



RAPHAEL HENRIQUE SILVA FUZATTO

**ENCAPSULAMENTO DE HERBICIDA EM
FILMES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS
PARA PLASTICULTURA**

LAVRAS – MG

2021

RAPHAEL HENRIQUE SILVA FUZATTO

**ENCAPSULAMENTO DE HERBICIDA EM FILMES POLIMÉRICOS
BIODEGRADÁVEIS PARA PLASTICULTURA**

Monografia apresentada à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do Curso de
Engenharia de Materiais, para a obtenção do título
de Bacharel

Prof. Dr. Juliano Elvis Oliveira

Orientador

LAVRAS – MG

2021

**Ficha catalográfica elaborada pela Coordenadoria de Processos Técnicos
da Biblioteca Universitária da UFLA**

Fuzatto, Raphael Henrique Silva

ENCAPSULAMENTO DE HERBICIDA EM FILMES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS PARA PLASTICULTURA / Raphael Henrique Silva Fuzatto. 1ª ed. rev., atual. e ampl. – Lavras : UFLA, 2021.

65 p. : il.

Monografia–Universidade Federal de Lavras, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Juliano Elvis Oliveira.

Bibliografia.

1. TCC. 2. Monografia. 3. Dissertação. 4. Tese. 5. Trabalho Científico – Normas. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

RAPHAEL HENRIQUE SILVA FUZATTO

**ENCAPSULAMENTO DE HERBICIDA EM FILMES POLIMÉRICOS
BIODEGRADÁVEIS PARA PLASTICULTURA**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Bacharel

APROVADA em 19 de Agosto de 2021.

Prof. Dr. Leonardo Sant'Ana Gallo UFLA
Dr. Ana Carolina Cortez Lemos UFLA
Prof. Dr. Juliano Elvis Oliveira UFLA

Prof. Dr. Juliano Elvis Oliveira
Orientador

**LAVRAS – MG
2021**

*Este trabalho é todo dedicado aos meus pais, que estiveram sempre ao meu lado
ao meu orientador por todos os conhecimentos e ensinamentos e a todos amigos
que sempre me apoiaram e ajudaram nessa trajetória.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira pela oportunidade, pela confiança, por todo suporte em todos esse aos de graduação e acima de tudo pela amizade construída.

A Universidade Federal de Lavras por toda a estrutura, mais específico ao Laboratório de Bio-Materiais, onde realizei toda a pesquisa. Ao corpo docente por todos os ensinamentos passados.

Aos meus pais e avós, pelo incentivo e apoio incondicional.

Aos amigos, companheiros de graduação e companheiros de trabalho que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida com certeza.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte de minha formação, o meu muito obrigado.

*"Cada segundo é tempo para mudar tudo para sempre."
(Charles Chaplin)*

RESUMO

Com o aumento da população mundial, a utilização de defensivos agrícolas para controle de plantas cresceu de forma proporcional. O uso em excesso desses ingredientes ativos gera impactos notáveis ao meio ambiente e à saúde humana. Nesse contexto os Sistemas de Liberação Controlada apresentam-se como uma alternativa para controle da quantidade de defensivos agrícolas usados, devido sua capacidade de manter uma dosagem ideal de ingrediente ativo por um tempo de ação mais prolongado. O objetivo deste trabalho foi obter filmes poliméricos biodegradáveis de PBAT [poli (butileno adipato-cotereftalato)] e blendas de PBAT/PVP (Polivinilpirrolidona) pelo método de inversão de fases (evaporação de solvente), com incorporação do Ácido 2,4 diclorofenoxiacético para o estudo da cinética de liberação controlada frente a diferentes condições. O ensaio de liberação foi realizado em temperatura ambiente (25°C), 40° e 50°C, em solução neutra (pH = 7,0), ácida (pH = 4,0) e básica (pH = 10,0) e por último em solução de solo lixiviado (pH = 7,0). Os filmes foram caracterizados estruturalmente e quimicamente, através da Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando o modo elétrons secundários e a técnica de micrografia de Raio-X, respectivamente. Foi observado que os cristais de 2,4-D estavam distribuídos de forma homogênea nos filmes, sendo que nos filmes que não continham o PVP observou-se a presença de poros na superfície dos filmes e nos filmes com a presença do PVP foi observado que esses poros foram cobertos e uma concentração de cristais na superfície do filme. A cinética de liberação foi quantificada através de espectroscopia UV/Visível, com medidas feitas em tempo predeterminado. Nos ensaios realizados em diferentes pHs foi observado que a variação do pH para um meio ácido ou básico diminui a concentração de 2,4-D liberado ao final do experimento e aumenta a velocidade de liberação linear no início do ensaio. Nos ensaios em temperaturas variadas, houve uma diminuição na concentração de 2,4-D liberada com o aumento da temperatura e o aumento da velocidade linear no início do ensaio. O ensaio de liberação realizado em solução de solo lixiviado, obteve o maior valor de 2,4-D liberado ao final do ensaio e a maior velocidade linear entre os ensaios realizados em pH=7,0 e T=25°C, evidenciado que em condições mais próximas de um solo de cultivo potencializa os valores de liberação do 2,4-D. A adição de PVP não influenciou diretamente a concentração de 2,4-D liberada ao final do ensaio, porém, aumentou a velocidade de liberação no início do experimento. Os resultados obtidos com esse sistema de liberação controlada foram ajustados ao modelo matemático de Peppas-Sahlin, sendo a liberação regida pelo relaxamento da cadeia polimérica.

Palavras-chave: PBAT, PVP, Ácido 2,4-diclorofenoxiacético, solo lixiviado, Peppas-Sahlin.

ABSTRACT

With the increase in the world population, the use of agricultural pesticides to control plantations grew proportionally. Excessive use of these active ingredients has notable impacts on the environment and human health. In this context, Controlled Release Systems are presented as an alternative to control the amount of pesticides used, due to their ability to maintain an ideal dosage of active ingredient for a longer time of action. The objective of this work was to obtain biodegradable polymeric films of PBAT [poly (butylene adipate-coterephthalate)] and PBAT/PVP (Polyvinylpyrrolidone) blends by the phase inversion method (solvent evaporation), with incorporation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid for the study of controlled release kinetics under different conditions. The release test was performed at room temperature (25°C), 40° and 50°C, in neutral (pH = 7.0), acidic (pH = 4.0) and basic (pH = 10.0) solution and finally in a leached soil solution (pH = 7.0). The films were structurally and chemically characterized by Scanning Electron Microscopy, using the secondary electron mode and the X-Ray micrograph technique, respectively. It was observed that the 2,4-D crystals were evenly distributed in the films, and in films that did not contain PVP, the presence of pores on the surface of the films was observed and in films with the presence of PVP it was observed that these pores were covered and a concentration of crystals on the film surface. The release kinetics were quantified through UV/Visible spectroscopy, with measurements made at a predetermined time. In the tests carried out at different pHs, it was observed that the pH variation for an acidic or basic medium decreases the concentration of 2,4-D released at the end of the experiment and increases the linear release rate at the beginning of the test. In tests at different temperatures, there was a decrease in the concentration of 2,4-D released with increasing temperature and increasing linear velocity at the beginning of the test. The release test carried out in a leached soil solution obtained the highest value of 2,4-D released at the end of the test and the highest linear velocity between the tests governed by pH=7.0 and T=25°C, showing that in conditions closer to a cultivated soil it enhances the release values of 2,4-D. The addition of PVP did not directly influence the concentration of 2,4-D released at the end of the assay, however, it increased the release rate at the beginning of the experiment. The results obtained with this controlled release system were fitted to the Peppas-Sahlin mathematical model, with release governed by the relaxation of the polymer chain.

Keywords: PBAT, PVP, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, leached soil, Peppas-Sahlin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Concentrações teóricas do sítio ativo do pesticida da liberação convencional e controlada.	25
Figura 2.2 – Estrutura Química do Poli (butileno adipato co-tereftalato). . .	27
Figura 2.3 – (a) Estrutura molecular do monômero de N-viilpirrolidona e (b) representa a estrutura de repetição do Polivinilpirrolidona.	29
Figura 2.4 – Estrutura Química do ácido 2,4-diclorofenoxiacético.	31
Figura 2.5 – Estrutura Química do 2,4-diclorofenol.	32
Figura 4.1 – Eletrografia de varredura da A - Superfície da amostra PBAT B - Corte lateral da amostra de PBAT C - Superfície da amostra de PBAT/PVP D - Corte lateral da amostra de PBAT/PVP E - Superfície da amostra de PBAT/2,4-D F - Corte lateral da amostra de PBAT/2,4-D G – Superfície da amostra de PBAT/PVP/2,4-D H – Corte lateral da amostra de PBAT/PVP/2,4-D.	41
Figura 4.2 – Espectrometria de Raios-X da A - Superfície da amostra PBAT B - Corte lateral da amostra de PBAT C - Superfície da amostra de PBAT/PVP D - Corte lateral da amostra de PBAT/PVP E - Superfície da amostra de PBAT/2,4-D F – Superfície da amostra de PBAT/PVP/2,4-D G – Corte lateral da amostra de PBAT/PVP/2,4-D.	43
Figura 4.3 – Varredura da amostra de ácido 2,4-diclorofenoxiacético feita no espectrofotômetro.	45
Figura 4.4 – Curva de Calibração do ácido 2,4-diclorofenoxiacético.	45
Figura 4.5 – Liberação Controlada do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em diferente pHs.	47
Figura 4.6 – Regressão linear de parte do ensaio de liberação controlada em diferentes pHs.	49

Figura 4.7 – Liberação Controlada do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em diferentes temperaturas.	50
Figura 4.8 – Regressão linear de parte do ensaio de liberação controlada em diferentes temperaturas.	52
Figura 4.9 – Ensaio de Liberação Controlada em Solução de Solo Lixiviado.	53
Figura 4.10 – Regressão linear de parte do ensaio de liberação controlada em solução de solo lixiviado.	54
Figura 4.11 – Aplicação do modelo matemático aos ensaios de liberação controlada para diferentes pHs e diferentes temperaturas. . . .	55
Figura 4.12 – Aplicação do modelo matemático aos ensaios de liberação controlada para diferentes pHs e diferentes temperaturas. . . .	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Valores para concentração ácido 2,4-diclorofenoxiacético liberados ao final dos ensaios em diferentes pHs.	48
Tabela 4.2 – Coeficientes angulares no início dos ensaios de liberação controlada em diferentes pHs.	49
Tabela 4.3 – Valores para concentração ácido 2,4-diclorofenoxiacético liberados ao final dos ensaios em diferentes temperaturas.	51
Tabela 4.4 – Coeficientes angulares no início dos ensaios de liberação controlada em diferentes temperaturas.	52
Tabela 4.5 – Constantes k1 e k2 para as amostras.	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REFERENCIAL TEÓRICO	25
2.1	Liberação controlada	25
2.2	Poli (butileno adipato co-tereftalato)	26
2.3	Polivinilpirrolidona	29
2.4	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	31
2.5	Modelagem Matemática	33
3	MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1	Material	37
3.2	Métodos	37
3.2.1	Preparação dos filmes poliméricos	37
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3.2.3	Liberação controlada do ácido 2,4-diclofenoxiacético	39
3.2.4	Modelagem Matemática	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	41
4.2	Comprimento de onda para o ensaio de liberação controlada	44
4.3	Obtenção da curva de calibração	45
4.4	Ensaio de Liberação Controlada	46
4.5	Modelagem Matemática	54
5	CONCLUSÃO	57
6	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

Os pesticidas foram utilizados pela primeira vez em 1930, tornando seu uso difundido após a Segunda Guerra Mundial (Roy et al. 2014). Devido ao elevado crescimento da população mundial, incessantes buscas por uma agricultura cada vez mais produtiva foram conduzidas. Desse modo, o uso de defensivos agrícolas também aumentou de forma proporcional ao crescimento populacional (Bortoletto Santos; Ribeiro (2014)) Porém, em contrapartida, a poluição ambiental causada por pesticidas, a utilização de agroquímicos, a erosão do solo, salinização de mananciais entre outras, vem levantando críticas frente a aplicação dessas técnicas. (Roy et al. (2014)).

