fertilizantes orgânicos, introduzindo componentes que impactam direta ou indiretamente o conteúdo nutricional do solo. A aplicação de condicionadores de solo é uma prática moderna de aprimoramento do solo, impulsionada pelo avanço tecnológico industrial e pela necessidade de preservar solos menos degradados. Esses condicionadores podem ser compostos por substâncias orgânicas e inorgânicas, seja individualmente ou em diferentes proporções (LERMA et al., 2018; ZHANG et al., 2023).

Podem ser classificados com base em dois critérios: origem do material (sintético ou natural) e composição do material (orgânico ou inorgânico). Perante a grande variedade disponível (adubos verdes, bio carvão, cinzas, etc), deve-se primeiramente saber com qual tipo de solo se está trabalhando (SHINDE et al., 2019). Os condicionadores orgânicos derivam de materiais de plantas e animais e melhoram a infiltração de água e retenção da mesma no solo, promovendo a agregação de substratos para atividades biológicas no solo, além de aumentar sua aeração e resistência a erosão (SHINDE et al., 2019). Os condicionadores inorgânicos também garantem uma melhor infiltração e retenção da água, além de resultar em melhor agregação, porosidade e condutividade hidráulica, diminuição da densidade aparente e melhoria na porosidade (DOYLE et al., 1960; NIMAH et al., 1983). Há ainda outros tipos de condicionadores de solo como resíduo industrial, enzimas, microorganismos e ativadores (SHINDE et al., 2019). De modo geral, podem ser aplicados por meio de pulverização e arado, misturados junto ao solo em misturadores de concreto e por irrigação. Em testes (SHAVIV et al., 1987), foi averiguado que o método de pulverização e de mistura foram aqueles que geraram melhores resultados, enquanto os piores foram a pulverização em repetição e a aração.

Ao longo da história, diversas substâncias foram estudadas e desenvolvidas para uso como condicionadores de solo. Exemplos incluem o reaproveitamento de lodo tratado para melhorar solos em comunidades rurais (KUAI et al., 2000), a incorporação de migalhas de borracha para controle de parasitas de plantas e nematóides onívoros (ZHAO et al., 2011), o uso de minerais argilosos para auxiliar em reações químicas e físicas do solo (KOME et al., 2019), a aplicação de cinzas de carvão 'coal fly ash – CFA' para disponibilizar macro e

micronutrientes essenciais para o solo (OU et al., 2020), aprimoramento da retenção de água no solo por meio de polímeros aniônicos e hidrogel aniônico microdimensionado (PANOVA et al., 2021), e a utilização de elementos químicos, como Fe, para promover a formação de carbono orgânico no solo, ou Ca-Mg-Si para a imobilização de cádmio em arrozais contaminados (JIN et al., 2024), entre outros.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foi utilizado amido solúvel PA ACS da marca Êxodo Científica e a Glicerina P.A. da marca Anidrol. A nanoargila, bentonita hidrofílica (do tipo Montmorilonita), utilizada da marca Sigma-Aldrich. Para o estudo da CTC, empregou-se as soluções: solução de acetato de amônio 1M; solução cloreto de potássio 1M; solução de ácido clorídrico 0,1M e tampão fosfato nos pH's 5, 7 e 9. Todos os reagentes utilizados são P.A. e foram fornecidos pela Êxodo Científica. As soluções foram preparadas com água ultrapura (Sartorius Weighing Technology, Germany) com resistividade de 18,2 MΩ cm a 25 °C.

4.2 Confeção do conjunto amostral

Uma mistura de 110 g de água ultrapura, 30 g de amido solúvel e 10 g de glicerol foi submetida ao aquecimento sob agitação até atingir $\pm 80^{\circ}\text{C}$. Essa condição foi mantida por 5 minutos, configurando a amostra TPS. Para o preparo dos nanocompósitos TPS/NA, a mesma composição foi adotada, mas com adição de 3%, 5% e 7% (m/m) de nanoargila (NA) em relação a massa de amido, respectivamente.

Todas as soluções obtidas foram divididas em tubos Falcon com um terço de sua capacidade volumétrica total preenchida (± 15 mL). Os tubos foram tampados e levados ao freezer por 24 horas a -18°C . Após o congelamento as amostras foram levadas ao liofilizador de bancada, modelo Enterprise IB da marca Terroni®, por 24 h com velocidade de bombeamento de 250 L/min e temperatura de -55°C . Depois de retiradas do liofilizador as amostras foram fragmentadas em um almofariz com auxílio do pistilo e peneiradas.

4.3 Caracterização estrutural da composição dos nanocompósitos TPS/NA

A caracterização estrutural dos nanocompósitos foi realizada utilizando um equipamento da marca Nicolet Summit, modelo IR 200, no modo transmitância, utilizando 126 varreduras, resolução nominal de $4,0\text{ cm}^{-1}$, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} localizado no laboratório de Química Ambiental e Materiais Nanoestruturados, FINEP 1, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - *campus* Sorocaba.

4.4 Propriedades físicas

4.4.1 Intumescimento

A capacidade de intumescimento em tampão foi verificada de acordo com método adaptado de Pal (2006). Foram adicionados aproximadamente 0,1 g do nanocompósito em béqueres de 10 mL identificados contendo 5 mL de solução tampão fosfato (pH 5,0 7,0 e 9,0) durante o período de 30 e 60 min, até massa constante. Inicialmente, as amostras foram pesadas e secas (P_s , peso seco). Após cada intervalo de imersão, as amostras foram cuidadosamente removidas, secas com papel absorvente e pesadas novamente, peso úmido (P_u). O processo de imersão, remoção, secagem e pesagem foi repetido em triplicata para cada intervalo de tempo. A capacidade de intumescimento foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$\text{Intumescimento (\%)} = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

4.4.2 Solubilidade

A solubilidade em solução tampão fosfato (pH 5,0, 7,0 e 9,0) foi avaliada de acordo com o método de GONTARD, GUILBERT e CUQ (1992), com algumas adaptações. Inicialmente, a porcentagem de matéria seca das amostras foi determinada por pesagem após serem mantidos em estufa a 70°C por 2 h. As amostras foram, então, imersas em 20 mL de solução tampão fosfato (pH 5,0, 7,0 e 9,0), mantidas sob agitação lenta a 38°C por 24 horas. Após esse período, cada solução foi filtrada, e o material retido foi seco em estufa a 70°C por 24 h, e pesado até atingir peso constante. Assim, foi possível determinar a quantidade de matéria seca não solubilizada utilizando a Equação 2.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{P_i - P_f}{P_f} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: P_i = peso inicial do material seco.

P_f = peso final do material seco não solubilizado.

4.4.3 Estudo do pH

Para o seguinte estudo, seguiu-se o método descrito por da Silva et al. (2009). O pH dos materiais foi determinado por meio de um pHmêtro digital Gehaka, de modo que o eletrodo combinado estava imerso em suspensão solo/água na proporção de 1:2,5 (m/v), a qual havia ficado em repouso por uma hora.

4.4.4 Estudo da capacidade de troca catiônica

O estudo da capacidade de troca catiônica (CTC) foi realizado conforme o Método do Acetato de Amônio, estabelecido pelo Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC) (2006). 1 g de nanocompósito foram misturados com 15 mL de solução de acetato de amônio (1,0 M), agitados por 20 min e deixados em repouso por 16 h para desencadear as reações de trocas catiônicas. Após esse período, a amostra foi filtrada e lavada com solução diluída de acetato de amônio (0,01 M). Posteriormente, foram adicionados 15 mL da solução extratora de KCl (1,0 M), agitados vigorosamente por 1 h e filtrados novamente. A quantidade de amônio substituída foi então determinada por titulação com HCl (0,1 M).

4.5 Análise morfológica do melhor nanocompósito

O compósito que apresentou as melhores características físicas foi o TPS/NA7%, sendo, assim, escolhido para testes posteriores. Dessa forma, sua caracterização morfológica foi realizada via Field Emission Gun - Scanning Electron Microscope (JSM 7200F Japan Electron Optics Ltd.) localizada na Universidade de São Paulo - USP (São Carlos-SP), usando o modo InLens, feixe de energia de emissão em 2kV, e distância de trabalho em torno de 7 mm. As amostras foram cobertas com irídio por pulverização catódica.

4.6 Ensaio para avaliação do condicionador de solo

4.6.1 Retenção de água no solo

O solo empregado neste e nos demais testes tem origem comercial e foi classificado como sendo do tipo condicionador de solo classe “F” com pH de 7,01, CTC de 230 mmolc/Kg e capacidade de retenção de água de 160%, de acordo com o fornecedor. Para o cálculo da retenção de água, foram utilizados inicialmente 10 g de solo, secos a 105°C por 24 h e peneirados para garantir homogeneidade. O solo foi misturado com 2,5 g de nanocompósito (TPS e TPS/NA7%), mantendo uma proporção de 75% de solo e 25% de

nanocompósito (V_{s+n}). Essa mistura foi colocada em um sistema de garrafas PET de 200 mL com furos de drenagem no fundo (Figura 6).

Figura 6: Sistema para determinação da retenção de água no solo e de lixiviação.



Fonte: Autoria própria.

A água foi adicionada gradualmente até a mistura ficar completamente saturada, e o excesso de água drenada foi coletado e medido. Após a drenagem, as garrafas foram pesadas para determinar a massa do solo saturado (S_{sat}). As amostras foram então secas a 105°C por 24 h e pesadas novamente para obter a massa do solo seco (S_{seco}). A capacidade de retenção de água foi calculada usando a Equação 3. Os resultados foram comparados com amostras de solo puro para avaliar a eficácia dos nanocompósitos na retenção de água.

$$\text{Retenção de água (\%)} = \frac{S_{sat} - S_{seco}}{V_{s+n}} \times 100 \text{ (Equação 3)}$$

4.6.2 Construção das curvas de calibração de NPK

Para o acompanhamento da lixiviação foram construídas curvas de calibração padrão para os íons NH_4^+ , H_2PO_4^- e K^+ , baseadas na absorbância das soluções de fertilizante, conforme a lei de Lambert-Beer. Para a calibração de nitrogênio, foram pipetados 1,0 mL de solução padrão de NH_4^+ , 1,0 mL de solução de ácido salicílico (5%), 1,0 mL de solução de nitroprussiato de sódio (0,1%) e 1,0 mL de solução de NaOCl (0,15%) em um tubo de ensaio, completando com 6,0 mL de água (DA SILVA et al., 2009). Na calibração de fósforo, prepararam-se duas soluções: uma de molibdato de amônio 2% (20 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ P.A.

em 200 mL de água) e outra com 500 mL de água, 2 g de subcarbonato de bismuto e 150 mL de H₂SO₄ 98% P.A., misturadas em um frasco de 1 L e completadas com água destilada. Foram pipetados 10 mL da solução diluída de molibdato (300 mL da solução anterior em um frasco de 1 L, completado com água), 5 mL da solução padrão de P (4,39 g de KH₂PO₄, 3 mL de H₂SO₄ em um béquer de 1 L, completado com H₂O), e uma pitada de ácido ascórbico P.A., agitando bem a mistura (DA SILVA et al., 2009). E por fim, a curva de calibração para a identificação de íons K no espectrofotômetro de chamas foi construída a partir de soluções de concentrações conhecidas de KCl. Primeiramente, preparou-se uma solução 1.000 mg.L⁻¹, dissolvendo 1,91 g de KCl P.A. em 500 mL de água destilada. Desta solução, foram obtidas por diluição as seguintes concentrações: 500 mg.L⁻¹; 250 mg.L⁻¹; 62,5 mg.L⁻¹; 31,25 mg.L⁻¹; 15,62 mg.L⁻¹ e 7,81 mg.L⁻¹ (DA SILVA et al., 2009).

4.6.3 Avaliação da liberação de íons NPK por lixiviação

A liberação do fertilizante NPK foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis no Laboratório de Materiais Nanoestruturados da UFSCar, campus Sorocaba. Utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo Scientific, Genesys). Os testes de liberação controlada foram realizados em triplicata à temperatura ambiente e pH neutro, adaptando o método descrito por Himmah et al. (2018). Neste método, procurou-se simular as condições reais de uma lixiviação de solo, por meio do sistema terra-filmes citados na seção 4.6.1. Ao longo de 9 semanas, avaliou-se a concentração dos íons N (NH₄⁺), P (H₂PO₄⁻) e K (K⁺) presentes nos sistemas de lixiviação. Foi despejado, semanalmente, 50 mL de água destilada no topo dos PETs e estas foram coletadas após percolação para posterior análise, por meio da técnica de espectrofotometria UV-vis. Para o teste de liberação de íons K⁺ utilizou-se o fotômetro de chamas.

4.6.4 Biodegradação em solo

Os testes de biodegradação acelerada foram realizados utilizando respirômetros de Bartha, onde 50 g de solo e 0,5 g dos nanocompósitos foram inseridos em cada unidade. Para capturar o dióxido de carbono (CO₂) produzido pela atividade microbiana aeróbica, 10 mL de solução de KOH 0,2 M foram colocados no braço lateral de cada respirômetro. Pelo menos três vezes por semana, a solução de KOH foi removida, transferida para um Erlenmeyer, e 1 mL de solução de BaCl₂ 1 M foi adicionada para precipitar o carbonato formado. O KOH residual foi então titulado com solução padronizada de HCl 0,1 M para quantificar o CO₂

capturado. O braço lateral foi lavado com 10 mL de água deionizada livre de CO₂ antes de adicionar nova solução de KOH. A biodegradação dos materiais foi monitorada ao longo de 50 dias a 28°C, seguindo a NBR 14283 (1999), com amostras analisadas em triplicata e resultados comparados com triplicatas em branco para medir o CO₂ de fundo.

