



ANA CAROLINA CORTEZ LEMOS

**NANOFIBRAS *ECOFRIENDLY* DE POLI(BUTILENO
ADIPATO CO-TEREFTALATO)/POLIVINILPIRROLIDONA
POR *SOLUTION BLOW SPINNING* COM POTENCIAL USO
NA AGRICULTURA 4.0**

**LAVRAS-MG
2021**

ANA CAROLINA CORTEZ LEMOS

**NANOFIBRAS *ECOFRIENDLY* DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-
TEREFTALATO)/POLIVINILPIRROLIDONA POR *SOLUTION BLOW SPINNING*
COM POTENCIAL USO NA AGRICULTURA 4.0**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomaterias, área de concentração em Produtos e Nanoprodutos Alimentícios, para a obtenção do título de Doutora.

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira
Orientador
Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva
Coorientador

**LAVRAS-MG
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Lemos, Ana Carolina Cortez.

Nanofibras ecofriendly de *poli(butileno adipato co-tereftalato)/polivinilpirrolidona* por *solution blow spinning* com potencial uso na agricultura 4.0 / Ana Carolina Cortez
Lemos. - 2021.

132 p. : il.

Orientador(a): Juliano Elvis de Oliveira.

Coorientador(a): Joaquim Paulo da Silva

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras,
2021. Bibliografia.

1. Solution Blow Spinning. 2. Biodegradação. 3. Agricultura
40. I. Oliveira, Juliano Elvis de. II. Silva, Joaquim Paulo da. III.
Título.

ANA CAROLINA CORTEZ LEMOS

**NANOFIBRAS *ECOFRIENDLY* DE POLI(BUTILENO ADIPATO CO-
TEREFTALATO)/POLIVINILPIRROLIDONA POR *SOLUTION BLOW SPINNING*
COM POTENCIAL USO NA AGRICULTURA 4.0**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomaterias, área de concentração em Produtos e Nanoprodutos Alimentícios, para a obtenção do título de Doutora.

APROVADA em 20 de agosto de 2021.

Dra. Maria Carolina Burgos Costa do Nascimento - UFRN

Dra. Michele Valquíria dos Reis - UFLA

Dr. Guilherme Max Dias Ferreira – UFLA

Dr. Julio César Ugucioni - UFLA

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira
Orientador

Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva
Coorientador

**LAVRAS-MG
2021**

**Como homens, não podemos ser máquinas,
devemos ser seres humanos!**

*Aos meus pais, **Rosenei e Agenor**, por sempre acreditarem
e incentivarem. Aos meus irmãos, **Luís Paulo, Marcos Rodrigo e Camila**
pelo o amor fraterno e apoio. À minha filha e marido, **Aylla e Max**
pelo amor e apoio de todos os dias. Aos **amigos** que tanto amo
por sempre motivarem e apoiarem.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo, pela saúde, pela coragem e disposição que me concedera durante todo esse processo do doutorado, durante meu casamento, minha perda e minha gravidez. Por me guiar pelos caminhos até essa conquista e não me deixar desistir.

À minha família, por acreditar no meu potencial e sempre me dar apoio e amor incondicional, a minha mãe Rosenei Cortez que tomou conta do meu maior tesouro (minha filha Aylla) para que eu pudesse escrever cada linha que compôs esse trabalho e outros mais, além das reuniões. Meu pai Agenor Lemos que além de todo apoio, sempre me ajudou com a montagem das caixas do SBS, eletrofição, biodegradação, coletor, entre outros; meus irmãos: Luís Paulo Cortez, Marcos Cortez e Camila Carvalho; minha filha Aylla Cortez Lemos e marido Max Ezequiel e, não menos importante: minha avó Terezinha que sempre cuidou de mim, de quem sinto imensas saudades, mas tenho certeza que ainda a encontrarei; minhas cunhadas Viviane Campos e Sharlyne Vieira, afilhados e sobrinho (Lourenzo), além de tios/tias e madrinhas/padrinhos.

À Universidade Federal de Lavras que tornou possível a realização desse sonho.

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, que contribuíram para minha evolução no âmbito pessoal e profissional.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Aos laboratórios LAMAB (ABI) e LABERMA (DFI) que proporcionaram a estrutura necessária para desenvolver tal pesquisa. Assim como o professor Eliton Medeiros (UFPB) por apoiar nas caracterizações.

Ao prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira, pela orientação e por acreditar no meu potencial e do projeto; pelos inúmeros aprendizados e conselhos a partir de suas experiências. Por me dar a oportunidade de participar de um capítulo de livro e, de um projeto para iniciar minha startup. Pelos incentivos e todo conhecimento, como orientador e parceiro de pesquisa; além de ter dado a primeira boneca da minha filha, obrigada pelo carinho.

Ao meu coorientador, Dr. Joaquim Paulo da Silva, por acreditar e investir neste projeto, dedicando apoios de todas as formas. Por fazer parte de toda minha caminhada acadêmica, desde a graduação, por aguentar minhas reclamações, por me acalmar e, principalmente por acima de tudo ser meu amigo. Agradeço, pela confiança e por tudo.

Ao professor Júlio pelo apoio intelectual e emocional e, pelas tardes disponibilizadas para me ajudar com o artigo. Meu imenso carinho a você.

Aos professores participantes das bancas examinadoras desde a defesa de projeto à defesa da Tese: Dra. Camila Silva Brey Gil (DEG-UFLA), Dr. Júlio Cesar Ugucioni (DFI-UFLA), Dr. Eliton Medeiros (DEG-UFLA), Dr. Lucas Ricardo Fernandes Figueiredo (DEMAT-UFPB), Dr. Leonidas Carrijo Azevedo Melo (DCS-UFLA), Dr. Guilherme Max Dias Ferreira (DFI-UFLA), Dra. Michele Valquíria dos Reis (DAG-UFLA), Dra. Maria Carolina Burgos Costa Do Nascimento (DEMat/CT-UFRN), Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli (PPGBiomat-UFLA), Dr. Caio Gomide Otoni (DEMat-UFSCAR), Dra. Tatiana Cardoso e Bufalo (DFI-UFLA), Dr. Joaquim Paulo da Silva (DFI-UFLA), Dr. Juliano Elvis de Oliveira (DEG-UFLA) e pelas valiosas colaborações e sugestões em prol da melhoria desta.

Às parcerias adquiridas através deste projeto que geraram e irão gerar frutos científicos. Ao Grupo Interdisciplinar de Polímeros, GIP, no qual tive a honra de participar durante 2017-2019 de inúmeras atividades de formação, capacitação, eventos, junto ao grupo formado por alunos de graduação, pós-graduação e docentes de áreas diversas. Em especial aos alunos: Leonardo Freire e Laura Valácio, por quem adquiri imenso respeito e consideração e, pelo carinho e confiança, permitindo a troca de conhecimento e amizade.

Ao técnico do departamento de Física (UFLA), Elias, pelo imenso apoio e constante ajuda nos projetos, tendo sempre paciência e carinho, além de disponibilidade para ajustar os projetos. Obrigada pelas intensas conversas e explicações, ideias e companhia. Ao Remo, meu querido amigo, pelo imenso carinho e consideração e, principalmente pelas tardes e noites de ajuda com o doutorado. Obrigada por estar sempre me incentivando e animando para continuar. Apesar de não ter sido fácil, você me ajudou a conseguir alcançar a “linha de chegada”. Obrigada por cuidar de mim e toda minha família.

Aos meus amigos, feitos a partir da caminhada pelo doutorado, Caio Natarelli e Samanta Costa pelo imenso apoio, trabalhos publicados, apoio elétrico e cafezinhos juntos. Em especial, ao Kelvi Miranda Wilson Evaristo pelas horas de conversa, café, comida japonesa, natal 2020, artigo, qualificação, tese, apoio emocional, carinho e ensino. Você se tornou parte da minha família, sempre terá um lugar na minha casa e no meu coração. Obrigada pelo carinho com minha filha e por cuidar de mim, por me escutar e me apoiar sempre. Mesmo longe, você marcou minha vida, uma amizade que não importao tempo e nem a distância pois sei que se eu precisar você estará disponível. Gratidão pela amizade.

A todos que direta ou indiretamente tornaram esse momento possível,

minha mais sincera

GRATIDÃO!

RESUMO

A agricultura é uma das atividades mais antigas desenvolvidas pelo homem e, esta evolução atingiu o ponto alto da tecnologia na agricultura 4.0 através da combinação entre nanotecnologia, biotecnologia e tecnologia da informação. A agricultura mundial tem o desafio de garantir a segurança alimentar, fornecendo alimentos, fibras, energia limpa e nutrição de plantas de forma sustentável, principalmente no desenvolvimento de novos materiais e tecnologias que priorizem a redução de impactos ambientais. A grande demanda gerada pelas necessidades do planeta, exige do mercado adequações em relação à questão ambiental e, por isso, o uso de materiais biodegradáveis, de liberação controlada e, controle hídrico do solo surgem como alternativa para elaboração desses novos produtos. Através deste estudo, foi elaborado um material nanoestruturado com comportamento biodegradável e encapsulante de insumos agrícolas para o processo de liberação lenta e controlada ao longo da degradação do material. Além disso, este material apresenta potencial como agente de retenção de umidade do solo, através da redução na velocidade de evaporação da água. A técnica de produção do material é altamente eficiente, de baixo custo, com flexibilidade entre produção continuada e escalonada e, de fácil aplicação. O SBS pode ser ajustado para confecção de uma gama de materiais com a utilização de inúmeras combinações. Essa tese foi dividida em 3 capítulos e, nos anexos, foram detalhados o passo a passo de cada metodologia utilizada para preparação e caracterização dos materiais, além das normas de biodegradação. No capítulo 1, foram introduzidos os temas da agricultura 4.0, SBS biodegradação, liberação controlada e os polímeros PBAT e PVP. O segundo capítulo foi permeado pelo artigo, mediado pela elaboração de mantas nanofibras a partir de polímeros com potencial biodegradável, utilizando a tecnologia emergente da fiação por sopro em solução (solution blow spinning). Os materiais foram desenvolvidos caracterizados e estudados em relação ao tempo de biodegradação, utilizando respirômetro de Bartha, além da produção de materiais com *Indaziflan* (Alion) para teste de germinação em *brachiaria decumbens*. No capítulo 3, foram apresentadas as produções acadêmico-científicas, tais como, a participação na publicação de um capítulo de livro da *Springer*; uma patente já depositada, sobre a produção de nanofibras para liberação controlada de insumos agrícolas; a participação em um artigo já publicado, sobre análises termocinéticas de lignina *Kraft* sulfonada com ureia formaldeído e; um artigo em submissão, sobre estudos estatísticos dos parâmetros de produção de nanofibras pelo SBS. Também foi evidenciada a participação na Chamada Grafeno, edital 01/2020 CNPQ/MCTI/SEMPI, que deu início a elaboração de um produto (MVP) para liberação lenta de fertilizantes de eficiência aumentada na produção de flores e, a proposta de iniciação de uma startup.

Palavras-chave: Fiação Por Sopro Em Solução. SBS. PBAT. PVP. Alion. Biodegradação.

ABSTRACT

Agriculture is one of the oldest activities developed by man and, this evolution reached the high point of technology in agriculture 4.0 through the combination of nanotechnology, biotechnology, and information technology. World agriculture is challenged to ensure food security, providing food, fiber, clean energy, and plant nutrition in a sustainable way, especially in the development of new materials and technologies that prioritize the reduction of environmental impacts. The great demand generated by the needs of the planet, demands adjustments from the market in relation to the environmental issue and, therefore, the use of biodegradable materials, controlled release and soil water control emerge as an alternative for the elaboration of these new products. Through this study, we developed a nanostructured material with biodegradable behavior and encapsulating agricultural inputs for the slow and controlled release process throughout the material's degradation. In addition, this material has potential as a soil moisture retention agent, by reducing the rate of water evaporation. The material's production technique is highly efficient, low cost, with flexibility between continuous and staggering production, and easy to apply. The SBS can be adjusted to make a range of materials using numerous combinations. This thesis was divided into 3 chapters and, in the annexes, the step by step of the methodology used for the preparation and characterization of materials were detailed, in addition to the biodegradation standards. In chapter 1, we introduce the themes of agriculture 4.0, SBS biodegradation, controlled release, and the PBAT and PVP polymers. The second chapter was permeated by the article, mediated by the elaboration of nanofibrous blankets from polymers with biodegradable potential, using the emerging technology of solution blow spinning. The materials were developed, characterized and studied in relation to the biodegradation time, using a Bartha respirometer, in addition to the production of materials with Indaziflan (Alion) for germination test in *brachiaria decumbens*. In chapter 3, we present the academic-scientific productions, such as the participation in the publication of a Springer book chapter; a patent already filed, on the production of nanofibers for the controlled release of agricultural inputs; participation in a previously published article on thermokinetic analysis of sulfonated Kraft lignin with urea formaldehyde and; an article in submission, on statistical studies of the parameters of nanofiber production by SBS. We also present our participation in the Call Grafeno, notice 01/2020 CNPQ/MCTI/SEMPI, which started the development of a product (MVP) for the slow release of fertilizers with increased efficiency in the production of flowers and the proposal to initiate a startup.

Keywords: Solution Blow Spinning. SBS. PBAT. PVP. Alion. Biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO I

Figura 1 -	Solution Blow Spinning (SBS) – desenho esquemático.....	21
Figura 2 -	Mantas nanofibras fiadas no coletor e fora dele	22
Figura 3 -	Beads e Droplets	23
Figura 4 -	Estrutura química do PBAT	25
Figura 5 -	Estrutura química Vinilpirrolidona e PVP	27
Figura 6 -	Respirômetro de Bartha	30
Figura 7 -	Artigos publicados com a utilização da técnica de SBS.....	31

CAPITULO II - ARTIGO

Grafic Abstract	48	
Figure 1 -	Experimental apparatus of solution blow spinning (SBS). The figure shows the places of the injection pump, air compressor, rotating collector	52
Figure 2 -	Nanofibrous mats of PBAT with different concentration of the PVP (A) PBAT/PVP-0, (B) PBAT/PVP-25, (C) PBAT/PVP-50. The PBAT/PVP-75 and PBAT/PVP-100 samples did not form nanofibrous mats with the same parameters as others in the samples	54
Figure 3 -	Sem micrographs of the samples: (a) PBAT/PVP-0, (b) PBAT/PVP-25, (c) PBAT / PVP-50, (d) PBAT/PVP-75, (e) PBAT/PVP-100. The average diameter of the nanofibers (f) was obtained using Image J software measuring 100 nanofibers	55
Figure 4 -	Molecular structure of polymers: a) Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) and b) Poly(butylene adipate co-terephthalate) (PBAT)	56
Figure 5 -	FTIR spectra of PBAT and PVP compared with nanofibrous mats (A), and films (B)	57
Figure 6 -	XRD patterns for the polymers and blends: (A) nanofibrous mats and (B) film	60
Figure 7 -	TGA/DTG curves for PBAT/PVP nanofibers (A)/(B) and films (C)/(D), respectively	62
Figure 8 -	CO ₂ released during the biodegradation process for all samples. (A) 0 to 8 weeks and (B) 8 to 15 weeks	64

CAPITULO III - COOPARTICIPAÇÃO EM PROJETOS

Figura 1 -	Tarefas e funções da AGRINUTRI.....	96
Figura 2 -	Crescimento em % do setor produtivo de flores.....	98
Figura 3 -	Processo de produção do produto.....	104

Figura 4 -	Fluxo de Caixa demonstrando a viabilidade do negócio, com payback em 24 meses	107
Figura 5 -	Mapa de Empatia.....	114
Figura 6 -	Mapa de Hipóteses.....	115
Figura 7 -	Proposta de Valor.....	116
Figura 8 -	Canvas de Negócio.....	117
Figura 9 -	Carta de Interesse de uma incubadora, Centev – Viçosa.....	118

ANEXOS – METODOLOGIAS

Figura 1 -	Metodologia: Preparação da solução	120
Figura 2 -	SBS – componentes externos	121
Figura 3 -	SBS – componentes internos.....	122
Figura 4 -	SBS – visão do sistema completo.....	123
Figura 5 -	Preparação e coleta da amostra para MEV.....	124
Figura 6 -	Acessórios para coleta e armazenamento das fibras para TGA	124
Figura 7 -	Visualização da amostra.....	125
Figura 8 -	Preparação das amostras: corte em quadrados	126
Figura 9 -	Componentes do Respirômetro de Bartha	127
Figura 10 -	Visão das amostras preparadas	128
Figura 11 -	Procedimentos de coleta da solução de KOH e limpeza do respirômetro	129
Figura 12 -	Equações químicas envolvidas no processo	129
Figura 13 -	Respirometro de Bartha – sistema de aeração	130
Figura 14 -	Soluções antes e após a titulação	131
Figura 15 -	Metodologia para cálculo dos valores para plotagem	132

LISTA DE TABELAS

CAPITULO I

Tabela 1 -	Empresas que comercializam o co-poliéster PBAT	26
------------	------------------------------------------------------	----

CAPITULO II - ARTIGO

Table 1 -	Experimental design of the precursor solutions of PBAT, PVP and PBAT/PVP blends	51
Table 2 -	Degree of crystallinity of the pure polymers, nanofibers and films ...	61
Table 3 -	Temperature of decomposition of the samples: PBAT, PVP, films and nanofibers	63
Table 4 -	Germination test of brachiaria seeds, using PBAT nanofibers with different concentrations of PVP with herbicide (Alion)	66

CAPITULO III - COOPARTICIPAÇÃO EM PROJETOS

Table 1 -	Comparação entre outros produtos e Nutrifiber.....	100
-----------	----------------------------------------------------	-----

SUMÁRIO

	CAPÍTULO I	16
1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Agricultura 4.0	19
2.2	Solution Blow Spinning (SB-Spinning)	19
2.2.1	A Técnica	20
2.3	Polímeros Biodegradáveis	24
2.3.1	Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)	25
2.3.2	Polivinilpirrolidona (PVP)	27
2.4	Biodegradação	28
2.5	Liberação controlada	30
2.6	Potenciais aplicações e publicações	31
3	CONSIDERAÇÕES GERAIS	33
	REFERÊNCIAS	34
	CAPÍTULO II – ARTIGO - BIODEGRADABLE POLY(BUTYLENE ADIPATE CO-TEREPHTHALATE) AND POLY(VINYLPYRROLIDONE) NANOFIBROUS MATS WITH POTENTIAL APPLICATION AS CONTROLLED RELEASE SYSTEMS FOR HERBICIDES IN AGRICULTURE	46
	GRAFIC ABSTRACT	48
	ABSTRACT	48
1	INTRODUCTION	48
2	MATERIALS AND METHODS	50
3	RESULTS AND DISCUSSION	54
4	CONCLUSIONS	67
	CRedit authorship contribution statement	68
	Declaration of competing interest	68
	ACKNOWLEDGMENTS	68
	REFERENCES	68
	CAPÍTULO III - COOPARTICIPAÇÃO EM PROJETOS	77
1	PATENTE - NANOFIBRAS POLIMÉRICAS PARA LIBERAÇÃO LENTA DE INSUMOS AGRÍCOLAS	78
2	CAPITULO DO LIVRO - BIODEGRADABLE POLYMER NANOFIBERS APPLIED IN SLOW RELEASE SYSTEMS FOR AGRI-FOOD APPLICATIONS	79
3	ARTIGO 1 - SULFONATED KRAFT LIGNIN ADDITION IN UREA – FORMALDEHYDE RESIN: THERMOKINETIC ANALYSIS	80
4	ARTIGO 2 - EM SUBMISSÃO - STATISTICAL ANALYSIS OF THE PRODUCTION PARAMETERS FOR PREPARING NANOFIBROUS MATS OF PBAT/PVP BLENDS BY SOLUTION BLOW SPINNING	82
5	PARTICIPAÇÃO NO EDITAL	83
6	PLANO DE NEGÓCIOS: material gerado na Fase I do edital	83

	ANEXOS – METODOLOGIAS	119
1	PRODUÇÃO DA NANOFIBRA PELA TÉCNICA SOLUTION BLOW SPINNING (SBS)	120
1.1	Preparação da solução de 25%/75% de PVP/PBAT 10% (m/v)	120
1.2	Sistema Solution Blow Spinning.....	120
1.3	Preparação das amostras para Caracterização	123
1.3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	123
1.3.2.	Análise Termogravimétrica (TGA)	124
1.3.3	Espectroscopia no infravermelho.....	125
2	SISTEMA DE BIODEGRADAÇÃO POR RESPIRÔMETRO DE BARTHA	125
2.1	Preparação do solo	125
2.2	Preparação das amostras e do respirômetro	125
2.3	Procedimento para coleta das amostras	128
2.4	Procedimento para titulação das amostras e plotagem gráfica.....	130

CAPITULO I

1 INTRODUÇÃO

A agricultura é uma das atividades mais antigas desenvolvidas pelo homem e deve ser abarcada como uma das grandes conquistas da humanidade. No início do século XX, a agricultura ainda utilizava instrumentos manuais, tração animal e força de trabalho familiar, com tecnologia rudimentar, a grande maioria aplicada à produção de subsistência (MASSRUHÁ et al., 2020).

A Revolução Industrial associada ao crescimento populacional ocasionou um aumento na demanda por alimentos. Houve então, um crescimento na produção agrícola através da evolução tecnológica e aplicação de novos métodos científicos, a fim de auxiliar na produção. Desde então as tecnologias evoluíram de forma crescente e sólida, passando por estágios evolutivos: (i) agricultura 1.0, utilização de tração animal (1901-1960); (ii) agricultura 2.0 ou a chamada “revolução verde” (1950/1960-1990); (iii) agricultura 3.0, uso de sistemas integrados; (1990-2020) e, (iv) agricultura 4.0, associação entre a agricultura de base biológica e digital (2020-2030) (MASSRUHÁ et al., 2020; PILLON, 2017). A agricultura mundial enfrenta inúmeros desafios relativos à segurança alimentar, através do fornecimento de alimentos seguros e de qualidade, além de energia limpa, de forma sustentável (FAO, 2021; MASSRUHÁ et al., 2020).

A agricultura 4.0 é baseada na combinação entre nanotecnologia, biotecnologia e tecnologia da informação (MASSRUHÁ et al., 2020; ROCO; BAINBRIDGE, 2003). Dessa forma, a busca por novos materiais de ordem sustentável vem motivando o uso de tecnologias emergentes e sustentáveis, ou seja, que resultem em reduções do impacto no ambiente, mas que promovam o desenvolvimento industrial, atuando principalmente dentro do contexto da agricultura 4.0, como o uso da nanotecnologia em associação com materiais de fontes renováveis e/ou de curto ciclo de vida.

Os polímeros biodegradáveis são polímeros que sofrem processos de degradação por ação de microorganismos (bactérias, fungos e algas), sob condições favoráveis (oxigênio, radiação solar, umidade e, solo) (MOHANTY et al., 2005; SEIDEL et al., 2013). Tais polímeros podem ser obtidos de fontes naturais e renováveis como matérias primas agrícolas (milho, batata, cana-de-açúcar, entre outras fontes), chamados biopolímeros (FERREIRA et al., 2019). Assim como é possível obter o comportamento biodegradável em polímeros sintéticos de fontes não renováveis (co-poliésteres alifático, co-poliésteres aromáticos, poli (ϵ -caprolactona) (ALIZADEH-OSGOUEI; LI; WEN, 2019). Esse comportamento biodegradável

pode ser intensificada através da transformação desses materiais pelo uso de tecnologias emergentes como a Nanotecnologia: *electrospinning*, *solution blow pinning* (SBS), *melt blowing*, entre outras (COELHO, 2020).

O SBS é uma técnica inovadora devido sua versatilidade de uso e aplicação, pois possui a capacidade de combinar diferentes polímeros com outros materiais na formação de blendas e/ou (bionano- ou nanobio-)compósitos (LI et al., 2021). Bonan *et al.* (2017), demonstraram o uso potencial de membranas fibrosas obtidas pela técnica do SBS para liberação controlada de fármacos. DADOL *et al.* (2020), observaram que as nanoestruturas obtidas por fiação por sopro apresentaram grande área superficial e porosidade. Além disso, o SBS apresentam grande potencial para aplicações de nanofibras poliméricas biodegradáveis em sistemas de liberação controlada para setores agroalimentares (DADOL et al., 2020a; MARTINS et al., 2019).

O presente estudo objetivou desenvolver mantas nanofibrosas de polímeros biodegradáveis, através do uso da técnica de fiação por sopro em solução, SBS (sigla em inglês, *Solution Blow Spinning*) através das associações das matrizes em blendas poliméricas. Em seguida, estudar o perfil de biodegradação, através da técnica aeróbica por respirômetro de Bartha e, o potencial de inibição do herbicida Alion pelo teste de germinação em *Brachiaria Decumbens*. O estudo de biodegradação dos materiais, visa a ampliação do conhecimento quanto à liberação lenta dos agentes encapsulados, durante o processo de degradação do material encapsulante.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Agricultura 4.0

A agricultura 4.0 (Agro 4.0) também chamada de “agricultura digital”, fundamenta-se na inserção de tecnologias digitais em todas as fases da cadeia produtiva (BOYLE, 2013; MASSRUHÁ et al., 2020). Além disso, trabalha com a aplicação de bio- e nanotecnologias para (i) melhoramento de interações gênicas, (ii) tecnologias que impactam nas áreas de produção animal e vegetal, como o manejo, a nutrição, a resistência a doenças e ao estresse hídrico, a sanidade e o (iii) melhoramento genético, priorizando produtos mais sustentáveis e com melhor qualidade nutricional e segurança (MASSRUHÁ et al., 2020; VASCONCELOS; FIGUEIREDO, 2015).

O interesse pela agricultura de precisão e Agro 4.0, refere-se a melhoria na eficiência tecnológica e na base financeira das propriedades (PASTUSIAK et al., 2021). O Brasil apresenta crescente utilização de tecnologias da informação aplicadas ao campo, bioinformática. A utilização de recursos de TI tem aumentado, principalmente entre produtores de *commodities*, como soja, milho, algodão, cana-de-açúcar, frutas cítricas, café e carnes (ZAPAROLLI, 2020).

Em 2017, o Censo Agropecuário do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2019) mostrou um aumento de 1.900% de acessos a bases digitais, o que significa 1,5 milhões de produtores rurais a mais do que em 10 anos atrás (IBGE, 2019; ZAPAROLLI, 2020). Entretanto, segundo estudo da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo (Esalq-USP), apenas 5% da área agriculturável está conectada à internet, o que demonstra um grande potencial de crescimento no que tange a definição da Agro 4.0 (MARCHANT, 1964).

Os avanços tecnológicos e as novas tendências, como a nanotecnologia, emergem através do desenvolvimento de novos materiais e/ou melhoramento de materiais existentes, através da obtenção ou incorporação de estruturas nano, que apresentam capacidades como melhoradores e/ou inovadores. Além disso, é possível agregar resultados potenciais quanto à sustentabilidade agrícola, auxiliando o agricultor a produzir mais com menos, dentro da Agro 4.0.