As substâncias químicas utilizadas como pesticidas, fungicidas e herbicidas conferem um controle de interferentes que afetam o crescimento, colheita e a comercialização de diversas culturas. Estima-se que mais de 90% dos agricultores fazem uso dessas substâncias para aumentar o rendimento das plantações e combater pragas e doenças agrícolas. Os herbicidas apresentam desempenho eficaz no combate a essas pragas. Entretanto, seu uso pode levar a resultados contrários, causando perda de produtividade e de qualidade do produto final. (Vieira et al. (2014)).

No sistema tradicional de aplicação, os ingredientes ativos são liberados imediatamente de acordo com as formulações comerciais. Nesse sistema cerca de 90% dos agroquímicos não atingem a plantação nem no tempo definido nem na quantidade ideal, isso ocorre devido às perdas que ocorrem no caminho como a degradação, lixiviação, volatilização e adsorção dos herbicidas. Buscando uma solução para essa perda os agricultores recorrem a utilização de uma dose excessiva desses produtos. Em sua composição apenas 0,1% dos produtos atingem a praga-alvo. O restante de sua composição e seus resíduos tóxicos normalmente estão associados a substâncias cancerígenas e mutagênicas. Logo, a utilização de doses excessivas aumenta a quantidade desses resíduos tóxicos e contribuem para

o aumento do potencial de lixiviação do herbicida. Estes fatos podem acarretar poluição ambiental e problemas ecológicos que atingem águas superficiais e subterrâneas, como também, perigos à saúde da população (Roy et al. (2014)). Dentre os herbicidas, o 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) é amplamente utilizado em terras cultiváveis e tem potencial relativamente alto de lixiviação. Com isso, ele apresenta elevado potencial de poluição de águas subterrâneas (Li et al. (2013), Vieira et al. (2014)).

Frente a esse ponto, a liberação controlada surge como uma forma de combater esse problema. Essa tecnologia é aplicada nas plantações em que se deseja uma proteção prolongada, por um período maior, com um nível constante de agente ativo. Assim como, o uso de doses menores, a redução de perdas por evaporação, redução da fitotoxicidade (ação tóxica causada nas plantas por aplicação incorreta de herbicidas prejudicando o desenvolvimento da planta) e do potencial de lixiviação do solo, redução da poluição ambiental, maior facilidade no manuseio, segurança para o agricultor e economia de energia (Bakhtiary et al. (2013), Roy et al. (2014)).

Diversos estudos reportados na literatura indicam a utilização de diferentes produtos como substrato ou matriz para encapsulamento do produto ativo. Dentre eles podem ser citados o amido, a quitosana, lignina, alginato, proteínas como gelatinas e albumina, argilominerais, ou polímeros sintéticos como poliestireno, poliacrilamida, poliamidas, poliésteres e poliuretanos (Bakhtiary et al. (2013), Roy et al. (2014)). Dentre esses polímeros o poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um copoliéster alifático-aromático, completamente biodegradável que apresenta propriedades mecânicas similares os filmes de polietileno, porém maior permeabilidade ao vapor de água, possui propriedades hidrofílicas, sendo obtido por síntese a partir de derivados do petróleo (Al-Itry et al. (2012), Brandelero et al. (2013), Weng et al. (2013)). O Polivinilpirrolidona (PVP), tem sido explorado para preparação de micelas poliméricas para uso de em sistemas de liberação controlada

de fármacos hidrofóbicos. O PVP é um polímero anfifílico, possui parte polar e hidrofílica e outra apolar hidrofóbica, promovendo a interação entre os meios. Dentre outras características, o PVP é um polímero biocompatível, bom formador de filme, excelentes propriedades complexantes e coloidais e solúvel em água (De Paula; Mano (2012)).

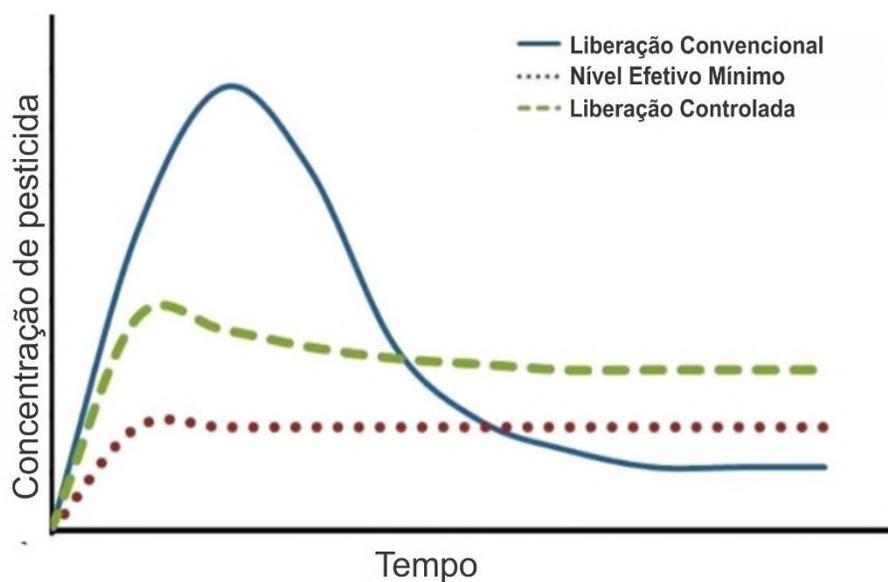
Aliando as propriedades do PBAT e do PVP, juntamente com as vantagens apresentadas da liberação controlada, o presente trabalho visa a produção de filmes poliméricos de blenda de PBAT/PVP para estudo da cinética da liberação controlada de herbicida 2,4 D em diferentes condições experimentais.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Liberação controlada

Sistemas de Liberação Controlada (SLC) é a transferência regulada por permeação de um ingrediente ativo de um reservatório para uma superfície alvo para manter um nível de concentração predeterminado por um período especificado. Perfis de liberação controlada e de liberação convencional são apresentados na Figura 2.1. As diferenças entre a liberação convencional e a liberação controlada estão na concentração do princípio ativo e no tempo de ação do mesmo. Enquanto a primeira apresenta uma dose inicial muito alta de princípio ativo que cai rapidamente em curto espaço de tempo, a liberação controlada promove uma dosagem em um nível efetivo por um período de tempo prolongado, mais controlável, menos tóxico e mantém a eficácia biológica (Chevillard et al. (2012); Marchesan et al. (2013); Roy et al. (2014)).

Figura 2.1 – Concentrações teóricas do sítio ativo do pesticida da liberação convencional e controlada.



Fonte: Adaptado de Roy et al. (2014)

Diversos trabalhos na literatura destacam a eficácia dos sistemas de liberação controlada utilizando diversos materiais como matrizes. Matrizes orgânicas a base de polímeros (resina de urea-formaldeído, polímeros de ácido acrílico, poliuretano), polímeros de origem biológica possuem propriedades de biodegradação e não ecotoxicidade, que levam eles a serem preferidos para sistemas de liberação controlada por diminuírem os impactos ambientais, dentre esses polímeros os mais utilizados são a quitosana, pectina, Poli Ácido lático (PLA), amidos, alginato, alginato de amido, alginato-gelatina, lignina e/ou derivados de celulose e glúten de trigo. Outras matrizes, podemos citar as argilas, combinações de matrizes orgânicas com argilas, dentre outros. O SLC tem sido aplicado nas indústrias agrícola, biomédica, alimentícia e farmacêutica. (Chevillard et al. (2012); Marchesan et al. (2013); Vieira et al. (2014)).

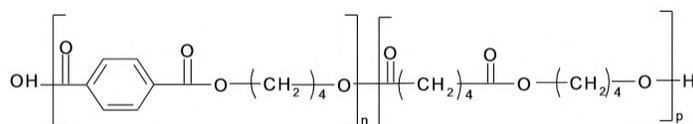
Tratando-se de sistemas de liberação em polímeros, o formato, tamanho e natureza da matriz que leva o agente ativo são parâmetros importantes a serem considerados. O tipo de material utilizado para liberação controlada inclui as micropartículas, microesferas, grânulos revestidos e matrizes granulares. Em uma partícula de liberação controlada pode haver um ou mais núcleos, que podem ser sólidos, líquidos, gasosos ou uma combinação. Os núcleos podem ser protegidos por uma casca ou uma membrana que é feita do material escolhido para a matriz, tendo a função de proteger o ingrediente ativo de reações, evaporações e a direta exposição ao meio ambiente. (Roy et al. (2014)).

2.2 Poli (butileno adipato co-tereftalato)

Comercializado sob as marcas comerciais de Ecoflex e Easter-bio pelas BASF e Eastman respectivamente (Fukushima et al. (2012)). O Poli (butileno adipato-co-tereftalato) é um copoliéster aromático alifático sintético biodegradável, obtido a partir de recursos petrolíferos. Sua estrutura está apresentada na Figura 2.2. Tratando-se de um copolímero, o PBAT possui dois tipos de monôme-

ros, um segmento rígido BT (butileno tereftalato), unidade repetitiva “n”, formado de monômeros de 1,4-butanodiol e ácido tereftálico e uma secção flexível BA (butileno adipato), unidade repetida “p”, constituído de monômeros de 1,4-butanodiol e ácido adípico. A partir de uma reação de policondensação do poli(butileno adipato) e poli(butileno tereftalato) é obtido o PBAT (Li et al. (2013); Arruda et al. (2015); Kim et al. (2015); Chaves; Fechine (2016)).

Figura 2.2 – Estrutura Química do Poli (butileno adipato co-tereftalato).



Fonte: Al-Itry et al. (2012)

O grande interesse no uso do PBAT está no equilíbrio das propriedades físicas e de biodegradação, devido a composição ideal com uma faixa de 45 – 65 mol da unidade alifática e o resto da composição sendo de unidades aromáticas. Os poliésteres alifáticos são materiais estruturais com grande potencial para produção de filmes, folhas, garrafas, produtos moldados por injeção, biodegradáveis ou compostáveis. Por outro lado, os poliésteres aromáticos possuem boas propriedades físicas, são resistentes a hidrólise, a ataque bacteriano e fúngico, permanecendo inalterado no ambiente. (Fukushima et al. (2012); Feng et al. (2014); Nunes et al. (2016)) Como a maioria dos polímeros semicristalinos, as propriedades finais do PBAT são controladas em função da morfologia, ou seja, pela razão de composição entre as unidades de butileno tereftalato (BT) e butileno adipato (BA). A estrutura do PBAT possui pequenos cristais com uma ampla distribuição de tamanho após a cristalização, sendo essa região cristalina e composta principalmente por unidades de BT, enquanto a região amorfa e composta por unidade de BA (Feng et al. (2014)).

Este polímero possui boas propriedades térmicas e propriedades mecânicas, e suas propriedades de tração podem ser comparadas às do polietileno de baixa

densidade (PEBD). O PBAT possui um elevado alongamento na ruptura, temperaturas de processamento baixas e apresenta baixa permeabilidade ao vapor de água. (Weng et al. (2013); Li et al. (2015); Muthuraj et al. (2015)). Suas aplicações tem sido na produção de filmes para agricultura, sacos compostáveis e filmes para embalagens de alimentos rígidos (Díez-Pascual; Díez-Vicente (2015)). De acordo com Brito et al. (2011), polímeros biodegradáveis são aqueles nos quais a degradação resulta da ação de microorganismo de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas. Esses polímeros podem ser de origens naturais como milho, celulose, batata, cana de açúcar, serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como ácido butírico ou ácido valérico ou de fonte animal como a quitina, a quitosana ou proteínas. Os polímeros biodegradáveis também podem ser de origem fóssil, petróleo ou da mistura de biomassa e petróleo, como as policaprolactonas (PCL), copoliésteres alifáticos e copoliésteres aromáticos.