4.6.5 Atividade antimicrobiana

A avaliação da viabilidade bacteriana foi realizada determinando o crescimento de cepas Gram-positivas e Gram-negativas, *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) e *Escherichia coli* (ATCC 25922), respectivamente, na presença dos compósitos híbridos sintetizados. Para isso, foram retirados 0,5 g do material e adicionados a 9,0 mL de Mueller Hinton Broth (MHB). Em seguida, 1,0 mL de dispersão bacteriana foi padronizada em 0,5 a uma densidade óptica de 600 nm (OD₆₀₀), equivalente a 1×10^5 unidades formadoras de colônia (CFU).mL⁻¹ e adicionada ao MHB, que foram incubados por 24 h a 35°C. Por fim, a quantificação das CFU em cada lote de experimentos foi obtida utilizando um espectrofotômetro (OD₆₀₀). Todas as experiências foram realizadas em triplicata.

4.7 Eficácia dos condicionadores de solo no cultivo do tomate cereja vermelho

Para avaliar a eficácia dos condicionadores de solo na liberação de NPK, quatro composições distintas foram testadas em vasos de 1 L utilizando tomate cereja vermelho como cultura modelo. Os nanocompósitos avaliados foram: TPS e TPS/NA7%. Um total de 6 g de cada nanocompósito foi inchado com 12 mL de solução líquida de NPK (10-10-10). Adicionalmente, foram incluídos dois grupos controle: um composto apenas por solo (Controle) e outro com solo mais 12 mL de NPK líquido comercial. Duas sementes de tomate cereja vermelho foram plantadas em vasos contendo 500 g de solo pré-homogeneizado. Cada vaso recebeu um dos tratamentos especificados, garantindo que todas as plantas fossem submetidas a condições semelhantes, exceto pelos diferentes condicionadores de solo aplicados. Para garantir a reprodutibilidade, cada tratamento foi replicado em seis vasos, os quais foram colocados em uma estufa caseira (Figura 7) montada nos fundos do laboratório de Química Ambiental e Materiais Nanoestruturados, FINEP 1, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - *campus* Sorocaba.

Figura 7: Estufa caseira montada nos fundos do laboratório de Química Ambiental e Materiais Nanoestruturados FINEP 1, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - *campus Sorocaba*.



Fonte: Autoria própria.

Ao longo do experimento, as plantas foram monitoradas semanalmente para avaliar seu crescimento, desenvolvimento e eficácia dos condicionadores de solo. Medições do número de caules, altura das plantas, número de folhas e desenvolvimento de frutos foram registradas semanalmente. A saúde das plantas foi observada, incluindo quaisquer sinais de deficiências nutricionais ou estresse. A irrigação foi controlada para garantir que todas as plantas recebessem a mesma quantidade de água, evitando variações que pudessem afetar os resultados.

4.8 Análises estatísticas dos dados

Com base nos dados obtidos em algumas análises, foi realizada a análise estatística dos resultados numéricos, visando comparar conjuntos de resultados e verificar diferenças estatísticas entre as populações estudadas. Para isso foi utilizado o teste ANOVA de fator único, que é uma técnica baseada em análise de variância usada para comparar médias de várias populações independentes. Dentre os resultados obtidos no teste, o valor-P foi o parâmetro utilizado para verificar diferença estatística significativa entre as amostras dos

conjuntos, com significância estabelecida de 5% ($p < 0,05$). Vistos resultados menores que 0,05 para esse parâmetro, o Teste-T foi realizado em seguida buscando verificar diferença significativa entre os valores para os pares de conjuntos de amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na presente seção encontram-se apresentados os principais resultados obtidos durante essa pesquisa, de modo que sua apresentação segue a mesma sequência da seção 4 e a análise estatística dos dados está contida nas figuras expostas. A Figura 8 apresenta, da esquerda para a direita, a amostra de TPS, as amostras liofilizadas de TPS/NA3%, TPS/NA5% e TPS/NA7%, e a amostra de nanoargila, todas em pó. Por ela, percebe-se que quanto maior a participação da NA no compósito, mais quebradiço ele se torna, bem como uma mudança na coloração, ficando levemente mais escura.

Figura 8: Materiais compósitos lado a lado, sendo da esquerda para a direita TPS, TPS/NA (3, 5 e 7%) e NA, respectivamente.



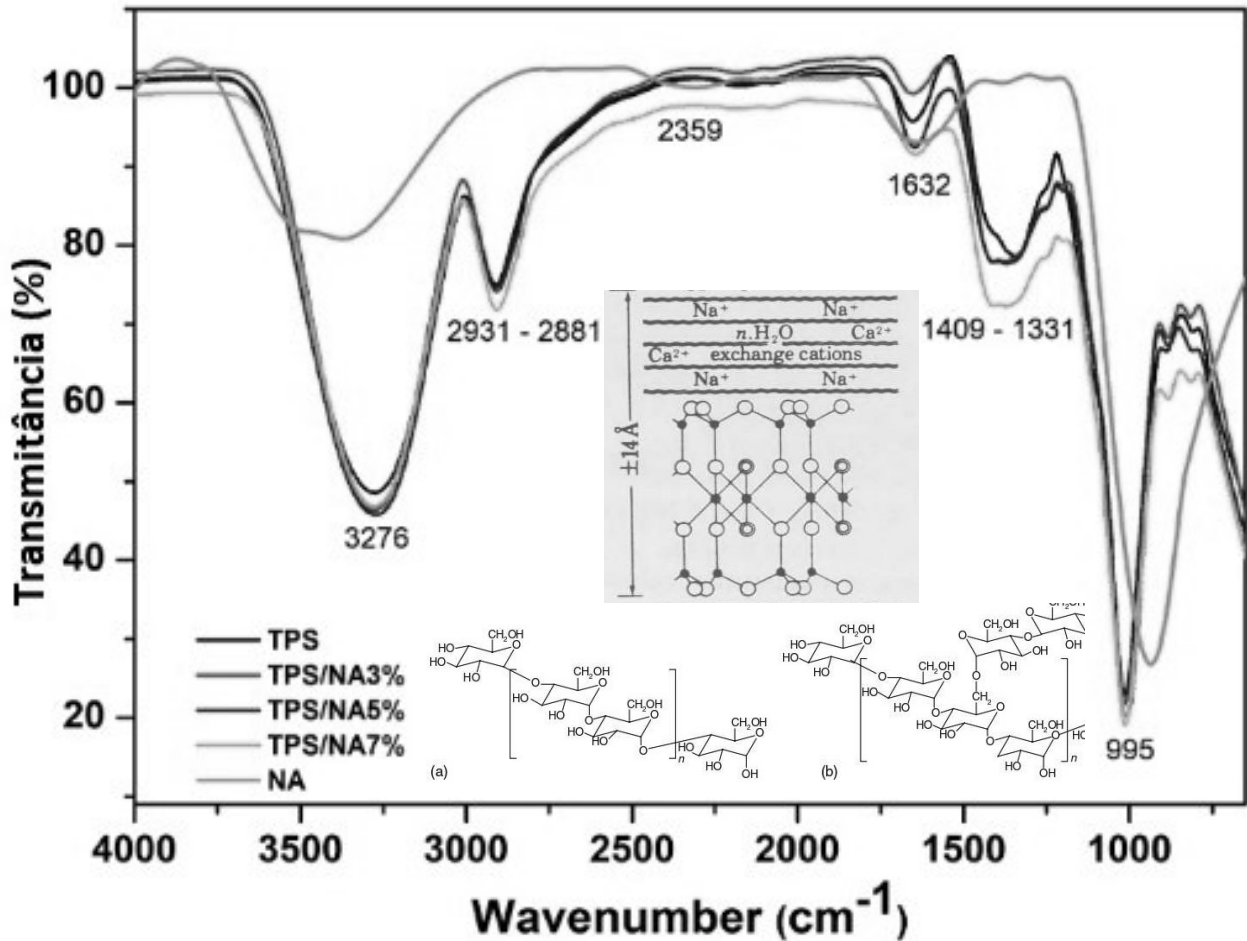
Fonte: Autoria própria.

5.1 Análise da composição química

A Figura 9 apresenta os espectros obtidos na análise de FTIR realizada para caracterizar os componentes dos nanocompósitos (TPS e NA) e o TPS/NA (3, 5 e 7%), bem como verificar a interação entre esses materiais. No espectro atribuído ao TPS, observamos vibrações de estiramento de O-H em aproximadamente 3300 cm^{-1} (SILVERSTEIN et al, 2015). A banda centrada entre 2931 e 2881 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial de C-H (SILVERSTEIN et al, 2015). A banda em 1632 cm^{-1} é característica da deformação angular de OH em água (SILVERSTEIN et al, 2015) e também apareceu nas amostras com a adição de NA. Ainda, o espectro mostrou uma banda em 1409 e 1331 cm^{-1} , referente aos grupos COH (SILVERSTEIN et al, 2015), característico de TPS. Em 995 cm^{-1} , foi observado uma banda característica de deformação C-O (SILVERSTEIN et al, 2015), onde foi verificado um

aumento da intensidade no espectro do TPS devido às interações do plastificante glicerol e do amido.

Figura 9: Espectros de FTIR das amostras TPS, TPS/NA (3, 5 e 7%) e NA.



Fonte: Autoria própria.

Para o espectro atribuído à NA, foram observadas bandas características entre 3600 e 3300 cm⁻¹ que podem ser atribuídas à vibração de estiramento de grupos hidroxila presentes nas folhas de silicato da NA (Mert et al., 2024). Em trabalho realizado por Mert et al. (2024), no qual a NA foi adicionada em polímeros macroporosos modelados em emulsão (PolyHIPes), esse compósito apresentou a banda de 2230 a 2150 cm⁻¹, que foi atribuída aos grupos de superfície da NA. Isso pode explicar a banda de 2359 cm⁻¹ para a NA, atribuída aos alongamentos assimétricos C-H (alifáticos) dos grupos modificadores de superfície (Mert et al., 2024), que não estão presentes nas amostras que contêm apenas TPS. Para a banda em 1632 cm⁻¹, característica da deformação angular de OH em água (SILVERSTEIN et al, 2015), observamos um pico maior para a NA quando comparado ao TPS, sendo o espectro da

amostra TPS/NA7% aquele que mais se assemelha ao espectro da NA, explicando a modificação das ligações e estruturas quando uma maior quantidade de NA foi adicionada. Também observamos, para a NA em 995 cm^{-1} , uma banda característica de deformação C-O (SILVERSTEIN et al, 2015), mais intensa do que as demais.

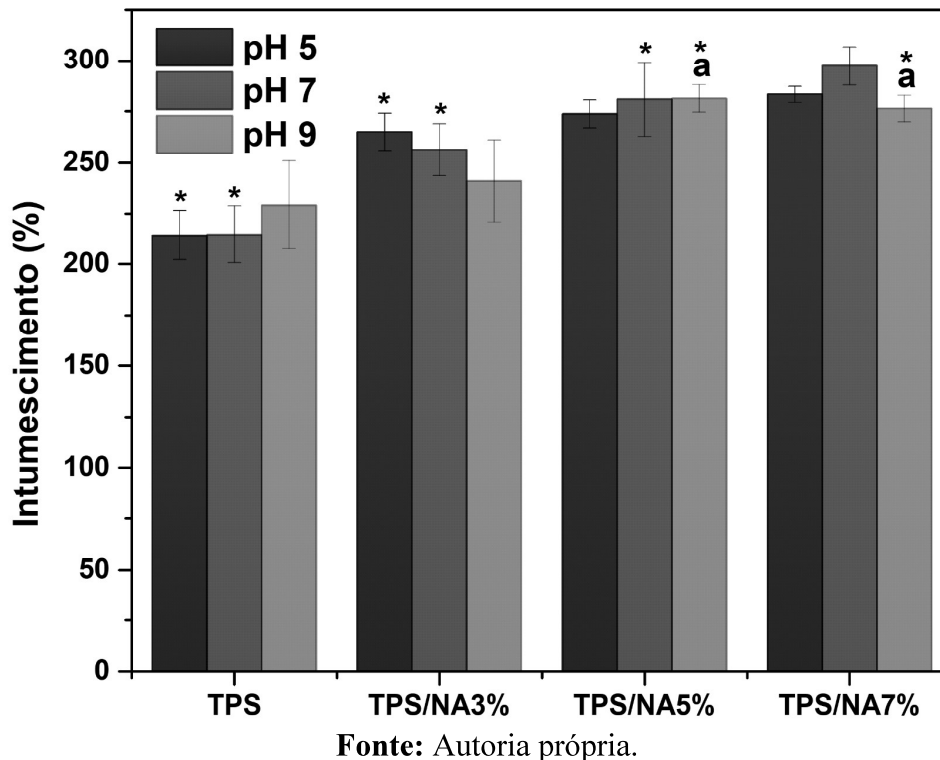
A análise destacou a interação entre os componentes, notando nos espectros dos nanocompósitos TPS/NA uma tendência em manter estruturas similares às do TPS puro. Especificamente, observou-se isso nas faixas de 3300 a 2881 cm^{-1} , onde ocorrem os estiramentos O-H e as deformações axiais de C-H (SILVERSTEIN et al, 2015), e também na faixa de 1409 e 1331 cm^{-1} , associada aos grupos COH (SILVERSTEIN et al, 2015). Os picos semelhantes entre os nanocompósitos TPS/NA e a NA foram principalmente em 1632 cm^{-1} , possivelmente devido à presença de água entre as camadas da NA, incluindo a presença de brometo de amônio entre suas camadas de silicato, evidenciando-se com maior intensidade no espectro da NA. Ainda, a banda em 995 cm^{-1} , além de relacionada à deformação de C-O, pode derivar da vibração de estiramento dos grupos Si-O presentes na NA (SHAHRABADI et al., 2022).