2.2 *Solution Blow Spinning (SBS)*

2.2.1 A técnica

A literatura apresenta várias formas para a produção de materiais nanoestruturados: (i) Electrospinning ou eletrofiação, (ii) Nanoemulsões, (iii) Nanoencapsulação, (iv) Solution Blow Spinning (SBS), (v) melt blowing, entre outras (COELHO, 2020).

Porque a técnica de SBS se destaca dentre tantas que existem para produção de nanomateriais? Segundo Dadol et al. (2020), a técnica produz estruturas porosas e de grande área superficial. Além disso, é uma técnica simples, de fácil manipulação, com flexibilidade entre produção continuada e/ou escalonada, além da ampla aplicação quanto à deposição dos nanomateriais diretamente sobre diferentes tipos de superfícies de diferentes áreas de estudos (COSTA et al., 2016b; DADOL et al., 2020b; SANTOS et al., 2016; ZHANG; MIN; KUMAR, 2003).

Segundo Medeiros *et al.* (2009), a técnica SBS foi desenvolvida a partir da combinação das técnicas e princípios da *electrospinning* e *melt blowing* (ELLISON et al., 2007; FARIAS et al., 2015; MEDEIROS et al., 2009; REZENDE, 2004; SILVA; OLIVEIRA; MEDEIROS, 2015; TAYLOR, 1969; ZELENY, 1914). O melt blowing é um método convencional de fabricação de micro e nanofibras, em que um polímero fundido é extrudado através de pequenos bocais, arrastados por gás de alta velocidade até o coletor (BRESEE; KO, 2003). Já a técnica de eletrofiação teve início na década de 1930, a partir da produção de filamentos poliméricos produzidos pela aplicação de forças eletrostáticas, patenteados por Formhals (COSTA; BRETAS; GREGORIO, 2010; FORMHALS, 1934, 1939). Mais tarde, a observação experimental de Reneker e Yarin complementou o método de separação do jato eletrofiado em quatro regiões distintas (COSTA et al., 2012; RENEKER; YARIN, 2008).

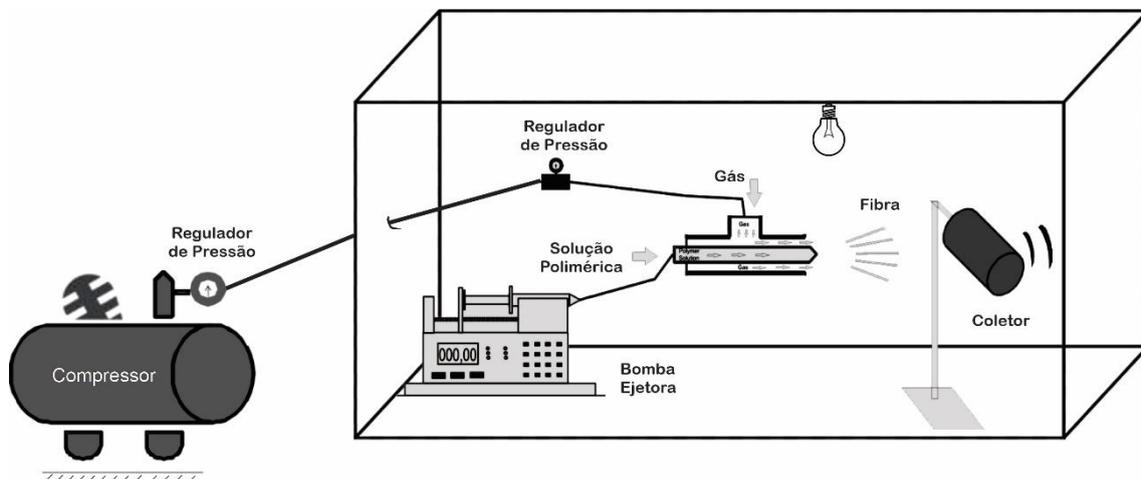
O SBS possui a capacidade de combinar diferentes polímeros com outros materiais na formação de blendas e/ou (bionano- ou nanobio-)compósitos, ampliando ainda mais suas áreas de aplicação. Dentre os diferentes métodos de obtenção de nanofibras, a comparação direta na literatura, ocorre com *electrospinning*, a qual foi utilizada como base de conceito para elaboração da técnica *solution blow spinning* (SBS) (LI et al., 2021). O SBS apresenta uma taxa de produção que equivale a 33,3 vezes maior em relação à *electrospinning* (DADOL et al., 2020a; LEE; YOON; YARIN, 2016), não apresenta necessidade do uso de campos elétricos e portanto, possui um menor custo (COSTA et al., 2016a; SANTOS et al., 2016; ZHANG; MIN; KUMAR, 2003).

Além disso, o SBS permite a deposição de fibras diretamente em qualquer tipo de superfície, incluindo sistemas vivos, como no caso de scaffolds cirúrgicos, selantes ou adesivos

teciduais. Recentemente, o SBS tem sido utilizado para a produção de fibras celulósicas, cerâmicas, na medicina, indústria de tecidos, agroindustrias, catalisadores, dispositivos de coleta e armazenamento de energia, entre outras (COSTA et al., 2016a; OLIVEIRA et al., 2012; PASCHOALIN et al., 2017; TOMECKA et al., 2017; TVERDOKHLEBOV et al., 2013).

O SBS é uma técnica que consiste de dois fluxos de fluidos concêntricos paralelos, sendo uma solução polimérica produzida a partir de polímero dissolvido em solvente volátil e, ao mesmo tempo, o fluxo de gás pressurizado (O_2 , CO_2 ou N_2) (DADOL et al., 2020a; DARISTOTLE et al., 2016), como é apresentado na Figura 1.

Figura 1: *Solution Blow Spinning* (SBS) – desenho esquemático.



Legenda: Esquemática do aparato da técnica *Solution Blow Spinning* (SBS).

Fonte: Do autor (2021)

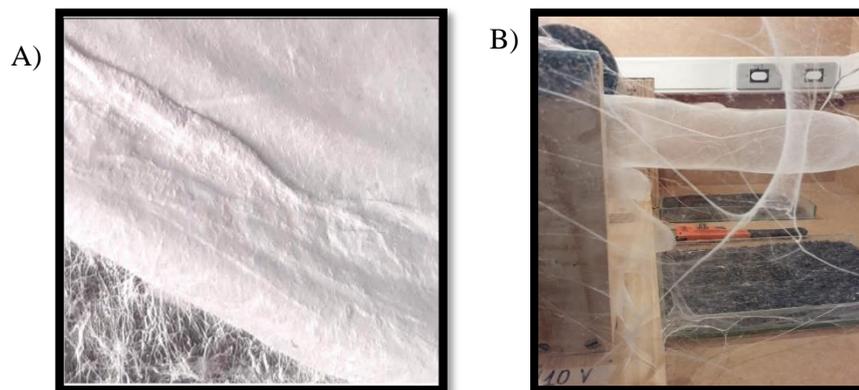
A geometria da agulha cria uma região de baixa pressão ao redor do bocal interno e o bocal concêntrico externo (onde percorre um fluxo gasoso a altas velocidades), fazendo uso do princípio de Bernoulli (EISBERG, R. M.; LERNER, 1982) para escoamento de fluidos, no qual mudanças na pressão são convertidas em energia cinética (DADOL et al., 2020a; LI et al., 2021).

A taxa de alimentação (ou vazão) da solução polimérica é controlada por um sistema com uma bomba ejetora e um compressor de ar pressurizado com reguladores de pressão. Dessa forma, a solução polimérica é arrastada pelo ar pressurizado, onde a redução na pressão do ar, no centro do jato, cria uma força motriz responsável pela aceleração do processo de fiação, formando o que chamamos de cone de Taylor (observado também na técnica de *electrospinning*) (DA SILVA PARIZE et al., 2016a; DADOL et al., 2020a; LI et al., 2021; TOMECKA et al., 2017). Assim, quando a força motriz gerada pelo ar supera a tensão superficial da solução, ocorre o estiramento das cadeias poliméricas, formando as fibras as quais

são direcionadas ao coletor localizado na direção do fluxo de gás (DADOL et al., 2020a).

Durante o percurso do jato, a chamada distância de trabalho, distância entre a agulha e o coletor, o solvente sofre o processo de evaporação, criando uma estrutura sólida (LI et al., 2021). O coletor pode ser plano ou cilíndrico, rotacional ou estático (DARISTOTLE et al., 2016; EISBERG, R. M.; LERNER, 1982). A rotação do coletor pode causar um estiramento nas fibras, de modo que sejam depositadas em uma direção preferencial, ou seja, alinhadas (DARISTOTLE et al., 2016; ROTTA et al., 2016). A deposição das fibras no coletor forma uma teia não tecida (emaranhamento ou enovelamento) chamada de manta fibrosa (Figura 2) (DA SILVA PARIZE et al., 2016a; TOMECKA et al., 2017).

Figura 2 – Mantas nanofibras fiadas no coletor e fora dele.



Legenda: (A) manta nanofiada no coletor (papel alumínio), sobreposição das teias. (B) teias de nanofibras formadas fora do coletor.

Fonte: Do autor (2021).

A produção e uniformidade das fibras obtidas por SBS está associada intrinsecamente aos parâmetros da técnica (pressão do gás pressurizado, taxa de ejeção da solução, distância de trabalho, geometria do bico, umidade e a temperatura do ambiente), assim como a massa molecular média do polímero, tipo de solvente, concentração e viscosidade da solução polimérica (DA SILVA PARIZE et al., 2016a; DARISTOTLE et al., 2016; LI et al., 2017). Esses parâmetros interferem diretamente no diâmetro médio da fibra produzida, na ausência ou presença de *beads* (Figura 3A) (irregularidades nas fibras em forma de contas ou “pequenas bolas”, causadas por falhas de processamento/estiramento) (OLIVEIRA et al., 2013a), *droplets* (Figura 3B) (gotículas que não possuem estrutura fibrilar), grau de porosidade e formação de regiões onde ocorre a ressolubilização das fibras (LI et al., 2021; OLIVEIRA et al., 2013b; VENTURELLI; GRIPA, 2017).

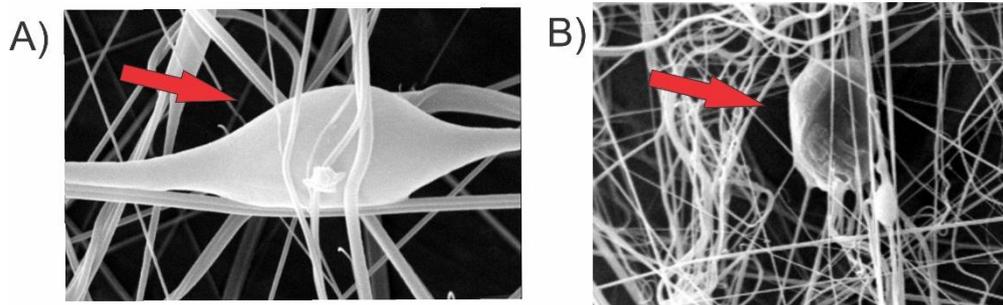
Figura 3 – *Beads* e *Droplets*

Figura 3: (A) “*Beads*” (B) “*Droplets*”
 Fonte: Do autor (2021).

Alguns autores consideram estruturas nano entre 1 a 100 nm, tendo em vista que, outras áreas de pesquisas consideram até 500 nm (FERREIRA; RANGEL, 2009). Para as nanofibras poliméricas, é considerado um diâmetro médio entre 1 e 100 nm, com porosidade controlada e, alta relação superfície/volume (KAI; LIOW; LOH, 2014).

Parize *et al.* (2016) e Paschoalin *et al.* (2017) observaram que o aumento do diâmetro da fibra está diretamente ligado ao aumento da concentração da solução e, conseqüentemente aumento da viscosidade (BENITO; TENO; DÍAZ, 2017; DA SILVA PARIZE *et al.*, 2016a; KUK *et al.*, 2016; PASCHOALIN *et al.*, 2017). A velocidade de transporte do fluido pelo bocal é maior em baixas viscosidades, resultando em fibras mais estiradas e conseqüentemente mais finas (LI *et al.*, 2017). Uma solução com alta tensão superficial, mais viscosa e concentrada, dificulta a evaporação do solvente, que ao chegar no coletor, gera zonas de formação de filmes indesejadas (BENITO; TENO; DÍAZ, 2017; BONAN *et al.*, 2017). Para controlar esses fatores relacionados à solução, um estudo de interação entre solvente-polímero pode ser realizado a partir dos parâmetros de Hansen; estudo que visa avaliar a compatibilidade e solubilidade entre materiais (OLIVEIRA *et al.*, 2014; VAY; SCHELER; FRIESS, 2011).

Apesar do pequeno efeito da pressão sobre o diâmetro da fibra, o efeito da pressão combinado à taxa de injeção de solução, é expressiva. Pressões muito baixas não possibilitam que as fibras cheguem ao coletor de maneira adequada, podendo causar entupimentos na agulha (DARISTOTLE *et al.*, 2016; KUK *et al.*, 2016; SILVA; OLIVEIRA; MEDEIROS, 2015). Uma força de arraste (pressão) insuficiente, pode gerar jatos descontínuos, aumentando assim o diâmetro das fibras, causando maior porosidade, formação de beads e fibras interconectadas (BONAN *et al.*, 2017; KUK *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2017, 2021).

A distância de trabalho é uma variável de processamento que influencia a formação de fibras porém, com pouco efeito no diâmetro. A faixa efetiva de trabalho deve ser a distância

mínima necessária para que o solvente evapore antes de chegar ao coletor e, uma distância máxima que evite a perda excessiva das fibras alinhadas (DA SILVA PARIZE et al., 2016b; DARISTOTLE et al., 2016; GONZÁLEZ-BENITO et al., 2017; LI et al., 2017).

2.3 Polímeros Biodegradáveis

Com o descarte incorreto dos chamados polímeros sintéticos de fontes fósseis, não renováveis, tem gerado um aumento alarmante no acúmulo de resíduos sólidos no meio ambiente e nas áreas de destinação final (lixões e aterros sanitários) (NAMBIAR; YEOW, 2012). A fim de diminuir tais problemas causados pelos polímeros sintéticos, pesquisas tem priorizado a criação ou modificação de materiais para obtenção do perfil biodegradável.

Os polímeros de fontes renováveis ou de ciclo curto de vida são considerados materiais promissores por possuírem várias fontes de obtenção, ampla aplicação, diversidade de propriedades (densidade, flexibilidade, durabilidade, conformabilidade geométrica) e relativa facilidade de processamento (CIVIDANES et al., 2017; FERREIRA et al., 2019; NAMBIAR; YEOW, 2012).

De acordo com ASTM D6400-04 e ASTM D883-00, polímeros biodegradáveis são polímeros em que a degradação acontece com a ação de microorganismos naturais (bactérias, fungos e algas) e, necessitam de tempo reduzido (sob condições favoráveis) (ASTM INTERNATIONAL, 2000, 2004; MOHANTY et al., 2005; SEIDEL et al., 2013). Alguns biopolímeros podem ser obtidos a partir de fontes naturais e renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar (matéria-prima ou resíduos), ou ser sintetizado biologicamente por bactérias (FERREIRA et al., 2019). Além disso, podem ser obtidos, também, de origem animal, como a quitina (descetilação em quitosana) e proteínas (BRITO et al., 2011; MOHANTY et al., 2005; SEIDEL et al., 2013; SINHARAY; BOUSMINA, 2005). Os polímeros sintéticos, obtidos de fontes fósseis (petróleo) ou da mistura entre biomassa e petróleo, também podem apresentar características biodegradáveis (FERREIRA et al., 2019).

Alguns polímeros sintéticos como PLA(ácido polilático), PLLA(poli-L-lático), PEEK (poliéter éter cetona) e PMMA (polimetil metacrilato) estão sendo utilizados com grande frequência, em aplicações médicas, devido suas propriedades favoráveis, como biocompatibilidade e biodegradabilidade (ALIZADEH-OSGOUEI; LI; WEN, 2019). Alguns desses polímeros podem sofrer modificações, como a incorporação de hidroxiapatita (HA), que aumenta sua taxa de degradação, sem alterar sua cristalinidade e/ou temperatura de fusão (ALIZADEH-OSGOUEI; LI; WEN, 2019). Alizadeh-Osgouei *et al.* (2019) relatou em seus

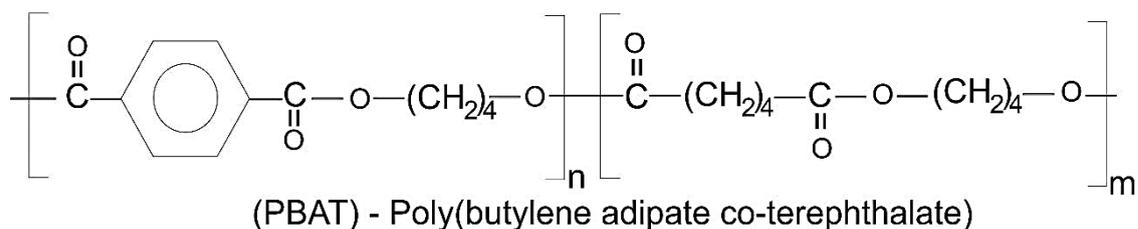
estudos que entre os polímeros sintéticos, os poliésteres têm atraído maior atenção quando relacionados a outros tipos de polímeros. Em comum acordo, Ferreira *et al* (2019), diz que polímeros biodegradáveis oferecem uma série de vantagens à conservação ambiental devido seus efeitos inofensivos.

A crescente poluição ambiental vem sendo o principal foco de preocupação, o qual tem motivado pesquisas no âmbito da sustentabilidade, especialmente visando a redução de resíduos sólidos nos lixões, aterros sanitários e no próprio ambiente (descartes ilegais). A utilização desses (bio)polímeros biodegradáveis pode garantir a diminuição do volume desses resíduos sólidos, assim como a manutenção dos recursos ambientais (CHEN *et al.*, 2021; PIETROSANTO *et al.*, 2020; SCHNEIDERMAN; HILLMYER, 2017).

2.3.1. Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)

Na família dos polímeros biodegradáveis, o poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) possui boa propriedade de processabilidade (MARINHO *et al.*, 2017; SHANKAR; RHIM, 2016) e custos competitivos relacionados à outros polímeros de uso tradicional (FERREIRA *et al.*, 2019; JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020). O PBAT é um polímero sintetizado a partir de recursos fósseis e totalmente biodegradável (JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020), sendo um copoliéster sintético-alifático-aromático e hidrofílico (Figura 4).

Figura 4 – Estrutura química do PBAT



Legenda: Estrutura química do poli (butileno adipato co-tereftalato)
(PBAT)

Fonte:Do autor (2021).

O PBAT é obtido por policondensação entre butanodiol (BDO), ácido adípico (AA) e ácido tereftálico (PTA) (JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020), através da reação de transesterificação sob condições controladas (FERREIRA *et al.*, 2019). A biodegradação desse

polímero pode ocorrer pelo processo de despolimerização combinado, onde a cadeia do polímero se quebra por reação não enzimática (hidrólise química ou degradação térmica) e a metabolização desses intermediários por microorganismos (bactérias, fungos e/ou algas) ou pela ação enzimática microbiana presente no ambiente natural (FERREIRA et al., 2019).

A produção e comercialização do PBAT ocorre por várias empresas nacionais e internacionais (Tabela 1). Este polímero tem sido amplamente utilizado na produção de nanoestruturas e produtos de membrana, para aplicações nas áreas (bio)médica, embalagens, entre outras (FERREIRA et al., 2019; JIAN; XIANGBIN; XIANBO, 2020; JONOBI et al., 2010, 2012; SAVADEKAR; KADAM; MHASKE, 2015).

Tabela 1 - Empresas que comercializam o co-poliéster PBAT.

Companhia	País	Marca	Capacidade (t / a)
BASF	Alemanha	ECOFLEX®	60.000
KINGFA	China	ECOPOND®	50.000
NOVAMONT	Itália	Origo-Bi®	40.000
TUNHE	China	-	30.000
XINFU	China	-	20.000
JINHUI	China	ECOWORD®	20.000

Fonte: (FERREIRA et al., 2019)

Contudo, a alta permeabilidade ao vapor de água (DÍEZ-PASCUAL; DÍEZ-VICENTE, 2015) e o elevado custo de obtenção, tem limitado seu uso comercial (FERREIRA et al., 2019). Para promover a sua aplicação, vários estudos vem relatando a utilização em misturas (blendas) com outros polímeros, tendo em vista o alto nível de compatibilidade que o polímero apresenta (ANASTASIOU et al., 2014; MARINHO, 2016; MARINHO et al., 2017; TABASI; AJJI, 2015; WANG; RHIM; HONG, 2016), a fim de atender a demanda da ampla aplicação em recursos sustentáveis (FERREIRA et al., 2019; TAVARES et al., 2018).

Weng *et al.* (2013) estudaram a compatibilidade, cristalização e propriedades de tração de várias proporções de blendas de PLA /PBAT e, foi constatada melhora significativa nas propriedades de cristalização e fragilidade (WENG et al., 2013). Outros estudos e relatórios também ilustraram diferentes aplicações dessa blenda PLA / PBAT (CHEN; CHEN; YANG,

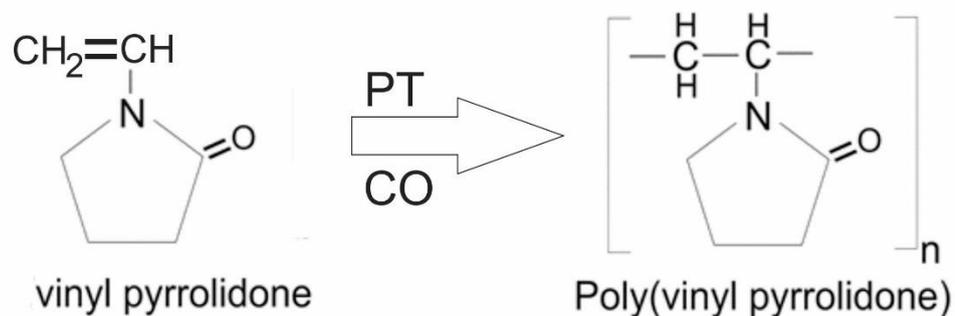
2011; MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2015; WENG et al., 2013). Muitas blendas e estudos com PBAT são relatadas, porém sua mistura com polivinilpirrolidona (PVP) ainda é pouco explorado.

2.3.2 Polivinilpirrolidona (PVP)

Polivinilpirrolidona (PVP) é um polímero amorfo, solúvel em água e em solventes orgânicos e forma complexos estáveis com outros polímeros e surfactantes (BIANCO et al., 2003; FORNELLS et al., 2018; SEBE et al., 2015). Além disso, possui excelentes propriedades físico-químicas e tem sido usado para modificar a reologia de soluções poliméricas (DADOL et al., 2020a). É um importante polímero termoplástico, usado para fabricação de nanofibras (DADOL et al., 2020a).

O PVP possui um anel lactama (Figura 4) na ramificação, e uma geometria quase planar do anel (BIANCO et al., 2003; NARAYANAN et al., 2006). Bianco *et.al.* (2003), observaram que o PVP ao ser dissolvido em solução ácida pode ocasionar a protonação do grupo carbonila. Além disso, o PVP pode fazer ligação com um metal, propriedade que o torna notável para várias aplicações. Devido sua estrutura ser formada por um grupo polar amida (uma carbonila (C=O) ligada a um nitrogênio) e grupos não polares, metileno e metil, o PVP tem um caráter anfifílico (parte hidrofílica/parte hidrofóbica) (CONCEIÇÃO et al., 2008; NARAYANAN et al., 2006; PIOVESAN; SPINELLI, 2014).

Figura 5 – Estrutura química Vinilpirrolidona e PVP



Legenda: Estrutura química do vinilpirrolidona e do polivinilpirrolidona (PVP).

Fonte:Do autor (2021).

O PVP possui um comportamento higroscópico, podendo absorver mais de 0,5 mols de água por mol de polímero (NARAYANAN et al., 2006; PIOVESAN; SPINELLI, 2014). Sob condições aquosas, possui comportamento Newtoniano, devido as interações inter- e intramoleculares, mesmo sob diferentes condições térmicas (NARAYANAN et al., 2006; PIOVESAN; SPINELLI, 2014). Contudo, as interações intramoleculares são mais fortes que as interações PVP/água através de ligações de hidrogênio (intermoleculares) (FORNELLS et al., 2018; SEBE et al., 2015). Quando seco, é um pó levemente floculento, que absorve até 18% de seu peso em umidade do ar (BIANCO et al., 2003). Em solução, apresenta excelentes propriedades de umidificação e facilmente forma filmes, podendo ser aplicados como material de revestimento, aditivos à revestimentos em várias áreas da medicina, agricultura e odontologia (BIANCO et al., 2003; CONCEIÇÃO et al., 2008; NARAYANAN et al., 2006; PIOVESAN; SPINELLI, 2014).

2.4 Biodegradação

O processo de biodegradação pode ser iniciado pela despolarização ou ação enzimática (FERREIRA et al., 2019). Em seguida, após a redução significativa da massa molecular, os monômeros são difundidos na presença de água, e são fagocitados pela membrana celular de bactérias e fungos como fonte de energia (KUMAR; MAITI, 2015). Além disso, o processo de degradação é facilitado pela baixa energia de ligação química existente entre as moléculas (KUMAR; MAITI, 2015; VLASOVA et al., 2016). A colonização do substrato polimérico está intimamente relacionada à taxa de despolimerização, regada pela capacidade do material de sofrer hidratação, oxidação e/ou degradação na presença de radiação ultravioleta e calor (RESTREPO-FLÓREZ; BASSI; THOMPSON, 2014).

A biodegradação se tornou uma categoria amplamente aceita de mecanismo de degradação devido à sua natureza ecologicamente correta e acessível (KUMAR et al., 2020). Gil-Castell *et al.* (2020) estudou a influência do substrato e da temperatura na biodegradação e, relata que do ponto de vista tecnológico, a biodegradação é um fator importante quando selecionamos materiais para produções de novas tecnologias (GIL-CASTELL et al., 2020).