Os polímeros sintéticos biodegradáveis merecem destaque, pois permitem um controle melhor de suas propriedades físico-químicas, o PBAT pode ser degradado sob condições de compostagem, viabilizando o seu uso na forma de filmes plásticos biodegradáveis. Nessas condições, segundo Kijchavengkul et al., a biodegradação do polímero tem sua principal causa na degradação microbiana e no processo de hidrólise, na qual a estrutura BA é mais suscetível à hidrólise do que a porção BT e a biodegradação apresenta maiores taxas na porção não cristalina da estrutura moléculas do PBAT. Vários autores relataram que a água residual ou teor de humidade no interior da matriz polimérica ativa reações de hidrólise. Al-Itry et al. propõem uma mecanismos de degradação baseado na hidrólise da ligação ester, cisões de cadeia principal e transferência do de hidrogênio -C-H. (Fukushima et al. (2012); Al-Itry et al. (2014); Chaves; Fechine (2016)).

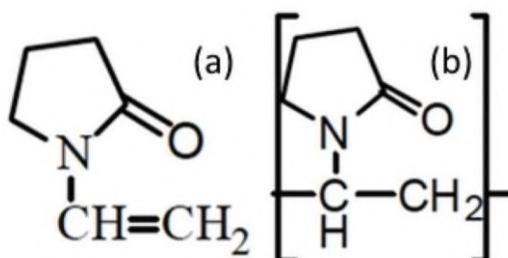
Outros autores, demonstraram que sob a exposição ultravioleta (UV) associada a temperatura, pode levar à ocorrência de fotodegradação do PBAT. Esse fenômeno promove a redução das propriedades do polímero devido a cisão da ca-

deia e reticulação, pela combinação dos radicais livres nas estruturas aromáticas (Al-Itry et al. (2014)). O fenômeno promove a redução das propriedades do polímero devido a cisão da cadeia e reticulação, pela combinação dos radicais livres nas estruturas aromáticas (Al-Itry et al. (2014)).

2.3 Polivinilpirrolidona

O polivinilpirrolidona (PVP), é um polímero volumoso com grupos funcionais C=O, C-N e CH₂ (Koczur et al. (2015)). Na Figura 2.3a, está representado a estrutura do N-vinilpirrolidona que origina o PVP, sua estrutura está representada na Figura 2.3b.

Figura 2.3 – (a) Estrutura molecular do monômero de N-vinilpirrolidona e (b) representa a estrutura de repetição do Polivinilpirrolidona.



Fonte: Adaptado de Koczur et al. (2015)

O PVP contém uma característica hidrofílica considerável devido ao radical pirrolidona presente na sua estrutura e um caráter hidrofóbico devido ao grupo alquila. Devido a presença da amida dentro do anel de pirrolidona, altamente polar, e grupos de metileno e metilo ao longo da sua cadeia, permite ao polivinilpirrolidona a capacidade de ser solubilizados tanto por água quanto por outro solvente não aquosos (Koczur et al. (2015)).

As propriedades que merecem atenção sobre o PVP, são sua boa estabilidade ambiental, fácil processabilidade, biocompatibilidade, excelente compatibilidade físico-química, capacidade de complexação e baixa toxicidade química, além disso, O PVP também recebeu reconhecimento do FDA (Food and Drug Adminis-

tration), dos EUA, como um polímero que é seguro para ser aplicado na indústria da saúde, especialmente para medicina e comida. A partir dessas propriedades, o PVP tem sido amplamente usado em várias áreas da saúde para sistemas para liberação de medicamentos. Outras aplicações são o uso do PVP como agente formador de filme, agente de aumento de viscosidade, lubrificador e adesivo. Um dos ingredientes mais importantes de sprays de cabelo, mousse, géis e loções e soluções. Encontrou também um uso difundido no mercado cosmético como produtos do cuidado da pele, reagentes da secagem do cabelo, shampoos, composição de óleos, batons, desodorantes, protetor solar e dentifrícios. É um dos materiais mais importantes usados em detergentes, tintas, eletrônica e engenharia biológica. (Gökmeş, e et al. (2013); Wang et al. (2014); Larios et al. (2015); Sriyanti et al. (2016)). Yu et al. (2012) relata o uso do polivinilpirrolidona na eletrofição como suporte para produção de nanofibras contendo remédios, compostos inorgânicos orgânicos, nanofibras inorgânicas, precursores de nanofibras de peróxidos orgânicos e lisossomos.

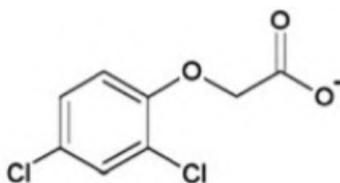
Por outro lado, de acordo com Samprasit et al. (2015), a capacidade do PVP em se solubilizar em água, induzindo a absorção de até 40% do seu peso em condições atmosféricas, pode gerar instabilidade nas mantas feitas por eletrofição. Ainda sobre a higroscopicidade do PVP, Kajekar et al. (2015) cita em seu artigo que essa propriedade leva o polímero em questão a ser usado como formador de poro para membranas.

Por fim, Kumar et al. (2014), apresenta os benefícios de se usar o PVP combinado com outros polímeros para produção de células eletroquímicas. Devido a porcentagem amorfa da sua estrutura, permite uma mobilidade de iônica mais rápida em comparação a de outros polímeros semicristalinos. Adicionado a isso, proporciona excelente estabilidade térmica e resistência mecânica à mistura material devido à sua capacidade de reticular.

2.4 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

Desenvolvido nos anos 1940, por Zimmermam e Hitchcock, o ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) ($C_8H_6Cl_2O_3$) foi o primeiro herbicida seletivo desenvolvido. Hoje, o 2,4-D está entre os herbicidas mais comercializados oficialmente no Brasil. Essa auxina sintética é recomendada para o controle pré ou pós-emergência de folhas largas em plantações de cereais, milho, sorgo de grãos, pastagens, pomares, cana de açúcar e arroz, bem como no cultivo de terra (Neto et al. (2012); Praczyk et al. (2012)). A estrutura química do 2,4-D está representada na Figura 2.4

Figura 2.4 – Estrutura Química do ácido 2,4-diclorofenoxiacético.



Fonte: Adaptado de Pernak et al. (2012)

O herbicida 2,4 D possui classificação toxicológica máxima (Classe I) que, em animais, se refere à DL50 (dose letal que elimina 50 de uma população) por via oral entre 0-50 mg/kg; por via dérmica entre 0-200 mg/kg; por via respiratória entre 0-0,2 mg/L e irritação para pele e olhos classificada como severa. Em mamíferos o herbicida pode atacar o fígado, o sistema nervoso central e o coração; no ser humano, uma inalação prolongada pode gerar efeitos agudos como tonturas, tosse, fraqueza e até perda temporária de coordenação muscular (Neto et al. (2012); Praczyk et al. (2012)).

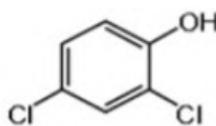
Para o ambiente, o 2,4-D é classificado quanto ao potencial de periculosidade ambiental (PPA) como perigoso (Classe III). Esse parâmetro leva em consideração bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade e os potenciais mutagênico, teratogênico e carcinogênico. Apresenta tempo de meia vida de 4,6 a

17,2 dias no solo e de 4,5 a 7 dias na água, solubilidade em água de 23,18 g L⁻¹ e pKa = 2,6. É avaliado como muito tóxico para organismos aquáticos e pouco tóxico para organismos do solo, aves e abelhas. Apesar da curta meia-vida, a preocupação com o 2,4-D é tal que atualmente não é aprovado para uso em gramados e jardins na Suécia, Dinamarca, Noruega, Kuwait e as províncias canadenses de Quebec e Ontário. Geralmente, o 2,4-D não apresenta risco para saúde humana ou do ambiente, quando utilizado de acordo com o rótulo (Pernak et al. (2012)).

Os herbicidas disponíveis no mercado que utilizam 2,4-D contêm este fenoxi ácido ativo em várias formas, incluindo ácido, sais e ésteres. A forma éster do 2,4-D foi desenvolvida nos últimos anos devido a sua maior eficiência em comparação com os sais, permitindo assim a redução das doses de ingredientes ativos. Por outro lado, a forma éster do 2,4-D é sua alta volatilidade, sendo assim um ponto negativo (Praczyk et al. (2012)).

O 2,4-D pertence à família dos organoclorados, que são compostos extremamente tóxicos e que apresentam longa persistência. Entre seus produtos de degradação, o 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) possui toxicidade maior que o próprio 2,4D. Devido a essa elevada toxicidade, esse herbicida e seus produtos de degradação exigem que se encontre meios de eliminá-lo de forma a não causar ou minimizar os danos ao ambiente. Uma forma de reduzir os impactos ao meio ambiente e através da biorremediação que consiste na degradação da molécula do herbicida em produtos menos tóxicos (Antunes de Araújo; Orlanda (2015)). A estrutura química do 2,4-DCF está representada na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Estrutura Química do 2,4-diclorofenol.



Fonte: Adaptado de Cycon et al. (2011)

No Brasil, a Resolução Nº 396 de 03 de Abril de 2008, do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, determina o limite máximo de 0,03 ppm de 2,4-D na água destinada ao consumo humano e a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), através da NBR 10004/2004, determina o limite de 3 ppm do herbicida em resíduos sólidos como suficiente para a denominação de resíduo perigoso (Macrae et al. (2013)).

2.5 Modelagem Matemática

Os modelos matemáticos desempenham a função de prever o mecanismo de liberação e as taxas com que o princípio ativo é liberado. Vários modelos matemáticos já foram desenvolvidos com o intuito de descrever os diferentes sistemas de liberação. Alguns dos modelos matemáticos mais importantes são semi empíricos e teóricos como o modelo de ordem zero, primeira ordem, Hixson-Crowell, Weibull, Higuchi, Baker–Lonsdale, Korsmeyer–Peppas e Hopfenberg Ritger-Peppas e Peppas-Sahlin (Amini-Fazl; Mobedi (2020))

A escolha do melhor modelo para descrever a forma de liberação pode ser feita pelo valor do coeficiente de determinação (R^2), do coeficiente AIC e MSC que ajuda a avaliar o ajuste de um modelo (Cardoso Da Costa; Costa (2002)).

O AIC é baseado na distância de Kullback-Leibler (K-L), a qual é uma medida da “distância” entre o modelo identificado e um teórico “modelo real”. Como o modelo real não é conhecido, Akaike desenvolveu uma forma de estimar esta distância através dos dados utilizados na modelagem, usando a função de verossimilhança e a ordem do modelo, conforme a Equação 2.1 (Sobral; Barreto (2016)):

$$AIC = n * \ln(WSS) + 2 * p \quad (2.1)$$

Onde n é o número de pontos de dados, WSS é a soma ponderada de quadrados e p é o número de parâmetros do modelo. Quando comparados dois modelos pelo AIC, quanto menor o valor de AIC, melhor será o ajuste dos dados experimentais ao modelo (Akaike (1974)).

O MSC é um critério estatístico para seleção de modelos que é fornecido pela MicroMath Corporation, conforme Equação 2.2 (MicroMath (1995)):

$$MSC = \ln\left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i * (y_{iobs} - \overline{y_{obs}})^2}{\sum_{i=1}^n w_i * (y_{iobs} - y_{ipre})^2}\right) - \frac{2p}{n} \quad (2.2)$$

Nessa equação w_i o fator de ponderação, normalmente é igual a um para o ajuste de dados da dissolução, y_{iobs} é o valor de y observado, y_{ipre} é o valor de y previsto, $\overline{y_{obs}}$ é a média de todos os pontos y observados, p é o número de parâmetros no modelo e n é o número de pontos.