5.2 Propriedades físicas

5.2.1 Intumescimento

O intumescimento é uma característica importante para condicionadores de solo, ditando a capacidade do material de reter líquidos, o que reflete diretamente em suas futuras aplicações quando se pensa nas possibilidades de agentes como fertilizantes, hormônios do crescimento, medicamentos etc, que, uma vez contidos, podem ser liberados de forma controlada no meio desejado. Assim, os dados relevantes a esses experimentos encontram-se no gráfico da Figura 10. A análise estatística revela que, para a amostra TPS, houve um mesmo intumescimento para em pH 5 e 7; e para TPS/NA3% verifica-se o mesmo comportamento. A amostra TPS/NA5% apresentou intumescimento igual nos pHs 7 e 9, enquanto TPS/NA7% teve um mesmo valor em pH 9.

Figura 10: Intumescimento em pH (5, 7 e 9) nas amostras TPS e TPS/NA (3%, 5% e 7%). * Amostras estatisticamente iguais.



Analisando por faixas de pH, vê-se que em pH 5 há um aumento do intumescimento conforme uma maior presença de NA na amostra. Essa tendência também se mantém em pH 7. E, em pH 9, o intumescimento aumenta no sentido TPS < TPS/NA3% < TPS/NA5%, porém, apresenta uma leve queda na amostra TPS/NA7%, mas que acaba por ser estatisticamente igual à fração 5%. Em valores numéricos tem-se, respectivamente para o TPS e TPS/NA (3%, 5% e 7%), para o pH 5: $214,2 \pm 12,7\%$, $264,2 \pm 9,9\%$, $273,3 \pm 7,4\%$, $282,5 \pm 4,5\%$; pH 7: $214,5 \pm 14,5\%$, $255,6 \pm 12,8\%$, $279,9 \pm 18,9\%$, $298,0 \pm 8,4\%$; e, pH 9: $229,0 \pm 22,2\%$, $240,6 \pm 20,3\%$, $281,0 \pm 7,0\%$, $276,6 \pm 5,9\%$.

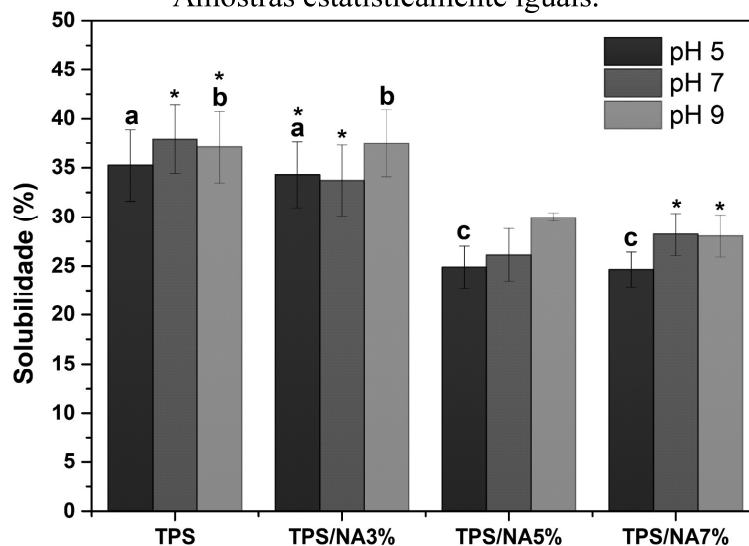
Tais valores ao serem comparados com o TPS, que atuou como controle, demonstram um aumento no intumescimento de 23,3%, 27,6% e 32% em pH 5; 19,2%, 30,5% e 39% em pH 7; e, 5,1%, 22,7% e 21% em pH 9 para as amostras TPS/NA (3%, 5% e 7%), respectivamente. Por eles, nota-se que a amostra TPS/NA7% foi aquela que mais intumescceu em relação ao controle, principalmente em pH levemente ácido e neutro. Com isso, percebe-se a tendência geral que, quanto maior a concentração de NA no compósito, maior o intumescimento.

Assim, a adição de NA do tipo bentonita aos nanocompósitos ampliou suas propriedades de intumescimento devido às características únicas dessa argila, como sua capacidade de troca iônica e forte energia de ligação com a água em relação ao TPS (PENG et al., 2016; YANG et al., 2024), ampliando sua capacidade de expansão. A bentonita, do tipo montmorilonita, é conhecida por sua capacidade de expandir quando em contato com água, formando uma estrutura tipo sanduíche onde as moléculas de água ficam entre as camadas de argila (BERGAYA e LAGALY, 2013). Essa expansão considerável aumentou significativamente o volume do nanocompósito, proporcionando propriedades de intumescimento aprimoradas, como ilustrado na Figura 10.

5.2.2 Solubilidade

A solubilidade é outra propriedade importante dos condicionadores de solo, revelando o quão facilmente o material se solubiliza em solução. Num contexto no qual as partículas estão intumescidas com um agente escolhido, sua liberação ocorre conforme elas vão se desmanchando, garantindo uma entrega maior de fertilizantes, hormônios do crescimento, pesticidas, etc. Os resultados obtidos para a análise de solubilidade dos nanocompósitos em diferentes pH's estão apresentados na Figura 11.

Figura 11: Solubilidade nos pH (5, 7 e 9) para as amostras TPS e TPS/NA (3%, 5% e 7%). * Amostras estatisticamente iguais.



Fonte: Autoria própria.

A análise estatística dos dados mostra que na faixa de pH 5, TPS e TPS/NA3% possuem comportamento igual; enquanto TPS/NA5% e TPS/NA7% foram iguais. Nela, conforme adição de NA, a solubilidade foi diminuída. Em pH 7, as amostras TPS,

TPS/NA3% e TPS/NA7% não apresentaram diferença entre si, repetindo o padrão de queda do pH 5, mas com um ligeiro aumento da solubilidade em TPS/NA7%. E, em pH 9, somente TPS e TPS/NA3% possuem semelhança estatística, mostrando igualmente um padrão de diminuição da solubilidade com o aumento da participação de NA no compósito. Em números, tem-se, respectivamente para o TPS e TPS/NA (3%, 5% e 7%), para o pH 5: $35,1 \pm 3,8\%$, $34,1 \pm 3,5\%$, $24,7 \pm 2,1\%$, $24,6 \pm 1,7\%$; pH 7: $37,8 \pm 3,6\%$, $33,6 \pm 3,6\%$, $25,9 \pm 2,7\%$, $28,2 \pm 2,0\%$; e, pH 9: $36,9 \pm 3,7\%$, $37,3 \pm 3,3\%$, $29,8 \pm 0,5\%$, $27,9 \pm 2,4\%$.

Comparando os valores das amostras TPS/NA(3%, 5% e 7%) com o TPS, tem-se, respectivamente, uma diminuição da solubilidade de 2,9%, 29,6% e 30% em pH 5; 11,1%, 31,5% e 25,4% em pH 7; e, 1,1%, 19,3% e 24,4% em pH 9. A amostra TPS/NA7% destacou-se por ser aquela que teve sua solubilidade mais reduzida em meios levemente ácidos e básicos, sendo pouco mais solúvel em pH 2,3% neutro do que TPS/NA5%.

Assim, de modo geral, a Figura 11 evidenciou que a presença de NA nos nanocompósitos foi inversamente proporcional à solubilidade. Esse padrão observado está em concordância com a capacidade da nanoargila de reter água, conforme destacado por Merino et al. (2020), o que sugere que sua inclusão no TPS atua como uma proteção contra a dissolução do material. É notável que as amostras compostas apenas por TPS apresentam uma solubilidade significativa, devido à sua afinidade particularmente alta com a água, atribuída às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares presentes nas moléculas de seus principais constituintes: a amilose, caracterizada por ligações α -(1-4) glicosídicas; e a amilopectina, com ligações α -(1-6) glicosídicas, conforme descrito por Parker e Ring (2001). Dessa forma, a NA pode ter atuado como agente de proteção da malha polimérica, atraindo para si as moléculas de água (PENG et al., 2016).

5.2.3 Estudo do pH

As amostras TPS, NA, TPS/NA3%, TPS/NA5% e TPS/NA7% apresentaram pH de 5,7 ($\pm 0,4$), 6,9 ($\pm 0,1$), 6,5 ($\pm 0,1$), 6,6 ($\pm 0,3$) e 6,7 ($\pm 0,1$), respectivamente, conforme Tabela 1. Os dados revelaram uma tendência de neutralidade de pH, com valores variando entre 6 e 7, exceto para o TPS, que é ligeiramente mais ácido. Essa discrepância pode ser atribuída à composição química dos materiais empregados. A nanoargila, por sua natureza neutra, tende a elevar o pH das amostras, enquanto o TPS, devido à sua acidez intrínseca, tem o efeito

contrário, reduzindo o pH. Diante disso, é recomendável trabalhar com o condicionador de solo dentro da faixa de pH 6-7 para alcançar os melhores resultados.

Tabela 1: Amostras testadas e valor de pH observado.

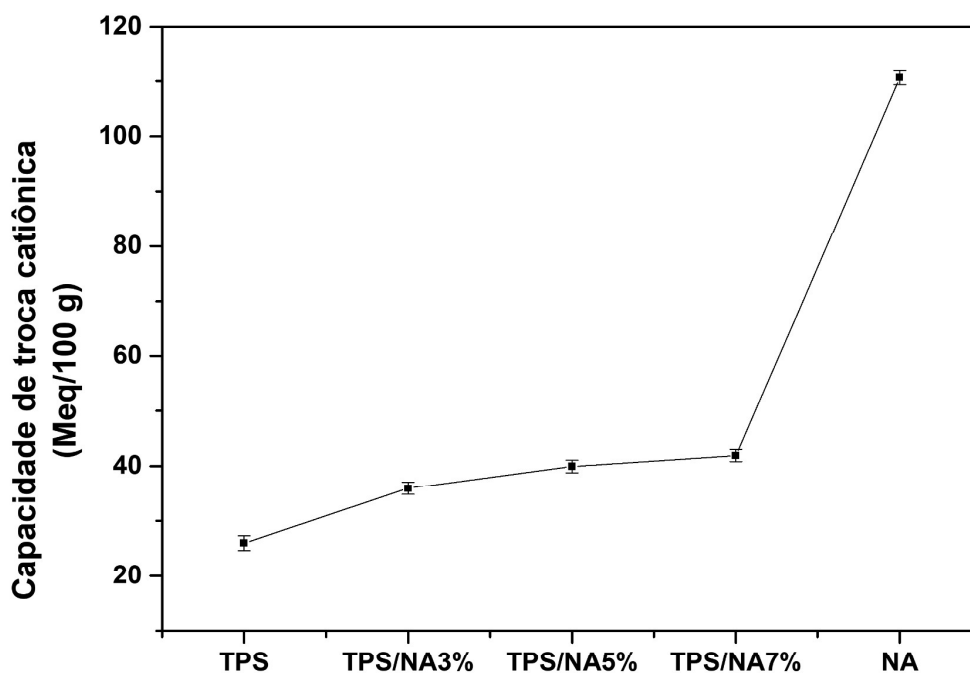
| Amostra | pH |
|----------------|-----------|
| TPS | 5,7 ± 0,4 |
| NA | 6,9 ± 0,1 |
| TPS/NA3% | 6,5 ± 0,1 |
| TPS/NA5% | 6,6 ± 0,3 |
| TPS/NA7% | 6,7 ± 0,1 |

Fonte: Autoria própria.

5.2.4 Estudo da capacidade de troca catiônica

A CTC corresponde à capacidade do material trocar íons com o meio, o que, em um condicionador de solo, reflete na maior disponibilidade de nutrientes para o meio. Dessa forma, pela Figura 12, observou-se que o aumento na porcentagem de adição de NA resultou em melhorias na propriedade de CTC (NA > TPS/NA7% > TPS/NA5% > TPS/NA3% > TPS). A montmorilonita, em particular, demonstra uma alta CTC devido à sua estrutura cristalina em camadas. Os cátions presentes na solução ao redor do nanocompósito podem penetrar e sair dessas camadas, possibilitando uma expansão ainda maior do material. Além disso, a CTC influencia as interações entre as moléculas de água e as partículas de argila, contribuindo para o aumento das propriedades de intumescimento, conforme representado na Figura 10. Esses resultados destacam a importância da adição de montmorilonita para aprimorar as propriedades desejadas nos nanocompósitos, tornando-os mais eficazes em diversas aplicações.

Figura 12: Capacidade de troca catiônica das amostras TPS, TPS/NA (3%, 5% e 7%) e NA.