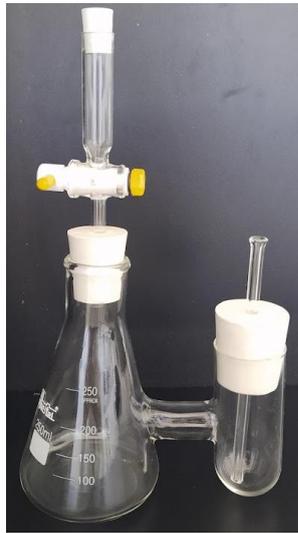
De acordo com Costa *et al.* (2016), a água é apontada em inúmeros estudos como recurso limitante no processo de biodegradação, pois ocorre a hidrólise dos grupos hidroxila, aldeído, ácido carboxílico e/ou cetonas, presentes nas cadeias principais de grande parte dos plásticos de engenharia (como por exemplo, Poli (tetrafluoro – etileno) (PTFE) – comercialmente conhecido como Teflon®, Polímeros Cristais – Líquidos (LCP), Poli-imidas

em geral (PI's), Poli (amida imida) (PAI), Poli (éter-imida) (PEI), Poli (éter – cetona) (PEK), Poli (éter – éter – cetona) (PEEK), entre outros) e, alguns biopolímeros (tais como celulose, quitina, polihidroxialcanoato (PHA), polímero de amido (PA), poli(hidroxibutirato) (PHB), Ácido Polilático (PLA), entre outros) aliado a disponibilidade no solo e a dependência biótica, a capacidade de hidratação do polímero condiciona sua integração à biomassa (COSTA et al., 2016a; PALSIKOWSKI et al., 2018). O controle da porosidade também é fundamental para promover a rápida difusão dos produtos de degradação (KAI; LIOW; LOH, 2014). Ao comparar mantas dispostas de nanofibras com filmes produzidos por evaporação de solvente, ambos a partir do mesmo polímero biodegradável, acredita-se que o tempo para completa mineralização do primeiro seja menor. Vale ressaltar que grande parte dos polímeros rotulados como compostáveis são poliésteres, os quais têm grande destaque na agricultura (DULNIK et al., 2016).

O aumento na utilização de materiais poliméricos biodegradáveis, principalmente dispostos em sistemas de compostagem, tem levado a aplicação de diferentes métodos com padronizações de condições aeróbias e/ou anaeróbias, para determinação do perfil de biodegradação dos materiais poliméricos (DA SILVA et al., 2020).

As análises respirométricas, laboratoriais, têm ganhado grande destaque devido a avaliação da atividade metabólica dos organismos presentes nas células respirométricas (ANGELO; FRANÇA; FAEZ, 2021; DA SILVA et al., 2020). Essas análises utilizam a quantificação do dióxido de carbono produzido em função do tempo (ASTM D5338-98 (2003), 2003; BARTHA; PRAMER, 1965), como o método aeróbico respirométrico de Bartha (Figura 6), o qual será detalhado no Capítulo IV.

Figura 6 - Respirômetro de Bartha



Legenda: Respirômetro de Bartha – frasco para realização da técnica de biodegradação.
Fonte: Do autor (2021).

2.5 Liberação controlada

A liberação controlada de substâncias agrícolas surge como uma alternativa promissora, atendendo demandas de mercado e representando o perfil da Agro 4.0, atualmente. A busca por materiais inteligentes e com alto poder de precisão ou mesmo com capacidade de utilizar um volume reduzido de substâncias ativas ou nutricionais dentro da agricultura, vem se mostrando de grande importância, principalmente devido a redução da mão de obra (MADZOKERE; MUROMBO; CHIRIRIWA, 2020). Dessa forma, tais materiais visam principalmente a diminuição do desperdício, conseqüentemente a redução da contaminação ambiental, e o ganho no volume e qualidade da produção.

A liberação controlada pode ser consequência do processo lento da biodegradação do material. Madzokere *et al.* (2020), notaram em seus estudos que, bons resultados foram alcançados devido ao efeito de liberação lenta de nutrientes do nanofertilizante, usando nanopartículas de quitosana em sua fabricação. Daitx *et al.*, estudaram sistemas poliméricos biodegradáveis à base de poli (hidroxibutirato) (PHB) na liberação controlada de agroquímicos. Os autores observaram que as propriedades dos sistemas poliméricos apresentaram relação direta com a taxa de liberação de compostos ativos ao longo do tempo de estudo da biodegradação do material (DAITX *et al.*, 2019).

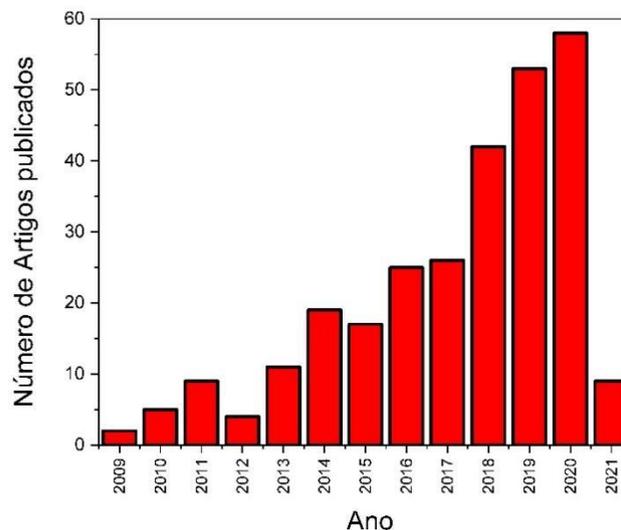
Narancic *et al.* , observaram que uma das principais características desses sistemas

compostos por biopolímeros é evitar uma liberação rápida da substância carregada. Dessa forma, o processo de liberação ocorre de forma gradativa em paralelo ao perfil de biodegradação do material, o qual pode ser ajustado para aplicação e tempo necessários para diferentes tipos de cultivos agrícolas (NARANCIC et al., 2020).

2.6 Potenciais aplicações e publicações

A quantidade de artigos publicados sobre a temática de novos materiais, a partir da técnica do SBS, vem aumentando ao longo dos anos (Figura 7). Segundo pesquisa bibliométrica, realizada nas bases *Web of Science*, *Scielo*, *Wiley e Springer*, 2009 a 2020, as publicações relacionadas ao SBS estão em constante crescimento, demonstrando a versatilidade e inovação tecnológica que a técnica pode produzir junto aos diferentes tipos de materiais, sendo eles convencionais ou não. Mudanças nas configurações podem ser feitas a fim de promover aplicações *in situ*, bem como também podem ser empregadas para aumentar a produção das nanofibras e gerar materiais ainda não fiados (DADOL et al., 2020a).

Figura 7 – Artigos publicados com a utilização da técnica de SBS



Legenda: Estudos publicados utilizando SBS até março de 2021.

Fonte: Do autor (2021).

Além de produtos produzidos pelo SBS, muitos outros ainda feitos a partir da eletrofiação, também com grande potencial de aplicação, estão sendo criados. Sabemos que a técnica do SBS pode gerar as nanofibras que são geradas na eletrofiação, apenas com mudanças

e adequações nos equipamentos. Vários autores demonstraram o uso potencial de membranas fibrosas por SBS na liberação controlada de drogas. Por exemplo, Bonan *et al.* (2017) produziu nanofibras de PLA / PVP contendo óleo de copaíba como um agente antibacteriano. As fibras fiadas mostraram uma liberação controlada de voláteis de óleo durante um período prolongado e, também melhorou inibição do crescimento bacteriano. Hosseini *et al.* (2021) estudou a utilização de nanofibras com hormônios e proteínas para aplicação no corpo humano (HOSSEINI *et al.*, 2021), enquanto Liu *et al.* (2017) usou o SBS para a obtenção de nanofibras de gelatina de grau alimentício. Assim como esses autores, vários outros enfrentam uma corrida pela criação e aplicação de tecnologias que se enquadram na Indústria 4.0, já pensando na grande demanda que surgirá para a Indústria 5.0.

As aplicações são numerosas e o interesse em novas áreas também aumenta. Recentemente, o SBS tem sido utilizado para a produção de fibras celulósicas, cerâmicas, aplicações na medicina, indústria de tecidos, agroindústrias, catalisadores, dispositivos de coleta e armazenamento de energia, entre outras (COSTA *et al.*, 2016c; OLIVEIRA *et al.*, 2012; PASCHOALIN *et al.*, 2017; TOMECKA *et al.*, 2017; TVERDOKHLEBOV *et al.*, 2013). Atualmente a segunda aplicação mais popular da nanofibra, após apenas do campo relacionado à biomedicina, está na aplicação ambiental dentro de temas como a filtração de água, adsorção de poluentes e fotocatalise (DADOL *et al.*, 2020a). Para compor esse ranking, surgem os novos investimentos na agricultura 4.0, que agora em 2021, aparecem em forma de incentivo, baseados em editais lançados pelo governo (MCTI) em parceria com fundações de amparo à pesquisa, como CNPQ E FAPEMIG para criação de startups.

Outro autores, apresentaram pesquisas positivas em aplicações no agro 4.0, melhorando a disposição de agroquímicos e priorizando o desenvolvimento de mudas, com sementes revestidas por nanofibras à base de biopolímeros biodegradáveis (XU *et al.*, 2020). Neste trabalho, o tomate e a alface foram estudados em função da cinética de liberação de agrotóxicos, e o resultado confirmou uma diminuição drástica na quantidade dos agroquímicos e, a eficácia da aplicação, no lugar certo. Martins *et al.* (2019), descreve no capítulo de um livro publicado pela editora Springer, os grandes potenciais do SBS para aplicações de nanofibras poliméricas biodegradáveis para o sistema de liberação lenta em setores agroalimentares.

Diversos artigos foram encontrados com uso dos polímeros PBAT e PVP separadamente ou com outros polímeros, porém, nenhum trabalho foi encontrado até a presente data, sobre o uso destes juntos e, em forma de nanofibra.

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A técnica de solution blow spinning (SBS) é apresentada como inovação tecnológica devido a ampla área a ser explorada, principalmente para o desenvolvimento de novos materiais, na área de micro-, submicro- e nanométrica. No entanto, mais estudos são necessários para o uso da técnica como método encapsulante de agroquímicos (fertilizantes, hormônios, micro- e macronutrientes, entre outros), com a utilização das nanofibras, visando a incorporação ao conceito da Agricultura 4.0.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram grande potencial para futuras pesquisas, principalmente correlacionando o estudo dos polímeros durante o processo de biodegradação dos materiais, além do comportamento como agente encapsulante e o estudo detalhado e específico da relação direta entre biodegradação x liberação controlada. Além da inovação relacionada à aplicação, esta tese se destaca por ser o primeiro estudo a obter mantas nanofibras de polivinilpirrolida (PVP) com poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) no formato de blenda polimérica, como agente encapsulante de agroquímico.

4 REFERÊNCIAS

ALIZADEH-OSGOUEI, Mona; LI, Yuncang; WEN, Cuie. A comprehensive review of biodegradable synthetic polymer-ceramic composites and their manufacture for biomedical applications. **Bioactive Materials**, [S. l.], v. 4, p. 22–36, 2019. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2018.11.003. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452199X18300562>.

ANASTASIOU, Evilena; LORENTZ, Kirsi O.; STEIN, Gil J.; MITCHELL, Piers D. Prehistoric schistosomiasis parasite found in the Middle East. **The Lancet Infectious Diseases**, [S. l.], v. 14, n. 7, p. 553–554, 2014. DOI: 10.1016/S1473-3099(14)70794-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1473309914707947>.

ANGELO, Luciana Moretti; FRANÇA, Débora; FAEZ, Roselena. Biodegradation and viability of chitosan-based microencapsulated fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 257, p. 117635, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117635. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861721000230>.

ASTM D5338-98 (2003). **Método de teste padrão para determinar a biodegradação aeróbia de materiais plásticos sob condições de compostagem controladas** West Conshohocken, PAASTM International, , 2003. DOI: 10.1520 / D5338-98R03. Disponível em: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D5338-98R03.htm>.

ASTM INTERNATIONAL. Terminologia Padrão Referente a Plásticos. **ASTM D883 - 00**, [S. l.], 2000. DOI: 10.1520 / D0883-00.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Specification for Compostable Plastics. **ASTM D6400-04**, [S. l.], 2004.

BARTHA, RICHARD; PRAMER, DAVID. Features of a Flask and Method for Measuring the Persistence and Biological Effects of Pesticides in Soil. **Soil Science**, [S. l.], v. 100, n. 1, p. 68–70, 1965. DOI: 10.1097/00010694-196507000-00011.

BENITO, J. González; TENO, J.; DÍAZ, D. Torres and M. Solution Blow Spinning and Obtaining Submicrometric Fibers of Different Polymers. **International Journal of Nanoparticles and Nanotechnology**, [S. l.], v. 3, n. 007, p. 1–10, 2017. Disponível em: <papers3://publication/uuid/48941055-DE3F-455B-9D31-E4BDB4F309EF>.

BIANCO, G.; SOLDI, M. S.; PINHEIRO, E. A.; PIRES, A. T. N.; GEHLEN, M. H.; SOLDI, V. Thermal stability of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 80, n. 3, p. 567–574, 2003. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00053-3. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391003000533>.

BONAN, Roberta F.; BONAN, Paulo R. F.; BATISTA, André U. D.; PEREZ, Danyel E. C.; CASTELLANO, Lúcio R. C.; OLIVEIRA, Juliano E.; MEDEIROS, Eliton S. Poly(lactic acid)/poly(vinyl pyrrolidone) membranes produced by solution blow spinning: Structure, thermal, spectroscopic, and microbial barrier properties. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 134, n. 19, 2017. DOI: 10.1002/app.44802.

BOYLE, John. Biology must develop its own big-data systems. **Nature**, [S. l.], v. 499, n. 7456, p. 7–7, 2013. DOI: 10.1038/499007a. Disponível em:

<http://www.nature.com/articles/499007a>.

BRESEE, Randall R.; KO, Wen-Chien. Fiber Formation during Melt Blowing. **International Nonwovens Journal**, [S. l.], v. os-12, n. 2, p. 1558925003os-12, 2003. DOI: 10.1177/1558925003os-1200209.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [S. l.], v. 62, p. 127–139, 2011.

CHEN, Jung-Hung; CHEN, Chin-Chi; YANG, Ming-Chien. Characterization of Nanocomposites of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) blending with Organoclay. **Journal of Polymer Research**, [S. l.], v. 18, n. 6, p. 2151–2159, 2011. DOI: 10.1007/s10965-011-9625-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10965-011-9625-3>.

CHEN, Wenwen; QI, Chenze; LI, Yao; TAO, Hongyu. The degradation investigation of biodegradable PLA/PBAT blend: Thermal stability, mechanical properties and PALS analysis. **Radiation Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 180, p. 109239, 2021. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2020.109239. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X20313219>.

CIVIDANES, L. S.; FRANCESCHI, W.; FERREIRA, F. V.; MENEZES, B. R. C.; SALES, R. C. M.; THIM, G. P. How Do {CNT} affect the branch and crosslink reactions in {CNT}-epoxy. **Materials Research Express**, [S. l.], v. 4, n. 10, p. 105101, 2017. DOI: 10.1088/2053-1591/aa8d31. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8d31>.

COELHO, MARLENE DE BARROS. **Técnicas nanotecnológicas para a agricultura e pecuária – um enfoque em controle de pragas e doenças, nutrição e saúde animal**. 1^a publica ed. Campo Grande, MS: Embrapa Gado de Corte, 2020. v. 273 Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/210585/1/Tecnicas-nanotecnologicas-para-a-agricultura.pdf>.

CONCEIÇÃO, Thiago F.; BERTOLINO, José R.; BARRA, Guilherme M. O.; MIRESKI, Sandro L.; JOUSSEF, Antônio C.; PIRES, Alfredo T. N. Preparation and characterization of poly(ether ether ketone) derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 19, n. 1, 2008. DOI: 10.1590/S0103-50532008000100016. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532008000100016&lng=en&nrm=iso&tlng=en.

COSTA, Danubia Lisboa; LEITE, Raquel Santos; NEVES, Gelmires Araújo; SANTANA, Lisiane Navarro de Lima; MEDEIROS, Eliton Souto; MENEZES, Romualdo Rodrigues. Synthesis of TiO₂ and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. **Materials Letters**, [S. l.], v. 183, p. 109–113, 2016. a. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.07.073.

COSTA, Danubia Lisboa; LEITE, Raquel Santos; NEVES, Gelmires Araújo; SANTANA, Lisiane Navarro de Lima; MEDEIROS, Eliton Souto; MENEZES, Romualdo Rodrigues. Synthesis of TiO₂ and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. **Materials Letters**, [S. l.], v. 183, p. 109–113, 2016. b. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.07.073. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X1631179X>.

COSTA, Danubia Lisboa; LEITE, Raquel Santos; NEVES, Gelmires Araújo; SANTANA, Lisiane Navarro de Lima; MEDEIROS, Eliton Souto; MENEZES, Romualdo Rodrigues. Synthesis of TiO₂ and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. **Materials Letters**, [S. l.], v. 183, p. 109–113, 2016. c. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.07.073. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X1631179X>.

COSTA, Lígia Maria Manzine; BRETAS, Rosário Elida Suman; GREGORIO, Rinaldo. Effect of Solution Concentration on the Electrospay/Electrospinning Transition and on the Crystalline Phase of PVDF. **Materials Sciences and Applications**, [S. l.], v. 01, n. 04, p. 247–252, 2010. DOI: 10.4236/msa.2010.14036. Disponível em: <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/msa.2010.14036>.

COSTA, Rodrigo G. F.; OLIVEIRA, Juliano E. De; PAULA, Gustavo F. De; PICCIANI, Paulo H. de S.; MEDEIROS, Eliton S. De; RIBEIRO, Cauê; MATTOSO, Luiz H. C. Eletrofição de polímeros em solução: parte II: aplicações e perspectivas. **Polímeros**, [S. l.], v. 22, n. 2, p. 178–185, 2012. DOI: 10.1590/S0104-14282012005000018. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000200013&lng=pt&tlng=pt.

DA SILVA PARIZE, Delne Domingos; DE OLIVEIRA, Juliano Elvis; FOSCHINI, Milene Mitsuyuki; MARCONCINI, José Manoel; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. Poly(lactic acid) fibers obtained by solution blow spinning: Effect of a greener solvent on the fiber diameter. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 133, n. 18, p. n/a-n/a, 2016. a. DOI: 10.1002/app.43379. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.43379>.

DA SILVA PARIZE, Delne Domingos; DE OLIVEIRA, Juliano Elvis; FOSCHINI, Milene Mitsuyuki; MARCONCINI, José Manoel; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. Poly(lactic acid) fibers obtained by solution blow spinning: Effect of a greener solvent on the fiber diameter. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 133, n. 18, p. n/a-n/a, 2016. b. DOI: 10.1002/app.43379. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.43379>.

DA SILVA, Schana Andréia; HINKEL, Eduarda Wolf; LISBOA, Thainá Caetano; SELISTRE, Victória Viana; DA SILVA, Ana Julia; DA SILVA, Luiza Oliveira Ferrasso; FACCIN, Débora Jung Luvizetto; CARDOZO, Nilo Sérgio Medeiros. A biostimulation-based accelerated method for evaluating the biodegradability of polymers. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 91, p. 106732, 2020. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106732. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941820309405>.

DADOL, Glebert C.; KILIC, Ali; TIJING, Leonard D.; LIM, Kramer Joseph A.; CABATINGAN, Luis K.; TAN, Noel Peter B.; STOJANOVSKA, Elena; POLAT, Yusuf. Solution blow spinning (SBS) and SBS-spun nanofibers: Materials, methods, and applications. **Materials Today Communications**, [S. l.], v. 25, p. 101656, 2020. a. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101656. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352492820326672>.

DADOL, Glebert C.; LIM, Kramer Joseph A.; CABATINGAN, Luis K.; TAN, Noel Peter B. Solution blow spinning–polyacrylonitrile–assisted cellulose acetate nanofiber membrane. **Nanotechnology**, [S. l.], v. 31, n. 34, p. 345602, 2020. b. DOI: 10.1088/1361-6528/ab90b4.

Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/ab90b4>.

DAITX, Tales S.; GIOVANELA, Marcelo; CARLI, Larissa N.; MAULER, Raquel S. Biodegradable polymer/clay systems for highly controlled release of NPK fertilizer. **Polymers for Advanced Technologies**, [S. l.], v. 30, n. 3, p. 631–639, 2019. DOI: 10.1002/pat.4499. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/pat.4499>.

DARISTOTLE, John L.; BEHRENS, Adam M.; SANDLER, Anthony D.; KOFINAS, Peter. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 8, n. 51, p. 34951–34963, 2016. DOI: 10.1021/acsami.6b12994.

DÍEZ-PASCUAL, Ana M.; DÍEZ-VICENTE, Angel L. Antimicrobial and sustainable food packaging based on poly(butylene adipate-co-terephthalate) and electrospun chitosan nanofibers. **RSC Advances**, [S. l.], v. 5, n. 113, p. 93095–93107, 2015. DOI: 10.1039/C5RA14359D. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA14359D>.

DULNIK, J.; DENIS, P.; SAJKIEWICZ, P.; KOŁBUK, D.; CHOIŃSKA, E. Biodegradation of bicomponent PCL/gelatin and PCL/collagen nanofibers electrospun from alternative solvent system. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 130, p. 10–21, 2016. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391016301525>.

EISBERG, R. M.; LERNER, L. S. **Física fundamentos e aplicações**. McGrawHill ed. São Paulo.

ELLISON, Christopher J.; PHATAK, Alhad; GILES, David W.; MACOSKO, Christopher W.; BATES, Frank S. Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. **Polymer**, [S. l.], v. 48, n. 11, p. 3306–3316, 2007. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.04.005. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386107003540>.

FAO. **Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura**. 2021. Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em: 1 abr. 2021.

FARIAS, R. M. C.; MENEZES, R. R.; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E. Fibras e nanofibras de mulita : Uma breve revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [S. l.], v. 10, p. 1–11, 2015.

FERREIRA, Hadma Sousa; RANGEL, Maria do Carmo. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, [S. l.], v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000700033. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000700033&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt.

FERREIRA, Filipe V.; CIVIDANES, Luciana S.; GOUVEIA, Rubia F.; LONA, Liliane M. F. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT based composites. **Polymer Engineering & Science**, [S. l.], v. 59, n. s2, p. E7–E15, 2019. DOI: 10.1002/pen.24770. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.24770>.

FORMHALS, Anton. **Process And Apparatus For Preparing Artificial Threads**, 1,975,504, 1934.

FORMHALS, Anton. **Method And Apparatus For Spinning**, 2,160,962, 1939.

FORNELLS, Elisenda; FUGUET, Elisabet; MAÑÉ, Meritxell; RUIZ, Rebeca; BOX, Karl; BOSCH, Elisabeth; RÀFOLS, Clara. Effect of vinylpyrrolidone polymers on the solubility and supersaturation of drugs; a study using the Cheqsol method. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, [S. l.], v. 117, p. 227–235, 2018. DOI: 10.1016/j.ejps.2018.02.025. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928098718301027>.

GIL-CASTELL, O.; ANDRES-PUCHE, R.; DOMINGUEZ, E.; VERDEJO, E.; MONREAL, L.; RIBES-GREUS, A. Influence of substrate and temperature on the biodegradation of polyester-based materials: Polylactide and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) as model cases. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 180, p. 109288, 2020. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109288. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391020302202>.

GONZÁLEZ-BENITO, J.; TENO, J.; GONZÁLEZ-GAITANO, G.; XU, S.; CHIANG, M. Y. PVDF/TiO₂ nanocomposites prepared by solution blow spinning: Surface properties and their relation with S. Mutans adhesion. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 58, p. 21–30, 2017. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.12.005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941816311692>.

HOSSEINI, Hossein; SHAHRAKY, M. Khodabandeh; AMANI, Amir; LANDI, Farzaneh S. Electrospinning of polyvinyl alcohol/chitosan/hyaluronic acid nanofiber containing growth hormone and its release investigations. **Polymers for Advanced Technologies**, [S. l.], v. 32, n. 2, p. 574–581, 2021. DOI: 10.1002/pat.5111. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pat.5111>.

IBGE. **Censo agropecuário 2017: resultados definitivos**. 2019. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/3096/%0Aagro_2017_resultados_definitivos.pdf. Acesso em: 28 maio. 2020.

JIAN, Jiao; XIANGBIN, Zeng; XIANBO, Huang. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 19–26, 2020. DOI: 10.1016/j.aiepr.2020.01.001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2542504820300014>.

JONOBI, Mehdi; HARUN, Jalaluddin; MATHEW, Aji P.; OKSMAN, Kristiina. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology**, [S. l.], v. 70, n. 12, p. 1742–1747, 2010. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.07.005. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353810002629>.

JONOBI, Mehdi; MATHEW, Aji P.; ABDI, Mahnaz M.; MAKINEJAD, Majid Davoodi; OKSMAN, Kristiina. A Comparison of Modified and Unmodified Cellulose Nanofiber Reinforced Polylactic Acid (PLA) Prepared by Twin Screw Extrusion. **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 991–997, 2012. DOI: 10.1007/s10924-012-0503-

9. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-012-0503-9>.

KAI, Dan; LIOW, Sing Shy; LOH, Xian Jun. Biodegradable polymers for electrospinning: Towards biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, [S. l.], v. 45, p. 659–670, 2014. DOI: 10.1016/j.msec.2014.04.051. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493114002434>.

KUK, Eunji; HA, Yu-Mi; YU, Jaesang; IM, Ik-Tae; KIM, Yonjig; JUNG, Yong Chae. Robust and Flexible Polyurethane Composite Nanofibers Incorporating Multi-Walled Carbon Nanotubes Produced by Solution Blow Spinning. **Macromolecular Materials and Engineering**, [S. l.], v. 301, n. 4, p. 364–370, 2016. DOI: 10.1002/mame.201500298. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/mame.201500298>.

KUMAR, A. G.; K., Anjana; M., Hinduja; K., Sujitha; G., Dharani. Review on plastic wastes in marine environment – Biodegradation and biotechnological solutions. *In: MARINE POLLUTION BULLETIN 2020, Anais [...]*. [s.l: s.n.] p. 110733. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110733. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X19308896>.

KUMAR, Sunil; MAITI, Pralay. Understanding the controlled biodegradation of polymers using nanoclays. **Polymer**, [S. l.], v. 76, p. 25–33, 2015. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.08.044. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003238611530183X>.

LEE, Min Wook; YOON, Sam S.; YARIN, Alexander L. Solution-Blown Core–Shell Self-Healing Nano- and Microfibers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 8, n. 7, p. 4955–4962, 2016. DOI: 10.1021/acsami.5b12358. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b12358>.

LI, Jing; SONG, Guocheng; YU, Junrong; WANG, Yan; ZHU, Jing; HU, Zuming. Preparation of Solution Blown Polyamic Acid Nanofibers and Their Imidization into Polyimide Nanofiber Mats. **Nanomaterials**, [S. l.], v. 7, n. 11, p. 395, 2017. DOI: 10.3390/nano7110395. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2079-4991/7/11/395>.

LI, Wei; YE, Li; CHEN, Fenghua; QIU, Wenfeng; ZHAO, Tong. Effect of nitriding atmosphere on the morphology of AlN nanofibers from solution blow spinning. **Ceramics International**, [S. l.], v. 47, n. 1, p. 706–715, 2021. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.180. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884220325608>.

MADZOKERE, T. C.; MUROMBO, L. T.; CHIRIRIWA, H. Nano-based slow releasing fertilizers for enhanced agricultural productivity. *In: MATERIALS TODAY: PROCEEDINGS 2020, Anais [...]*. : Elsevier Ltd, 2020. p. 3709–3715. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.674. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785320403918>. Acesso em: 2 jul. 2021.