O MSC é uma recíproca do AIC, porém foi normalizado para que seja independente do escalonamento dos pontos de dados. Quando comparados modelos diferentes, o modelo mais adequado será aquele com o maior valor de MSC. Na maioria das situações um valor de MSC de mais de dois para três indica um bom ajuste (Mayer et al. (1999)).

O modelo matemático de Peppas-Sahlin é governado pela Equação 2.3:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K_1 t^m + K_2 t^{2m} \quad (2.3)$$

Onde M_t é a concentração de células liberadas e M é a concentração de células liberadas no equilíbrio, k_1 e k_2 são constantes relacionadas a cinética Fickiana e não Fickiana respectivamente e m é o expoente de difusão puramente Fickiana para um sistema de qualquer forma geométrica.

O primeiro termo do lado direito representa a contribuição difusional Fickiana, F , enquanto o segundo termo representa a contribuição de relaxação do caso-

II, R. A relação de ambas as contribuições pode ser calculada da seguinte forma, pela Equação 2.4 (Siepmann; Peppas (2012))[1]:

$$\frac{F}{R} = K_2 t^m / K_1 \quad (2.4)$$

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Foi utilizado o polímero biodegradável Poli(butileno adipato co-tereftalato), o PBAT, fornecido pela Badische Anilin Sodafabrik (BASF, GER), Alemanha, conhecido comercialmente como Ecoflex® F Blend C1200, com densidade molar de 1,25 a 1,27 g/cm³ e medida do índice de fluidez de 2,7 a 4,9 g/10min (190°C/2,16kg). O polivinilpirrolidona utilizado foi o PVP 360 (CAS: 9003-39-8) da empresa Sigma-Aldrich (BRA), de massa molar 360.000, usado na forma de pó, com grau de solubilização em água de 100 mg/ml. O herbicida utilizado foi o ácido 2,4-diclorofenoxiacético, 98%, da empresa Aldrich Chemistry (AUS) (CAS 94-75.7). Sua forma molecular é C₈H₆Cl₂O₃. Para o preparo da solução foi utilizado como solvente o Clorofórmio, 99%, fabricado pela Synth (SP – BRA), de fórmula molecular CHCl₃ e massa molecular de 119,38 g.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação dos filmes poliméricos

Todos os filmes foram preparados através do método de inversão de fases pela técnica de evaporação do solvente. Nos filmes de PBAT puro, o polímero foi solubilizado em proporções de 10% em massa em relação ao volume de solvente. O tempo de solubilização foi de aproximadamente 30 minutos, sob agitação e temperatura ambiente. As massas foram pesadas com o auxílio de uma balança analítica Elektronische Waage, modelo JJ623BC. Para produção dos filmes de PBAT/PVP, foi utilizada a mesma relação entre polímero e solvente do filme anterior (10% m/v), a quantidade de cada polímero seguiu a relação de 80% em massa de PBAT para 20% em massa de PVP. Nesse processo, primeiro o PBAT foi solubilizado em clorofórmio, assim como a metodologia anterior, após os 30

minutos foi adicionado o PVP e foi deixado sob agitação por aproximadamente 15 min para completar a solubilização.

A incorporação do herbicida 2,4 D, tanto para os filmes de PBAT quanto para os filmes de PBAT/PVP, foram realizados seguindo a seguinte metodologia. A massa de 2,4 D foi adicionada ao clorofórmio e solubilizada com o auxílio de um Turax, devido a difícil solubilização do herbicida no solvente, garantindo assim maior homogeneidade. Após a essa etapa, para finalizar a produção dos filmes, foram seguidas as metodologias de preparo dos filmes listadas anteriormente para os filmes de PBAT e PBAT/PVP respectivamente. Foram adicionadas aproximadamente 0,33 g de 2,4 D em cada filme, obtendo uma concentração de 30.000 μM ao final do processo.

Após a dissolução do polímero, a solução foi espalhada numa placa de Politetrafluoretileno (Teflon®) com o auxílio de um bastão de vidro e deixada para secagem por pelo menos 24h.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizada duas técnicas para caracterização dos filmes por MEV. A primeira para análise da morfologia e superfície do filme foi utilizado o detector de elétrons secundários e para análise química dos filmes foi realizada a técnica de micrografia de Raios X (EDS), para essa técnica foi utilizado o detector de Raios X.

As amostras para realização de eletrografias superficiais dos filmes foram somente cortadas com auxílio de tesoura. Para as amostras de eletrografias para observação de cortes laterais foi necessário realizar o corte de com nitrogênio líquido para que não houvesse danos à estrutura do filme. Após ser adicionado o nitrogênio, as amostras foram cortadas com auxílio de um bisturi. Após serem cortadas as amostras foram montadas nos Stubs, estruturas de suporte para o encaixe no MEV. Por fim, posteriormente a montagem dos Stubs, eles foram levados

ao Sputtering, onde as amostras a que foram analisadas com elétrons secundários receberam banho de ouro e as amostras para micrografia de raios-X receberam banho de carbono. O banho confere maior resistência às amostras e aumenta a condutividade delas.

Após o preparo das amostras, os Stubs são colocados no MEV LEO EVO do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Fitopatologia localizado na Universidade Federal de Lavras. As eletrografias foram observadas em aumentos variáveis e foram salvas para o preparo de pranchas apresentadas neste trabalho.

3.2.3 Liberação controlada do ácido 2,4-diclofenoxiacético

Anterior a realização da liberação controlada, é necessário que se faça uma análise no UV-Vis, no modo varredura por todo o espectro do aparelho, a fim de se determinar qual o comprimento onda, em que se ocorre absorção mais relevante para o estudo. A varredura foi realizada entre os comprimentos de onda 200 nm a 800 nm.

Posteriormente esse comprimento de onda escolhido foi usado nos ensaios de liberação controlada. Todas as análises realizadas, foram feitas com o auxílio do UV-Vis, modelo UV – M51 da empresa BEL Photonics.

Após a determinação do comprimento de onda desejado, é necessário se fazer uma curva de calibração, com o objetivo de definir a equação que governa a relação entre a absorbância (ABS) e concentração (μM) do 2,4-D. Para se preparar essa curva, foram preparadas soluções de concentração conhecidas de 0 μM , 50 μM , 100 μM , 200 μM , 400 μM , 600 μM , 800 μM , 1000 μM . Em seguida, a absorbância foi aferida com o auxílio do espectrofotômetro, em triplicata, para construção da curva.

Os ensaios de liberação foram conduzidos em béquer de 250 mL. Dentro desse béquer estava uma amostra do filme com dimensões aproximadas de 1,5 x 1,5 cm, imerso na solução na qual se deseja realizar a liberação.

O sistema foi mantido sob agitação constante (100 rpm) e temperatura de referente a cada uma das condições propostas (temperatura ambiente, 40°C e 50° C), com o auxílio de uma Incubadora de bancada com agitação orbital, modelo Q816M22 da empresa Quimis. Os experimentos foram realizados em solução de água mais álcool, 2 v/v, (pH = 7,0), solução ácida (pH = 4,0), solução básica (pH = 10,0) e solução de solo lixiviado. Todos os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados foram analisados por meio de Espectrometria UV-Vis com a utilização do software UV – Professional 2, do próprio equipamento.

3.2.4 Modelagem Matemática

Para analisar as curvas de liberação dos 2,4-D aplicou-se o modelo matemático de Peppas-Sahlin. Através do modelo matemático é possível prever os eventos que podem ocorrer durante a liberação do 2,4-D das amostras produzidas.

Foi utilizada um suplemento do Excel DDSolver para facilitar o ajuste dos dados de liberação do 2,4-D, que avalia de forma mais ágil e simples e permite a modelagem dos dados de dissolução usando métodos de otimização não-lineares e possui uma ampla biblioteca de modelo (Zhang, Huo et al (2010)).

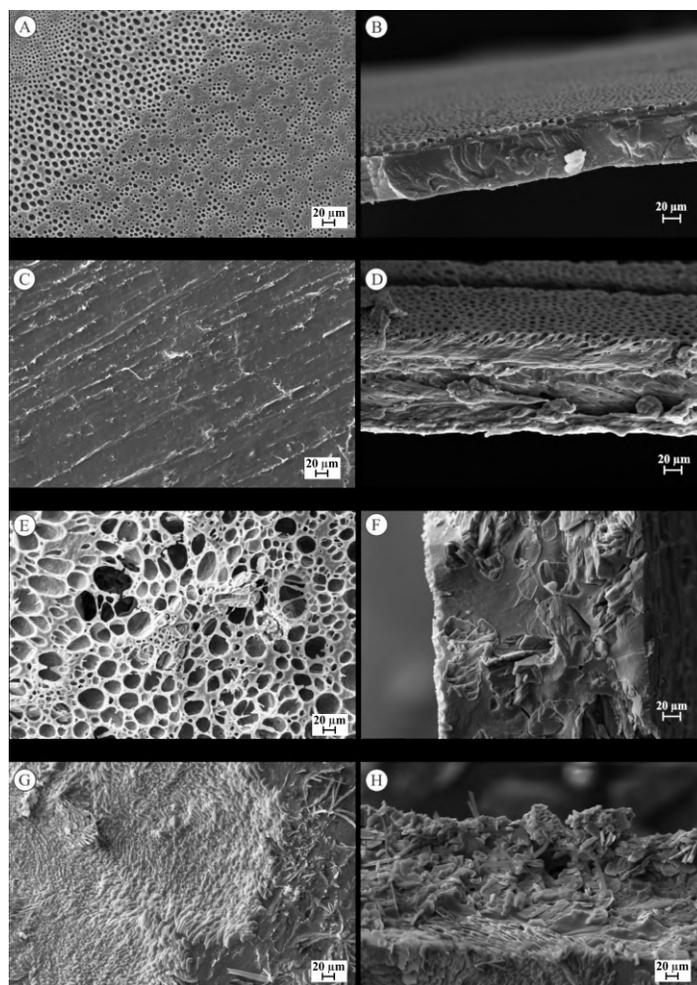
Nesse trabalho foi utilizado como critérios para seleção do modelo o coeficiente de correlação (R), o Akaike Information Criterion (AIC) e o Critério de Seleção de Modelos (MSC)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 4.1 estão representadas as micrografias de varredura obtidas com elétrons secundários dos filmes estudados.

Figura 4.1 – Eletrografia de varredura da A - Superfície da amostra PBAT B - Corte lateral da amostra de PBAT C - Superfície da amostra de PBAT/PVP D - Corte lateral da amostra de PBAT/PVP E - Superfície da amostra de PBAT/2,4-D F - Corte lateral da amostra de PBAT/2,4-D G - Superfície da amostra de PBAT/PVP/2,4-D H - Corte lateral da amostra de PBAT/PVP/2,4-D.



Fonte: Do Autor

Na Figura 4.1A, 4.1B, estão representados os filmes de PBAT e nas Figuras 4.1E e 4.1F, estão representados os filmes de PBAT/2,4-D. É possível observar uma grande quantidade de poros na superfície de poros, o que não é observado nos filmes de PBAT/PVP (Figura 4.1C e 4.1D) e PBAT/PVP/2,4-D (Figura 4.1G e 4.1H). Dessa forma é possível constatar que a adição do PVP ao filme levou ao cobrimento dos poros.