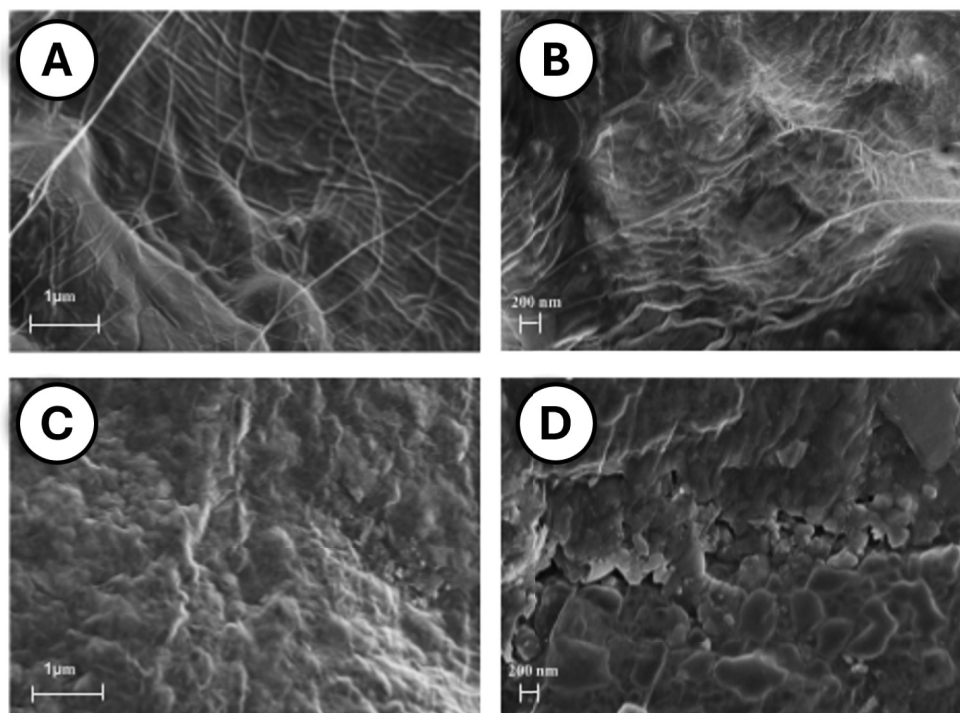
Fonte: Autoria própria.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após as caracterizações físicas, averiguou-se que o compósito TPS/NA7% foi aquele que se destacou dentre os demais, sendo aquele que mais intumescer, menos solubilizou e mais trocou cátions. Assim, sendo selecionado para testes mais refinados como o MEV, que tem por objetivo investigar a nível micro e nanoscópico como se dá a estrutura de uma dada amostra, o que pode ajudar a compreender suas propriedades macroscópicas.

Dessa forma, as micrografias obtidas por MEV das amostras de TPS (Figuras 13A-B), TPS/NA7% (Figuras 13C-D) foram apresentadas nas escalas de 1 μm e 200 nm. Nas micrografias, foi possível identificar longos filamentos característicos do TPS, refletindo sua estrutura polimérica intrínseca e sua tendência à formação de cadeias contínuas (Whistler et. al., 2012). No entanto, com a adição de NA, esses filamentos foram fragmentados, resultando em uma superfície significativamente mais rugosa e uma matriz estrutural mais frágil, como evidenciado pela formação de pequenos poros. Esse comportamento sugere que a NA atuou como um agente disruptivo, interferindo na continuidade da matriz de TPS e contribuindo para a criação de uma textura mais heterogênea.

Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com magnificação de 35000 x (coluna direita) e 50000 x (Coluna esquerda) das amostras TPS (A-B) e TPS/NA7% (C-D), respectivamente.

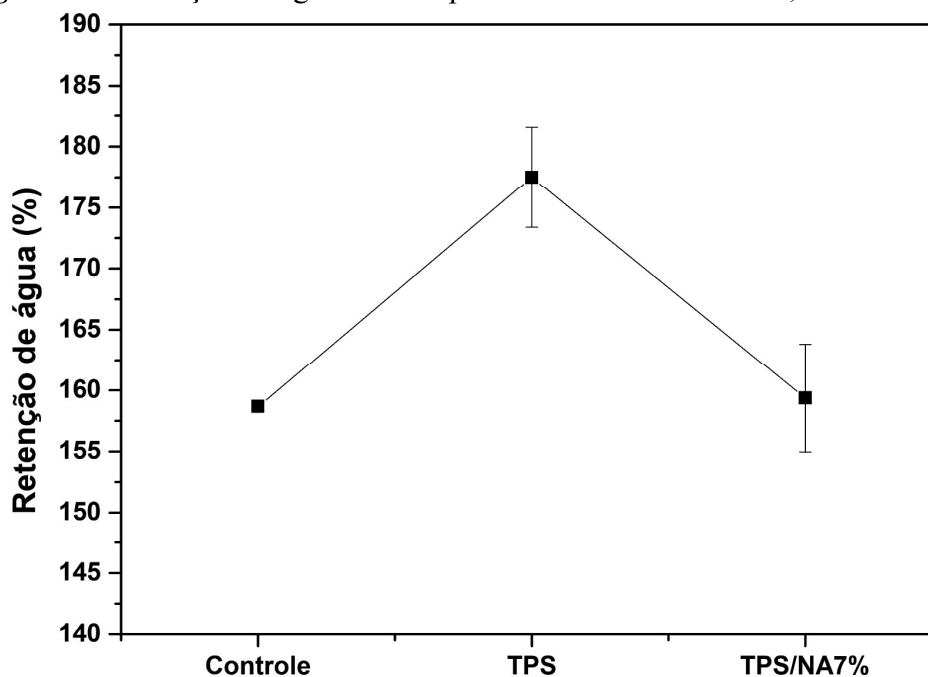


Fonte: Autoria própria.

5.4 Retenção de água no solo

Na Figura 14, o solo controle, sem aditivos (Controle), apresentou retenção inicial de água em torno de 160%, o que foi utilizado como referência. A adição de TPS ao solo aumentou esta retenção para aproximadamente 180%, o que foi atribuído à natureza higroscópica do TPS. Os grupos polares no TPS interagiram fortemente com as moléculas de água, formando ligações de hidrogênio e aumentando a absorção de água. Quando foi adicionada NA (TPS/NA7%), a retenção de água diminuiu ligeiramente, atingindo cerca de 170%. Isto sugeriu que a presença de NA influenciou a estrutura do compósito, tornando-a mais densa e reduzindo sua porosidade. Esta diminuição da porosidade resultou numa menor capacidade de retenção de água, à medida que o compósito se tornou menos permeável.

Figura 14: Retenção de água no solo para as amostras: Controle, TPS e TPS/NA7%.



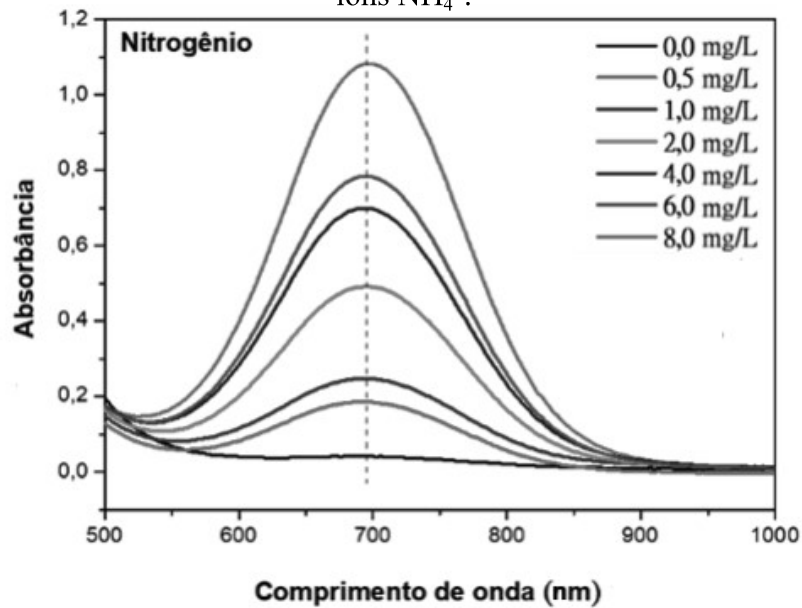
Fonte: Autoria própria.

5.5 Curvas de calibração

A fim de se estabelecer uma relação entre a absorbância observada por meio de análises UV-vis e de fotômetro de chama e a concentração dos íons NPK, empregou-se soluções de concentrações conhecidas para a construção de curvas analíticas para cada analito de interesse, como descrito em 4.6.2. Dessa forma, por meio da técnica de espectrofotometria UV-vis, obteve-se as curvas de absorção para os íons NH_4^+ e H_2PO_4^- , expostas nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

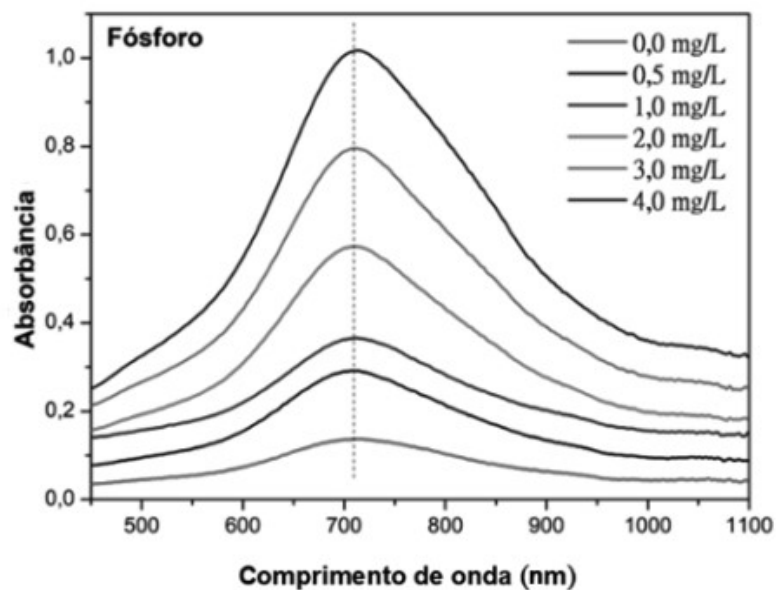
Para os espectros da Figura 15, têm-se suas intensidades de absorbância analisadas na faixa de 500-1000 nm, tendo como alvo a faixa de 700 nm das soluções de azul-de-salicílico. Assim, a medida dos íons NH_4^+ é feita de forma indireta, uma vez que tal composto é formado após a reação de ácido salicílico e NaOCl com os íons amônio já em solução. Seguiu-se de forma semelhante para o fósforo na Figura 16, cuja medida também se dá de forma indireta, devido à reação dos íons H_2PO_4^- , MoO_4^{2-} e VO_3^{2-} em solução que formam um complexo de coloração amarelada ao reagirem entre si, podendo ser identificado por meio da absorção de comprimentos de onda próximos à faixa de 700 nm.

Figura 15: Espectros de absorção obtidos a partir de soluções de concentração conhecidas de íons NH_4^+ .



Fonte: Autoria própria.

Figura 16: Espectros de absorção obtidos a partir de soluções de concentração conhecidas de íons H_2PO_4^- .

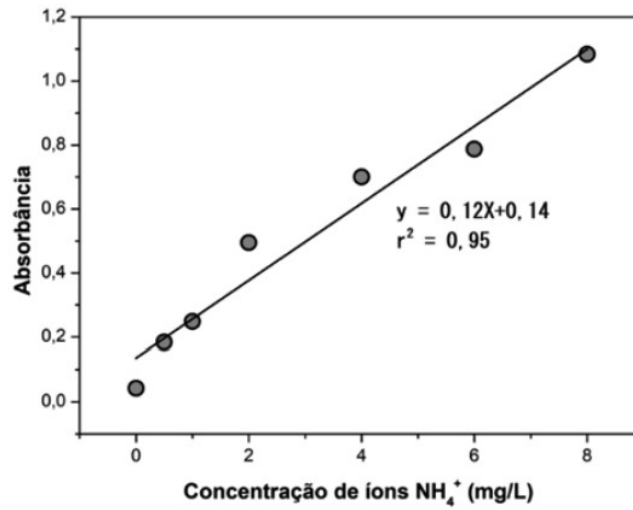


Fonte: Autoria própria.

Por meio das curvas de absorção das Figuras 15 e 16, construiu-se curvas analíticas (Figuras 17 e 18) para os íons NH_4^+ e H_2PO_4^- , de modo a correlacionar a absorbância de um dado comprimento de onda com concentração de solução. Também foi elaborada uma curva analítica para os íons K^+ (Figura 19) empregando-se soluções diluídas de KCl no fotômetro

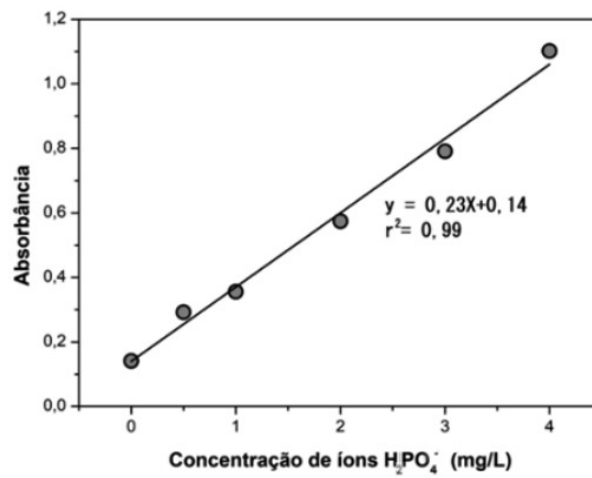
de chama. Nota-se igualmente em todas as curvas um comportamento semelhante à uma função afim do tipo $y=ax+b$.

Figura 17: Curva analítica para os íons NH_4^+ a serem analisados por UV-vis.



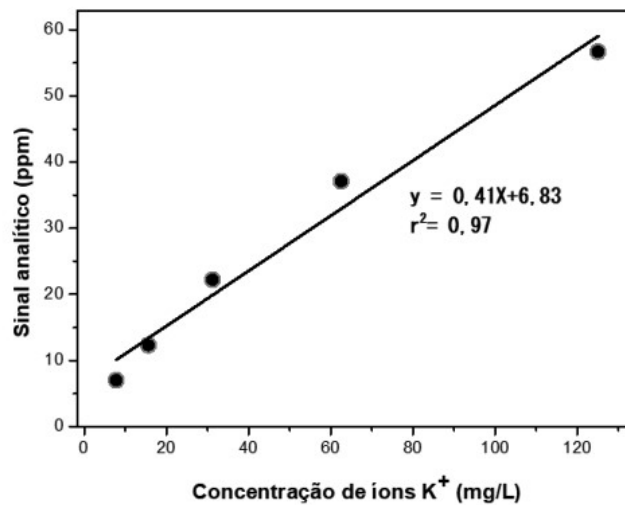
Fonte: Autoria própria.