MARCHANT, Anyda. Retrato do Brasil. **Hispanic American Historical Review**, [S. l.], v. 44, n. 3, p. 475–475, 1964. DOI: 10.1215/00182168-44.3.475. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/retrato-do-brasil-agrario/>.

MARINHO, Patrícia. **Tempo Junto: Caça ao tesouro - A arte de aproveitar cada minuto**

com seus filhos. 2016. Disponível em: <https://www.tempojunto.com/2016/08/01/10-brincadeiras-para-criancas-maiores-de-10-anos/>. Acesso em: 1 set. 2018.

MARINHO, Vithória A. D.; PEREIRA, Camila A. B.; VITORINO, Maria B. C.; SILVA, Aline S.; CARVALHO, Laura H.; CANEDO, Eduardo L. Degradation and recovery in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/ thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 58, p. 166–172, 2017. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.12.028.

MARTINS, Danilo; SCAGION, Vanessa P.; SCHNEIDER, Rodrigo; LEMOS, Ana Carolina C.; OLIVEIRA, Juliano; CORREA, Daniel S. Biodegradable Polymer Nanofibers Applied in Slow Release Systems for Agri-Food Applications. *In: **Polymers for Agri-Food Applications***. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 291–316. DOI: 10.1007/978-3-030-19416-1_15. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-19416-1_15.

MASSRUHÁ, Sivia Maria Fonseca; LEITE, Maria Angelica de Andrade; OLIVEIRA, Stanley Robson de Medeiros; MEIRA, Carlos Alberto; LUCHIARI JUNIOR, Arioaldo; BOLFE, Édson Luis. **Agricultura digital: pesquisa, desenvolvimento e inovação nas cadeias produtivas**. [s.l: s.n.]. Disponível em: www.embrapa.br/fale-conosco/sac.

MEDEIROS, Eliton S.; GLENN, Gregory M.; KLAMCZYNSKI, Artur P.; ORTS, William J.; MATTOSO, Luiz H. C. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 2009. DOI: 10.1002/app.30275. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.30275>.

MOHANTY, A. K. ...; MISRA, M. ...; DRZAL, L. T. ...; SELKE, S. E. ...; HARTE, B. R. ...; HINRICHSEN, G. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction**. [s.l: s.n.].

MUTHURAJ, Rajendran; MISRA, Manjusri; MOHANTY, A. K. Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 132, n. 27, p. n/a-n/a, 2015. DOI: 10.1002/app.42189. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.42189>.

NAMBIAR, Shruti; YEOW, John T. W. Polymer-Composite Materials for Radiation Protection. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 4, n. 11, p. 5717–5726, 2012. DOI: 10.1021/am300783d. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am300783d>.

NARANCIC, Tanja; CERRONE, Federico; BEAGAN, Niall; O'CONNOR, Kevin E. Recent Advances in Bioplastics: Application and Biodegradation. **Polymers**, [S. l.], v. 12, n. 4, p. 920, 2020. DOI: 10.3390/polym12040920. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/4/920>.

NARAYANAN, S. R.; YEN, Shiao-Pin; LIU, L.; GREENBAUM, S. G. Anhydrous Proton-Conducting Polymeric Electrolytes for Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 110, n. 9, p. 3942–3948, 2006. DOI: 10.1021/jp054167w. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp054167w>.

OLIVEIRA, J.; BRICHI, G. S.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G. M.; MEDEIROS, E. S. Effect of solvent on the physical and morphological properties of

poly(lactic acid) nanofibers obtained by solution blow spinning. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, [S. l.], v. 9, n. 4, p. 117–125, 2014.

OLIVEIRA, Juliano E.; MATTOSO, Luiz H. C.; ORTS, William J.; MEDEIROS, Eliton S. Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study. **Advances in Materials Science and Engineering**, [S. l.], v. 2013, 2013. a. DOI: 10.1155/2013/409572.

OLIVEIRA, Juliano E.; ZUCOLOTTI, Valtencir; MATTOSO, Luiz H. C.; MEDEIROS, Eliton S. Multi-Walled Carbon Nanotubes and Poly(lactic acid) Nanocomposite Fibrous Membranes Prepared by Solution Blow Spinning. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 2733–2741, 2012. DOI: 10.1166/jnn.2012.5730. Disponível em: <http://www.ingentaconnect.com/content/10.1166/jnn.2012.5730>.

OLIVEIRA, Juliano Elvis; MEDEIROS, Eliton Souto; CARDOZO, Lucio; VOLL, Fernando; MADUREIRA, Ed Hoffmann; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli; ASSIS, Odilio Benedito Garrido. Development of poly(lactic acid) nanostructured membranes for the controlled delivery of progesterone to livestock animals. **Materials Science and Engineering: C**, [S. l.], v. 33, n. 2, p. 844–849, 2013. b. DOI: 10.1016/j.msec.2012.10.032. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493112005279>.

PALSIKOWSKI, Paula A.; ROBERTO, Matheus M.; SOMMAGGIO, Lais R. D.; SOUZA, Patrícia M. S.; MORALES, Ana R.; MARIN-MORALES, Maria A. Ecotoxicity Evaluation of the Biodegradable Polymers PLA, PBAT and its Blends Using *Allium cepa* as Test Organism. **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 26, n. 3, p. 938–945, 2018. DOI: 10.1007/s10924-017-0990-9.

PASCHOALIN, Rafaella T.; TRALDI, Bruna; AYDIN, Gülcan; OLIVEIRA, Juliano E.; RÜTTEN, Stephan; MATTOSO, Luiz H. C.; ZENKE, Martin; SECHI, Antonio. Solution blow spinning fibres: New immunologically inert substrates for the analysis of cell adhesion and motility. **Acta Biomaterialia**, [S. l.], v. 51, p. 161–174, 2017. DOI: 10.1016/j.actbio.2017.01.020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S174270611730020X>.

PASTUSIAK, Radosław; SOLIWODA, Michał; JASINIAK, Magdalena; STAWSKA, Joanna; PAWŁOWSKA-TYSZKO, Joanna. Are Farms Located in Less-Favoured Areas Financially Sustainable? Empirical Evidence from Polish Farm Households. **Sustainability**, [S. l.], v. 13, n. 3, p. 1092, 2021. DOI: 10.3390/su13031092. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/13/3/1092>.

PIETROSANTO, Arianna; SCARFATO, Paola; DI MAIO, Luciano; NOBILE, Maria Rossella; INCARNATO, Loredana. Evaluation of the Suitability of Poly(Lactide)/Poly(Butylene-Adipate-co-Terephthalate) Blown Films for Chilled and Frozen Food Packaging Applications. **Polymers**, [S. l.], v. 12, n. 4, p. 804, 2020. DOI: 10.3390/polym12040804. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/4/804>.

PILLON, C. N. Dos pós de rocha aos remineralizadores: passado, presente e desafios. *In*: (Rosane Martinazzo e Suzi Huff Theodoro Editado por Adilson Luis Banberg, Carlos Augusto Posser Silveira, Éder de Souza Martins, Magda Bergmann, Org.) CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM 2017, Pelotas. **Anais** [...]. Pelotas: Assis: Triunfal Gráfica e

Editora, 2017. p. 16–23.

PIOVESAN, Jamille V.; SPINELLI, Almir. Determination of Quercetin in a Pharmaceutical Sample by Square-Wave Voltammetry Using a Poly(vinylpyrrolidone)-Modified Carbon-Paste Electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], 2014. DOI: 10.5935/0103-5053.20140019. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0103-5053.20140019>.

RENEKER, Darrell H.; YARIN, Alexander L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, [S. l.], v. 49, n. 10, p. 2387–2425, 2008. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.02.002. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386108001407>.

RESTREPO-FLÓREZ, Juan Manuel; BASSI, Amarjeet; THOMPSON, Michael R. **Microbial degradation and deterioration of polyethylene - A review** **International Biodeterioration and Biodegradation**, 2014. DOI: 10.1016/j.ibiod.2013.12.014.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. [s.l.] : Editora Livraria da Física, 2004. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=YNo7KGEfrlYC>.

ROCO, M. C.; BAINBRIDGE, W. S. Overview Converging Technologies for Improving Human Performance. *In*: **Converging Technologies for Improving Human Performance**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003. p. 1–27. DOI: 10.1007/978-94-017-0359-8_1. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-0359-8_1.

ROTTA, M.; ZADOROSNY, L.; CARVALHO, C. L.; MALMONGE, J. A.; MALMONGE, L. F.; ZADOROSNY, R. YBCO ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning. **Ceramics International**, [S. l.], v. 42, n. 14, p. 16230–16234, 2016. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.07.152. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884216312299>.

SANTOS, Adillys M. C.; MEDEIROS, Eudes L. G.; BLAKER, Jonny J.; MEDEIROS, Eliton S. Aqueous solution blow spinning of poly(vinyl alcohol) micro- and nanofibers. **Materials Letters**, [S. l.], v. 176, p. 122–126, 2016. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.04.101.

SAVADEKAR, Niranjan R.; KADAM, Pravin G.; MHASKE, Shashank T. Studies on the effect of nano-alumina on the performance properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [S. l.], v. 28, n. 11, p. 1522–1536, 2015. DOI: 10.1177/0892705713513292. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0892705713513292>.

SCHNEIDERMAN, Deborah K.; HILLMYER, Marc A. 50th Anniversary Perspective : There Is a Great Future in Sustainable Polymers. **Macromolecules**, [S. l.], v. 50, n. 10, p. 3733–3749, 2017. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00293. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.7b00293>.

SEBE, István; KÁLLAI-SZABÓ, Barnabás; KOVÁCS, Krisztián Norbert; SZABADI, Enikő; ZELKÓ, Romána. Micro- and macrostructural characterization of polyvinylpyrrolidone rotary-spun fibers. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, [S. l.], v. 41, n. 11, p. 1829–1834, 2015. DOI: 10.3109/03639045.2015.1013967. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/03639045.2015.1013967>.

SEIDEL, E. P.; BREMM, A. M.; CORBARI, F.; FARIA, V.; MATTIA, V.; REIS, W.; VENGEN, A. P. Sacolas Retornáveis - O Solo como Ferramenta de Educação Ambiental. **Scientia Agraria Paranaensis**, [S. l.], v. 12, n. sup, p. 384–390, 2013. DOI: 10.18188/1983-1471/sap.v12nsupp384-390. Disponível em: <http://www.bibliotekevirtual.org/index.php/2013-02-07-03-02-35/2013-02-07-03-03-11/1105-sap/v12suplemento/10680-sacolas-retornaveis-o-solo-como-ferramenta-de-educacao-ambiental.html>.

SHANKAR, Shiv; RHIM, Jong-Whan. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 72, p. 149–156, 2016. DOI: 10.1016/j.lwt.2016.04.054. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643816302389>.

SILVA, Thamyscira Hermínio; OLIVEIRA, Juliano Elvis De; MEDEIROS, Eliton Souto De. Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de Fiação por Sopros em Solução. **Polímeros**, [S. l.], v. 25, n. 2, p. 229–235, 2015. DOI: 10.1590/0104-1428.1694. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282015000200229&lng=pt&tlng=pt.

SINHARAY, S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, [S. l.], v. 50, n. 8, p. 962–1079, 2005. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2005.05.002. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642505000320>.

TABASI, Ramin Yousefzadeh; AJJI, Abdellah. Selective degradation of biodegradable blends in simulated laboratory composting. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 120, p. 435–442, 2015. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391015300525>.

TAVARES, L. B.; ITO, N. M.; SALVADORI, M. C.; DOS SANTOS, D. J.; ROSA, D. S. PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 67, n. March, p. 169–176, 2018. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.03.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.004>.

TAYLOR, G. Electrically Driven Jets. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [S. l.], v. 313, n. 1515, p. 453–475, 1969. DOI: 10.1098/rspa.1969.0205. Disponível em: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1969.0205>.

TOMECKA, Ewelina; WOJASINSKI, Michal; JASTRZEBSKA, Elzbieta; CHUDY, Michal; CIACH, Tomasz; BRZOZKA, Zbigniew. Poly(l-lactic acid) and polyurethane nanofibers fabricated by solution blow spinning as potential substrates for cardiac cell culture. **Materials Science and Engineering: C**, [S. l.], v. 75, p. 305–316, 2017. DOI: 10.1016/j.msec.2017.02.055. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493117305738>.

TVERDOKHLEBOV, Sergey Ivanovich; STANKEVICH, Ksenia; BOLBASOV, Evgeny; KHLUSOV, Igor; KULAGINA, Irina; ZAITSEV, Konstantin. Nonwoven Polylactide

Scaffolds Obtained by Solution Blow Spinning and the *In Vitro* Degradation Dynamics. **Advanced Materials Research**, [S. l.], v. 872, p. 257–262, 2013. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.872.257. Disponível em: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84891892921&partnerID=tZOtx3y1>.

VASCONCELOS, Maria José Vilaça De; FIGUEIREDO, José Edson Fontes. **Tecnologia CRISPR-Cas para Edição Genômica**. 2015. [S. l.], 2015. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1039785/1/doc197.pdf>.

VAY, Kerstin; SCHELER, Stefan; FRIESS, Wolfgang. Application of Hansen solubility parameters for understanding and prediction of drug distribution in microspheres. **International Journal of Pharmaceutics**, [S. l.], v. 416, n. 1, p. 202–209, 2011. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2011.06.047. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378517311006004>.

VENTURELLI, Rafaela Bohaczuk 1.; GRIPA, Sidnei 2. ELETROFIAÇÃO: UMA ALTERNATIVA PARA A PRODUÇÃO DE NÃO-TECIDOS. **Revista da UNIFEBE**, [S. l.], 2017. Disponível em: <http://periodicos.unifebe.edu.br/index.php/revistaeletronicadaunifebe/article/view/616/431>.

VLASOVA, Irina I.; KAPRALOV, Alexandr A.; MICHAEL, Zachary P.; BURKERT, Seth C.; SHURIN, Michael R.; STAR, Alexander; SHVEDOVA, Anna A.; KAGAN, Valerian E. Enzymatic oxidative biodegradation of nanoparticles: Mechanisms, significance and applications. **Toxicology and Applied Pharmacology**, [S. l.], v. 299, p. 58–69, 2016. DOI: 10.1016/j.taap.2016.01.002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0041008X16300023>.

WANG, Long-Feng; RHIM, Jong-Whan; HONG, Seok-In. Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 68, p. 454–461, 2016. DOI: 10.1016/j.lwt.2015.12.062. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643815304199>.

WENG, Yun-Xuan; JIN, Yu-Juan; MENG, Qing-Yang; WANG, Lei; ZHANG, Min; WANG, Yu-Zhong. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 32, n. 5, p. 918–926, 2013. DOI: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2013.05.001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941813000962?via%3Dihub>. Acesso em: 11 out. 2018.

XU, Tao; MA, Chuanxin; AYTAC, Zeynep; HU, Xiao; NG, Kee Woei; WHITE, Jason C.; DEMOKRITOU, Philip. Enhancing Agrichemical Delivery and Seedling Development with Biodegradable, Tunable, Biopolymer-Based Nanofiber Seed Coatings. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 8, n. 25, p. 9537–9548, 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c02696. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.0c02696>.

ZAPAROLLI, Domingos. Agricultura 4.0. **Pesquisa FAPESP**, [S. l.], n. 287, p. 12–20, 2020. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/retrato-do-brasil-agrario/>.

ZELNY, John. The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces. **Physical Review**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 69–91, 1914. DOI: 10.1103/PhysRev.3.69. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.3.69>.

ZHANG, Xiefei; MIN, Byung G.; KUMAR, Satish. Solution spinning and characterization of poly(vinyl alcohol)/soybean protein blend fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 90, n. 3, p. 716–721, 2003. DOI: 10.1002/app.12699. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.12699>.

CAPITULO II

ARTIGO

(Artigo Submetido de acordo com as normas do periódico)

Periodic: *Polymer*

BIODEGRADABLE POLY(BUTYLENE ADIPATE CO-TEREPHTHALATE) AND POLY(VINYLPYRROLIDONE) NANOFIBROUS MATS WITH POTENTIAL APPLICATION AS CONTROLLED RELEASE SYSTEMS FOR HERBICIDES IN AGRICULTURE

Ana Carolina C. Lemos¹, Kelvi W. E. Miranda¹, Júlio C. Ugucioni², Lucas R. F. Figueiredo³, Eliton S. Medeiros³, Heloisa O. dos Santos⁴, Joaquim P. da Silva², Juliano E. de Oliveira^{5}*

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 37200-900, Brazil;

² Departamento de Física (DFI), Universidade Federal de Lavras, 37200-900, Lavras - MG, Brazil;

³Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Cidade Universitária, 58051-900, João Pessoa - PB, Brazil;

⁴ Departamento de Agricultura (DAG), Universidade Federal de Lavras, 37200-900, Lavras - MG, Brazil;

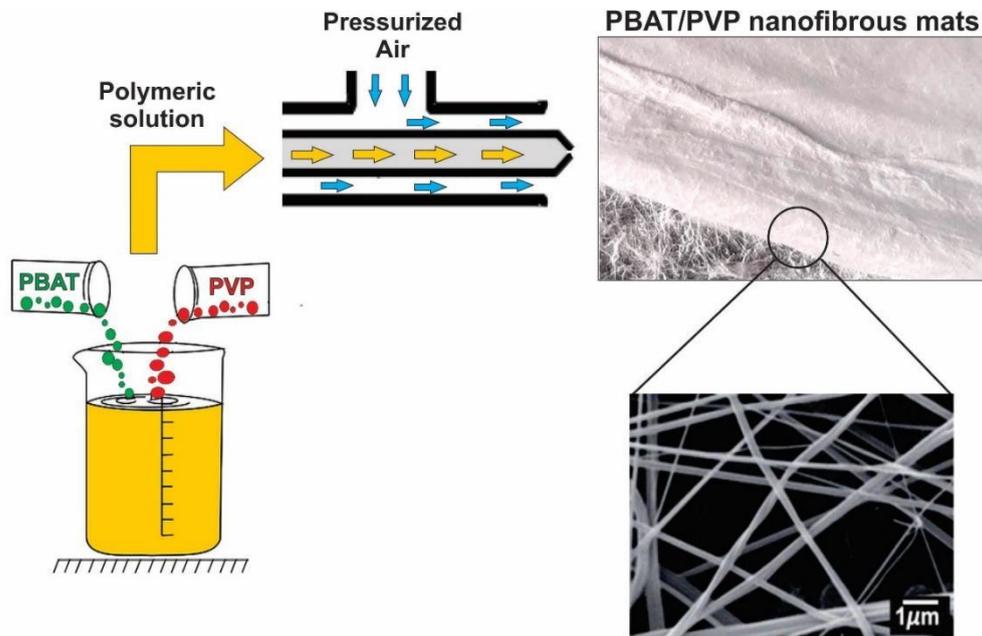
⁵Departamento de Engenharia (DEG), Universidade Federal de Lavras, 37200-900, Lavras - MG, Brazil.

*Corresponding Author: juliano.oliveira@ufla.br

Highlights

- Biodegradable polymers have been a sustainable potential to replace petroleum source polymers.
- Poly (butylene adipate co-terephthalate) and polyvinylpyrrolidone films and nanofibers were captured by solution blow casting and spinning techniques.
- The incorporation of polyvinylpyrrolidone was responsible for reducing the crystallinity of the blends and, consequently, increasing their degradation.
- Differentiated biodegradation tests show that nanofibers degrade faster than films.
- The germination test shows a great contribution to the innovation of materials applied in agriculture.

GRAFIC ABSTRACT



Abstract:

Agriculture 4.0 consists of a combination of three major areas: biotechnology, information technology, and nanotechnology. The present paper aimed to prepare nanofibrous mats by Solution Blow Spinning from blends of the biodegradable polymers poly(butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) and poly(vinylpyrrolidone) (PVP), which has presented a lack of literature. The blend characteristics were analyzed by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and thermogravimetric analysis. Nanofibrous mats were analyzed for their biodegradation profile using the aerobic method of Bartha's respirometer and subjected to the simulation of the potential inhibitor in grass germination. The nanofibers had an average diameter from 288 to 367 nm for different concentrations of PVP. In this intent, nanofibrous mats with different concentrations of PVP showed a higher biodegradable profile in relation to films. Furthermore, the nanofibrous mats with herbicide showed germicidal action on grasses. Therefore, the results of this research contributed to the innovative material with potential interest in a sustainable industry.

KEYWORDS: Biopolymers; Solution Blow Spinning (SBS); Bartha's respirometer.

1. Introduction

According to the Food Agricultural Organization of the United Nations (FAO), the world population will reach 9.5 billion people in 2050 [1,2]. Urbanization will increase

accelerate, and the finances will be higher, which will result in several social problems, including agricultural processes. To reduce these social problems, attending progressive and exigent demands, FAO recommends it is fundamental to increase the food production by at least 70% [1–3]. Associated with these problems, other important factors, as climate changes are challenging for food production and act directly in productive chain, restricting environmental sources [3]. In this way, innovation and new technologies appear as a support to solve and optimize such production processes.

The benefits of new technologies in agriculture include: (i) higher efficiency in the use of raw materials and increase in the productivity and crop resistance; (ii) increase in the quality and safety of the products and ensure traceability; (iii) enhancement of the management processes and decision making support; (iv) fatigue reduction and improvement of the work conditions; (v) preservation and reduction of environmental impact; (vi) amplification of coordination and co-creation between workers in productive chains [3,4]. These technological changes are associated with Agriculture 4.0, and the innovative investments make it essential for worldwide agribusiness to reduce the distance of technological frontiers.

The environmental impacts have motivated research of the laboratories and industry for searching for polymers and biopolymers from renewable sources by new techniques and methods for improving their structures [2–4]. In this intent, polyesters have been studied because they are obtained by accessible routes of low cost, as fermentation. They are also classified as aliphatic and aromatics [1], and are biodegradable [5]. Among the copolyesters, poly (butylene-adipate-co-terephthalate) (PBAT), commercially known as Ecoflex® BASF, has a principal chain with a combination of aliphatic and aromatic parts, which promote biodegradable and compostable characteristics. PBAT has proved a good candidate for blends with other polymers or biopolymers [6].

Another polymer with large potential for blends formation is the polyvinylpyrrolidone (PVP), which is a vinylic polymer with higher hydrophilicity, biocompatible and widely employed as packaging in the food industry [7–10]. PVP is an amorphous polymer in organic solvents, forming a stable complex with other polymers and surfactants. PBAT/PVP blends are little explored in literature and research is needed in order to assess the potential for environmental impact and its use as a substitute for synthetic polymers in agribusiness.

The polymer processing techniques have been developed and enhanced to improve materials properties, as films, particles (micro and nano) and nanofibers. Solution Blow Spinning (SBS) is considered emergent technology for fibers production in different sizes (macro, micro, submicro and or nanometric). SBS consists of a parallel concentric fluid flux for

the formation of the fibers [11]. The process depends on mean molecular weight, inflammation point of the solvent, concentration and viscosity of polymeric solution [12–14], as well as technique parameters, as ejection rates, gas pressure, work distance and collector rotation [11,14,15]. SBS presents higher ejection rates, fiber production and versatility in solvents, polymers uses and applications, low cost and easy handling when compared to the electrospinning technique [16–20].

Biodegradation is a process of break of polymeric chains, reducing the molecular weight. The chains can reduce to monomers, which are fagocited by bacteria of funghi in water [21]. The degradation is facilitated by the low bond energy of the components [22]. The wide method to assess the biodegradability of polymers is the respirometric or aerobic method, in which generated CO₂ for degradation is assessed. During the biodegradation, the emission of other encapsulated or aggregated components in the polymer structure could occur in a gradation way. Chemicals in agriculture as micronutrients or herbicide could be added in biodegradable nanofibrous mats, which could be delivered slowly, avoiding soil overload and the excess of chemicals for environmental contamination.

The aim of this paper was to obtain nanofibrous mats of PBAT with the variation of PVP concentration by SBS. The investigations of nanofibers and the biodegradation profile were compared with casting films. The biodegradation tests were performed by an aerobic method using the Bartha respirometer and used as a simulation of chemical delivery.

2. Materials and methods

Poly(butylene adipate co-terephthalate)- PBAT (Ecoflex® F Blend C1200, $M = 6.6 \times 10^5$ g.mol⁻¹) was purchased from OEKO (SC, Brazil). Poly(vinylpyrrolidone) ($M = 360,000$ g.mol⁻¹, CAS 9003-39-8), PVP-K360, was obtained from Sigma-Aldrich (USA). Chloroform P.A. - ACS (CAS 67-66-3) were purchased from LabSynth (SP, Brazil). Potassium hydroxide lenti P.A. -ACS ($M = 56.11$ g.mol⁻¹, CAS 1310-58-3), chloridric acid 37% P.A. -ACS (CAS 7647-01-0), barium chloride dihydrated P.A. -ACS ($M = 244.26$ g.mol⁻¹, CAS 10326-27-9) were obtained from Exodo Scientific (SP, Brazil). Phenolphthalein P.A. ($M = 318.32$, CAS 77-09-3) were purchased from Neon (SP, Brazil). Alion (INDAZIFLAM) were obtained from Bayer S.A. – (RJ, Brazil). *Brachiaria decumbens* seeds cv. Basilisk from Matsuda (SP, Brazil).

2.1 Films and polymeric nanofiber

Nanofibrous mats and films of PBAT, PVP, and blends of PBAT/PVP were obtained using an experimental design of Table 1. The precursor solutions of PBAT/PVP were prepared in a total concentration of 10 wt.% of chloroform. The solutions were homogenized at room temperature in hermetic flasks to control the solvent evaporation and submitted to constant stirring for 1 h until total polymer solubilization.

The casting methodology was adopted for the films [23]. These solutions were poured into Petri dishes and remained in the hood for 36 hours at room temperature. The films were obtained after complete solvent evaporation.

Table 1. Experimental design of the precursor solutions of PBAT, PVP and PBAT/PVP blends.

<i>SAMPLE</i>	<i>PBAT (wt. %)</i>	<i>PVP (wt. %)</i>	<i>PBAT/PVP RATIO</i>
PBAT/PVP-0	100	0	1:0
PBAT/PVP-25	75	25	3:1
PBAT/PVP-50	50	50	1:1
PBAT/PVP-75	25	75	1:3
PBAT/PVP-100	0	100	0:1

Nanofibrous mats were obtained by Solution Blow Spinning technique (SBS) [11] with some modifications in the experimental apparatus (Figure 1). Polymer and blend solutions were injected by injection pump (New Era Pump Systems, NE-300 model) using a glass syringe with organic solvent resistant capillary (FLURAN® F-5500-A, Ismatec, Wertheim, GER) and metal needle of 0.5 mm inner diameter with 2 mm protrusion. The flux of the solution was kept at 6 mL.h⁻¹. The air compressor (Chiaperini, 000784 12BPV 160 L, 1HP-4P, oil-free) provides a constant pressure of 414 kPa for nanofiber production. The mats were collected using rotating collector covering with aluminum paper and a work distance (the distance of needle and collector) of 20 cm were performed. The experimental apparatus was in the box to keep constants the temperature of 37.5 ± 0.5 °C and relative humidity range from 68 to 72%. The SBS parameters were kept constants for all samples.