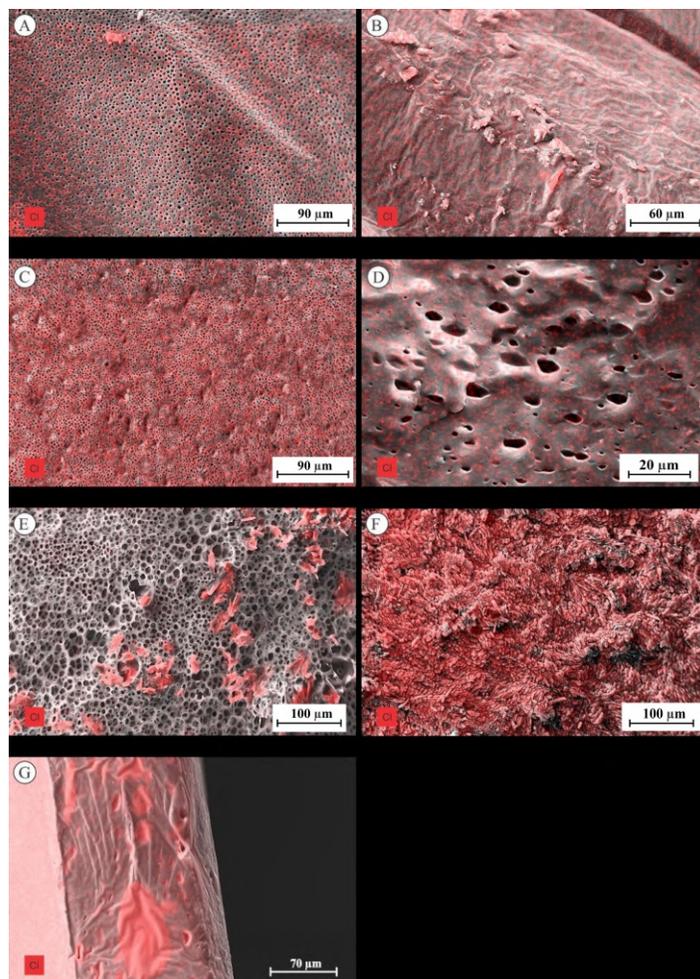
Era esperado que a adição de PVP ao filme aumentaria a concentração de 2,4-D liberada ao final do ensaio, devido a criação de espaços na cadeia polimérica com a solubilização do polímero, entretanto esse comportamento não foi observado no experimento. Analisando as eletrográfas acima, é possível observar que as amostras PBAT/2,4-D possuem poros na sua superfície e as amostras de PBAT/PVP/2,4-D não possuem poros. Assim sendo, não foi observado grande diferença na concentração de 2,4-D ao final do ensaio, pois a amostras de PBAT/2,4-D já possuem vários poros, o que facilita a liberação do herbicida e as amostras de PBAT/PVP/2,4-D não possuem poros, porém, após a solubilização do PVP são criados espaços vazios que também facilitam a liberação do 2,4-D. Dessa forma, um efeito compensa o outro e a única influência do PVP foi na velocidade de liberação no início do ensaio.

Em relação à distribuição dos cristais, é possível observar nos filmes de PBAT/2,4-D os cristais de herbicida ficam localizados logo abaixo da superfície do filme e no interior. Nos filmes de PBAT/PVP/2,4-D é possível observar uma distribuição dos cristais de 2,4-D ao longo da superfície do filme e é possível observar aglomerados distribuídos no interior no filme.

Com o objetivo de constatar a distribuição dos cristais foi utilizada a técnica de Espectrometria de Raios-x por dispersão de energia (EDS) e o resultado dessa análise está representado na Figura 4.2.

Nessa análise, as regiões marcadas em vermelho evidenciam a presença de Cloro (Cl), esse elemento foi escolhido a partir da observação da estrutura molecu-

Figura 4.2 – Espectrometria de Raios-X da A - Superfície da amostra PBAT B - Corte lateral da amostra de PBAT C - Superfície da amostra de PBAT/PVP D - Corte lateral da amostra de PBAT/PVP E - Superfície da amostra de PBAT/2,4-D F - Superfície da amostra de PBAT/PVP/2,4-D G – Corte lateral da amostra de PBAT/PVP/2,4-D.



Fonte: Do Autor

lar do 2,4-D e dos polímeros utilizados e por somente estar presente na composição química do 2,4-D. O cloro também está presente no Clorofórmio utilizado como solvente, porém esse componente é evaporado durante a preparação dos filmes, dessa forma alguns pontos vermelhos presente nas Espectrometrias de Raios-x podem ser interferência de algum clorofórmio residual. Observando as Figuras 4.2A,

4.2B, 4.2C e 4.2D, estão representados os filmes de PBAT e PBAT/PVP, e como foi dito anteriormente é possível observar que mesmo nesses filmes, em que não há a presença de 2,4-D, existem pontos marcados vermelhos.

Nas outras Figuras (4.2E, 4.2F, 4.2G), estão representadas as amostras que contêm o 2,4-D. Na Figura 4.12E, uma amostra de PBAT/2,4-D, é possível confirmar que os cristais estão localizados logo abaixo da superfície porosa e possuem certa distribuição. Na figura 4.2F, uma amostra de PBAT/PVP/2,4-D, é possível observar que os cristais estão distribuídos e dispersos por toda a extensão da amostra. Na Figura 4.2G, está representada um corte lateral da amostra de PBAT/PVP/2,4-D e é possível confirmar que os cristais também estão presentes no interior do filme.

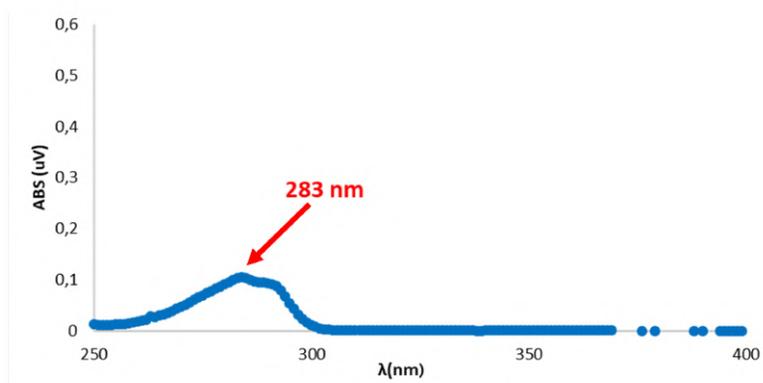
4.2 Comprimento de onda para o ensaio de liberação controlada

Na Figura 4.3 está representado o resultado da varredura de uma solução de 2,4-D com concentração de 1000 μM , realizada no espectro de 200 a 800 nm.

Para os valores próximos aos extremos desse intervalo não houve nenhum valor relevante, logo esses valores foram suprimidos do gráfico como apresentado na Figura 4.3.

A partir da análise do gráfico é possível observar que o comprimento de onda mais energético, ou seja, o que apresentou maior valor de absorbância foi o de 283 nm. Segundo outros autores como Jung et al. (2013), em seu trabalho foi utilizado o comprimento de onda de 283 nm para se determinar a concentração de amostras de 2,4-D em solução para posteriormente investigar a possibilidade da utilização de MOFs (estruturas metal-orgânicas) como adsorvente para remoção de 2,4-D da água contaminada, e Njoku et al. (2015), utilizou o mesmo comprimento de onda para determinar a concentração de 2,4-D no sobrenadante após agitação de soluções adsorvidas com a utilização de carvão ativado para remoção de 2,4-D.

Figura 4.3 – Varredura da amostra de ácido 2,4-diclorofenoxiacético feita no espectrofotômetro.

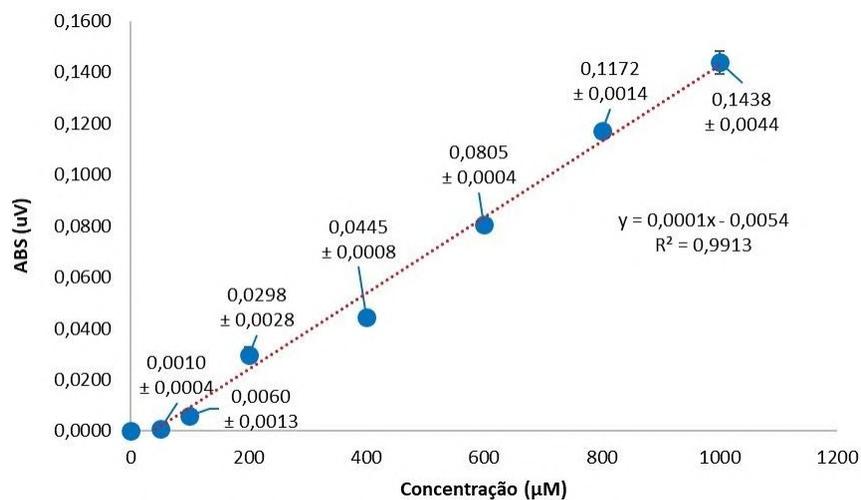


Fonte: Do Autor

4.3 Obtenção da curva de calibração

Na figura 4.4, está representado o gráfico com os pontos para formação da curva de calibração para obtenção da equação que relaciona o valor da absorvância com a concentração de 2,4-D em solução.

Figura 4.4 – Curva de Calibração do ácido 2,4-diclorofenoxiacético.



Fonte: Do Autor

Foram utilizados 8 (oito) pontos para construção da curva de calibração. Após a serem feitas as medidas de absorvância (A) das concentrações conhecidas (50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 μM), foi aplicada a uma regressão linear para obtenção da Equação 4.1.

$$f(x) = 0,0001x - 0,0054 \quad (4.1)$$

Onde $f(x)$ representa o valor de absorvância (ABS), medido em UV, e X representa o valor de Concentração, medido em μM . Manipulando a Equação para se obter a equação em função de X, tem-se o seguinte resultado:

$$x = f(x) + 0,0054/0,0001 \quad (4.2)$$

Por último, como nos resultados dos ensaios de liberação a concentração é expressa em porcentagem de 2,4-D que foi liberada em relação ao tempo de ensaio, é necessário adicionar mais um fator a Equação 4.2, para se obter esse valor. Todas as amostras utilizadas nos ensaios foram cortadas com dimensões de 1,5 x 1,5 cm, 2,25 cm^2 de área, considerando a área total do filme, a concentração total de herbicida e uma distribuição homogênea de 2,4-D, obteve-se a seguinte equação:

$$x = (f(x) + 0,0054/0,0001) * 0,039432 \quad (4.3)$$

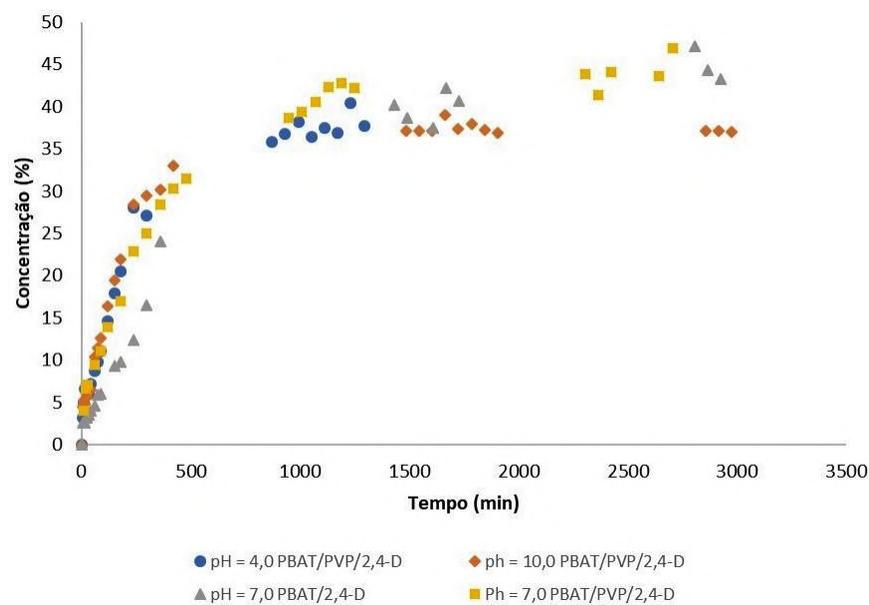
A Equação 4.3, representa a equação utilizada para se calcular a concentração de 2,4-D liberada em relação ao tempo de ensaio, a partir do valor de Absorvância medida no espectrofotômetro.