Figura 18: Curva analítica para os íons H_2PO_4^- a serem analisados por UV-vis.



Fonte: Autoria própria.

Figura 19: Curva analítica para os íons K^+ a serem analisados pelo fotômetro de chamas.



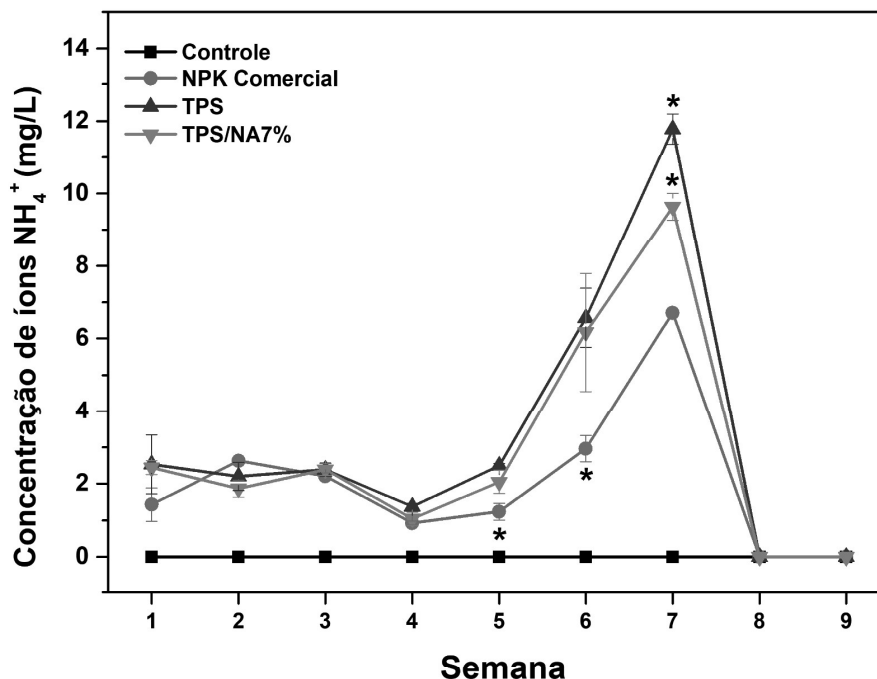
Fonte: Autoria própria.

Os coeficientes de determinação, R^2 , das três curvas analíticas apresentam valores acima de 0,9. Tal valor pode variar entre -1 e 1, de modo que quanto mais perto de 1, mais perfeita é a linearização dos pontos do gráfico, o que corresponde à uma maior acurácia das curvas obtidas e dos dados das amostras a serem processadas no UV-vis e no fotômetro de chamas.

5.6 Avaliação da liberação de íons NPK por lixiviação

Os resultados apresentados no gráfico da Figura 20 mostraram que o comportamento da lixiviação dos íons NH_4^+ foi relativamente linear até a quinta semana. O comportamento no geral foi bem semelhante, exceto para o controle, como já era esperado. A partir desse ponto, a concentração dos íons aumentou significativamente na sexta semana, sendo que o comportamento dos nanocompósitos foi estatisticamente semelhante. Na semana 7 foi alcançada a lixiviação máxima, seguida por uma queda abrupta até zerar na semana 8, que se manteve para a semana 9. Esse aumento na lixiviação de NH_4^+ pode ser atribuído à atividade microbiana que liberou compostos nitrogenados no solo (LIU et al., 2021; CARSWELL et al., 2018).

Figura 20: Concentração dos íons NH_4^+ após lixiviação em solo. * Amostras estatisticamente distintas do conjunto amostral para o mesmo intervalo de semanas.

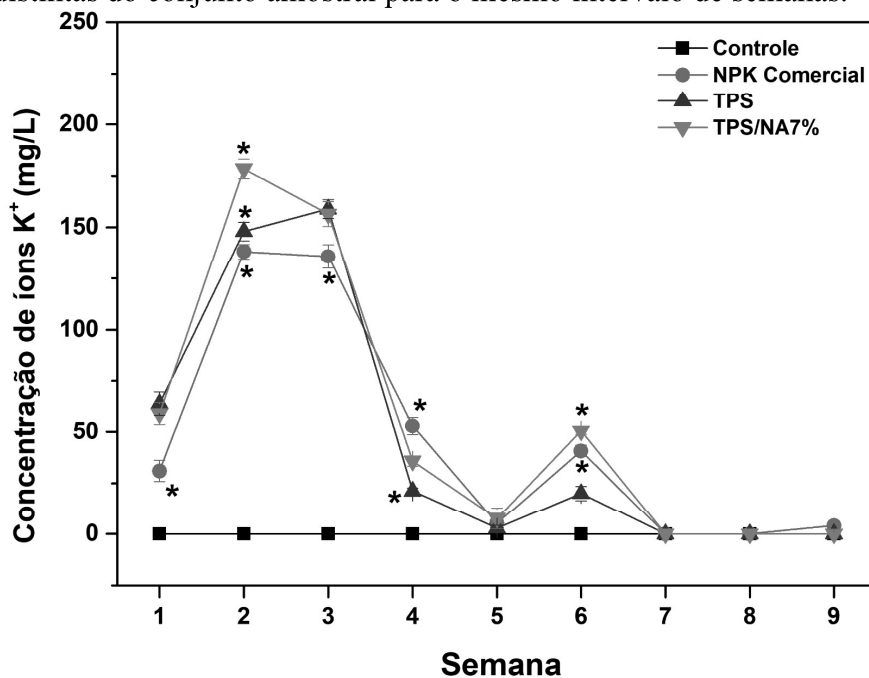


Fonte: Autoria própria.

Após a sexta semana, a amostra TPS mostrou um aumento na lixiviação de nitrogênio maior do que a TPS/NA7%. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de que o TPS serviu como fonte de alimento para os microrganismos, enquanto a NA se mostrou um ambiente não tão propício para sua proliferação. Tal hipótese foi confirmada pelos resultados do teste de atividade antimicrobiana, que mostrou uma maior capacidade inibitória de bactérias para o TPS/NA7% em comparação com o TPS.

O acompanhamento da lixiviação para os íons K^+ é mostrado na Figura 21, onde a concentração lixiviada aumentou expressivamente para a segunda semana, com diferença estatística entre todas as amostras. Entre as semanas 3 e 5 a quantidade lixiviada diminuiu drasticamente chegando a valores próximos de 0 na quinta semana, e posteriormente apresentou um leve aumento na semana 6. Nas semanas finais (7, 8 e 9) a lixiviação foi zerada, considerando o erro das medidas. O comportamento observado para a lixiviação de K^+ , na semana 6 também pode estar relacionado com a atividade microbiana que influenciou a liberação de potássio no solo (WAKEEL et al., 2022).

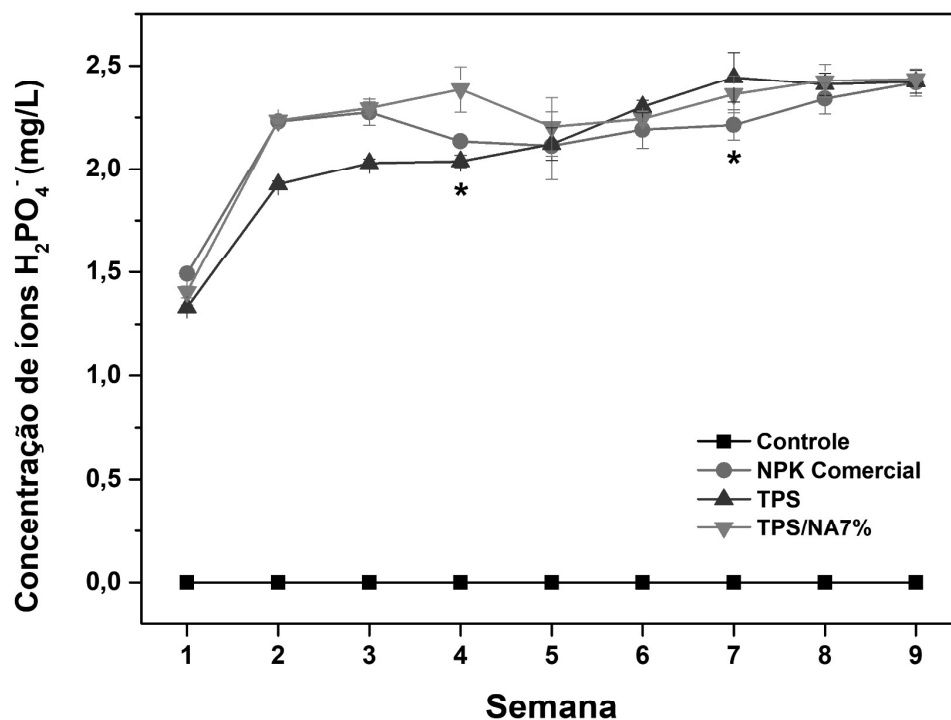
Figura 21: Concentração dos íons K^+ após lixiviação em solo. * Amostras estatisticamente distintas do conjunto amostral para o mesmo intervalo de semanas.



Fonte: Autoria própria.

Os íons $H_2PO_4^-$ apresentaram um aumento na lixiviação até a semana 4 (Figura 22), seguido por uma estabilização constante até a semana 9. Esse padrão pode ser explicado pelas propriedades químicas únicas do P, que tende a formar complexos insolúveis com minerais do solo, resultando em uma liberação mais constante ao longo do tempo (MACEDO et al., 2023). A interação do P com o nanocompósito pode não ter sido tão influenciada pelos componentes, que têm um impacto mais significativo na retenção de macronutrientes solúveis como N e K. Assim, a disponibilidade inicial e a dinâmica química do P no solo podem ter contribuído para uma taxa de lixiviação mais estável, visto que a fixação de P no solo ocorre de uma maneira diferente tendo em vista a transformação de P disponível para as plantas (lábil) e o que fica indisponível para as plantas (não-lábil) devida a interações com a própria estrutura do solo e outros íons presentes diferenciando-o do comportamento de N e K que foram mais eficientemente retidos e com maior disponibilidade (FERNÁNDEZ et al., 2008) pelo nanocompósito.

Figura 22: Concentração dos íons H_2PO_4^- após lixiviação em solo. * Amostras estatisticamente distintas do conjunto amostral para o mesmo intervalo de semanas.



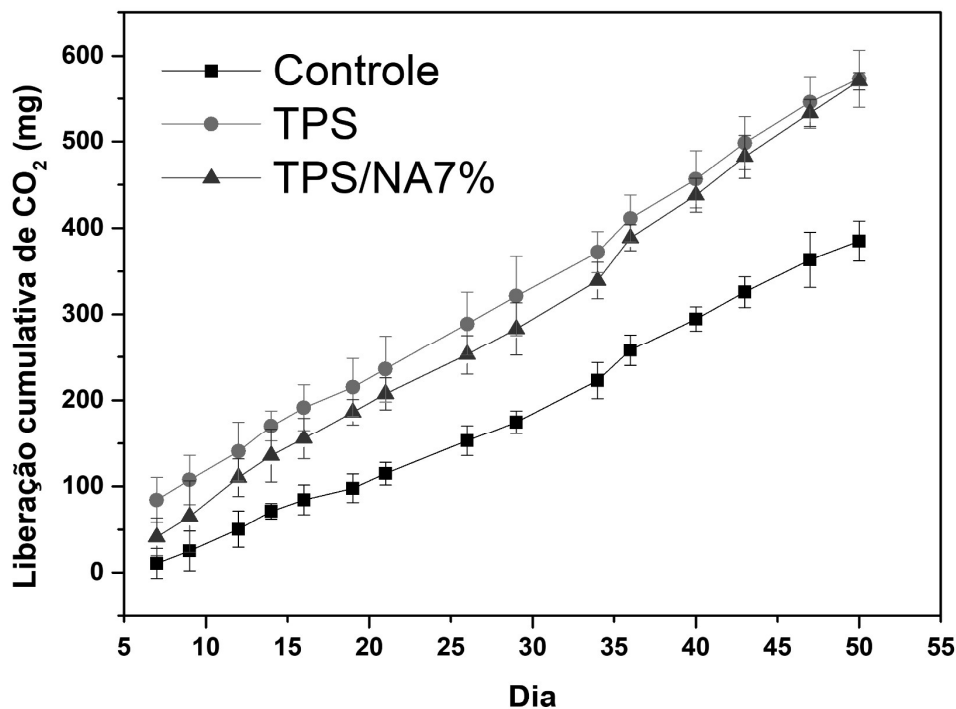
Fonte: Autoria própria.

Embora as concentrações de íons NH_4^+ , H_2PO_4^- e K^+ lixiviados tenham sido relativamente próximas entre os diferentes materiais, nota-se que o nanocompósito TPS/NA7% apresenta uma tendência de apresentar maiores concentrações de K e P lixiviados durante o experimento. Esse comportamento pode ser explicado pela composição específica deste nanocompósito. O TPS, que é uma matriz orgânica, oferece um ambiente propício para a retenção de nutrientes (CHANNAB et al., 2023) e proliferação de microrganismos (o que aumenta as concentrações de N), enquanto a NA contribui com uma estrutura porosa que pode aumentar a capacidade de absorção dos íons (MERINO et al., 2020). A combinação do TPS com a NA7% pode resultar em uma matriz mais estável, que reduz a solubilização e, conseqüentemente, a lixiviação dos íons K^+ e H_2PO_4^- . O efeito sinérgico desses componentes contribui para uma retenção mais eficiente dos macronutrientes, oferecendo uma fonte mais duradoura de K e P para as plantas. Esse desempenho superior na retenção de K e P pode ser particularmente vantajoso para práticas agrícolas, pois melhora a disponibilidade desses macronutrientes para as plantas e reduz a necessidade de fertilização frequente, contribuindo para a sustentabilidade e a eficiência do uso de fertilizantes.