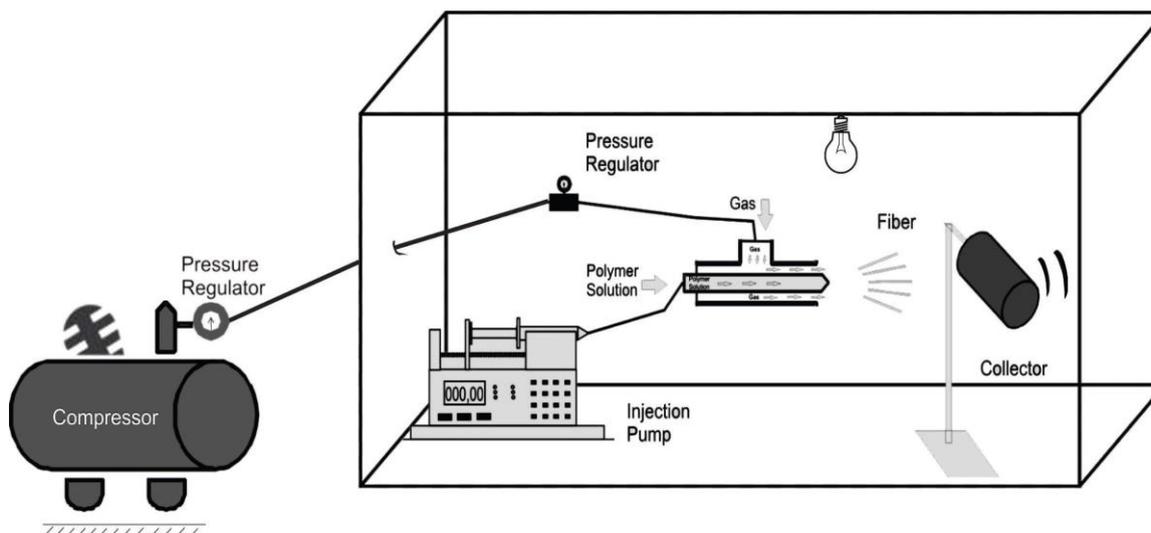


Figure 1. Experimental apparatus of Solution Blow Spinning (SBS). The figure shows the places of the injection pump, air compressor, rotating collector.

2.2. Characterization analysis

Morphology of SBS fibers was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) model EVO® 40XVP (Leo Electron Microscopy Ltd., Carl Zeiss, Cambridge, UK). Samples were prepared in aluminum stubs and metallized with gold (Bruker and cryosystem Gatan, Alto 1000, Massachusetts, EUA). Average fiber diameters were measured using Image J (National Institutes of Health, Bethesda, MD from 100 random measurements). After measurement, ANOVA was applied and the difference between the mean values was assessed by the bilateral Student t test, with 95% of significance.

Infrared spectroscopy (FTIR) was performed using a Shimadzu spectrometer (IR Affinity-1 FTIR8400S, Kyoto, Japan) with Fourier Transform. Spectra were recorded on the attenuated total reflectance (ATR) at a spectral range from 4,000 to 400 cm^{-1} at a scan rate of 64 scans and spectral resolution of 4 cm^{-1} .

X-rays diffraction (XRD) analysis was performed to investigate the crystallinity degree of the films and nanofibrous mats. X-ray scans were carried out from 5° to 60° (2θ) at a scan rate of 2°min^{-1} using Ni filtered $\text{Cu-K}\alpha$ radiation (wavelength at $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) at 40 kV and 30 mA, and the patterns were recorded using a Rigaku (Miniflex II) X-ray diffractometer. The full-width at half-maximum height (FWHM) of the diffraction peaks was calculated by fitting the X-ray diffraction patterns with a Lorentz–Gaussian function using the Origin 7.5 software (Origin Lab, USA).

Thermogravimetric (TGA) and derived thermogravimetric (DTG) analysis were performed on the Shimadzu equipment (DTA-TG 60 H) under nitrogen atmosphere at 50 mL.min⁻¹, subjected to ambient temperature range to 700 °C with heating rate of 10 °C.min⁻¹.

2.2 Biodegradation analysis

The samples were submitted to respirometry test of carbon dioxide (CO₂) quantification of microbial activity during biodegradation process, according to NBR 14283 – ABNT [24]. This test was previously proposed by Bartha e Pramer [25]. The polymeric samples with 2x2 cm² were put in the biometer flasks with 50 g of soil and the flasks were incubated at 28 ± 2 °C for 120 days. CO₂ was measured volumetrically in range of 24 h, by titration of chloride acid. The amount of CO₂ in respirometry was calculated by Equation 1:

$$\text{mgCO}_2 = (A - B) \times 50 \times 0.044 \times f_{\text{HCl}} \quad (1)$$

A is the solution volume of consumed HCl in KOH for blank (mL); B is the solution volume of consumed HCl in KOH for respirometry with polymer (mL); f_{HCl} is the factor of solution of HCl. The parameters 50 and 0.044 are related to transformation factor to μmol and mg for CO₂ respectively.

2.4 Germination test (simulation)

Alion is a common herbicide based on the active chemical Insaziflan for controlling pre-emergent weeds in different cultures (Alion's safety data sheet). The more common weed is brachiaria grass because competes with the crops for nutrients, reducing production. It presents rapid growth and a great capacity for proliferation, demanding control in the management of these species. Indaziflan acts directly in controlling grass-like brachiaria and other species of grasses. The highest risks of herbicides are the greater persistence in the soil, causing residual effect (carryover) for posterior cultures [26]. The use of material with slow release acts in the reduction in direct manipulation of the herbicide, decrease in the quantity, and consequently, less loss by evaporation and contamination of groundwater, achieving eco-friendly characteristics and, increasing the economic value of the product.

The germination tests were performed on grasses of *Brachiaria decumbens* seeds. The nanofibrous mats were prepared with 0.02 g.mL⁻¹ (suggested dose the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply from Brazil) of the herbicide (Alion) through the experimental procedure described in section 2.1. The herbicide was added during the process of solution

homogenization and the images of germination profile were presented. The germination test was performed with 8 repetitions of 50 seeds. Sowing was carried out on two sheets of blotting paper in gerbox boxes, the papers were moistened with a volume of water equivalent to 2.5 times the dry weight of the paper. They remained in BOD chambers with an alternating temperature of 20-35 °C and a photoperiod of 8-16 hours [27]. Readings were taken at 7 and 14 days after sowing. The results were expressed as a percentage of germinated seeds.

The treatments consisted of: A positive control, where the concentration of the herbicide was diluted in water to wet the papers, three treatments with PBAT/PVP in solutions of 0 wt.%, 25 wt.%, and 50 wt.%. The 0 wt.% concentration was considered a negative control.

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of SBS nanofibrous mats

The PBAT nanofibrous mats without and with different PVP concentrations (25% and 50% wt.), obtained by the SBS technique, are shown in Figure 2. However, samples with a high concentration of PVP (PBAT / PVP-75 and PBAT / PVP-100), obtained with the same parameters for PBAT / PVP-25 and PBAT / PVP-50 blends, did not promote the formation of nanofibers.



Figure 2: Nanofibrous mats of (A) PBAT/PVP-0, (B) PBAT/PVP-25, (C) PBAT/PVP-50. The PBAT/PVP-75 and PBAT/PVP-100 samples did not form nanofibrous mats with the same parameters of the others samples.

SEM micrographs may get information about the morphology of the samples. In this way, the investigation of micrographs can enable to visualize morphologic defects, and the size

of the nanofibers, with finality to predict several applications of these materials [28,29]. In Figure 3 shown the micrographs of PBAT and PBAT/PVP nanofibrous mats (25% and 50% wt. of the PVP concentration), and the average diameter for the samples.

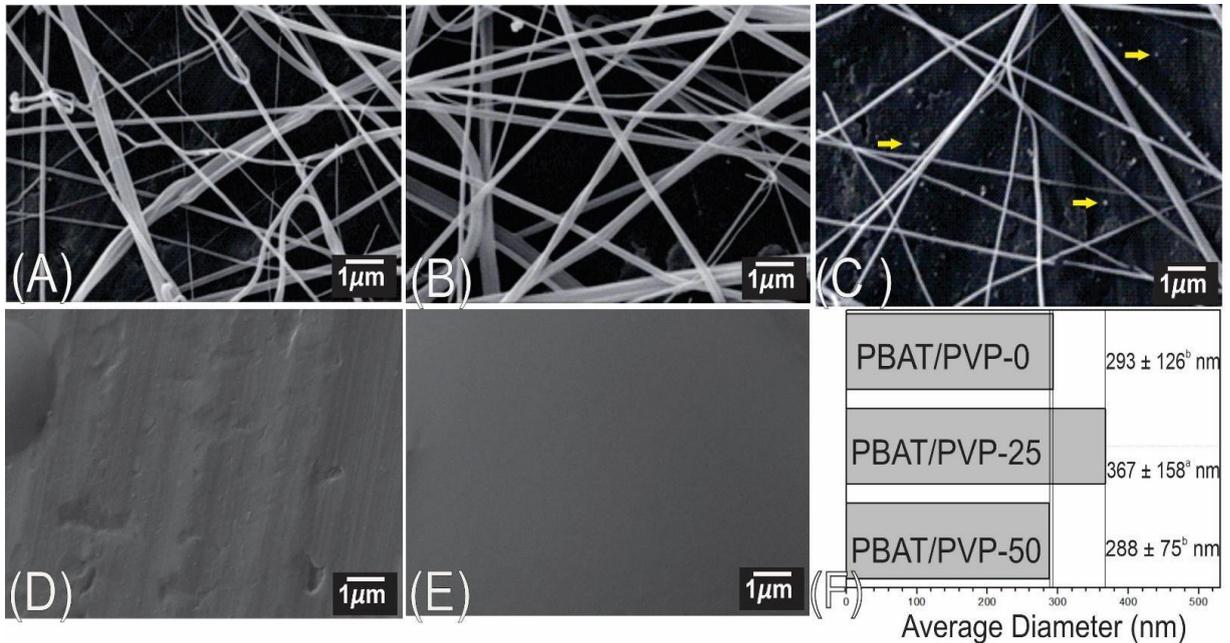


Figure 3. SEM micrographs of the samples: (A) PBAT/PVP-0, (B) PBAT/PVP-25, (C) PBAT/PVP-50, (D) PBAT/PVP-75, (E) PBAT/PVP-100. The average diameter of the nanofibers (f) was obtained using Image J software measuring 100 nanofibers.

Figure 3 showed the average diameter measured for the PBAT/PVP-25 was the greatest. This effect could be related to the increase in the degree of entanglement of polymeric chains due to PVP incorporation in the blend. In this case, the molecular weight of PVP used in this research could influence an increase in the average diameter for the nanofibrous mats. However, the PBAT/PVP-50 nanofiber showed an average diameter decrease in relation to the PBAT/PVP-25. Furthermore, the small particles can be observed in the submicron range on the surface of the aluminum paper (Figure 3(C)). The average diameter difference and formation of the submicron particles can be due to the SBS technique parameters that favor PBAT [20,30]. The average diameter measured did not have a significant difference ($p \geq 0.05$) with the incorporation of PVP for PBAT/PVP-0 e PBAT/PVP-50 samples (Figure 3(F)).

PVP is a polymer formed by multiple chains of vinylpyrrolidone, which is hygroscopic and with higher polarity [31,32], as can see in Figure 4(A). Already PBAT is synthesized from

1,4-butadiol, adipic acid and terephthalic acid polymers, resulting in a copolymer with a molecular structure [33,34] similar to Figure 4(B).

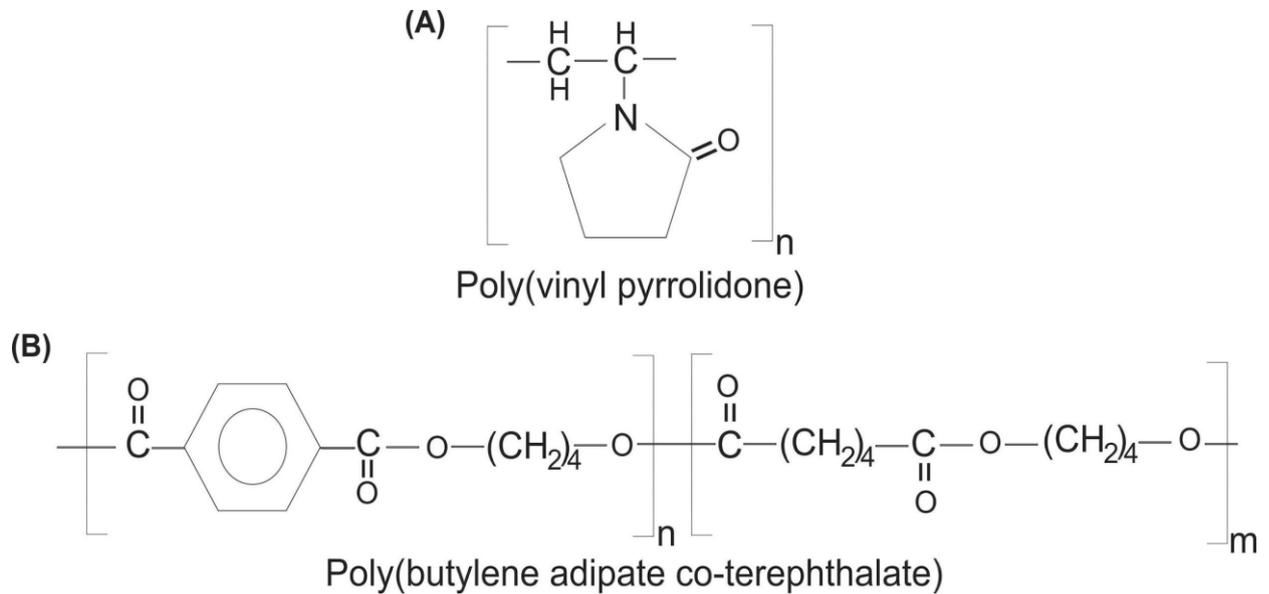


Figure 4. Molecular structure of polymers: a) Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) and b) Poly(butylene adipate co-terephthalate) (PBAT).

IR spectroscopy was used for the analysis of the chemical interactions between polymers chains and chemical structure degradation by the formation of functional groups during the films and the nanofibers production [20,35,36]. Figure 5 presented FTIR spectra of the nanofiber and films compared with the pure polymers. Moreover, the films and nanofibers spectra showed differences with each other due to casting and SBS techniques [36].

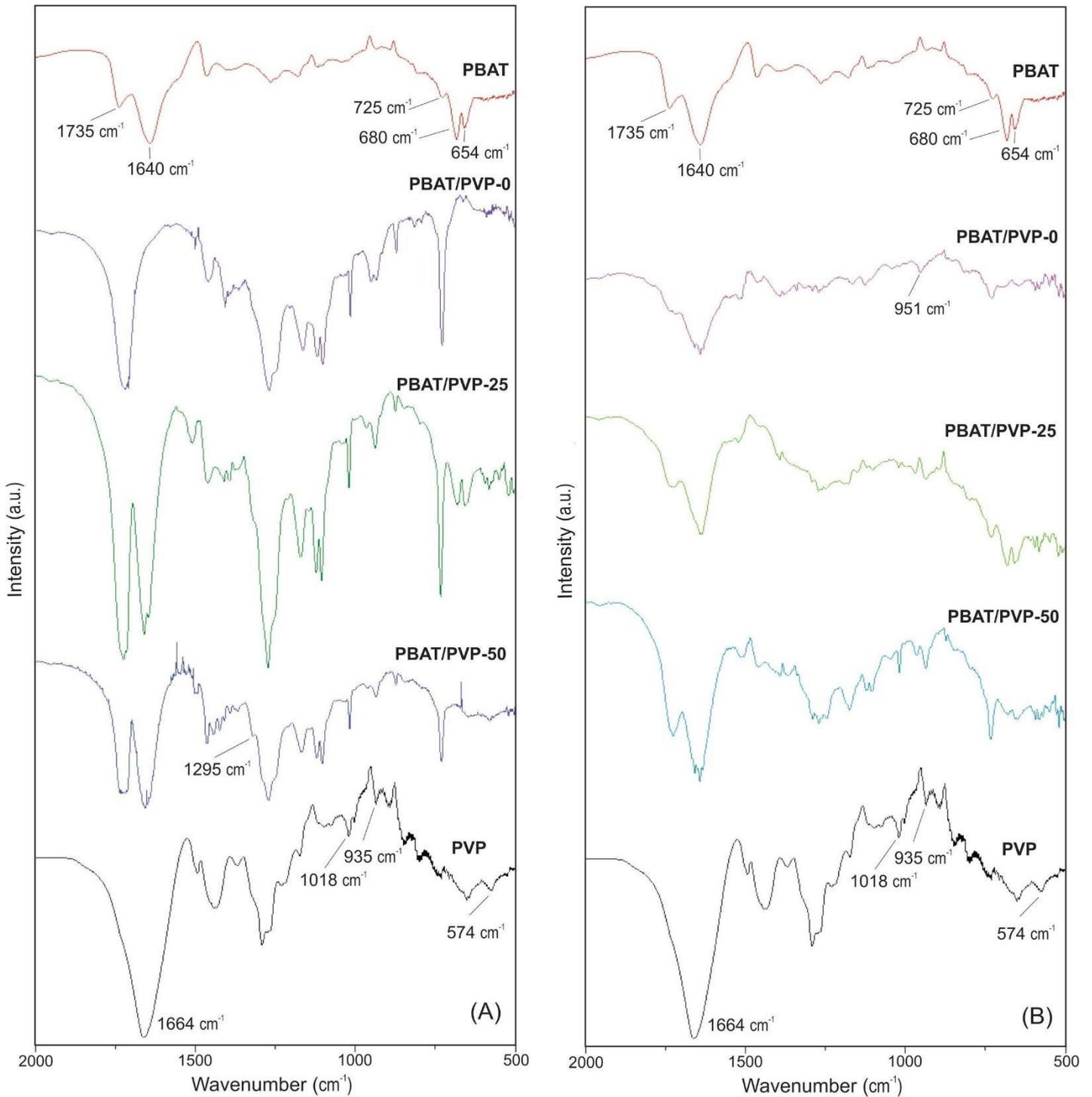


Figure 5. FTIR spectra of PBAT and PVP compared with nanofibrous mats (A), and films (B).

Figure 5 can be observed two characteristic bands related to PBAT (red line): (i) 1735 cm^{-1} related to ester group $\nu(\text{C}=\text{O})$ [37], and (ii) 1640 cm^{-1} related to $\nu(\text{phenylene})$ [38]. Nanofiber PBAT/PVP-0 spectrum (Figure 5A) showed a unique band in 1722 cm^{-1} attributed

to C=O and phenylene group. This fact could be related to the technique of nanofiber production; the polymer chains suffered a stretch due to the higher pressure with precursor solutions were submitted. This results in a shift of the wavenumber, indicating the phenylene group could be immobilized due to the subsequent chain of PBAT, making it impossible to vibrate. Therefore, the phenylene group was presented for nanofiber, however, were overlap on this band. Films PBAT/PVP-0 spectrum (Figure 5B) presented the same bands as can see for PBAT spectrum, indicating the casting technique did not affect the chemical structure of the polymer chains.

Although the bands from 725 to 654 cm^{-1} were observed for PBAT, the bands 680 and 654 cm^{-1} were not seen in the spectra of the nanofiber and film to the PBAT/PVP-0. These bands were attributed to the CH₂ group (725 cm^{-1}) and benzene (680 and 654 cm^{-1}). In the nanofiber, the band at 725 cm^{-1} was more evident than for films, which suggest again the group phenylene was immobilized because of the polymer chains caused by the nanofiber production. Furthermore, in the spectrum of the films, the 680 and 654 cm^{-1} bands continued to be observed, indicating the phenylene group presented more degrees of freedom to vibrate.

An indicative of polymer chain stretch direction of the PBAT was observed for the bands at 1272, 1165, 1120, and 1105 cm^{-1} , which were related to the C-O-C bond and were more evident for nanofiber than the films. This bond is found in the main chain of PBAT (as can see in Figure 4 B). This result suggests the polymer chains were again directed, indicating SBS really acts in this effect. However, the casting film did not provoke a stretch direction of the chains, and these bands were observed in lower intensity.

With the addition of the amount of PVP, the bands 1664, 935, and 574 cm^{-1} related to C=O; C-C bond of CH₂, and $\delta(\text{N-C=O})$, respectively, were seen for nanofibers and films. Furthermore, the PBAT/PVP-25 nanofiber presented bands around 1721 and 1657 cm^{-1} , where the first was attributed to C=O of PBAT and the second was related to phenylene of PBAT and C=O of PVP. The apparent increase of intensity of band 1657 cm^{-1} was associated with PVP addition, and, for PBAT/PVP-50 nanofiber, the same bands are observed, but the band related to C=O of PBAT presented lower apparent intensity in relation to phenylene and C=O of the PVP. In addition, the spectra for nanofiber showed bands for PBAT and PVP, indicating the two components were present in fiber formation. The PBAT/PVP-25 and PBAT/PVP-50 films presented characteristic bands of both polymers.

Therefore, nanofibers present: i) main and characteristic bands of polymers, proving the blend formation; ii) evidencing complementary bands, which were not found in PBAT and PVP

spectra. Such observations could have been related to a better polymeric chain conformation caused by the spinning process. This fact was not observed for films.

XRD analysis were performed to determine the crystal structure of the samples compared with PBAT and PVP pure. Figure 6 shows spinning samples have lower degree of crystallinity in relation to films and pure materials, as can see in Table 2. The results of this table were obtained by deconvolution methods.

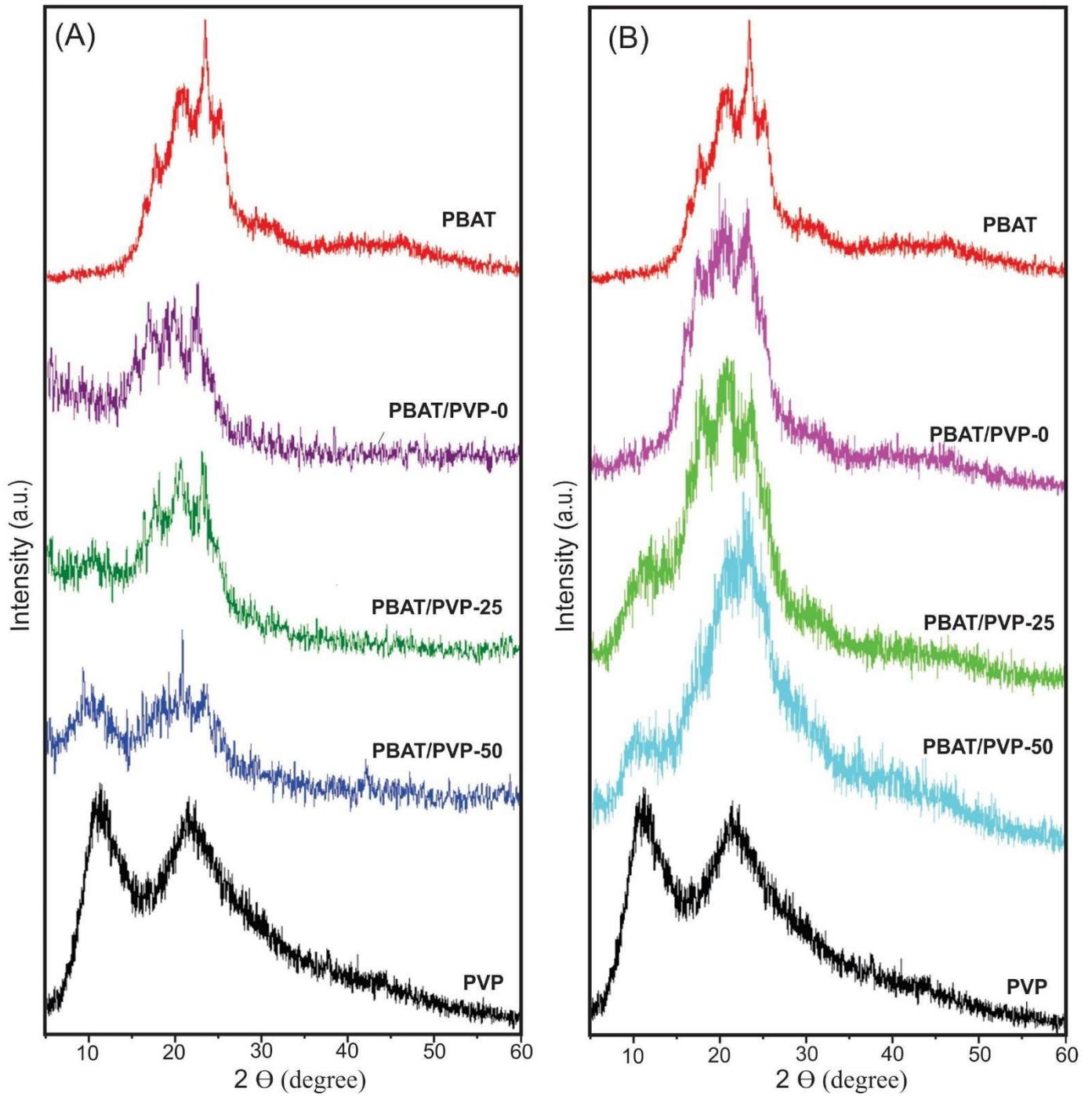


Figure 6. XRD patterns for the polymers and blends: (A) nanofibrous mats and (B) film.

Table 2. Degree of crystallinity of the pure polymers, nanofibers and films.

Pure Polymers		Film	Nanofibers
<i>Samples</i>	<i>Crystallinity (%)</i>	<i>Samples</i>	<i>Crystallinity (%)</i>
PBAT	40.6	PBAT/PVP-0	15.7
PVP	28.2	PBAT/PVP-25	6.5
		PBAT/PVP-50	4.0

The characteristic peaks of PBAT were observed around 17.6°, 20.7°, 23.4°, and 25.2° [39–41] and, for PVP, around 11.2° and 21.5° [42], as can see in Figure 6. All samples have peaks of PBAT, which decrease with the increase of PVP concentration. Table 2 presents the calculated values of the degree of crystallinity, which is lower for films. An exception is observed for PBAT/PVP-25 nanofiber, which could influence the results of biodegradation.