4.4 Ensaios de Liberação Controlada

Nesse tópico serão apresentados os resultados dos ensaios de liberação controlados propostos para o presente trabalho. Na Figura 4.5 estão representados

os resultados dos ensaios de liberação controlada realizados em diferentes pHs para as amostras de PBAT/PVP/2,4-D e PBAT/2,4-D. Para esses ensaios os valores de 2,4-D liberados se estabilizaram entre 1000 e 1500 min de ensaio.

Figura 4.5 – Liberação Controlada do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em diferente pHs.



Fonte: Do Autor

Para os ensaios de liberação controlada em diferentes pHs foi possível observar uma diferença nos valores de concentração de 2,4-D ao final do ensaio, visto que comparando as amostras com a mesma composição, PBAT/PVP, a alteração do pH para níveis ácidos (pH = 4,0) e básicos (pH = 10,0) diminuiu o percentual final de 2,4-D liberado, em comparação com o pH neutro (pH = 7,0). Foi obtido uma diminuição de 20,27% comparando-se a amostra PBAT/PVP/2,4-D (pH = 7,0) com a amostra de PBAT/PVP/2,4-D (pH = 4,0) e uma diminuição de 21,14% comparando-se a amostra PBAT/PVP/2,4-D (pH = 7,0) com a amostra de PBAT/PVP/2,4-D (pH = 10,0). Os valores de 2,4-D liberados ao final do ensaio para todas as amostras estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores para concentração ácido 2,4-diclorofenoxiacético liberados ao final dos ensaios em diferentes pHs.

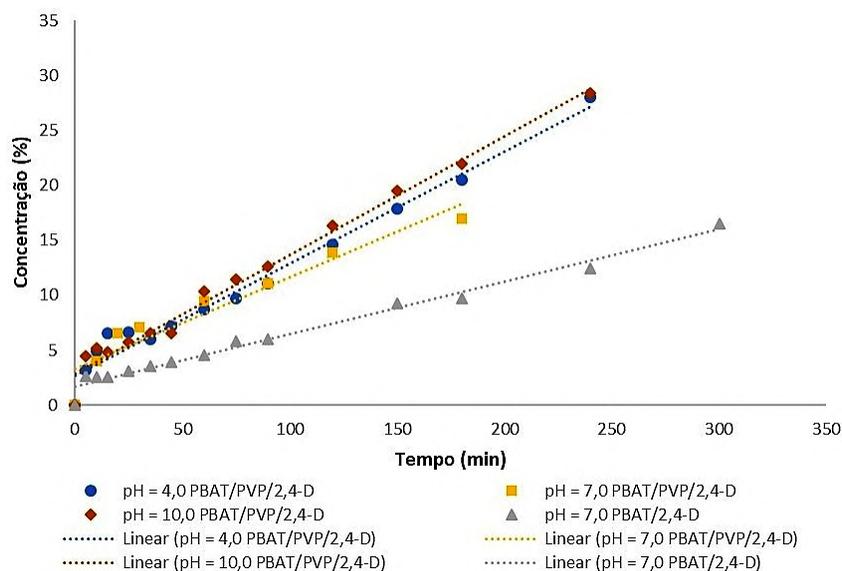
pH	Amostra	Concentração (%)
4,0	PBAT/PVP/2,4-D	37,40
7,0	PBAT/PVP/2,4-D	46,91
10,0	PBAT/PVP/2,4-D	36,99
7,0	PBAT/2,4-D	43,28

Fonte: Do Autor

Em relação às amostras com diferentes composições ensaiadas sob mesma condição (pH = 7,0), foi observado que a presença do PVP na composição aumentou em 7,74% em comparação com a amostra que contém somente o PBAT na composição. Era esperado que o filme composto por PBAT/PVP apresentasse valores maiores de concentração ao final do ensaio devido a presença do PVP formando a blenda com o PBAT. Como o PVP é um polímero hidrofílico, ou seja, solúvel em água, esperava-se que o mesmo fosse solubilizado durante a realização do ensaio, quando em contato com a solução utilizada. Dessa forma seriam abertos mais espaços na cadeia polimérica, facilitando assim a liberação do 2,4-D.

Ainda observando a Figura 4.5, é possível observar um comportamento linear para os valores de liberação no início do ensaio. Isolando os resultados até o tempo de 300 min (5 horas) e realizando uma regressão linear nos dados é possível obter o coeficiente angular (%/min) para cada amostra e assim notar uma diferença entre eles. Na Figura 4.6, está representada a regressão linear aplicada aos dados do início dos ensaios.

Figura 4.6 – Regressão linear de parte do ensaio de liberação controlada em diferentes pHs.



Fonte: Do Autor

Na Tabela 4.2, estão representados os valores dos coeficientes angulares das amostras.

Tabela 4.2 – Coeficientes angulares no início dos ensaios de liberação controlada em diferentes pHs.

pH	Amostra	Coef. Angular (%/min)
4,0	PBAT/PVP/2,4-D	0,1019
7,0	PBAT/PVP/2,4-D	0,0830
10,0	PBAT/PVP/2,4-D	0,1082
7,0	PBAT/2,4-D	0,0475

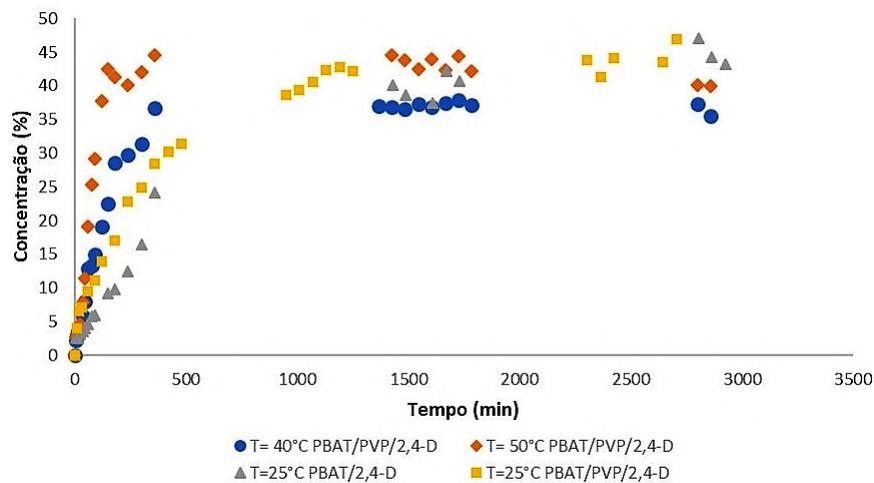
Fonte: Do Autor

Com a variação do pH é possível observar que as amostras pH = 4,0 PBAT/PVP/2,4-D e pH = 10,0 PBAT/PVP/2,4-D apresentaram os maiores valores de coeficiente angular, apresentando uma diferença de 18,54% e 23,29% para a amostra de pH=7,0 PBAT/PVP/2,4-D respectivamente, o que indica que a variação do pH se afastando do valor neutro é um dos fatores que influenciam na velocidade linear de liberação do princípio ativo. Comparando-se as amostras

de PBAT/PVP/2,4-D e PBAT/2,4-D ensaiadas em $\text{pH} = 7,0$, foi observado uma diferença entre os valores de coeficiente angular, com a amostra contendo PVP na composição apresentando valor aproximadamente 75% maior. Esse comportamento pode ser explicado pela presença do PVP na estrutura. Conforme apresentado anteriormente, a solubilização desse polímero abrindo espaço entre as cadeias poliméricas, não influenciou tão fortemente o valor total de 2,4-D liberado ao final do ensaio, mas garantiu o aumento na velocidade de liberação no início do ensaio, levando as amostras com PVP em sua composição a atingir concentrações maiores de 2,4-D liberados e também a atingir o valor de estabilização em menos tempo.

Na Figura 4.7 estão representados os ensaios de liberação controlada em diferentes temperaturas para as amostras de PBAT/PVP/2,4-D e PBAT/2,4-D. Para esses ensaios os valores de 2,4-D liberados também se estabilizaram entre 1000 e 1500 min de ensaio.

Figura 4.7 – Liberação Controlada do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em diferentes temperaturas.



Fonte: Do Autor

Para os ensaios de liberação controlada em diferentes temperaturas é possível observar diferenças nos valores de concentração de 2,4-D ao final do ensaio. Com o aumento da temperatura é possível observar que houve uma diminuição

nos valores de concentração estabilizados ao final do ensaio como é apresentado na Tabela 4.3. Esse comportamento pode ser observado comparando as amostras de PBAT/PVP/2,4-D nas diferentes temperaturas ensaiadas (25, 40 e 50°C), houve uma diminuição de 24,15% quando comparada à amostra ensaiada a T=40°C em comparação a amostra de T=25°C e uma diminuição de 14,83% quando comparada à amostra ensaiada a T=50°C em comparação a amostra de T=25°C . Os valores finais de concentrações não são valores fixos, eles podem sofrer pequenas variações como é possível observar nos valores do Figura 4.7.

Comparando as amostras em que o ensaio foi realizado a 25°C, esperava-se o mesmo comportamento dos ensaios anteriores para a amostra que continha PVP. Esperava-se que o PVP atuaria como uma forma de abrir espaços na cadeia polimérica e assim obter-se maior concentração de 2,4-D ao final do ensaio. Esse comportamento novamente não foi observado, comparando os resultados finais de liberação na Tabela 4.3, os valores entre as amostras não apresentaram grandes diferenças, sendo o valor 9,87% maior para a amostra que contém PVP na composição.

Tabela 4.3 – Valores para concentração ácido 2,4-diclorofenoxiacético liberados ao final dos ensaios em diferentes temperaturas.

T (°C)	Amostra	Concentração (%)
25	PBAT/PVP/2,4-D	46,91
40	PBAT/PVP/2,4-D	35,58
50	PBAT/PVP/2,4-D	39,95
25	PBAT/2,4-D	42,28

Fonte: Do Autor

Novamente, é possível avaliar o coeficiente angulares entre as amostras ensaiadas. A Figura 4.8., apresenta a regressão linear aplicada às amostras ensaiadas em diferentes temperaturas. Na Tabela 4.4 estão representados os valores dos coeficientes angulares para amostras ensaiadas.

Figura 4.8 – Regressão linear de parte do ensaio de liberação controlada em diferentes temperaturas.

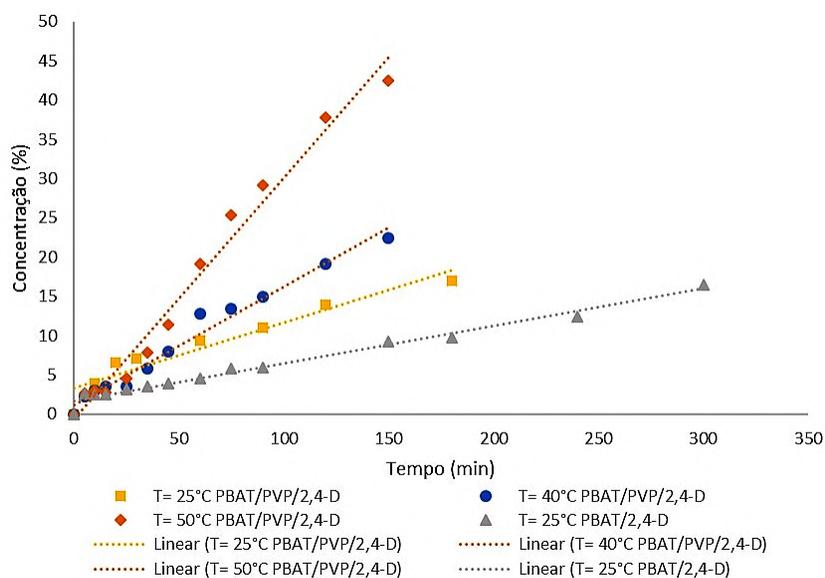


Tabela 4.4 – Coeficientes angulares no início dos ensaios de liberação controlada em diferentes temperaturas.