5.7 Biodegradação em solo

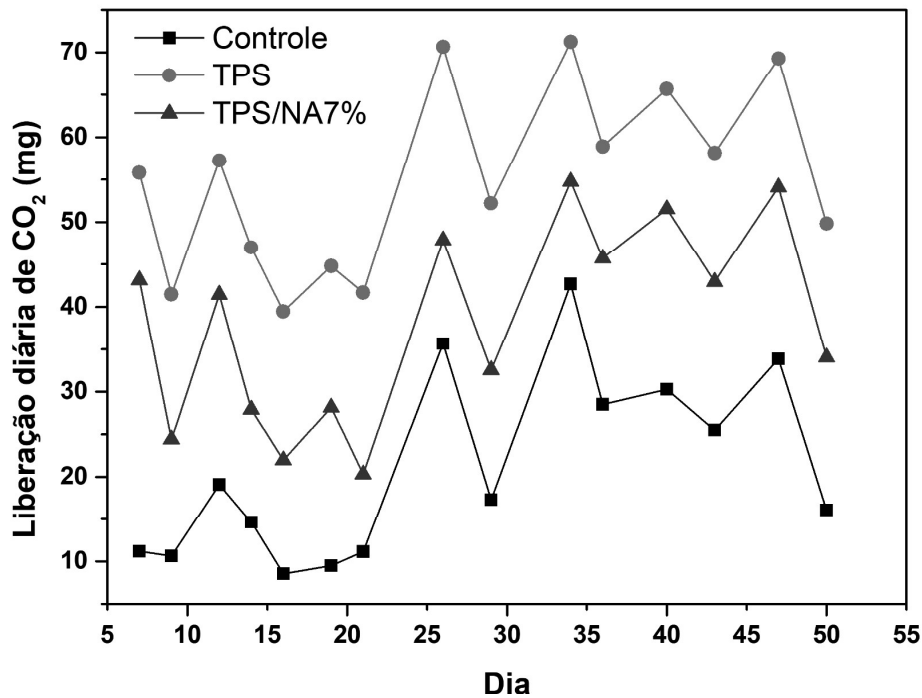
Os materiais TPS e TPS/NA7% foram avaliados quanto à sua biodegradabilidade, juntamente com uma amostra controle de solo puro. O perfil de biodegradação das amostras, monitoradas ao longo de 50 dias, está exposto com base na liberação cumulativa de CO₂ (Figura 23) e na liberação diária de CO₂ (Figura 24).

Figura 23: Desempenho de biodegradação em solo das amostras TPS e TPS/NA7% em relação à liberação cumulativa de CO₂.



Fonte: Autoria própria.

Figura 24: Desempenho de biodegradação em solo das amostras TPS e TPS/NA7% em relação à liberação diária de CO₂.



Fonte: Autoria própria.

A análise dos resultados da liberação cumulativa de CO₂ mostrou, no geral em valores absolutos, um comportamento semelhante para as amostras quanto a produção, contudo é notável que a amostra de TPS mantém a maior taxa de liberação de CO₂, com a TPS/NA7% logo em seguida. Entretanto, a taxa de liberação é estatisticamente semelhante entre as amostras na maioria dos pontos medidos, mas quando o conjunto amostral é comparado ao controle, é possível observar uma diferença significativa na eliminação de CO₂.

Assim, a amostra TPS é a que apresenta maior liberação de CO₂, o que significa maior biodegradabilidade quando comparada àquela com argila, sendo tal comportamento já observado em outros trabalhos da literatura. Angelo et al. (2021) estudaram a degradação biológica de amostras de quitosana e argila montmorilonita e observaram que a argila retarda a degradação da matriz polimérica e atribuíram isso a restrição do movimento segmentar na interface, que diminui o acesso de microrganismos para atacar o polímero. Essa redução também é correlacionada em outros estudos à indisponibilidade do crescimento do microrganismo nas partículas de argila, reduzindo sua funcionalidade (PEROTTI et al., 2017).

Ao se analisar o perfil de liberação diária, apesar da oscilação nas quantidades eliminadas já observado na literatura (ANGELO et al., 2021), foi possível concluir novamente que a amostra TPS apresenta uma maior liberação de CO₂, e que a amostra com NA tem uma biodegradação inferior ao TPS, com perfil de liberação maior que o do controle. Observando as curvas, foi possível distinguir 4 comportamentos gerais distintos para os intervalos de dias avaliados. Entre o 1º e o 21º dia de análises o controle apresentou liberação máxima de 19 mg de CO₂, mas na maioria dos dias a liberação foi próxima a 10 mg. Já para a amostra de TPS a máxima liberada foi de 57 mg, e de aproximadamente 40 mg para a amostra de TPS/NA7%. Já no 25º dia todas as amostras tiveram aumento expressivo mas proporcional na eliminação de CO₂. Entre o 35º e o 47º dia houve uma estabilização na eliminação, seguida por uma queda abrupta no 50º onde a análise foi encerrada.

Essas fases comportamentais podem ser atribuídas à difusão do NPK através da matriz polimérica, pois o nutriente é liberado da estrutura do material, principalmente da rede do TPS, o que explicaria também sua maior taxa de biodegradação, uma vez que as moléculas de água e os microrganismos têm mais sítios para interagir com a matriz polimérica. Foi possível observar que entre o 14º e o 21º dia, coincide com a maior liberação dos íons H₂PO₄⁻ (Figura 22), e dos íons K⁺ (Figura 21) que se manteve elevada até o 25º dia, período de alta liberação de CO₂. As altas eliminações que se mantêm após esse período corroboram com a fase de maior liberação de NH₄⁺ (Figura 20), pois os microrganismos têm seu crescimento favorecido pelo nitrogênio.

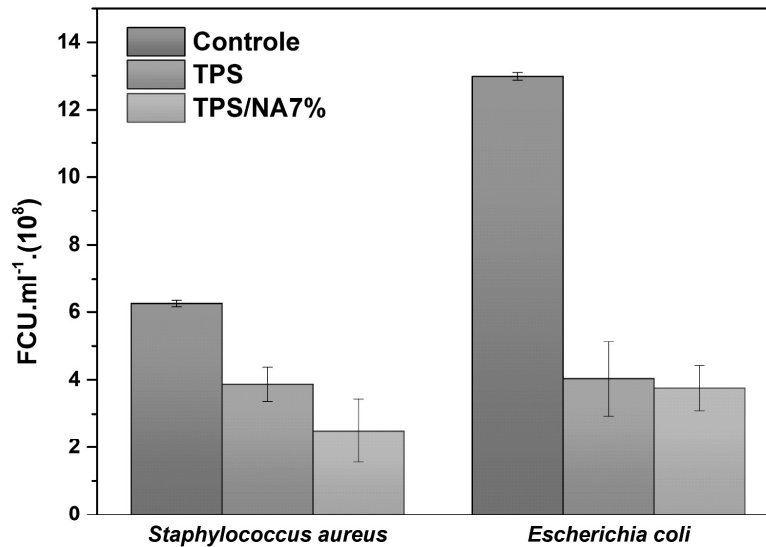
5.8 Atividade antimicrobiana

O efeito do condicionador de solo no crescimento bacteriano de *S. aureus* e *E. coli* está representado na Figura 25. Um maior efeito bacteriostático foi observado para *S. aureus*, inibindo 68,5% para o TPS e 70,8% para o TPS/NC7%. Para *E. coli*, o TPS inibiu em 38,3% o crescimento, enquanto para o TPS/NC7% a inibição foi de 59,4%.

Para *S. aureus* as amostras TPS e TPS/NA7% tiveram uma diferença significativa com relação ao controle, mas entre si não foram tão significativas. Para *E. coli*, o comportamento segue de forma semelhante, com diferença significativa entre o controle e as amostras TPS e TPS/NA7%, todavia, não se observa grande diferença entre estes com TPS em sua composição. O estudo de Levana et al. (2023), com nanocompósitos à base de nanoargila, apresentou resultados de inibição similares ao deste estudo. O efeito

bacteriostático é explicado pela composição do condicionador de solo. A nanoargila possui alta atividade antibacteriana (LEVANA et al., 2023). Por fim, os resultados demonstraram que o condicionador tem efeito inibitório nos microrganismos testados.

Figura 25: Atividade antimicrobiana do condicionador de solo para as amostras de TPS e TPS/NC7% em *S. aureus* em *E. coli*.

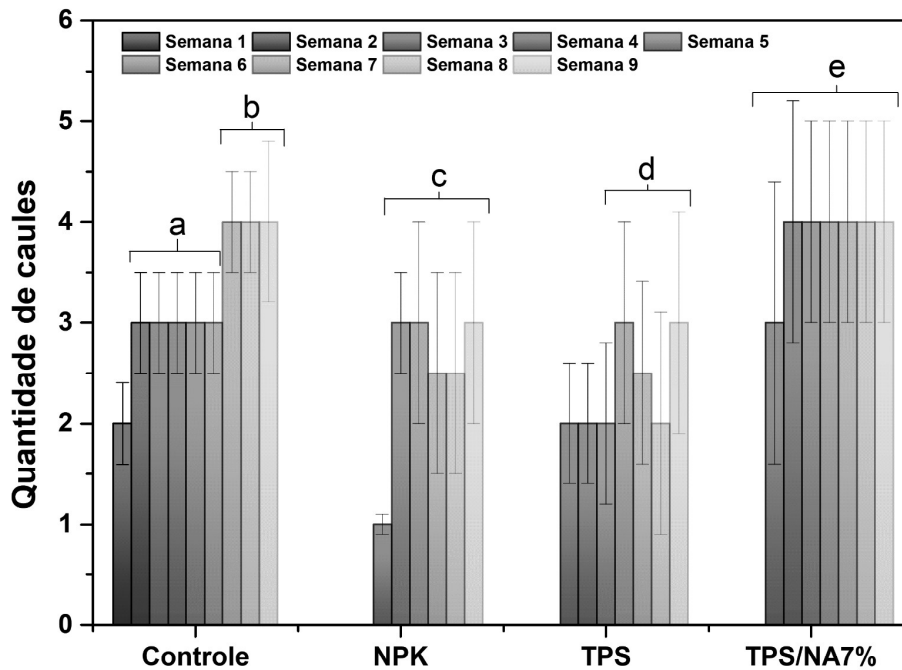


Fonte: Autoria própria.

5.9 Eficácia dos condicionadores de solo no cultivo do tomate cereja vermelho

A eficácia dos condicionadores de solo elaborados neste estudo foi testada através de um estudo de campo com o cultivo de tomate cereja vermelho. O desenvolvimento das mudas foi monitorado semanalmente durante um período de 9 semanas (2 meses), registrando-se o número de caules, medindo-se a altura das mudas a partir do momento do plantio das sementes e o número de folhas. A Figura 26 mostra os resultados das contagens de caules, onde foi observado que as primeiras mudas a emergir, já na primeira semana de monitoramento, eram do grupo controle, sem nenhum tratamento aplicado no solo antes do plantio. Em seguida, TPS e TPS/NA7% iniciaram o desenvolvimento na terceira semana. As mudas no solo adubado com NPK comercial, sem a presença dos condicionadores de solo, foram as últimas a emergir, brotando somente após 4 semanas. O atraso dos demais tratamentos em relação ao controle pode ser atribuído ao efeito de dormência causado pelo fertilizante NPK, fenômeno biomolecular complexo onde as sementes retardam a germinação até que o ambiente atinja condições ideais (SAJEEV et al., 2024). Esse resultado está de acordo com o fato de que a amostra NPK foi a última a emergir no geral, pois liberou o fertilizante de forma mais descontrolada e direta no solo.

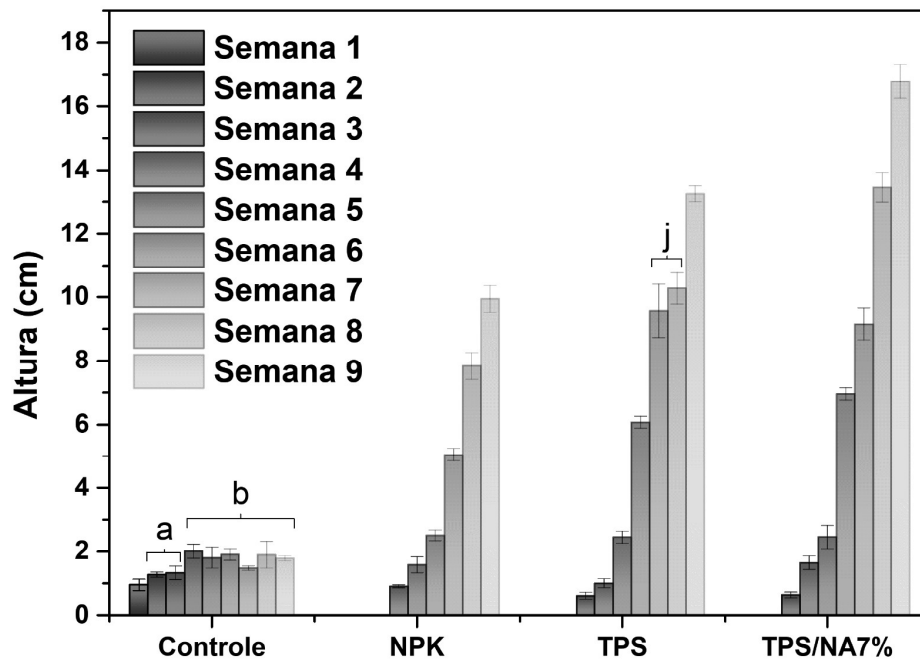
Figura 26: Monitoramento semanal do desenvolvimento da quantidade de caules de tomate cereja vermelho ao longo de 9 semanas. a, b, c, d, e estatisticamente iguais.