A hypothesis of a lower crystallinity degree of nanofibers could be explained as the faster solvent evaporation provided by SBS, which promotes an accelerated solidification of the polymers, retarding the rearrangements of the chains, and avoiding crystallization process. In the casting technique, the time of solvent evaporation is higher, providing adequate rearranging of chains, providing higher values of crystallinity degrees [43–45]. According to Zong et al [45] a similar result for nanofibrous mats of polyacid latic (PLA) was described. The process of crystallization of the semicrystalline polymer is retarded by faster solidification of the chains stretched at high elongation rates, which difficult crystals formations [45]. Costa et al. described the obtaining of nano- and submicrofibers of PVP and polyvinyl chloride (PVC) with TiO₂ and ZnO produced by SBS, and the conclusions of this paper, the polymer is stretched while the solvent evaporates faster, promoting a structure lower crystalline [46]. Therefore, the SBS technique influenced the modification of the material crystallinity.

Thermal analysis measures the variation of loss weight of the samples with the temperature [47]. TGA analysis were used to investigate the thermal degradability of the films and nanofibers and to obtain the decomposition temperature. TGA and DTG of PBAT, PVP, films and nanofibers are seen in Figure 7 and temperature values in Table 3.

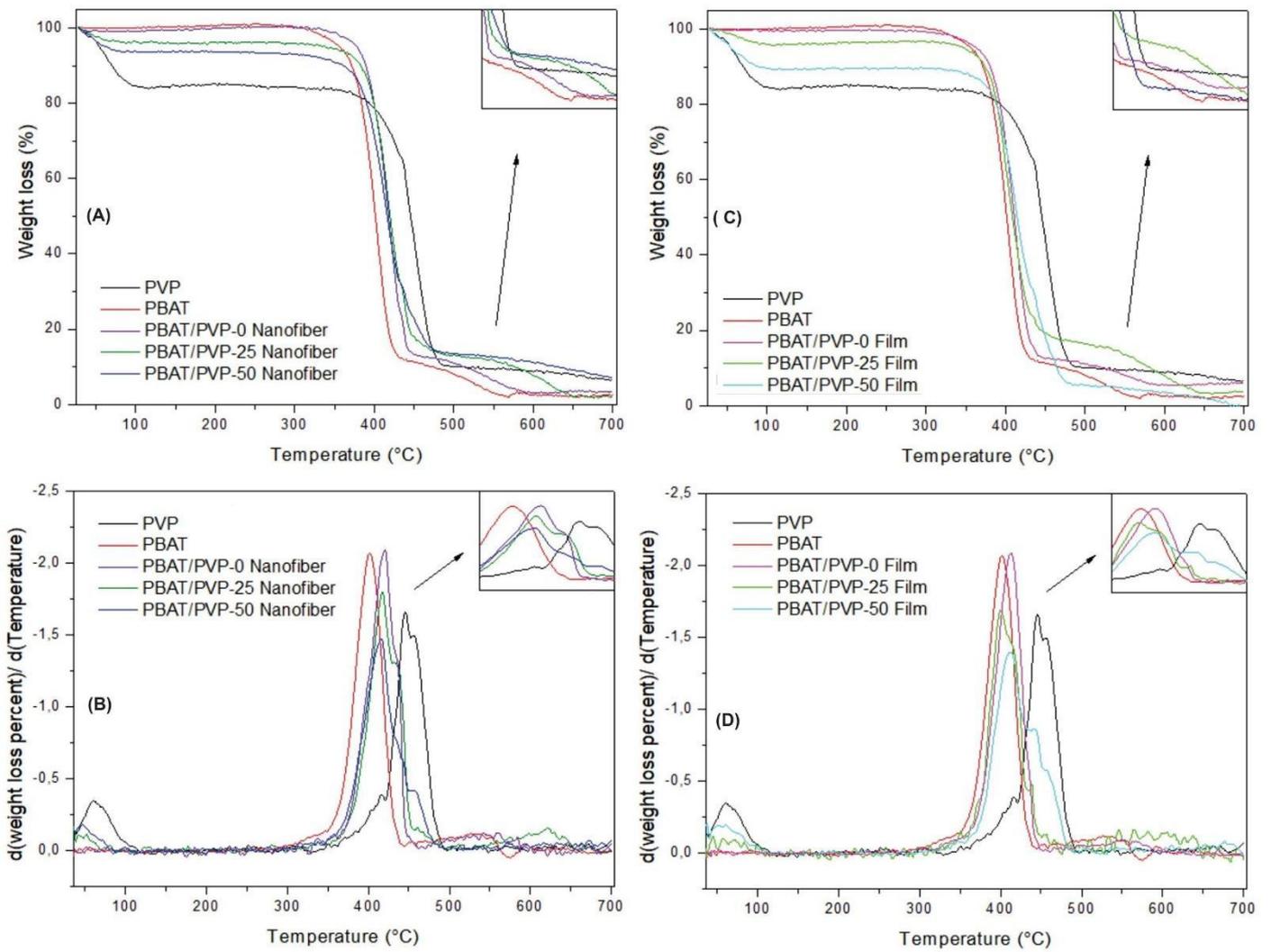


Figure 7. TGA/DTG curves for PBAT/PVP nanofibers (A)/(B) and films (C)/(D), respectively.

Table 3. Temperature of decomposition of the samples: PBAT, PVP, films and nanofibers.

Sample	Decomposition	Weight	Decomposition		Weight	Decomposition	Weight	Residue (600 °C) (%)
	1 st	loss	2 nd		loss	3 rd	loss	
	T_{onset} (°C)	(%)	T_{onset}	T_{endset}	(%)	T_{onset} (°C)	(%)	
			(°C)	(°C)				
PBAT pressed	--	--	379	419	89.0	536	7.0	2.3
PVP powder	60	14.0	409	457	74.0	--	--	8.4
Polymer Films								
PBAT/PVP-0	--	--	380	420	87.0	511	6.5	5.4
PBAT/PVP-25	60-80	3.5	380	422	80.0	540	12.5	3.5
PBAT/PVP-50	60-80	10.1	380	434	85.0	531	2,0	3.4
Polymer Nanofibers								
PBAT/PVP-0	--	--	380	419	87.0	513	8.9	3.0
PBAT/PVP-25	60-80	3.5	380	421	83.0	571	10.4	2.1
PBAT/PVP-50	60-80	5.9	380	427	80.0	--	--	7.0

The thermogram of PBAT (Figure 7) was observed a maximum temperature of thermal degradation around 379 °C with a weight loss of 89%. The sequence of the degradation occurred around 536 °C with a weight loss of 7%. These thermal degradation processes were related to the break of the main polymer chain and terminal groups. The polyesters have several degradable bonds (carbon-oxygen bond, carbon-carbon bond, among others) [48,49], and PBAT had two-step of degradation: i) from 340 °C to 400 °C related to aliphatic copolyester decomposition (adipic acid and 1,4-butanediol); and, ii) from 520 °C and 600 °C, terephthalic acid decomposition (aromatic)[50].

The thermogram of PVP (Figure 7) has also two degradation steps. The first step around 59°C is attributed to humidity loss [51] (weight loss of 14%). The second step around 409°C is related to the thermal degradation of organic constituents of the polymer (weight loss of 74%). The degradation processes of the second step can have occurred by breaking the nitrogen-carbon of carbonyl bond (N-C=O), following by ammonia release and protonation of nitrogen, in other words, decomposition of carbon of pyrrolidine group and main chain degradation [6,8,48,52–55].

The thermograms of PBAT / PVP blends showed loss of both mass characteristic of polymeric matrices, mainly in the first stage, referring to PVP (60 – 80°C, Table 3). Moreover,

DTG curves (Figure 7 (B)) show two-step degradation (with the presence of two additional peaks) attributed to PBAT (1st step: 379 – 435 °C; 2nd step: from 510 °C, Table 3), indicating was not observed bonds between polymers [49,56–59]. PVP is more thermally stable than PBAT, however, the addition of PVP in the samples was not able to modify or increase the first step of degradation. This fact indicates the degradation processes occur separately for each polymer, and PVP could be dispersed in the polymeric matrix of PBAT. In literature, binary mixtures can present distinct characteristic morphologic [48,60,61].

3.2 Biodegradation assay

The results of the biodegradability of the samples are shown in Figure 8, which consists of CO₂ emission of the respirometry in the inoculum (soil). This assay is more important to study the microbial activity degradability of samples of this paper [62,63].

PVP and PBAT reveal significant differences between the 2nd and 10th weeks. The hypothesis of this difference is because PBAT is an aliphatic copolyester (adipic acid and 1,4-butanediol) with short-chain and the degradation break these chains more easily than PVP. After the 10th week, the accumulated CO₂ did not present differences for all samples. This fact is related to the results of the crystallinity degree, as can see in Table 2. In literature, biodegradation processes occur due to the fission of the main chain in crystalline and semicrystalline domains in polymers [64].

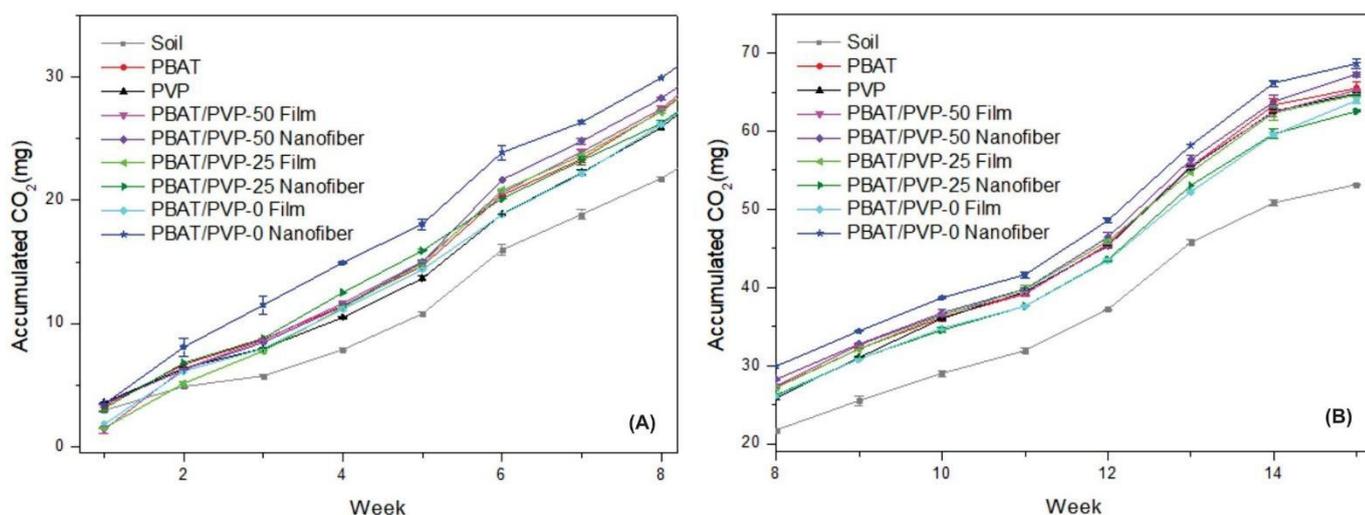


Figure 8. CO₂ released during the biodegradation process for all samples. (A) 0 to 8 weeks and (B) 8 to 15 weeks.

PBAT/PVP-0 nanofiber showed faster biodegradability during the assay, indicated by a greater amount of accumulated CO₂ (Figure 8). Meanwhile, PBAT/PVP-25 and PBAT/PVP-50 did not show differences until the 5th weeks. PBAT/PVP-50 accumulated more amount of CO₂ than PBAT/PVP-25 from 6th weeks. This result occurs due to the difference between the average diameters of the fibers (Figure 2 (F)) and the crystallinity degree: PBAT/PVP-25 has a greater diameter and higher crystallinity degree than PBAT/PVP-50. This fact generated samples with more compaction of the nanofibrous mats, avoiding microbial activity [65–70].

The biodegradation of the films showed a longer time than nanofibers, in other words, PVP incorporation was favorable for more microbial activity related to samples without it (PBAT/PVP-0). However, higher degradability was noted only from the 5th week of the assay; the blends have a lower crystallinity degree. It is worth mentioning the samples with PVP showed a lower crystallinity degree in relation to PBAT/PVP-0. In literature, amorphous regions degrade faster than crystalline domains [20,22,71].

The accumulated amount of CO₂ of all nanofibers was greater than films and the polymeric matrix pure. The PBAT/PVP-0 nanofibrous mats presented higher degradation in relation to PBAT and PBAT/PVP-0 film. The morphologic distinction of nanofiber (crystallinity degree of 1.8% and average diameter of 293 nm), film (crystallinity degree of 15.7%) and PBAT pure (crystallinity degree of 40.6%) are related to this result. Nanostructured materials have a greater surface area and facilitate the microbial activity, and this fact is observed for nanofiber and films [65].

Therefore, the nanofibrous mats were promising alternatives for different applications with potential as encapsulating agents of delivery of chemicals during the processes of degradation of the mats.

3.3 Application of PBAT/PVP nanofibrous mats in germination tests

The germination tests of grass (*Brachiaria decumbens*) for control (only the paper) and PBAT/PVP-50 nanofiber without and with 0.02 g.mL⁻¹ of Alion (**Table 4**).

Table 4. Germination test of brachiaria seeds, using PBAT nanofibers with different concentrations of PVP with herbicide (Alion).

Sample	% Brachial germination	
	7 days	14 days
PBAT/PVP-0	52,8 ± 4,1 ^a	93,0 ± 5,0 ^a
PBAT/PVP-25	21,0 ± 5,3 ^b	48,8 ± 5,0 ^b
PBAT/PVP-50	3,3 ± 1,5 ^c	5,8 ± 2,5 ^c
Control (+)*	0 ^d	0 ^d

*Positive control (0.02 g.mL⁻¹ concentration of herbicide in water). Values represent mean ± standard deviation (n=50).

Table 4 shows that the nanofibrous mats with herbicide showed greater efficiency in the inhibitory action on the germination of brachiaria. However, PBAT / PVP-0 did not inhibit the germinative action of the seeds. This behavior may be associated with the ability to encapsulate the herbicide by PBAT during the spinning process. According to the literature, encapsulating agents they can present different physical-chemical characteristics such as hydrophobicity or hydrophilicity, low hygroscopicity, and good capacity for incorporating materials [72,73]. Therefore, such observations corroborate the hypothesis that PBAT acts as an encapsulating agent.

The mats with PVP showed great efficiency on the inhibition during the germination period of the seeds with significant differences ($p < 0.05$) (Table 4). Such behavior may be associated with the affinity of PVP with the herbicide since both have a hydrophilic profile. This affinity is enhanced by increasing the concentration of PVP in the nanofiber blankets, maintaining the behavior of the encapsulated material (herbicide) to the PBAT/PVP nanofibers. However, it is possible that the germicidal action of the nanofibrous mats is due to the presence of residues of the herbicide on the surfaces of the fibers. During the process of fiber formation and solvent evaporation, some sprinkling of the herbicide on the fiber surface may have occurred. Thus, showing a quick response to the germicidal action of the material, during the analysis period of 14 days, by leaching the surface of the nanofiber material.

It is possible that during the process of degradation of the mats, the encapsulated material is gradually released into the environment. However, the speed of dissemination of the herbicide in the environment must be in accordance with the speed of growth of the crop. That is, fast-growing crops will need nanofiber materials with a higher concentration of PVP, but in the case of slower crops, lower concentrations of PVP, even with the action leaching process

(watering period) (Figure 8 and Table 4), the highest concentration of the active material can be found inside the PBAT nanofiber. Research has shown the efficiency of using encapsulated herbicidal materials, for a prolonged period, without using overdoses in the environment. According to Morota et al. [26], the use of encapsulated herbicides during the production of fluted trees can reduce the growth of weeds. Faber et al. [74], demonstrated the efficiency of Alion released into the environment, gradually, was observed after six months. Grey et al. [75] showed the effectiveness of Indaziflan over four years and a reduction in quantity and applications was observed gradually.

4. Conclusions

PBAT/PVP blend nanofibrous mats were successfully produced by the Solution Blow Spinning (SBS) technique. Moreover, all blend nanofibers presented greater parameters for biodegradation and germicidal action in brachiariae. Studies on PBAT and PVP interactions are little explored in the literature. Furthermore, the nanofibrous mats with herbicide showed a satisfactory reduction in the growth of the grass. The effect of this interaction and the techniques difference used (SBS and casting) did have a direct influence structural parameters (FTIR). Furthermore, the effects of the parameters SBS technique were evaluated and associated with changes in the chemical behavior of nanofibers in relation to the casting film. These parameters were associated with changes in obtained nanofiber morphology.

The accumulation of CO₂ from the biodegradation of nanofibers was greater than in films. This behavior was due to the rapid evaporation of the solvent for the nanofibers (greater contact area) in relation to the films (low evaporation rate), affecting the crystallization process, as observed in the XRD and FTIR spectra. In this case, it is believed that the parameters used for spinning promoted a possible orientation of the polymer chains, which was not observed for the films. In addition, the PVP promoted a decrease in the degree of crystallinity. In addition, the incorporation of PVP provided greater biodegradation in the blends. PVP concentration in the nanofiber can be modified according to the application in agriculture, that is, according to the growth speed of the crop, presenting great diversity and versatility.

Therefore, biodegradable polymers are of great industrial interest due to their sustainable potential. However, such polymers are difficult to commercialize due to competition with non-biodegradable polymers (for example, basic plastics). Such barriers are low cost and consumer familiarity. The results of this research suggest that the PBAT/PVP nanofibrous spun-mats by SBS are a greater contribution to the innovation of materials.

Furthermore, these materials can be used in applications such as agriculture and food packaging.

CRedit authorship contribution statement

Ana Carolina C. Lemos: polymers synthesis and writing. **Kelvi W. E. Miranda:** writing and editing.

Júlio C. Ugucioni: writing and editing. **Lucas R. F. Figueiredo:** characterization of nanofibers.

Eliton S. Medeiros: characterization of nanofibers. **Heloísa O. dos Santos:** germination test.

Joaquim P. da Silva: review & editing. **Juliano E. de Oliveira:** Funding acquisition, supervision, review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors thank FINEP/MCT, CNPq (440133/2020-3; 302469/2018-4), CAPES, and FAPEMIG (APQ-01505-15, APQ-00906-17) for their financial support.

References

- [1] S.A. Ashter, Types of Biodegradable Polymers, 2016. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-39396-6.00005-1>.
- [2] G.F. Brito, P. Agrawal, E.M. Araújo, T.J.A. Mélo, Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes, Rev. Eletrônica Mater. e Process. 62 (2011) 127–139.
- [3] F.A. da Silva, D. Rabelo, O Uso Sustentável de Polímeros, Rev. Process. Químicos. 11 (2017) 9–16. <https://doi.org/10.19142/rpq.v11i21.387>.
- [4] S.A. Casarin, J.A.M. Agnelli, S.M. Malmonge, F. Rosário, Blendas PHB/copoliésteres biodegradáveis: biodegradação em solo, Polímeros. 23 (2013) 115–122. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282013005000003>.
- [5] S. Toosi, H. Naderi-Meshkin, F. Kalalinia, M.T. Peivandi, H. HosseinKhani, A.R. Bahrami, A. Heirani-Tabasi, M. Mirahmadi, J. Behravan, PGA-incorporated collagen: Toward a biodegradable composite scaffold for bone-tissue engineering, J. Biomed. Mater. Res. Part A.

104 (2016) 2020–2028. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35736>.

[6] S.-Y. Gu, K. Zhang, J. Ren, H. Zhan, Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends, *Carbohydr. Polym.* 74 (2008) 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.01.017>.

[7] T.F. Conceição, J.R. Bertolino, G.M.O. Barra, S.L. Mireski, A.C. Joussef, A.T.N. Pires, Preparation and characterization of poly(ether ether ketone) derivatives, *J. Braz. Chem. Soc.* 19 (2008). <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000100016>.

[8] S.R. Narayanan, S.-P. Yen, L. Liu, S.G. Greenbaum, Anhydrous Proton-Conducting Polymeric Electrolytes for Fuel Cells, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 3942–3948. <https://doi.org/10.1021/jp054167w>.

[9] J. V. Piovesan, A. Spinelli, Determination of Quercetin in a Pharmaceutical Sample by Square-Wave Voltammetry Using a Poly(vinylpyrrolidone)-Modified Carbon-Paste Electrode, *J. Braz. Chem. Soc.* (2014). <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140019>.

[10] G. Bianco, M.S. Soldi, E.A. Pinheiro, A.T.N. Pires, M.H. Gehlen, V. Soldi, Thermal stability of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere, *Polym. Degrad. Stab.* 80 (2003) 567–574. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00053-3).

[11] E.S. Medeiros, G.M. Glenn, A.P. Klamczynski, W.J. Orts, L.H.C. Mattoso, Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 2322–2330. <https://doi.org/10.1002/app.30275>.

[12] K.W.E. Miranda, L.H.C. Mattoso, J.D. Bresolin, S.Z. Hubinger, E.S. Medeiros, J.E. de Oliveira, Polystyrene bioactive nanofibers using orange oil as an ecofriendly solvent, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 47337. <https://doi.org/10.1002/app.47337>.

[13] R.G.F. Costa, J.E. de Oliveira, G.F. de Paula, P.H. de S. Picciani, E.S. de Medeiros, C. Ribeiro, L.H.C. Mattoso, Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica, *Polímeros.* 22 (2012) 170–177. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000026>.

[14] J.L. Daristotle, A.M. Behrens, A.D. Sandler, P. Kofinas, A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 34951–34963. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12994>.

[15] X. Zhang, B.G. Min, S. Kumar, Solution spinning and characterization of poly(vinyl alcohol)/soybean protein blend fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 716–721.

<https://doi.org/10.1002/app.12699>.

- [16] A.M. Behrens, B.J. Casey, M.J. Sikorski, K.L. Wu, W. Tutak, A.D. Sandler, P. Kofinas, In Situ Deposition of PLGA Nanofibers via Solution Blow Spinning, *ACS Macro Lett.* 3 (2014) 249–254. <https://doi.org/10.1021/mz500049x>.
- [17] D.L. Costa, R.S. Leite, G.A. Neves, L.N. de L. Santana, E.S. Medeiros, R.R. Menezes, Synthesis of TiO₂ and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning, *Mater. Lett.* 183 (2016) 109–113. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.073>.
- [18] G.C. Dadol, K.J.A. Lim, L.K. Cabatingan, N.P.B. Tan, Solution blow spinning–polyacrylonitrile–assisted cellulose acetate nanofiber membrane, *Nanotechnology.* 31 (2020) 345602. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab90b4>.
- [19] J. González-Benito, J. Teno, G. González-Gaitano, S. Xu, M.Y. Chiang, PVDF/TiO₂ nanocomposites prepared by solution blow spinning: Surface properties and their relation with S. Mutans adhesion, *Polym. Test.* 58 (2017) 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.12.005>.
- [20] J.E. Oliveira, L.H.C. Mattoso, W.J. Orts, E.S. Medeiros, Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/409572>.
- [21] M. Kumar Trivedi, G. Nayak, S. Patil, Impact of Biofield Treatment on Chemical and Thermal Properties of Cellulose and Cellulose Acetate, *J. Bioeng. Biomed. Sci.* 05 (2015). <https://doi.org/10.4172/2155-9538.1000162>.
- [22] I.I. Vlasova, A.A. Kapralov, Z.P. Michael, S.C. Burkert, M.R. Shurin, A. Star, A.A. Shvedova, V.E. Kagan, Enzymatic oxidative biodegradation of nanoparticles: Mechanisms, significance and applications, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 299 (2016) 58–69. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2016.01.002>.
- [23] Y. Li, D.E. Wurster, The Effects of Curing and Casting Methods on the Physicochemical Properties of Polymer Films, *AAPS PharmSciTech.* 19 (2018) 2740–2749. <https://doi.org/10.1208/s12249-018-1113-1>.
- [24] 1999 ABNT, NBR 14283. Resíduos sólidos: Determinação da biodegradação pelo método respirométrico., 1999.

- [25] R. BARTHA, D. PRAMER, Features of a Flask and Method for Measuring the Persistence and Biological Effects of Pesticides in Soil, *Soil Sci.* 100 (1965) 68–70. <https://doi.org/10.1097/00010694-196507000-00011>.
- [26] F.K. Morota, D.F. Biffe, R.R. Mendes, M.D. Mattiuzzi, R.T. Raimondi, L.R. Fernandes, MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM FRUTÍFERAS TROPICAIS: ABACAXIZEIRO, BANANEIRA, COQUEIRO, MAMOEIRO E MARACUJAZEIRO, *Rev. Bras. Herbic.* 19 (2020). <https://doi.org/10.7824/rbh.v19i1.656>.
- [27] Brasil, Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. Secretaria de defesa agropecuária. Regras para análise de sementes, 2009.
- [28] J. Oliveira, G.S. Brichi, J.M. Marconcini, L.H.C. Mattoso, G.M. Glenn, E.S. Medeiros, Effect of solvent on the physical and morphological properties of poly(lactic acid) nanofibers obtained by solution blow spinning, *J. Eng. Fiber. Fabr.* 9 (2014) 117–125.
- [29] A. Alemdar, M. Sain, Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 557–565. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.05.044>.
- [30] A. Chuachamsai, S. Lertviriyasawat, P. Danwanichakul, Spinnability and Defect Formation of Chitosan / Poly Vinyl Alcohol Electrospun Nanofibers, *Water.* 13 (2008) 24–29. https://www.researchgate.net/publication/266873259_Spinnability_and_Defect_Formation_of_ChitosanPoly_Vinyl_Alcohol_Electrospun_Nanofibers.
- [31] M. Teodorescu, M. Bercea, Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 54 (2015) 923–943. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.979506>.
- [32] F. Haaf, A. Sanner, F. Straub, Polymers of n-vinylpyrrolidone: Synthesis, characterization and uses, *Polym. J.* 17 (1985) 143–152. <https://doi.org/10.1295/polymj.17.143>.
- [33] BASF - The Chemical Company, ecoflex® F Blend C1200, (2013) 3. www.plasticsportal.eu/ecoflex.
- [34] R. Herrera, L. Franco, A. Rodríguez-Galán, J. Puiggali, Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate- co -terephthalate)s, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 40 (2002) 4141–4157. <https://doi.org/10.1002/pola.10501>.
- [35] A.C. Angood, J.L. Koenig, Infrared Studies of Chain Folding in Polyethylene Oxide, *J.*

Appl. Phys. 39 (1968) 4985–4990. <https://doi.org/10.1063/1.1655897>.

[36] K.H. Lee, K.W. Kim, A. Pesapane, H.Y. Kim, J.F. Rabolt, Polarized FT-IR study of macroscopically oriented electrospun nylon-6 nanofibers, *Macromolecules*. 41 (2008) 1494–1498. <https://doi.org/10.1021/ma701927w>.

[37] P.C. de Faria, A.A. Martin, N.P. Alves, Characterization Infrared (IR) and Surface electron microscopy (SEM) of asymmetric membranes based on Poly (acrylonitrile-co-vinyl acetate), *Matéria (Rio Janeiro)*. 22 (2017). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0108>.