T (°C)	Amostra	Coef. Angular (%/min)
25	PBAT/PVP/2,4-D	0,0830
40	PBAT/PVP/2,4-D	0,1502
50	PBAT/PVP/2,4-D	0,3074
25	PBAT/2,4-D	0,0475

Fonte: Do Autor

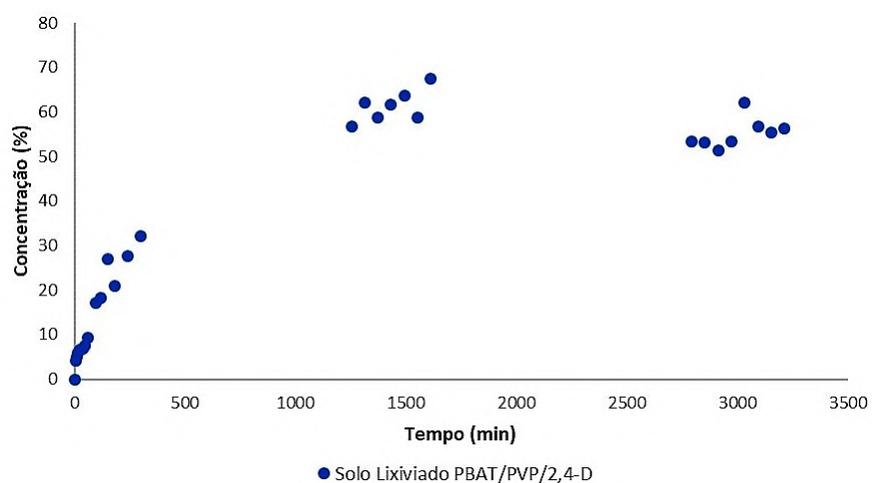
É possível observar que com o aumento da temperatura o valor do coeficiente angular também aumenta, assim sendo, quanto maior a temperatura de ensaio, maior a velocidade linear de liberação no início do ensaio. Da mesma forma que no ensaio anterior é possível isolar a porção linear do gráfico, até os 300 min, e observar a influência da temperatura na velocidade de liberação e a presença do PVP presente na blenda. Quando aumentada a temperatura de 25°C para 40°C,

se aumenta também a velocidade em 44,74% e quando se aumenta de para 50°C, houve uma aumento de 73,00% em relação a amostra a 25°C.

Comparando a amostra T= 25°C PBAT/PVP/2,4-D com a amostra T= 25°C PBAT/2,4-D, a presença do PVP aumentou a velocidade de liberação linear em 74,7%.

Por último, na Figura 4.9 está representado o ensaio de liberação em solução de solo lixiviado. Nesse ensaio o valor de 2,4-D liberados se estabilizaram com o mesmo tempo dos demais.

Figura 4.9 – Ensaio de Liberação Controlada em Solução de Solo Lixiviado.

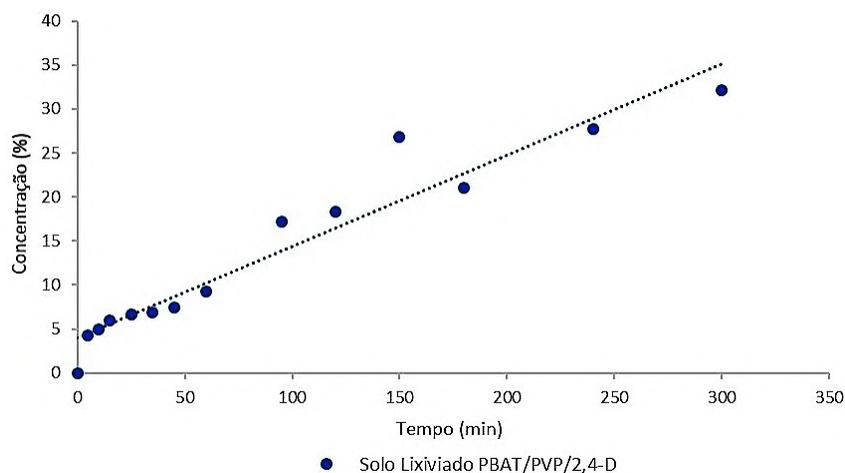


Fonte: Do Autor

Para o ensaio realizado em solo lixiviado (solução que contém todos os nutrientes encontrados no solo utilizado para cultivo de plantações e possui pH = 7,0), a concentração de 2,4-D ao final do ensaio foi o maior dentre todos os ensaios realizados, considerando também os ensaios realizados com variação no pH da solução e na temperatura de condução do ensaio, apresentando um valor de 56,23% de 2,4-D liberado.

Na Figura 4.10 está representada a regressão linear na região inicial do ensaio.

Figura 4.10 – Regressão linear de parte do ensaio de liberação controlada em solução de solo lixiviado.



Fonte: Do Autor

Para o ensaio de liberação controlada em solo lixiviado, o coeficiente angular foi de 0,1039 %/min. Comparando com os outros ensaios, o valor obtido foi o maior em relação aos outros ensaios realizados a 25°C e de pH = 7,0 e menor que os demais ensaios a 40 e 50°C e em pH = 4,0 e 10,0.

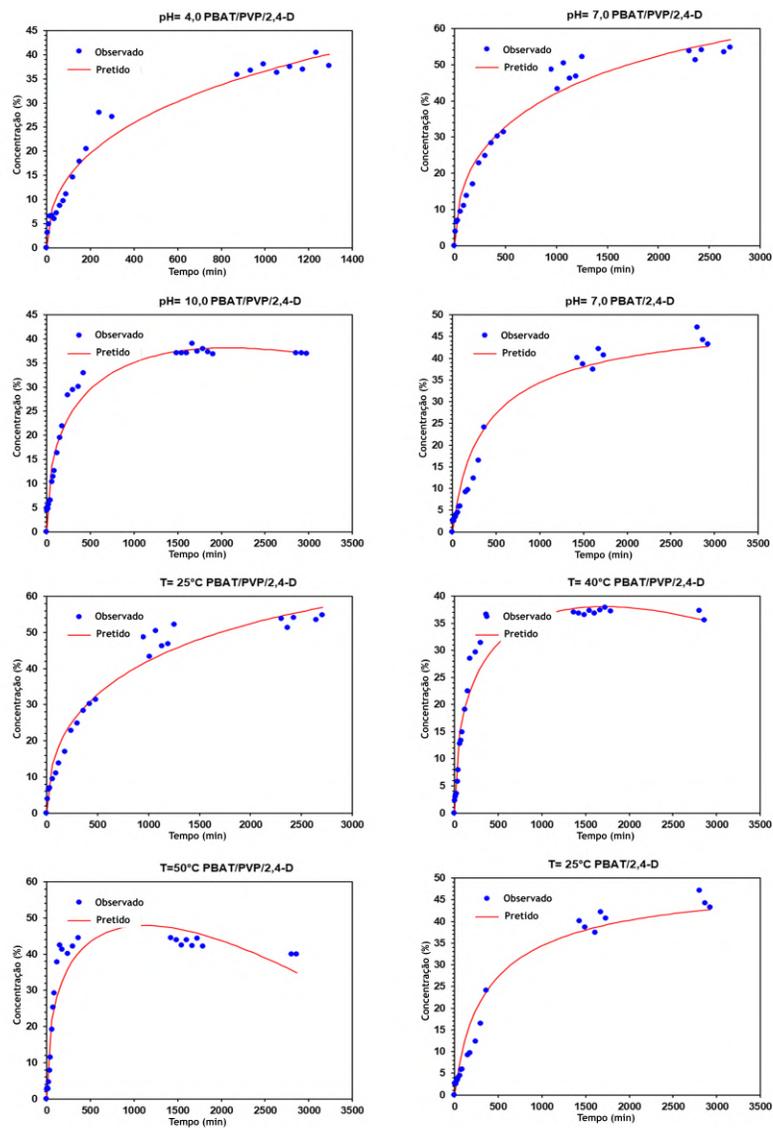
Avaliando as análises realizadas em sua totalidade, é possível constatar que a utilização de uma solução que contém os nutrientes adequados, o pH que favorece os valores de liberação e que simula uma ambiente onde os filmes seriam aplicados potencializam os valores liberados ao final do ensaio, levando ao processo de liberação mais eficiente.

4.5 Modelagem Matemática

Por meio dos dados apresentados o melhor modelo matemático que possa explicar a cinética de liberação do 2,4-D em filmes de PBAT e PBAT/PVP é modelo matemático proposto por Peppas-Sahlin. O modelo apresentou o maior R² ajustado entre 0,94 e 0,96 para todas as amostras. Dentre os modelos testados apresentou o menor valor de AIC = 152,81 e o maior valor de MSC = 2,57. Nas

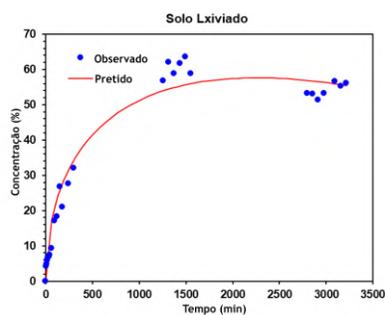
Figuras 4.11 e 4.12 estão representadas as curvas dos ensaios de liberação ajustados ao modelo matemático proposto.

Figura 4.11 – Aplicação do modelo matemático aos ensaios de liberação controlada para diferentes pHs e diferentes temperaturas.



Fonte: Do Autor

Figura 4.12 – Aplicação do modelo matemático aos ensaios de liberação controlada para diferentes pHs e diferentes temperaturas.



Fonte: Do Autor

Na Tabela 4.5, estão representadas as constantes k_1 e k_2 obtidas em cada ensaio de liberação.

Tabela 4.5 – Constantes k_1 e k_2 para as amostras.

Amostra	K_1	K_2
pH = 4,0 PBAT/PVP/2, 4-D	1,963	-0,0145
pH = 7,0 PBAT/PVP/2, 4-D	2,339	-0,0204
pH = 10,0 PBAT/PVP/2, 4-D	2,430	-0,0387
pH = 7,0 PBAT/2, 4-D	1,038	-0,0028
T= 25°C PBAT/PVP/2, 4-D	2,339	-0,0204
T= 40°C PBAT/PVP/2, 4-D	2,0065	-0,0250
T= 50°C PBAT/PVP/2, 4-D	2,989	-0,0446
T= 25°C PBAT/2, 4-D	1,038	-0,0028
Solo Lixiviado	2,432	-0,0256

Fonte: Do Autor

5 CONCLUSÃO

Ao final da avaliação dos resultados apresentados, observando as eletrografias e as espectrometrias realizadas, o PVP atuou cobrindo os poros presentes nos filmes que só continham PBAT como polímero.

Em relação aos ensaios de liberação controlada, pode-se concluir que a variação de pH da solução influencia diretamente a concentração de 2,4-D liberada, sendo que em um ambiente ácido ou básico levou-se a diminuição nos valores ao final do ensaio e a um aumento da velocidade linear de liberação do princípio ativo. A variação de temperatura do ensaio influenciou a concentração de 2,4-D liberada, visto que com o aumento da temperatura houve uma diminuição no valor de 2,4-D liberado ao final do ensaio, porém com o aumento da temperatura levou ao aumento da velocidade linear de liberação. No ensaio de liberação conduzida em solução de solo lixiviado houve maior concentração de liberação de 2,4-D em comparação com os outros ensaios de liberação controlada realizados e obteve uma velocidade linear de liberação maior que os outros ensaios realizados a $T=25^{\circ}\text{C}$ e sob $\text{pH}=7,0$, mas não maior que os que as velocidades dos ensaios conduzidos a $T=40^{\circ}\text{C}$ e 50° . A adição de PVP, não apresentou o resultado esperado, pois a adição do polímero não aumentou a concentração de 2,4-D liberado. A adição de PVP influenciou a velocidade linear de liberação no início do ensaio e os valores de liberação de 2,4-D ao final do ensaio, os filmes que continham o PVP na sua composição apresentaram maior velocidade de liberação no início do ensaio e os maiores valores de 2,4-D liberado ao final do ensaio. Esse comportamento é devido a solubilização do PVP quando em contato com a solução, abrindo espaços na cadeia polimérica favorecendo a liberação do 2,4-D.