Fonte: Autoria própria.

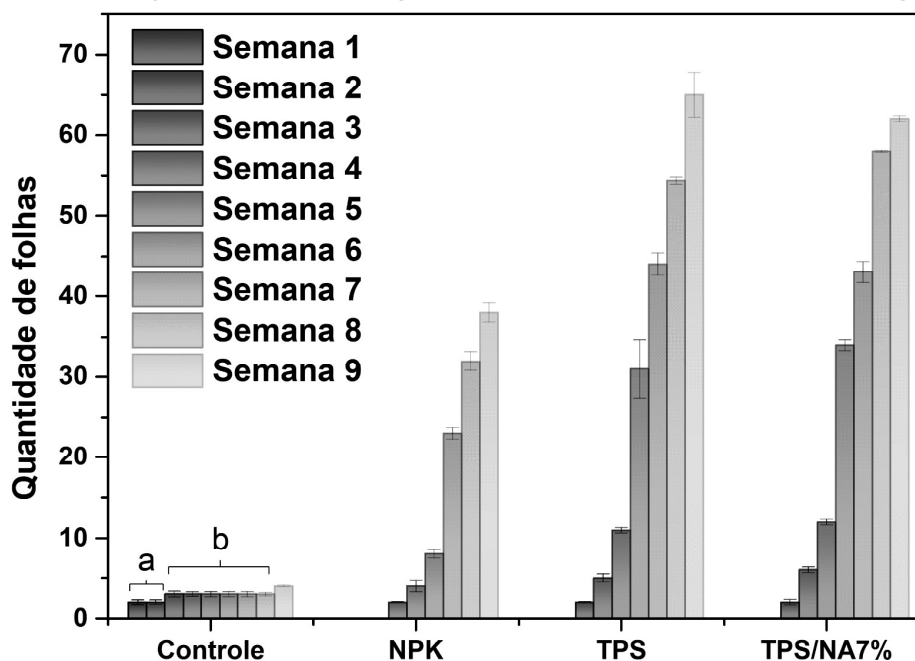
Uma redução desse efeito ao longo do tempo também foi observada nas demais amostras, exceto o controle, que surgiram uma semana antes do NPK, indicando que esses compostos estabeleceram um meio adequado mais rapidamente. Ao longo das semanas, o número de hastes por amostra apresentou estabilidade geral, com um aumento entre as semanas 6 e 7, provavelmente devido ao pico de liberação de íons observado nas Figuras 20, 21 e 22. Os tratamentos NPK e TPS exibiram contagens de caules semelhantes, enquanto o controle se alinhou com TPS/NA7% durante as últimas três semanas.

Figura 27: Monitoramento semanal do desenvolvimento da altura das mudas de tomate cereja vermelho ao longo de 9 semanas. a, b, j estatisticamente iguais.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28: Monitoramento semanal do desenvolvimento da quantidade de folhas das mudas de tomate cereja vermelho ao longo de 9 semanas. a, b estatisticamente iguais.

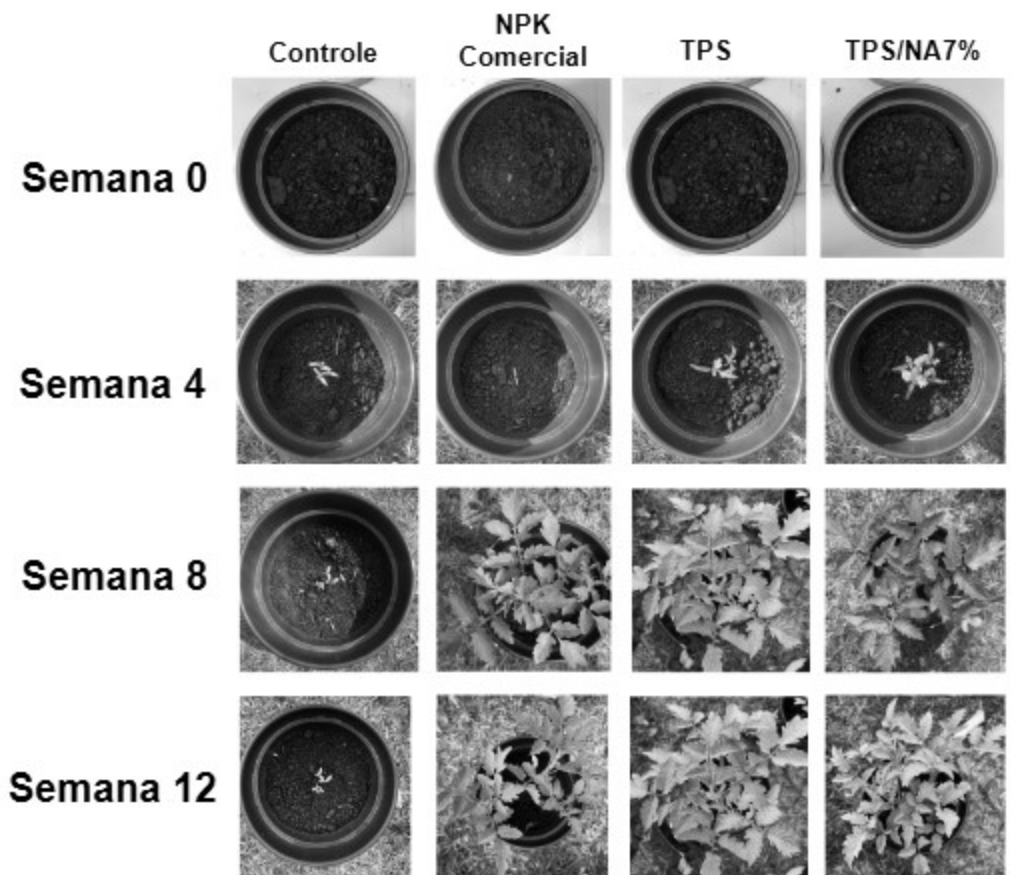


Fonte: Autoria própria.

A altura e a contagem de folhas (Figuras 27 e 28, respectivamente) apresentaram comportamento semelhante entre as amostras. O controle permaneceu sem aumentos

significativos nesses parâmetros, enquanto NPK, TPS e TPS/NA7% seguiram padrão exponencial semelhante, com TPS/NA7% apresentando a maior altura média e TPS a maior contagem média de folhas. Apesar de ter sido a primeira a germinar, a amostra controle foi rapidamente superada pelas demais amostras, mesmo em condições idênticas de crescimento. Conforme observado na Figura 27, seu crescimento foi significativamente inferior ao das demais amostras, e suas folhas apresentaram tonalidade levemente amarelada (Figura 29), sugerindo que a falta de água pode ter sido um fator chave para sua estagnação (FAHAD et al., 2017).

Figura 29: Evolução das mudas de tomate cereja vermelho ao longo de 12 semanas.



Fonte: Autoria própria.

Todas as amostras foram regadas diariamente com 100 mL de água, mas essa estagnação, aliada ao amarelecimento das folhas, pode ser atribuída à atuação dos nanocompósitos como hidrogel. À medida que o NPK líquido foi liberado no solo, a rede polimérica inchou com água, que foi então gradualmente liberada no solo. A ocorrência deste fenômeno na semana 8 indica uma possível correlação com o comportamento de liberação dos compósitos das Figura 19, 20 e 21, onde após o pico de liberação do fertilizante, os

compósitos se desintegraram, dificultando o atendimento das demandas hídricas das mudas de tomate. No caso da amostra NPK, o amarelecimento das folhas não foi observado já na semana 8, provavelmente por ter sido a última a germinar, resultando em menor demanda hídrica em relação às demais.

Assim, de forma geral, a amostra TPS/NA7% apresentou os melhores resultados, com maior número de caules e altura. Apesar de ter um pouco menos de folhas que TPS, o nanocompósito contendo argila destaca-se globalmente, pois a presença de mais caules e altura aumenta a sua área de superfície para fotossíntese, aumentando potencialmente a produção de energia da planta e, conseqüentemente, a produção de flores e frutos (PESSARAKLI, 2024). Além disso, devido à quebra precoce da dormência das sementes, consegue produzir esses recursos mais rapidamente que somente com o uso direto de NPK, fazendo com que o TPS/NA7% se destaque no teste de cultivo. Entretanto, todos os compósitos produzidos apresentaram resultados superiores ao controle e ao fertilizante comercial.

6. CONCLUSÕES

Com a realização do presente trabalho, foram obtidos três nanocompósitos TPS/NA nas proporções de 3%, 5% e 7%, respectivamente, de modo a todos apresentarem potencial uso como condicionadores de solo. Análises posteriores demonstraram a interação entre seus componentes e suas propriedades físicas, avaliando que os materiais apresentam capacidade de reter líquidos, resistência mecânica, pH e CTC esperados pela teoria. Dessa forma, o TPS/NA7% foi selecionado como o melhor nanocompósito desenvolvido, tendo em vista sua menor solubilidade em água, minimizando as chances de lixiviação, e por apresentar maior intumescimento e melhor CTC em comparação aos outros testados.

Experimentos de microscopia revelaram que o TPS/NA7% apresenta uma textura heterogênea, tendo a NA atuado como agente disruptivo na matriz original de TPS, ocasionando um material com superfície significativamente mais rugosa e uma matriz estrutural mais frágil. Tais características refletem nos resultados dos testes performáticos do compósito TPS/NA7%, revelando que ele promoveu uma absorção eficiente de nutrientes e uma redução na lixiviação de íons NPK. Testes realizados em tomate cereja confirmaram a eficácia prática deste nanocompósito, demonstrando a sua capacidade de melhorar o crescimento das plantas e a saúde do solo em condições reais de cultivo. Por fim, o presente trabalho também contribuiu para a elaboração de um dispositivo mais biodegradável e economicamente atraente devido a seus materiais de baixo custo, além de práticas agrícolas mais precisas e sustentáveis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEWALE, Peter; YANCHESHMEH, Marziehossadat Shokrollahi; LAM, Edmond. Starch modification for non-food, industrial applications: Market intelligence and critical review. **Carbohydrate Polymers**, v. 291, p. 119590, 2022.

AL-OQLA, Faris M.; HAYAJNEH, Mohammed T.; NAWAFLEH, Nashat. Advanced synthetic and biobased composite materials in sustainable applications: a comprehensive review. **Emergent Materials**, v. 6, n. 3, p. 809-826, 2023.

ALVES, Cristiano et al. Sustainable design procedure: the role of composite materials to combine mechanical and environmental features for agricultural machines. **Materials & Design**, v. 30, n. 10, p. 4060-4068, 2009.

ANGELO, Luciana Moretti; FRANÇA, Débora; FAEZ, Roselena. Biodegradation and viability of chitosan-based microencapsulated fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 257, p. 117635, 2021.

AOUADA, Fauze A.; DE MOURA, Marcia R. Nanotechnology applied in agriculture: Controlled release of agrochemicals. **Nanotechnologies in food and agriculture**, p. 103-118, 2015

ATHAWALE, V. D.; LELE, Vidyagauri. Graft copolymerization onto starch. II. Grafting of acrylic acid and preparation of its hydrogels. **Carbohydrate polymers**, v. 35, n. 1-2, p. 21-27, 1998.

BABLA, Mohammad et al. Value-added products as soil conditioners for sustainable agriculture. **Resources, conservation and recycling**, v. 178, p. 106079, 2022.

BANGAR, Sneha Punia et al. Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 30, p. 100743, 2021.

BAULI, Clara R. et al. Eco-friendly carboxymethyl cellulose hydrogels filled with nanocellulose or nanoclays for agriculture applications as soil conditioning and nutrient carrier and their impact on cucumber growing. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 623, p. 126771, 2021.

BERGAYA, Faiza; LAGALY, Gerhard. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. **Developments in clay science**, v. 1, p. 1-18, 2006.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Introduction to clay science: techniques and applications. In: **Developments in Clay Science**. Elsevier, 2013. p. 1-7.

BHARDWAJ, Deepesh et al. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer. **Journal of hazardous materials**, v. 227, p. 292-300, 2012.

BINNER, I. et al. Potassium adsorption and release properties of clays in peat-based horticultural substrates for increasing the cultivation safety of plants. **Applied Clay Science**, v. 145, p. 28-36, 2017.

BRIGATTI, Maria Franca; GALAN, Emilio; THENG, B. K. G. Structure and mineralogy of clay minerals. In: **Developments in clay science**. Elsevier. p. 21-81, 2013.

CALCAGNILE, Paola et al. Biodegradable poly (lactic acid)/cellulose-based superabsorbent hydrogel composite material as water and fertilizer reservoir in agricultural applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 21, p. 47546, 2019.

CARSWELL, A. M. et al. Impact of microbial activity on the leaching of soluble N forms in soil. **Biology and fertility of soils**, v. 54, p. 21-25, 2011

CARVALHO, Antonio JF. Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic materials. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**, p. 321-342, 2008.

CHANNAB, Badr-Eddine et al. Starch-based controlled release fertilizers: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 238, p. 124075, 2023.