[38] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO UMA PARTE DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO, in: LTC (Ed.), *Identificação Espectrométrica Compost. Orgânicos*, 7a, 2006: pp. 70–122. http://coral.ufsm.br/quimica_organica/images/IV.pdf.

[39] F. Chivrac, Z. Kadlecová, E. Pollet, L. Avérous, Aromatic Copolyester-based Nanobiocomposites: Elaboration, Structural Characterization and Properties, *J. Polym. Environ.* 14 (2006) 393–401. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0033-4>.

[40] X.Q. Shi, H. Ito, T. Kikutani, Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 11442–11450. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.065>.

[41] X. Li, D. Tan, L. Xie, H. Sun, S. Sun, G. Zhong, P. Ren, Effect of surface property of halloysite on the crystallization behavior of PBAT, *Appl. Clay Sci.* 157 (2018) 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.02.005>.

[42] R. Poonguzhali, S.K. Basha, V.S. Kumari, Synthesis and characterization of chitosan/poly (vinylpyrrolidone) biocomposite for biomedical application, *Polym. Bull.* 74 (2017) 2185–2201. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1831-z>.

[43] D.L. Costa, R.S. Leite, G.A. Neves, L.N. de L. Santana, E.S. Medeiros, R.R. Menezes, Synthesis of TiO₂ and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning, *Mater. Lett.* 183 (2016) 109–113. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.073>.

[44] P. Wen, D.-H. Zhu, K. Feng, F.-J. Liu, W.-Y. Lou, N. Li, M.-H. Zong, H. Wu, Fabrication of electrospun polylactic acid nanofilm incorporating cinnamon essential oil/ β - cyclodextrin inclusion complex for antimicrobial packaging, *Food Chem.* 196 (2016) 996–1004. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.043>.

- [45] X. Zong, S. Ran, D. Fang, B.S. Hsiao, B. Chu, Control of structure, morphology and property in electrospun poly(glycolide-co-lactide) non-woven membranes via post-draw treatments, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 4959–4967. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00464-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00464-6).
- [46] A.C. dos Santos, *Circuitos Eletrônicos e Lei de Conservação da Energia*, (2016). <https://www.efeitojoule.com/> (accessed January 1, 2017).
- [47] J.G. Pereira, F. Okumura, L.A. Ramos, É.T.G. Cavalheiro, J.A. Nóbrega, Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos, *Quim. Nova*. 32 (2009) 1661–1666. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600052>.
- [48] R. Al-Itry, K. Lamnawar, A. Maazouz, Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1898–1914. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028>.
- [49] S.W. Ko, M.K. Hong, B.J. Park, R.K. Gupta, H.J. Choi, S.N. Bhattacharya, Morphological and rheological characterization of multi-walled carbon nanotube/PLA/PBAT blend nanocomposites, *Polym. Bull.* 63 (2009) 125–134. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0072-9>.
- [50] J.B. Azevedo, J.D. Viana, L.H. de Carvalho, E.L. Canedo, Characterization of composites made from biodegradable polymer and rice husk using two processing techniques, *Matéria (Rio Janeiro)*. 21 (2016) 391–406. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620160002.0037>.
- [51] N.M. Al-Hada, E.B. Saion, A.H. Shaari, M.A. Kamarudin, M.H. Flaifel, S.H. Ahmad, S.A. Gene, A Facile Thermal-Treatment Route to Synthesize ZnO Nanosheets and Effect of Calcination Temperature, *PLoS One*. 9 (2014) e103134. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0103134>.
- [52] F. V. Ferreira, L.S. Cividanes, R.F. Gouveia, L.M.F. Lona, An overview on properties and applications of poly(butylene adipate- co -terephthalate)-PBAT based composites, *Polym. Eng. Sci.* 59 (2019) E7–E15. <https://doi.org/10.1002/pen.24770>.
- [53] H. Moustafa, A.M. Youssef, N.A. Darwish, A.I. Abou-Kandil, Eco-friendly polymer composites for green packaging: Future vision and challenges, *Compos. Part B Eng.* 172 (2019) 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.048>.

- [54] V. Siracusa, N. Lotti, A. Munari, M. Dalla Rosa, Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments, *Polym. Degrad. Stab.* 119 (2015) 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.026>.
- [55] M. Kumar, S. Mohanty, S.K. Nayak, M. Rahail Parvaiz, Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8406–8415. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.075>.
- [56] G. Guo, C. Zhang, Z. Du, W. Zou, H. Tian, A. Xiang, H. Li, Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends, *Ind. Crops Prod.* 74 (2015) 731–736. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.009>.
- [57] X. Wang, S. Peng, H. Chen, X. Yu, X. Zhao, Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization, *Compos. Part B Eng.* 173 (2019) 107028. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107028>.
- [58] S. Xiang, L. Feng, X. Bian, G. Li, X. Chen, Evaluation of PLA content in PLA/PBAT blends using TGA, *Polym. Test.* 81 (2020) 106211. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106211>.
- [59] A.G. Rosenberger, D.C. Dragunski, E.C. Muniz, A.N. Módenes, H.J. Alves, C.R.T. Tarley, S.A.S. Machado, J. Caetano, Electrospinning in the preparation of an electrochemical sensor based on carbon nanotubes, *J. Mol. Liq.* 298 (2020) 112068. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112068>.
- [60] D.L. Costa, R.S. Leite, G.A. Neves, L.N. de L. Santana, E.S. Medeiros, R.R. Menezes, Synthesis of TiO₂ and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning, *Mater. Lett.* 183 (2016) 109–113. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.073>.
- [61] N.A. Betti, Thermogravimetric Analysis on PVA / PVP Blend Under Air Atmosphere, *Eng. Technol. J.* 34 (2016) 2433–2441. <https://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=123661>.
- [62] F.B. Ambrosio, D.A. Alves, G.J.M. Fechine, ESTUDO DA BIODEGRADABILIDADE DE POLÍMEROS POR MEIO DO RESPIRÔMETRO DE BARTHA, *Rev. Mackenzie Eng. E Comput.* 11 (2012) 46–55. <http://editorarevistas.mackenzie.br/index.php/rmec/article/view/3682>.

- [63] M.R. Campagner, V.A. da S. Moris, L.M. Pitombo, J.B. do Carmo, J.M.F. de Paiva, Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos: preparação, propriedades e avaliação da biodegradação, *Polímeros*. 24 (2014) 740–751. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1700>.
- [64] A.J. dos Santos, L.V. Oliveira Dalla Valentina, A.A. Hidalgo Schulz, M.A. Tomaz Duarte, From obtaining to degradation of PHB: A literature review. Part II, *Ing. y Cienc.* 14 (2018) 207–228. <https://doi.org/10.17230/ingciencia.14.27.9>.
- [65] E.L. de Paula, V. Mano, Preparação, caracterização e estudos de biodegradação de blendas à base de PDLLA e PVP, *Quim. Nova*. 35 (2012) 1084–1089. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000600003>.
- [66] I. Taiatele Junior, T.C. Dal Bosco, J. Bertozzi, R.N. Michels, S. Mali, Biodegradability assessment of starch/glycerol foam and poly(butylene adipate-co-terephthalate)/starch film by respirometric tests, *Brazilian J. Food Technol.* 23 (2020). <https://doi.org/10.1590/1981-6723.24818>.
- [67] E. Stasi, A. Giuri, F. Ferrari, V. Armenise, S. Colella, A. Listorti, A. Rizzo, E. Ferraris, C. Esposito Corcione, Biodegradable Carbon-based Ashes/Maize Starch Composite Films for Agricultural Applications, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 524. <https://doi.org/10.3390/polym12030524>.
- [68] R. Muthuraj, M. Misra, A.K. Mohanty, Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.42189>.
- [69] M.P. Arrieta, J. López, D. López, J.M. Kenny, L. Peponi, Biodegradable electrospun bionanocomposite fibers based on plasticized PLA–PHB blends reinforced with cellulose nanocrystals, *Ind. Crops Prod.* 93 (2016) 290–301. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.058>.
- [70] N. Altaee, G.A. El-Hiti, A. Fahdil, K. Sudesh, E. Yousif, Biodegradation of different formulations of polyhydroxybutyrate films in soil, *Springerplus*. 5 (2016) 762. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2480-2>.
- [71] D. Kai, S.S. Liow, X.J. Loh, Biodegradable polymers for electrospinning: Towards biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. C*. 45 (2014) 659–670. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.051>.

- [72] C.R.F. SANTOS, A.B.; FERREIRA, V.P.; GROSSO, Microcápsulas: Uma alternativa viável. Microencapsulação de produtos sensíveis à oxidação óleo-resina de páprica., *Biotechnol. Ciência e Desenvol.* (2000) 26–30. <https://www.yumpu.com/user/biotecnologia.com.br/11>.
- [73] R. ANSON, *Microencapsulation for Enhanced Textile Performance*, V.12, nº 1, Textiles Intelligence Ltd, Wilmslow, Cheshire, UK, 2005.
- [74] B. Faber, T. Bean, O. Daugovish, J. De Soto, A. Howell, Comparison of three herbicides and combinations for weed management in citrus, *Citrus Res. Technol.* 37 (2016) 94–97. <https://doi.org/10.4322/crt.icc129>.
- [75] T.L. Grey, K. Rucker, L. Wells, X. Luo, Response of young pecan trees to repeated applications of indaziflam and halosulfuron, *HortScience.* 53 (2018) 313–317. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI12588-17>.
<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386103004646>>.

CAPITULO III
COOPARTICIPAÇÃO EM PROJETOS

1 – PATENTE

Título - NANOFIBRAS POLIMÉRICAS PARA LIBERAÇÃO LENTA DE INSUMOS AGRÍCOLAS

Número do Processo: BR 10 2018 074495 0

Data: 27/11/2018

Inventores - JOAQUIM PAULO DA SILVA, LEONIDAS CARRIJO AZEVEDO MELO, JULIANO ELVIS DE OLIVEIRA, ANA CAROLINA CORTEZ LEMOS, CAIO MATHEUS DE SOUZA LOPES, ELITON SOUTO DE MEDEIROS, JEFFERSON SANTANA DA SILVA CARNEIRO

Depositantes - UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS, FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DE MINAS GERAIS

RESUMO

A manta nanoestruturada biodegradável para liberação lenta de insumos agrícolas objetiva o controle da disponibilidade de insumos na agricultura em diferentes formas de aplicação (solo, sementes, parte aérea de plantas). O produto utiliza a técnica de fiação por sopro em solução para produção das mantas nanoestruturadas, tendo como matriz os polímeros e/ou biopolímeros biodegradáveis. Além disso, apresenta a função de reter a umidade do solo, através da redução da velocidade de evaporação da água. A manta é obtida utilizando uma técnica de elevada produtividade e reprodutibilidade, baixo custo, elevada diversidade no uso de matrizes poliméricas e/ou biopoliméricas, diversidade do uso de solventes e/ou combinações de solventes e é altamente eficiente quanto à aplicação em diferentes superfícies. O produto desempenhará duas funções: liberação lenta de insumos agrícolas de forma projetada para a demanda de cada cultura agrícola e retenção da umidade do solo. O produto é composto de manta biodegradável contendo insumos agrícolas, elaborada à base de nanofibras de polímeros e/ou biopolímeros de fontes renováveis e não renováveis. As nanofibras poderão ser produzidas em plantas industriais ou mesmo produzidas e aplicadas in situ.

2 – CAPITULO DO LIVRO

BIODEGRADABLE POLYMER NANOFIBERS APPLIED IN SLOW RELEASE SYSTEMS FOR AGRI-FOOD APPLICATIONS

Authors - Danilo Martins, Vanessa P. Scagion, Rodrigo Schneider, Ana Carolina C. Lemos, Juliano Oliveira, Daniel S. Correa

ABSTRACT

Polymer nanofibers possess remarkable properties including high aspect ratio, nanoscale diameters, mechanical flexibility, varied morphology and porosity and large surface area for bulk or surface modification. These features make them highly potential for technological applications, where active components can be added to the nanofibers depending on the specific target application. Polymer nanofibers can be produced by several techniques, but electrospinning (ES) and solution blow-spinning (SB-Spinning) are two techniques of utmost importance, once they allow controlling the nanofibers features, including diameter and morphology, combined at a high production rate. Such polymer nanofibers have been applied in biotechnological and medical applications, sensors, catalysts and pollutant adsorption platforms. In agriculture, specifically, nanofibers can be used in the design of slow release systems using biodegradable micro- and nanofibers containing active compounds such as antibiotics, fertilizers and pesticides. Such systems can increase the application efficiency by using a smaller amount of the active material, reducing costs and toxicity-related problems. In this context, in this book chapter the recent developments of biodegradable nanofibers produced by ES and SB-Spinning containing active compounds for slow release system aiming at agricultural and food applications are reviewed and presented.

Cite this chapter as:

Martins D., Scagion V.P., Schneider R., Lemos A.C.C., Oliveira J., Correa D.S. (2019) Biodegradable Polymer Nanofibers Applied in Slow Release Systems for Agri-Food Applications. In: Gutiérrez T. (eds) *Polymers for Agri-Food Applications*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-19416-1_15

3 – ARTIGO 1

SULFONATED KRAFT LIGNIN ADDITION IN UREA–FORMALDEHYDE RESIN: THERMOKINETIC ANALYSIS

February 2019 *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 137(5)

DOI: 10.1007/s10973-019-08075-1

Authors:

Caio Vinicius Lima Natarelli - Universidade Federal de São Carlos

Ana Carolina Cortez Lemos - Universidade Federal de Lavras (UFLA)

Maíra Reis de Assis - Universidade Federal de Lavras (UFLA)

G.H.D. Tonoli - Universidade Federal de Lavras (UFLA)

Paulo Fernando Trugilho - Universidade Federal de Lavras (UFLA)

J.M. Marconcini - Brazilian Agricultural Research Corporation (EMBRAPA)

Juliano Elvis de Oliveira - Universidade Federal de Lavras (UFLA)

ABSTRACT

Urea–formaldehyde (UF) resins are widely used over the world as an adhesive, principally in the civil construction, but its use leads to formaldehyde emissions when exposed to higher temperatures. In this way, the aim of this study was to evaluate the partial replacement of adhesives made of UF resin by sulfonated Kraft lignin, up to 30 mass%, and study its effects on the mechanism and on the kinetic/thermodynamic parameters of the thermal degradation, as well as on the thermal stability of the UF resin through thermogravimetric analysis and using isoconversional methods. The results showed that the lignin addition to the UF resin was beneficial, as there was synergy between the materials and verification of enhancement of thermal stability. Aside from the changes in the thermal behavior, the probable reduction of the emission of formaldehyde in the second step of degradation of the UF resin was also observed. These results indicate that the lignin can be used as a potential material to partially replace the UF resin.

Citação:

Lima Natarelli, Caio Vinicius & Lemos, Ana & Assis, Maíra & Tonoli, G.H.D. & Trugilho, Paulo & Marconcini, J.M. & Oliveira, Juliano. (2019). Sulfonated Kraft lignin addition in urea–formaldehyde resin: Thermokinetic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 137. 10.1007/s10973-019-08075-1.

4– ARTIGO 2: EM SUBMISSÃO

Statistical analysis of the production parameters for preparing nanofibrous mats of PBAT/PVP blends by solution blow spinning

Leonardo Almeida Freire¹, Ana Carolina Cortez Lemos², Kelvi Wilson Evaristo Miranda², Joaquim Paulo da Silva³, Juliano Elvis de Oliveira^{1}*

¹ Department of Engineering (DEG), Federal University of Lavras (UFLA), 37200-900, Lavras - MG, Brazil.

² Graduate Program in Biomaterial Engineering, Federal University of Lavras (UFLA), 37200-900, Lavras - MG, Brazil.

³ Department of Physics (DFI), Federal University of Lavras (UFLA), 37200-900, Lavras - MG, Brazil.

* Corresponding Author: juliano.oliveira@ufla.br

ABSTRACT

The present study aimed to study the effect of the processing parameters of the solution blow spinning (SBS) technique on the formation of poly(butylene-adipate-co-terephthalate) (PBAT) and poly(vinylpyrrolidone) (PVP) nanofibers. A 3^{4-1} fractional factorial statistical model with three levels and four factors was applied, and the factors included the concentration of PVP (wt.%) in the PBAT polymer matrix, pressurized air pressure (psi), working distance (cm), and feed rate (mL.h^{-1}). The linear and quadratic effects were analyzed using a Pareto chart and verified in a well-adjusted response surface model. The PVP concentration and working distance had a significant effect on the production of nanofibers. The nanofibrous mats were evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and had a mean diameter ranging from 164 to 656 nm. A higher concentration of PVP and a shorter working distance resulted in a lower mean fiber diameter. In addition, X-ray diffraction (XRD) revealed an increase in the degree of crystallinity of the produced polymer blend due to a degree of packing among the polymer molecules. However, the addition of PVP to the polymer matrix is associated with a reduction in the degree of crystallinity of the nanofibrous mat.

Keywords: SBS, blends, polymer, optimization, nanomaterials

5- PARTICIPAÇÃO NO EDITAL

Chamada Pública CNPq/ MCTIC/SEMPI N° 01/2020

Empreendimentos e soluções de base tecnológica na área de Grafeno.

O objetivo da chamada é selecionar e apoiar propostas de pesquisa aplicada, desenvolvimento tecnológico e inovação que visem gerar empreendimentos e soluções de base tecnológica, tendo como principal objeto o Grafeno - geração de Produto Mínimo Viável – MVP e iniciação de uma startup.

Tema: Dispositivos para aumento da produtividade no agronegócio (Agro 4.0).

Título da Proposta: Nanossistemas para Liberação de Nutrientes aplicados à Agricultura 4.0.

Resumo

As décadas de 60, 70 e 80 foram marcadas por intensas mudanças econômicas, sociais e agrárias no Brasil, onde teve início e intensificação do uso de agroquímicos. O desenvolvimento de materiais sustentáveis, que agridam menos a natureza, tende a ser uma ótima alternativa tanto para a proteção ambiental, quanto para o desenvolvimento industrial. A manta nanoestruturada biodegradável para liberação lenta de insumos agrícolas tem por objetivo o controle da disponibilidade de insumos na agricultura para diferentes tipos de cultivos, sendo inicialmente aplicadas na floricultura. O produto utiliza a técnica de fiação por sopro em solução para produção das mantas nanoestruturadas, tendo como matriz os polímeros e/ou biopolímeros biodegradáveis. Para adição dos variados nutrientes utiliza-se o grafeno que, devido sua elevada área superficial, proporciona adição de variados tipos de nutrientes indispensáveis para as culturas. Além de nutrir a planta, a manta retém a umidade do solo, através da redução da velocidade de evaporação da água. O produto é obtido utilizando uma técnica de elevada produtividade e reprodutibilidade, além de baixo custo. Além disso, a técnica é altamente eficiente quanto à aplicação em diferentes superfícies.

6- PLANO DE NEGÓCIOS: material gerado na Fase I do edital

Maio, 2021

BUSINESS CASE



AGRINUTRI

OFERECENDO A MELHOR
SOLUÇÃO EM
NANOTECNOLOGIA PARA
A AGRICULTURA
BRASILEIRA

Lavras - MG



Maio - 2021
**BUSINESS
CASE**

Ana Carolina Cortez Lemos
Engenheira de Biomateriais
Agroquímica

Bianca Paula de Almeida
Engenheira Química

Bruna Habib Cavazza
Administradora

Eliton Souto de Medeiros
Engenheiro de Materiais

Jefferson Santana da Silva Carneiro
Engenheiro Agrônomo

João Gabriel Vargas de Carvalho
Agrônomo

Joaquim Paulo da Silva
Engenheiro Industrial Elétrico

Juliano Elvis de Oliveira
Engenheiro de Materiais

Leônidas Carrijo Azevedo Melo
Engenheiro de Materiais

Paulo Ivo Andrade dos Santos
Administrador



AGRINUTRI

Sumário

1.	Sumário Executivo	88
1.1	Origem do projeto	88
1.2	Oportunidade de mercado	88
1.3	Solução proposta	90
1.4	Estágio de desenvolvimento e planos para o investimento	90
2.	Apresentação da Equipe	91
2.1	Descrição dos membros	91
2.2	Estrutura Organizacional	94
3.	Apresentação do Mercado	97
3.1	Tamanho e características do mercado	97
3.2	Segmento de Atuação	98
3.3	Soluções Existentes	99
3.4	Diferencial Competitivo	101
3.5	Parceiros estratégicos e estratégias de entrada	101
4.	Apresentação da solução	102
4.1	Descrição da proposta de valor	102
4.2	Descrição da tecnologia e dos aspectos inovadores da solução	102
4.3	Estágio de desenvolvimento da tecnologia e do produto/serviço	102
4.4	Tecnologia SBS (Solution Blow Spinning)	103
5.	Modelagem Econômico-Financeira	104
5.1	Premissas de Receita	104
5.2	Estimativas de despesas de capital (CAPEX)	104
5.3	Estimativas de despesas operacionais (OPEX) e impostos	105
5.3.1	Dimensionamento da Equipe	105
5.3.2	Custos diretos e indiretos	105
5.3.3	Estimativas de despesas administrativas	105
5.3.4	Viabilidade do negócio	106
6.	Investimento	108
7.	Desinvestimento	108
8.	Missão	108
9.	Visão	109
10.	Valores	109

11. Legislação	109
12. Referências	109
Anexos	113
Mapa de empatia	114
Mapa de hipóteses	115
Proposta de valor	116
Canvas do modelo de negócio	117
Carta de Interesse – CENTEV	118

1. Sumário Executivo

1.1 Origem do projeto

A AGRINUTRI surgiu em outubro de 2020, motivados pela participação na Chamada Pública CNPq/ MCTIC/SEMPI N° 01/2020 - Empreendimentos e soluções de base tecnológica na área de Grafeno, o coordenador do grupo juntamente com a equipe de empreendedores iniciou a proposta de criação de um produto. Após serem selecionados, a equipe contratou três bolsistas para desenvolvimento do plano de negócios. No andamento dos trabalhos, surgiu a proposta de criação de uma startup, onde definiram-se os participantes empreendedores e, nessa conversa entre os sócios, Ana Carolina Cortez, Bianca Almeida, Jefferson Carneiro, Joaquim Silva, João Gabriel Vargas e Paulo Andrade, definiram as aplicações da manta nanofibrosa voltada à agricultura, visto que, os sócios Ana Carolina e Jefferson já estudavam tal material em seus respectivos projetos de doutorado. Discorreu-se também, sobre os possíveis nichos de mercado para atuação, chegando a uma aplicação para o setor da floricultura, inicialmente, visto que este representa uma fatia que investe em novas tecnologias e, necessita de um produto padronizado de alta eficiência, pois enfrentam grandes dificuldades no manejo da produção, principalmente com a obtenção da mistura de adubos com o substrato. Dessa forma, a tecnologia auxilia no cultivo de flores, mesmo em espaços limitados. Nosso objetivo é fornecer ao produtor uma maneira prática de produzir suas flores, minimizando erros e aumentando a produtividade, através de uma manta nanofibrosa com grafeno e nutrientes. O produto Nutrifiber, manta nutritiva, é de simples aplicação, tornando o manejo acessível a qualquer pessoa. Nutrifiber é uma tecnologia que proporciona ao produtor a padronização de sua cultura, diminuindo a necessidade de dedicação exclusiva de seu tempo, ao cuidado de suas flores.

1.2. Oportunidade de mercado

A agricultura 4.0 (agro 4.0) também chamada de agricultura digital, fundamenta-se na inserção de tecnologias digitais em todas as fases da cadeia produtiva (BOYLE, 2013; FAO, 2021; MASSRUHÁ e colab., 2020; PILLON, 2017; ROCO e BAINBRIDGE, 2003; SHANESAZZADEH e colab., 2018). Além de toda a expansão digital e bioinformática, a agro 4.0 também trabalha com a aplicação de bio e nanotecnologias para melhoramento de interações gênicas, tecnologias que promovem avanços e que impactam em diversas áreas da produção animal e vegetal, como o manejo, a nutrição, a resistência a doenças e ao estresse hídrico, a

sanidade e o melhoramento genético, priorizando produtos mais sustentáveis e com melhor qualidade nutricional e segurança (BOYLE, 2013; FAO, 2021; MASSRUHÁ e colab., 2020; PILLON, 2017; ROCO e BAINBRIDGE, 2003; SHANESAZZADEH e colab., 2018; VASCONCELOS e FIGUEIREDO, 2015). Contudo, o setor da floricultura no Brasil, apesar de seus investimentos em tecnologia, não apresenta uma mistura homogênea do substrato com os minerais essenciais para as plantas, causando prejuízo e desuniformidade na qualidade dos lotes de flores, gerando recorrentes prejuízos econômicos, ambientais e também sociais.

O setor de flores e plantas ornamentais no Brasil estimou que, cerca de 8 mil produtores, em 2020, cultivavam mais de 2.500 espécies com cerca de 17.500 variedades (FERNANDES, 2015; IBRAFLOR, 2021). Sendo assim, o mercado de flores é uma importante engrenagem na economia brasileira, responsável por 209.000 empregos diretos, dos quais 81.000 (38,76%) relativos à produção. O setor também contabiliza cerca de 800.000 empregos indiretos, segundo dados do Ibraflor. A floricultura é particularmente interessante para os pequenos agricultores, pois representa uma fonte de receita significativa, e pode gerar de 15 a 20 empregos/ha, com faturamento superior a outras culturas, como arroz ou feijão (BONGERS, 2002).

Segundo Fernandes (2015), produção de flores pode gerar um rendimento dez vezes superior à média do rendimento obtido com o cultivo de frutas tradicionalmente plantadas no país, como banana, uva, abacaxi. A produção de flores gera uma grande rentabilidade por área cultivada e retorno rápido do capital empregado (FERNANDES, 2015). Outro desafio do setor é aumentar a eficiência produtiva, utilizando de novos padrões tecnológicos. Muitas vezes a floricultura é encarada como uma atividade de tecnologia de difícil acesso aos produtores (FERNANDES, 2015; SEBRAE, 2003). O maior conglomerado de produtores brasileiros, se concentra no estado de São Paulo, com 74,5% da produção nacional (BUAINAIN e BATALHA, 2007).

Conforme pesquisas realizadas pela AGRINUTRI, no estado de São Paulo, 100% dos entrevistados relataram perda de insumos durante o processo produtivo, 80% reclama da falta de instrução técnica e da falta de assistência técnica para esse setor. A falta de tempo, devido à grande exigência de atenção na produção e distribuição dos produtos, constitui 20% da pesquisa. Uma fração igualmente significativa (20%), relata ter dificuldade no controle da umidade no solo, em razão das variedades de espécies cultivadas em uma mesma área. Sabe-se que os recursos naturais estão cada vez mais escassos e, hoje em dia, reduzir desperdícios se tornou indispensável. Na agricultura, um dos recursos mais importantes são os minerais, sendo

também o foco de maior gasto dos produtores, representando boa parcela dos custos de produção (100%). Sendo assim, a AGRINUTRI desenvolveu uma ferramenta que reduz a perda dos minerais na solução do solo, como a lixiviação, volatilização, retenção e ligação e elementos pelo solo (principalmente com o fósforo), entre outros; sustentabilidade no uso da água; fácil armazenagem; redução de custos, facilidade no processo de produção e otimização no tempo de aplicação e, disponibilidade de nutrientes de forma lenta e gradativa para a planta.