O modelo matemático que melhor se adequou ao ensaio de liberação do 2,4-D, foi o modelo de Peppas-Sahlin. Analisando os resultados obtidos, concluiu-se a liberação do 2,4-D e governada somente pelo relaxamento das cadeias poliméricas.

O presente trabalho atingiu o objetivo esperado, visto que foi coletado grande quantidade de informações para entender e analisar o comportamento das blendas poliméricas de PBAT/PVP e a cinética de liberação do 2,4-D. Para trabalhos futuros, pode-se propor a realização de ensaios de liberação controlada utilizando a solução de solo lixiviado em diferentes temperaturas, visto o solo apresentar um gradiente de temperatura durante o dia e por fim a realização de um ensaio de liberação em vivo para avaliar a liberação de 2,4-D e também a degradação do filme polimérico.

6 REFERÊNCIAS

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, n. 10, p. 1898–1914, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028>>.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties. *European Polymer Journal*, v. 58, p. 90–102, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.06.013>>.

AMINI-FAZL, M. S.; MOBEDI, H. Investigation of mathematical models based on diffusion control release for Paclitaxel from in-situ forming PLGA microspheres containing HSA microparticles. *Materials Technology*, v. 35, n. 1, p. 50–59, 2020. Taylor and Francis Ltd.

ANTUNES DE ARAÚJO, LI. C.; ORLANDA, J. F. F. Biodegradação Do Herbicida 2,4-D Utilizando Bactérias Seleccionadas Do Solo Do Cerrado Maranhense. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 24, p. 21–32, 2015.

ARGIN, S.; KO, P.; LO, Y. M. Food Hydrocolloids The cell releases kinetics and the swelling behavior of physically crosslinked xanthan e chitosan hydrogels in simulated gastrointestinal conditions. , v. 40, p. 138–144, 2014.

ARRUDA, L. C.; MAGATON, M.; BRETAS, R. E. S.; UEKI, M. M. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *Polymer Testing*, v. 43, p. 27–37, 2015.

BAKHTIARY, S.; SHIRVANI, M.; SHARIATMADARI, H. Adsorption desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: Implications for slow release herbicide formulations. *Chemosphere*, v. 90, n. 2, p. 699–705,

2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.052>>.

BORTOLETTO-SANTOS, R.; RIBEIRO, C. Study of the Controlled Release of Ametryn Herbicide Using Pva - Activated Carbon Composites. *Química Nova*, v. 37, n. 7, p. 1118–1121, 2014.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de filmes de amido/poli(butileno adipato co-tereftalato) (Pbat) adicionados de tween 80 e óleo de soja. *Polímeros*, v. 23, n. ahead, p. 0–0, 2013.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, p. 127–139, 2011.

CARDOSO DA COSTA, P. J.; COSTA, P. J. C. Avaliação in vitro da bioequivalência de formulações farmacêuticas. *Pillay*, 2002.

CHAVES, R. P.; FECHINE, G. J. M. Thermo stabilisation of poly (butylene adipate co-terephthalate). *Polímeros*, v. 26, n. 2, p. 102–105, 2016.

CHEVILLARD, A.; ANGELLIER-COUSSY, H.; GUILLARD, V.; GONTARD, N.; GASTALDI, E. Investigating the biodegradation pattern of an ecofriendly pesticide delivery system based on wheat gluten and organically modified montmorillonites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, n. 10, p. 2060–2068, 2012.

CYCON, M.; ZMIJOWSKA, A.; PIOTROWSKA-SEGET, Z. Biodegradation kinetics of 2,4-D by bacterial strains isolated from soil. *Versita*, v. 6, n. 2, p. 188–198, 2011.

DE PAULA, E. L.; MANO, V. Preparação, caracterização e estudo de biodegradação de blendas à base de PDLLA e PVP. *Química Nova*, v. 35, n. 6, p. 1084–1089, 2012. PERNAK, J.; SYGUDA, A.; MATERNA, K.; et al. 2,4-D based herbicidal ionic liquids. *Tetrahedron*, v. 68, n. 22, p. 4267–4273, 2012.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; DÍEZ-VICENTE, A. L. Antimicrobial and sustainable food packaging based on poly(butylene adipate-co-terephthalate) and electrospun chitosan nanofibers. *RSC Advances*, v. 5, n. 113, p. 93095–93107, 2015.

FENG, S.; WU, D.; LIU, H.; et al. Crystallization and creep of the graphite nanosheets based poly(butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites. Elsevier B.V., 2014.

FUKUSHIMA, K.; WU, M. H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M. C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. *Materials Science and Engineering C*, v. 32, n. 6, p. 1331–1351, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.005>>. .

GÖKMES, E. F.; USLU, I.; AYTIMUR, A. Preparation and Characterization of PVA/PVP Nanofibers as Promising Materials for Wound Dressing. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, v. 52, n. 12, p. 1259–1265, 2013.

Akaike, H., A new look at the statistical model identification, *IEEE Transactions on Automatic Control*, vol. 19, 6, pp. 716-723, December 1974, doi: 10.1109 / TAC.1974.1100705.

JUNG, B. K.; HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water with a metal–organic framework. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, v. 234, p. 99–105, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.110>>.

KAJEKAR, A. J.; DODAMANI, B. M.; ISLOOR, A. M.; et al. Preparation and characterization of novel PSf/PVP/PANI-nanofiber nanocomposite hollow fiber ultrafiltration membranes and their possible applications for hazardous dye rejection. *Desalination*, v. 365, n. February, p. 117–125, 2015.

KIM, J. H.; LEE, J. C.; KIM, G. H. Study on poly(butylene adipate-co-terephthalate)/starch composites with polymeric methylene diphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 16, p. 1–7, 2015.

KOCZKUR, K. M.; MOURDIKOU DIS, S.; POLAVARAPU, L.; SKRABALAK, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Transactions*, v. 44, n. 41, p. 17883–17905, 2015. Royal Society of Chemistry.

KUMAR, K. K.; RAVI, M.; PAVANI, Y.; et al. Investigations on PE-O/PVP/NaBr complexed polymer blend electrolytes for electrochemical cell applications. *Journal of Membrane Science*, v. 454, p. 200–211, 2014. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.022>>.

LARIOS, G. S.; BICA, M. R. R.; CANASSA, T. A.; FREITAS, G. Q.; GUILHERME, B. Desenvolvimento de um Sistema Blow-Spinning de baixo custo para obtenção de microfibras e nanofibras poliméricas e compósitas Desarrollo de un sistema Blow-Spinning de bajo costo: colección de microfibra y el polímero nanofibras y compuesta Development o. *Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada*, v. 2, n. 2, p. 32–44, 2015.

LI, G.; SHANKAR, S.; RHIM, J. W.; OH, B. Y. Effects of preparation method on properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. *Food Science and Biotechnology*, v. 24, n. 5, p. 1679–1685, 2015.

LI, J.; LI, Y.; WU, M.; ZHANG, Z.; LÜ, J. Effectiveness of low-temperature biochar in controlling the release and leaching of herbicides in soil. *Plant and Soil*, v. 370, n. 1–2, p. 333–344, 2013.

MACRAE, A.; SBANO, A.; VICTOR, J.; FERREIRA, R. Otimização de método cromatográfico para quantificação do herbicida ácido Os pesticidas foram introduzidos para controlar pragas, doenças e plantas daninhas ral, tais como o piretro e a nicotina, além de enxofre (Coutinho et al., 2005). *A Legislação*, v. 1, n. June, 2013.

MARCHESAN, E. D.; TREZZI, M. M.; VIDAL, R. A.; et al. Através De Formulação E Doses De Atrazina Com Liberação Controlada. , p. 1974–1980, 2013. MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Hydrolytic degradation

of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 27, p. 1–13, 2015.

MAYER, B. X.; MENSİK, C.; KRISHNASWAMI, S.; et al. Pharmacokinetic-pharmacodynamic profile of systemic nitric oxide-synthase inhibition with L-NMMA in humans. *British Journal of Clinical Pharmacology*, v. 47, n. 5, p. 539–544, 1999. Blackwell Publishing Ltd.

MicroMath. Scientist User Handbook. MicroMath. Salt Lake 1995.

NETO, D. M.; FROEHNER, S.; MACHADO, K. S. Avaliação do transporte do ácido 2,4-diclorofenoxiacético através de um lisímetro. *Quimica Nova*, v. 35, n. 9, p. 1809–1813, 2012.

NJOKU, V. O.; ISLAM, A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Adsorption of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H₃PO₄ activated langsat empty fruit bunch. *Journal of Environmental Management*, v. 154, p. 138–144, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.002>>.

NUNES, M. B. S.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H. Biodegradação em solo simulado de blendas de PBAT/TPS e seus biocompósitos com mesocarpo de babaçu. , v. 2, n. 11, p. 105–111, 2016. Disponível em: <www.ufcg.edu.br>.

PRACZYK, T.; KARDASZ, P.; JAKUBIAK, E.; et al. Herbicidal Ionic Liquids with 2,4D. *Weed Science*, v. 60, n. 2, p. 189–192, 2012.

ROY, A.; SINGH, S. K.; BAJPAI, J.; BAJPAI, A. K. Controlled pesticide release from biodegradable polymers. *Central European Journal of Chemistry*, v. 12, n. 4, p. 453–469, 2014.

SAMPRASIT, W.; AKKARAMONGKOLPORN, P.; NGAWHIRUNPAT, T.; et al. Fast releasing oral electrospun PVP/CD nanofiber mats of taste-masked meloxicam. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 487, n. 1–2, p. 213–222, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.04.044>>.

SIEPMANN, J.; PEPPAS, N. A. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) . *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 64, p. 163–174, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.028>>.

SOBRAL, T. E. L. S.; BARRETO, G. Utilização dos critérios de informação na seleção de modelos de regressão linear. *Proceeding Series of the Brazilian Society of Applied and Computational Mathematics*, v. 4, n. 1, 2016.

SRIYANTI, I.; EDIKRESNHA, D.; MUNIR, M. M.; RACHMAWATI, H.; KHAIRURRIJAL. Electrospun Polyvinylpyrrolidone (PVP) Nanofiber Mats Loaded by *Garcinia mangostana* L. Extracts. *Materials Science Forum*, v. 880, p. 11–14, 2016.

VIEIRA, E. F. S.; CESTANI, A. R.; CHAGAS, R. A.; CORTES, G. K. DA R. Obtenção e caracterização de matriz apropriada para sistemas de liberação prolongada – estudos de liberação dos herbicidas atrazina e diuron. *Quimica Nova*, v. 37, n. 3, p. 398–403, 2014.

WANG, M.; FANG, D.; WANG, N.; et al. Preparation of PVDF/PVP core-shell nanofibers mats via homogeneous electrospinning. *Polymer*, v. 55, n. 9, p. 2188–2196, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.035>>.

WENG, Y. X.; JIN, Y. J.; MENG, Q. Y.; et al. Biodegradation behavior of poly(butyleneadipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polymer Testing*, v. 32, n. 5, p. 918–926, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.001>>.

YU, D. G.; WHITE, K.; YANG, J. H.; et al. PVP nanofibers prepared using co-axial electrospinning with salt solution as sheath fluid. *Materials Letters*, v. 67, n. 1, p. 78–80, 2012.

ZEHETMEYER, G. Desenvolvimento e caracterização de embalagens ativas compostas de pbat com incorporação de nisina. , 2016.

ZHANG, Yong; HUO, Meirong; ZHOU, Jianping; ZOU, Aifeng; LI, Weize; YAO, Chengli; XIE, Shaofei. DDSolver: an add-in program for modeling and comparison of drug dissolution profiles. *The Aaps Journal*, [S.L.], v. 12, n. 3, p. 263-271, 6 abr. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1208/s12248-010-9185-1>.