COPELAND, Les et al. Form and functionality of starch. **Food hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527-1534, 2009.

CORRADINI, Elisângela et al. Amido termoplástico. 2007.

DA SILVA, F. C. et al. **Métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo**. 2009.

DESHMANE, C. et al. On striking variation in impact toughness of polyethylene–clay and polypropylene–clay nanocomposite systems: the effect of clay–polymer interaction. **Materials Science and engineering: A**, v. 458, n. 1-2, p. 150-157, 2007.

DOYLE, J. J.; HAMLYN, F. G. Effects of different cropping systems and of a soil conditioner (VAMA) on some soil physical properties and on growth of tomatoes. **Canadian journal of soil science**, v. 40, n. 1, p. 89-98, 1960.

FAHAD, Shah et al. Crop production under drought and heat stress: plant responses and management options. **Frontiers in plant science**, v. 8, p. 1147, 2017.

FERNÁNDEZ R, Iván Ernesto et al. Reversibilidade de fósforo não-lábil em solos submetidos à redução microbiana e química: II-extrações sucessivas do fósforo pela resina de troca aniônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2319-2330, 2008.

FLOODY, M. Calabi et al. Natural nanoclays: applications and future trends—a Chilean perspective. **Clay Minerals**, v. 44, n. 2, p. 161-176, 2009.

GARBOWSKI, Tomasz et al. An overview of natural soil amendments in agriculture. **Soil and Tillage Research**, v. 225, p. 105462, 2023.

GHISMAN, Viorica et al. A new composite material with environmental implications for sustainable agriculture. **Materials**, v. 16, n. 19, p. 6440, 2023.

GUALTIERI, Alessandro F. et al. Structural characterization of the clay mineral illite-1M. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 2, p. 402-415, 2008.

GUGGENHEIM, Stephen; MARTIN, Robert T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clays and clay minerals**, v. 43, n. 2, p. 255-256, 1995.

HAQUE, A. et al. Fabrication of composites reinforced with lignocellulosic materials from agricultural biomass. In: **Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials**. Woodhead Publishing, 2017. p. 179-191.

HIMMAH, Nur Izza Faiqotul; DJAJAKIRANA, Gunawan; DARMAWAN, Darmawan. Nutrient release performance of starch coated NPK fertilizers and their effects on Corn growth. **SAINS TANAH-Journal of Soil Science and Agroclimatology**, v. 15, n. 2, p. 104-114, 2018.

HUANG, Xiaosong; NETRAVALI, Anil. Characterization of flax fiber reinforced soy protein resin based green composites modified with nano-clay particles. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 10, p. 2005-2014, 2007.

INSTITUTO GEOGRÁFICO AGUSTÍN CODAZZI - IGAC. **Métodos analíticos del laboratorio de suelos**. Ed. IGAC - Subdirección Agrológica 6ta. Edición, 2006.

JAHROMI, Saeed Ghaffarpour; KHODAII, Ali. Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. **Construction and building materials**, v. 23, n. 8, p. 2894-2904, 2009.

JANSSEN, Leon; MOSCICKI, Leszek (Ed.). **Thermoplastic starch: a green material for various industries**. John Wiley & Sons, 2009.

JIN, Yi et al. Dynamic response of cadmium immobilization to a Ca-Mg-Si soil conditioner in the contaminated paddy soil. **Science of the Total Environment**, v. 908, p. 168394, 2024.

JOUSSEIN, E. et al. Halloysite clay minerals—a review. **Clay minerals**, v. 40, n. 4, p. 383-426, 2005.

KAWASHIMA, Shiho et al. A review of the effect of nanoclays on the fresh and hardened properties of cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 147, p. 106502, 2021.

KOME, Georges Kogge et al. Influence of clay minerals on some soil fertility attributes: a review. **Open Journal of Soil Science**, v. 9, n. 9, p. 155-188, 2019.

KOPITTKE, Peter M. et al. Soil and the intensification of agriculture for global food security. **Environment international**, v. 132, p. 105078, 2019.

KUAI, Linping; DOULAMI, Farida; VERSTRAETE, Willy. Sludge treatment and reuse as soil conditioner for small rural communities. **Bioresource Technology**, v. 73, n. 3, p. 213-219, 2000.

LAGALY, G.; STANGE, H.; WEISS, A. Über quasikristalline Strukturen bei der Flockung von Montmorilloniten und die Ausbildung diffuser Ionendoppelschichten in Nitrobenzol. **Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere**, v. 250, p. 675-682, 1972.

LERMA, Tulio A.; PALENCIA, Manuel; COMBATT, Enrique M. Soil polymer conditioner based on montmorillonite-poly (acrylic acid) composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 18, p. 46211, 2018.

LEVANA, Odelia et al. Development of nanoclay-based nanocomposite surfaces with antibacterial properties for potential biomedical applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 120, p. 448-459, 2023.

LI, Shuhong et al. Carbon nanotubes/polydopamine/ZSM-5 composite soil conditioner with good controlled release and adsorption properties. **Langmuir**, v. 38, n. 32, p. 9928-9939, 2022.

LIU, Heyong et al. Effects of nitrogen addition on plant-soil micronutrients vary with nitrogen form and mowing management in a meadow steppe. **Environmental Pollution**, v. 289, p. 117969, 2021.

MA, X. F.; YU, J. G.; WANG, Ning. Fly ash-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate polymers**, v. 67, n. 1, p. 32-39, 2007.

MACEDO, Júlia Rodrigues et al. The management of phosphate fertilization affects soil phosphorus and yield of autumn/winter crops. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 45, p. 57336, 2023.

MERINO, Danila et al. Nanoclay as carriers of bioactive molecules applied to agriculture. **Handbook of nanomaterials and nanocomposites for energy and environmental applications**, p. 1-22, 2020.

MERT, Mehmet Selçuk et al. Form-stable oleic acid based polyHIPE/nanoclay framework supported composite phase change materials for low-temperature latent heat storage. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 50, p. 102569, 2024.

MEUNIER, Alain; VELDE, Bruce D. **Illite: Origins, evolution and metamorphism**. Springer Science & Business Media, 2013.

NADIMINTI, Pavani P. et al. Use of Mg–Al nanoclay as an efficient vehicle for the delivery of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 12, p. 10962-10970, 2019.

NAKARAMONTRI, Yeampon et al. Composites of thermoplastic starch/natural rubber blends for fertilizer-releasing in agriculture. **Industrial Crops and Products**, v. 187, p. 115522, 2022.

NBR, ABNT ABNT. 14283-Resíduos em solos-Determinação da biodegradação pelo método respirométrico. **Associação Brasileira de Normas Técnicas-NBR**, p. 1-8, 1999.

NIMAH, M. N.; RYAN, J.; CHAUDHRY, M. A. Effect of synthetic conditioners on soil water retention, hydraulic conductivity, porosity, and aggregation. **Soil Science Society of America Journal**, v. 47, n. 4, p. 742-745, 1983

ODOM, I. E. Smectite clay minerals: properties and uses. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 311, n. 1517, p. 391-409, 1984.

OJOGBO, Ewomazino; OGUNSONA, Emmanuel O.; MEKONNEN, Tizazu H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials today sustainability**, v. 7, p. 100028, 2020.

OU, Yanjun et al. The effect of a fly ash-based soil conditioner on corn and wheat yield and risk analysis of heavy metal contamination. **Sustainability**, v. 12, n. 18, p. 7281, 2020.

PAL, Anamika et al. Clay-Nanocomposite based smart delivery systems: a promising tool for sustainable farming. **ACS Agricultural Science & Technology**, v. 3, n. 1, p. 3-16, 2022.

PAL, Kunal; PAL, S. Development of porous hydroxyapatite scaffolds. **Materials and Manufacturing Processes**, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 325-328, 2006.

PANOVA, I. G. et al. Soil conditioners based on anionic polymer and anionic micro-sized hydrogel: A comparative study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 610, p. 125635, 2021.

PARKER, Roger; RING, Stephen G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, n. 1, p. 1-17, 2001.

PASSARETTI, María Gabriela et al. Thermoplastic starch and mica clay composites as biodegradable mulching films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 10, p. 4394-4405, 2022.

PENG, Chenliang et al. A periodic DFT study of adsorption of water on sodium-montmorillonite (001) basal and (010) edge surface. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 308-316, 2016.

PERERA, Maheshika et al. Nanoclay composites as agrochemical carriers. In: **Clay Composites: Environmental Applications**. Singapore: Springer Nature Singapore, 543-557, 2023.

PEROTTI, Gustavo F. et al. Nanocomposites Based on Cassava Starch and Chitosan-Modified Clay: Physico-Mechanical Properties and Biodegradability in Simulated Compost Soil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 4, p. 649-658, 2017

PESSARAKLI, Mohammad (Ed.). **Handbook of photosynthesis**. CRC press, 2024.

RAY, V. V.; BANTHIA, A. K.; SCHICK, C. Fast isothermal calorimetry of modified polypropylene clay nanocomposites. **Polymer**, v. 48, n. 8, p. 2404-2414, 2007.

SAIKIA, N. J. et al. Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. **Applied clay science**, v. 24, n. 1-2, p. 93-103, 2003.

SAJEEV, Nikita; KOORNNEEF, Maarten; BENTSINK, Leónie. A commitment for life: Decades of unraveling the molecular mechanisms behind seed dormancy and germination. **The Plant Cell**, v. 36, n. 5, p. 1358-1376, 2024.

SARKAR, Soham et al. Multi-level image segmentation based on fuzzy-Tsallis entropy and differential evolution. In: **2013 IEEE international conference on fuzzy systems (FUZZ-IEEE)**. IEEE, p. 1-8, 2013.

SCHIRMER, Markus; JEKLE, Mario; BECKER, Thomas. Starch gelatinization and its complexity for analysis. **Starch-Stärke**, v. 67, n. 1-2, p. 30-41, 2015.

SHAHABADI, Ali Zare; KARGARI, Ali; TAYEBI, Atousa. Evaluation of the effectiveness of poly (phenyl sulfone)/nanoclay mixed matrix membranes for carbon dioxide/methane separation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 121, p. 103792, 2022.

SHAVIV, A.; RAVINA, I.; ZASLAVSKY, D. Field evaluation of methods of incorporating soil conditioners. **Soil and tillage Research**, v. 9, n. 2, p. 151-160, 1987.

SHINDE, Reshma et al. Soil conservation: Today's need for sustainable development. **Agriculture & Food: e-Newsletter**, v. 1, n. 5, p. 175-183, 2019.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric identification of organic compounds**. Hoboken, Nj: Wiley, 2015.

SING, K. S. W. **Adsorption, surface area, and porosity**. Academic press, 1967.

SOLLINS, Phillip; ROBERTSON, G. Ph; UEHARA, Goro. Nutrient mobility in variable-and permanent-charge soils. **Biogeochemistry**, v. 6, p. 181-199, 1988.

SOUZA, Roberta CR; ANDRADE, Cristina T. Investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch. **Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute**, v. 21, n. 1, p. 17-24, 2002.

STEPTO, R. F. T. The processing of starch as a thermoplastic. In: **Macromolecular Symposia**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, p. 203-212, 2003.

SUBRAMANI, Sankaraiah et al. Crosslinked aqueous dispersion of silylated poly (urethane-urea)/clay nanocomposites. **Composites Science and technology**, v. 67, n. 7-8, p. 1561-1573, 2007.

SYAKIR, M. I. et al. Nanoclay reinforced on biodegradable polymer composites: Potential as a soil stabilizer. **Nanoclay Reinforced Polymer Composites: Nanocomposites and Bionanocomposites**, p. 329-356, 2016.

TAKO, Masakuni et al. The principles of starch gelatinization and retrogradation. **Food and Nutrition Sciences**, v. 2014, 2014.

- THENG, Benny KG. **The chemistry of clay-organic reactions**. CRC Press, 2024.
- VAN SOEST, J. J. G.; BENES, K.; DE WIT, D. The Influence of Acid Hydrolysis of Potato Starch on the Stress-Strain Properties of Thermoplastic Starch. **Starch-Stärke**, v. 47, n. 11, p. 429-434, 1995.
- VARGA, Gabriel. The structure of kaolinite and metakaolinite. **Epitoanyag**, v. 59, n. 1, p. 6-9, 2007.
- WAKEEL, Abdul et al. Potassium dynamics in soils. **Potash Use and Dynamics in Agriculture**, p. 7-17, 2022.
- WANG, Xiang et al. Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: A review. **Carbohydrate polymers**, v. 240, p. 116292, 2020.
- WEISS, Armin. Organic derivatives of clay minerals, zeolites, and related minerals. In: **Organic Geochemistry: Methods and Results**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 737-781, 1969.
- WHISTLER, Roy L.; BEMILLER, James N.; PASCHALL, Eugene F. (Ed.). **Starch: chemistry and technology**. Academic Press, 2012.
- WU, Q. et al. Properties of HDPE/clay/wood nanocomposites. In: **International Conference on Integration and Commercialization of Micro and Nanosystems**, p. 181-188, 2007.
- YANG, Jinhui et al. Molecular dynamics simulation and properties of thermoplastic starch--effect of water content on starch plasticization. **Polymer**, v. 290, p. 126571, 2024.
- ZHAO, Shulan; HE, Tuoliang; DUO, Lian. Effects of crumb rubber waste as a soil conditioner on the nematode assemblage in a turfgrass soil. **Applied soil ecology**, v. 49, p. 94-98, 2011.
- ZHANG, Ke et al. Biological soil conditioner with reduced rates of chemical fertilization improves soil functionality and enhances rice production in vegetable-rice rotation. **Applied Soil Ecology**, v. 195, p. 105242, 2024.