1.3 Solução proposta

Nosso principal objetivo é incorporar ao mercado um produto que reduza as dificuldades dos produtores de flores. Arelado à redução das dificuldades, existe também a diminuição dos gastos desnecessários, a maior economia de recursos e conseqüentemente a diminuição da dedicação à produção. O produto é baseado em uma manta nanofibrosa com óxido de grafeno e nutrientes essenciais para o desenvolvimento da cultura, a Nutrifiber, nutre adequadamente e sem desperdício. Os nutrientes são liberados lentamente de acordo com o tempo de vida da flor, pois à medida que o polímero se biodegrada, ocorre a liberação do grafeno que contém os nutrientes sendo absorvidos pela raiz da planta. Dessa forma, a utilização do óxido de grafeno é de extrema importância, pois é sua área de absorção que possibilita a adição dos insumos na manta nanofibrosa. Esse produto permite então, reduzir as dosagens atualmente trabalhadas e estimar com precisão o tempo de biodegradação, promovendo uma adubação mais precisa e eficaz.

Além disso, com o auxílio ao funcionamento fisiológico da planta, proveniente de uma boa nutrição, seu fenótipo manifesta com máximo vigor e conseqüentemente, suas defesas naturais contra pragas e doenças tornam-se mais efetivas, aumentando a produtividade.

1.4 Estágio de desenvolvimento e planos para o investimento

Na apresentação do projeto inicial, para seleção e participação da fase I da chamada, apresentou-se resultados das patentes com testes de liberação lenta em materiais que continham nutrientes para as plantas. A partir disso, em contínua busca pelo desenvolvimento do produto, novas pesquisas relacionadas ao comportamento e adição de nutrientes ao grafeno foram exploradas. Os materiais produzidos com uso do óxido de grafeno apresentaram baixa liberação de Cu e Zn em água e, boa liberação em ácido cítrico. A baixa liberação em água pode ser

fundamental para favorecer maior eficiência, quando comparado às fontes convencionais, as quais geralmente são solúveis liberando todo o seu conteúdo nas primeiras horas na presença de umidade. A maior eficiência pode ocorrer principalmente em função da redução da interação deste nutriente com o solo, facilitando assim o maior aproveitamento pelas plantas. Nos testes em casa de vegetação, as plantas não apresentaram nenhuma deficiência nutricional. Com resultados promissores, os materiais apresentam um excelente potencial para uso, como fertilizante, contendo os micronutrientes Cu e Zn.

O teste de biodegradação ajusta qual o tipo de polímero deve ser utilizado para a fabricação do material, em quanto tempo ele se degrada e, conseqüentemente libera o material (grafeno com nutriente). Nessa pesquisa, bons resultados foram encontrados em relação à nanofibras produzidas a partir de variados biopolímeros, principalmente resultados promissores com poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e, blendas deste com polivinilpirrolidona (PVP).

Posteriormente, além de outras pesquisas, serão investigadas a junção dos três materiais, nanofibra, grafeno e nutrientes, com testes de aplicação em casa de vegetação e áreas abertas, teste de biodegradação, liberação e, nutrição de culturas específicas.

Com o investimento, poderíamos aprimorar o equipamento de produção das nanofibras. Assim, seria possível intensificar o processo de produção das mantas de nanofibras, adicionando o grafeno e todos os minerais necessários para a nutrição completa das flores. Além do processo produtivo, o investimento seria de grande importância para viabilizar a Agrinutri, e inseri-la na cadeia produtiva.

Desenvolver parcerias com empresas para teste de campo do nosso produto, fornecedores de nutrientes e, empresas que fabricam óxido de grafeno. Além disso, para fornecer uma solução completa e nos moldes atuais da agricultura 4.0 e da futura agricultura 5.0, buscaremos parcerias com empresas de big data, TI e, sensores, para um melhor controle e monitoramento de toda produção.

2 Apresentação da Equipe

2.1 Descrição dos membros

Ana Carolina Cortez Lemos, doutoranda em Engenharia de Biomateriais, pela Universidade Federal de Lavras, possui experiência na área de nanofibras (nanomateriais), SBS (solution

blow spinning) e polímeros aplicados à agricultura. Mestre, na Universidade Federal de Lavras (Agroquímica/Bioquímica), com ênfase em tratamentos de solo a partir de biopolímeros, Bacharela e Licenciada em Química pela UFLA, atuando em química ambiental, principalmente nos temas como catálise, fotocatalise, adsorção, célula voltaica, aerogeradores, eletrofloculação, polímeros, quitosana, resíduos de laticínio, resíduos de café, produção de hidrogênio e, fertirrigação no cultivo de feijão. Na Agrinutri, Ana Carolina atua como desenvolvedora de novos produtos, no desenvolvimento da empresa e negócios (coordenadora do grupo) e no desenvolvimento da tecnologia e validação do PD&I.

Bianca Paula de Almeida, Engenheira Química, graduada pela Universidade Federal de Lavras, atua no desenvolvimento do projeto bem como na validação do PD&I.

João Gabriel Vargas de Carvalho, Agrônomo graduado pela Universidade Federal de Lavras, atua no desenvolvimento do projeto e produtos voltados para o meio agrícola.

Paulo Ivo Andrade dos Santos, graduado em Administração pela Unilavras, com experiência em gestão de pessoas e de projetos e em desenvolvimentos de StartUps tendo participado de dois programas de aceleração e de um projeto de desenvolvimento de empresas durante a graduação, atua no desenvolvimento do plano de negócios e na criação de estratégias de mercado.

Jefferson Santana da Silva Carneiro, doutorando em Ciência do Solo - Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Lavras, Mestre em Ciência do Solo, Engenheiro Agrônomo pela Universidade Federal do Tocantins e Técnico em Agropecuária. Atuação em áreas de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas; Adubação e Correção da Fertilidade do Solo; Aproveitamento de resíduos na Agropecuária; Fontes Alternativas de fertilizantes; recuperação de fósforo e reutilização de resíduos; biochar. Na Agrinutri, atua no desenvolvimento do produto.

Juliano Elvis de Oliveira, graduado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal de Minas Gerais, Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (Polímeros) pelo Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Concluiu seu pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (Embrapa Instrumentação). Atualmente é Professor Adjunto na Universidade Federal de Lavras, com área

de atuação em materiais aplicados a biosistemas; nanoestruturas poliméricas, biopolímeros e liberação controlada de produtos naturais. Na Agrinutri, exerce a função de mentoria nos processos burocráticos, coordenador da chamada e, ajuda na ideação da empresa e de novos produtos.

Joaquim Paulo da Silva, graduado em Engenharia Industrial Elétrica pela Universidade Federal de São João Del-Rei, mestre em Engenharia Elétrica pela Universidade Federal de Itajubá e doutorado em Engenharia Elétrica pela Universidade Federal de Minas Gerais. Atualmente atua como professor titular da Universidade Federal de Lavras, com ênfase em Energias Renováveis, como Fotovoltaica, Eficiência Energética e Inovações em novos materiais. Na Agrinutri, exerce a função de mentoria nos processos burocráticos e ajuda na ideação da empresa e de novos produtos.

Bruna Habib Cavazza, doutora em Administração pela Universidade Federal de Lavras (UFLA) com sanduíche na École CentraleSupélec. Especialista em Negócios Internacionais pela Northern Michigan University. Atualmente é Diretora de Inovação na Agência Flow, onde é responsável pela busca de soluções inovadoras focadas em gerar valor para o mercado e a sociedade. Possui experiência no desenvolvimento e proposição de novos modelos de negócios e na gestão de projetos de inovação através do uso e aplicação de metodologias e ferramentas de Service Design; Design Thinking, User Experience e abordagens exploratórias e qualitativas de análise. Na Agrinutri, exerce a função de mentoria nos processos burocráticos e administrativos.

Eliton Souto de Medeiros, graduado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba, mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos e pós-doutorado pelo United States Department of Agriculture (USDA). Atualmente é professor Associado I do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) da Universidade Federal da Paraíba (UFPb). Possui experiência na área de Engenharia de Materiais, atuando principalmente nos seguintes temas: compósitos e nanocompósitos, polímeros condutores e sensores, polímeros biodegradáveis, síntese de polímeros biodegradáveis, nanotecnologia e Solution Blow Spinning. Na Agrinutri, exerce a função de mentoria no desenvolvimento do produto.

Leônidas Carrijo Azevedo Melo, Engenheiro Agrônomo e Mestre em Solos e Nutrição de Plantas pela Universidade Federal de Lavras. Doutor em Solos e Nutrição de Plantas pela Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz/USP, com período sanduíche no Instituto Nacional de Saúde Pública e Ambiental (RIVM) da Holanda. Realizou estágio de Pós-Doutorado no Instituto Agronômico de Campinas na área de Química e Poluição do Solo. Foi professor Visitante na Cornell University (Johannes Lehmann Lab) pelo Programa Institucional de Internacionalização da UFLA e professor Adjunto de Fertilidade do Solo na Universidade Federal de Viçosa (Campus Viçosa). Atualmente está como Professor Adjunto do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, onde atua na área de Fertilidade do Solo. O foco do trabalho de pesquisa e ensino é em avançar o conhecimento na área de fertilidade com uma interface ambiental, por meio de estudos de processos ligados à dinâmica e ciclagem de nutrientes em solo e suas interações com plantas. Na Agrinutri, exerce a função de mentoria no desenvolvimento do produto.

2.2 Estrutura organizacional

A estrutura organizacional da Agrinutri foi elaborada para aproveitar a expertise de cada membro, buscando crescimento sustentável e escalável da startup. Com base nas experiências de seus membros, realizou-se a divisão de tarefas e funções dentro do âmbito da AGRINUTRI, seguindo as seguintes premissas (figura 1).

Desenvolvimento: Cálculo das quantidades necessárias de minerais para cada tipo de flor; cálculo dos parâmetros de fiação do SBS; desenvolvimento de novos produtos; melhoria do processo produtivo;

Produção: Produção da manta de nanofibras; monitoramento do teste de campo;

Qualidade: acompanhamento dos resultados da aplicação da nanofibra na produção; sugestão de melhorias no produto;

Administrativo: Atendimento de telefones, contas a pagar, contas a receber, administração de liberação de verba e contabilização de custos

Comercial: Contatos com parceiros de venda, organização de painéis demonstrativos, feiras e palestras, marketing digital, mídia eletrônica e atualização de conteúdos explicativos para gerar confiança e novos leads.

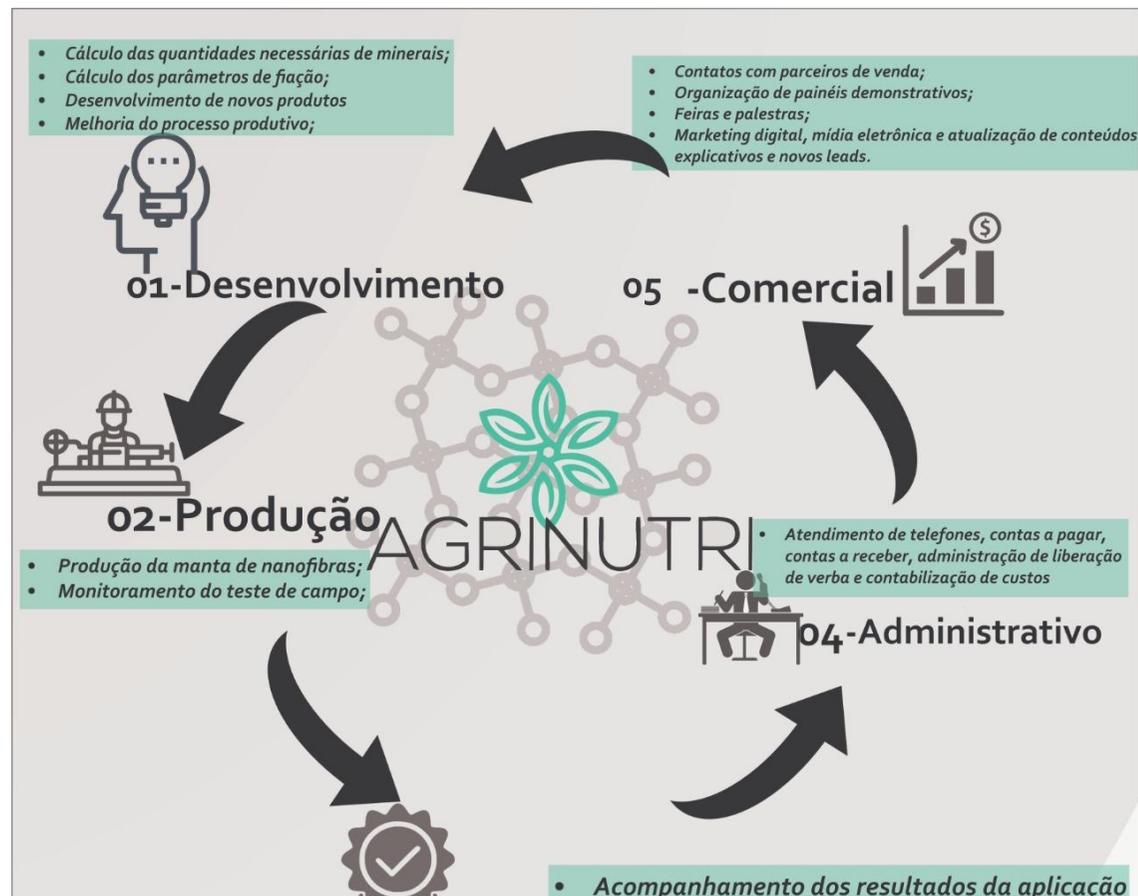


Figura 1 : Tarefas e funções da AGRINUTRI.

Fonte: Do autor (2021).

3. Apresentação do Mercado

3.1 Tamanho e características do mercado

A floricultura no Brasil vem sendo explorada desde a época de 1950, visto que a diversidade do clima e dos solos brasileiros possibilitam o cultivo de diversas espécies de flores e plantas ornamentais. O estado de São Paulo se destaca como principal produtor, exportador e consumidor de plantas seguido por Santa Catarina, Pernambuco, Alagoas, Ceará, Rio Grande do Sul, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Paraná, Goiás, Bahia, Espírito Santo, Amazonas e Pará (BUAINAIN e BATALHA, 2007).

De acordo com o Sebrae (2015), a floricultura brasileira teve um crescimento de 10% no período de 2008-2014 e vale ressaltar que o progresso de venda foi de 12% a 15% para o mesmo período (SEBRAE, 2015), além de que nos valores do PIB brasileiro conquistados pelo setor tiveram um acréscimo de 8,3% referente ao ano anterior, que alcançou o valor 5,22 bilhões e em 2020 9,6 bilhões (figura 2) (IBRAFLOR, 2021). Os motivos para esse fenômeno foram: a evolução dos indicadores socioeconômicos, melhorias e otimização da logística e o aumento do cultivo de plantas para o bem-estar, qualidade de vida e reaproximação com a natureza.

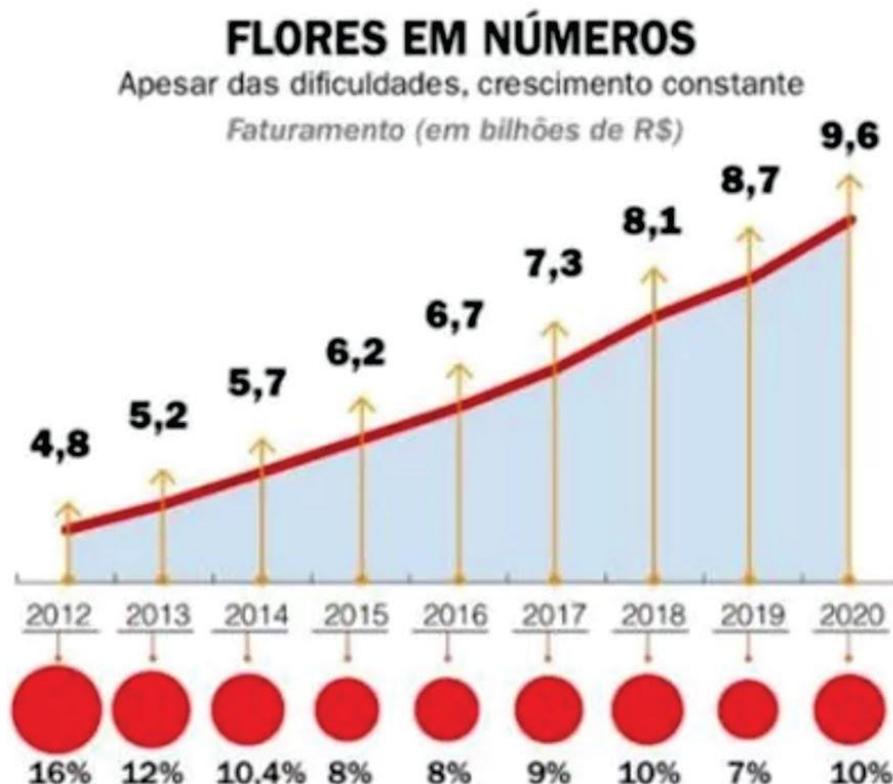


Figura 2 : Crescimento em % do setor produtivo de flores.

Fonte: IBRAFLOR, 2021.

Também vale ressaltar que apesar da pandemia do novo coronavírus, a agricultura brasileira conseguiu apresentar um bom crescimento e em destaque está o setor de fertilizantes que exibiu uma evolução de 7.7% em relação ao ano de 2019, atingindo valores de 38,5 milhões de toneladas comercializadas (ABISOLO, 2020; SOJA, 2020).

Sabe-se que a agricultura brasileira é uma das mais tecnológicas e considerada como um dos celeiros do mundo. Nos últimos 25 anos a área cresceu 80% e mais de 260% em produtividade, dentro das áreas de tecnologia agrícola em avanço, o fertilizante é um dos pontos de crescimento (CANAL RURAL, 2021).

Em 2014 o setor de flores e plantas ornamentais consumiu aproximadamente R\$83 milhões de reais com fertilizantes, independente da forma do produto (farelado, granulado, solúvel, peletizado, etc) (IBRAFLOR, 2021).

3.2 Segmento de atuação

A Agrinutri atuará no setor de fertilizantes, com foco no estado de São Paulo onde se concentra

o maior polo brasileiro na produção de flores e plantas ornamentais. A nutrifiber se enquadra na agricultura 4.0, pois apresenta grandes diferenciais em relação aos fertilizantes convencionais, exibindo otimização do processo produtivo, controle nutricional preciso e coleta de dados, entre outros. Trazendo benefícios como: redução de custo, aumento da produtividade, diminuição dos desperdícios, agilidade e autonomia ao produtor. Nosso público alvo consiste em produtores adeptos a novas tecnologias, com necessidade de otimizar seu tempo e em busca de tecnologias facilitadoras dentro do processo produtivo. Com a nutrifiber vislumbramos um futuro promissor ao introduzir junto do serviço a ser ofertado a tecnologia de *bigdata* e TI. As soluções digitais conectadas ao produto, melhora o controle e gerenciamento das propriedades, tendo em vista, certa posição dentro das tecnologias da agricultura 5.0 que se mostram muito promissoras e estão sendo consideradas o futuro no setor agrícola.

3.3. Soluções existentes

A nutrifiber não tem concorrentes diretos já que ainda não existe essa tecnologia para a agricultura. A tabela 1, mostra os diferentes formatos de fertilizantes comparados à nutrifiber. Os fertilizantes de dispersão lenta são os mais similares. Eles são fertilizantes peletizados, envolvidos com um polímero biodegradável, podendo ter como base o amido. Através da espessura da camada de polímero é possível controlar o tempo de dispersão do nutriente peletizado.

Tabela 1 : Comparação entre outros produtos e Nutrifiber.

Produtos Vantagens	Adução		Formulados		NUTRIFIBER
	orgânica	convencionais	Dispensão lenta		
Manual de instruções para plantio					✓
Presença de nutrientes	✓	✓	✓	✓	✓
Adução eficiente	✓	✓	✓	✓	✓
Resultados rápidos		✓	✓	✓	✓
Cálculos precisos		✓	✓	✓	✓
Eco-friendly	✓				✓
Biodegradável					✓
Liberação Lenta					✓
Economia de nutrientes					✓
Facilitação do manejo					✓
Maior facilidade de aplicação					✓
Minimização da perda de nitrogênio					✓
Redução do volume de adução					✓
Retenção de água					✓
					Até 20%
					Até 50%

3.4 Diferencial competitivo

A nutrifiber traz uma solução inédita para a nutrição das plantas. Nossa manta de nanofibra enriquecida com o grafeno e, dopada dos minerais essenciais para a planta, traz diversos benefícios como: praticidade, redução do desperdício, auxílio na retenção de água do solo, redução da interação dos minerais com o solo, redução em até 50% da dosagem dos nutrientes, fácil armazenagem, é biodegradável e personalizável. Levando em consideração características do solo, conseguimos estimar com precisão o tempo de biodegradação. Também adicionamos à manta, a dosagem certa de nutrientes necessários para desenvolver sua cultura.

3.5 Parceiros estratégicos e estratégias de entrada

A AGRINUTRI trabalhará em duas frentes para entrada no mercado. A primeira, denominada **presencial** ou **direta** e a segunda, **online** ou **indireta**.

Na estratégia presencial, buscaremos formalizar parcerias com cooperativas e revendedoras de insumos. Essas parcerias nos ajudarão a captar leads e criar nossa cartela de clientes. Com o portfólio, conseguiremos identificar os “Produtores âncora”, ou seja, aqueles que trabalham sempre a frente, adotando novas tecnologias em suas propriedades, em busca de melhoramento produtivo. Esses produtores geralmente são respeitados em sua comunidade e, servem de referência para os demais produtores de sua microrregião. Apresentações do produto em feiras, eventos, palestras, encontros técnicos e campo de teste, são formas de trabalhar o marketing para ajudar nas vendas e novas parcerias.

Na estratégia online, o site transmitirá informações técnicas sobre nossos produtos, formando uma rede de relacionamento com o cliente e, as mídias sociais farão trabalho conjunto, para captar e cativar o cliente. Através de parcerias para a divulgação, conseguiremos difundir nossos produtos por meio de eventos online e empresas parceiras.

Dentro das parcerias estratégicas, os agentes de aceleração de startups, nos dará o auxílio para seguirmos com mais segurança e assertividade. A InovaHub (UFLA), Imbatec (parque tecnológico da UFLA) e a Centev (UFV) já demonstraram interesse na aceleração da startup Agrinutri.

A fim de baratear o custo do produto também buscaremos parcerias para o fornecimento do

grafeno, já que este, é o mais caro entre os componentes da NUTRIFIBER. Em conversa com professor Francislei da Universidade Federal da Bahia, uma parceria promissora está em andamento, na produção do grafeno.

4. Apresentação da solução

4.1 Descrição da proposta de valor

A AGRINUTRI traz ao produtor de flores maior praticidade e precisão na produção de seus produtos através do sistema de liberação lenta de nutrientes proporcionando dessa forma, uma alta padronização no cultivo e gerando tempo livre ao produtor, garantindo uma produção de qualidade e com menores preocupações.

A AGRINUTRI produz a NUTRIFIBER, uma manta de nanofibra com óxido de grafeno, na qual são adicionados nutrientes necessários para o cultivo das flores. A Nutrifiber é implantada no substrato e libera de forma lenta os insumos necessários, na quantidade certa para que as plantas desenvolvam um fenótipo com alta vitalidade. A Nutrifiber é personalizada para cada tipo específico de cultura, utilizando apenas as quantidades certas de nutrientes que cada flor precisa, economizando de forma substancial a quantidade de insumos utilizados.

4.2 Descrição da tecnologia e dos aspectos inovadores da solução

A NUTRIFIBER é um produto produzido pela AGRINUTRI. Ele se resume em uma nanofibra produzida através de uma solução polimérica utilizando a técnica de Solution Blow Spinning (SBS). Essa solução contém o grafeno (que atua como adsorvente) e os nutrientes (macro e micro). A manta, uma vez fiada utilizando parâmetros específicos para a cultura é implantada juntamente ao substrato. No decorrer do tempo, a manta se degrada, liberando os nutrientes que ajudam no desenvolvimento da planta, dispensando a necessidade de utilização de métodos corretivos, que ocorrem na hora do preparo do substrato.

4.3 Estágio de desenvolvimento da tecnologia e do produto/serviço

A AGRINUTRI, utilizando o laboratório LABERMA, nas instalações da Universidade Federal de Lavras, produziu a manta de nanofibra com micronutrientes adsorvidos. Esses materiais foram aplicados na cultura do milho, onde constatou-se a eficiência da liberação lenta de um nutriente e desenvolvimento pleno da cultura, com produção comparável à fonte convencional.

A característica de liberação mais lenta previne a perda de nutrientes no sistema solo-planta. A biodegradabilidade da manta foi verificada durante o desenvolvimento do milho que, com a liberação dos nutrientes, apresentou características “saudáveis” e de boa nutrição. Com o ajuste do material para uma cultura específica, ao atingir sua maturidade, a manta estava completa ou na iminência de sua total degradação.

Foram adicionados vários tipos de macro e micro nutrientes ao grafeno e logo após, testados para liberação em água e ácido cítrico. Os materiais produzidos a partir dos nutrientes com óxido de grafeno foram promissores nos testes de liberação, apresentando baixa liberação em água e, boa liberação em ácido cítrico. Nos testes em casa de vegetação, as plantas não apresentaram nenhuma deficiência nutricional. Assim, o próximo passo é a produção da manta nanofibrosa com o grafeno já dopado com os nutrientes para novos testes e comprovação da eficácia.

4.4 Tecnologia SBS (Solution Blow Spinning)

A AGRINUTRI utiliza um sistema de fiação de nanofibras inovador e já patenteado. Uma solução polimérica é injetada por uma bomba de injeção constante através de uma agulha e, um compressor é utilizado para acelerar a solução, a uma pressão constante. A partir da formação do cone de Taylor, a solução polimérica é estirada, solidificando-se com a rápida evaporação do solvente e formando então nanoestruturas chamadas de nanofibras. As nanofibras são recolhidas por um receptor que pode ser giratório ou não, formando a manta nanofibrosa. Todos os parâmetros são ajustados dependendo do polímero utilizado. O polímero é escolhido conforme a necessidade do tempo de degradação.

O sistema SBS é mais prático e seguro (além de mais viável economicamente) que outros sistemas mais tradicionais de fiação, como a eletrofiação, no qual é utilizada uma alta tensão elétrica, na produção da fibra.

É esse sistema (figura 3) que nos permite personalizar a manta com diversas quantidades de nutrientes e espessuras mensuradas para o tempo de sua biodegradação, podendo levar sempre ao cliente um produto de acordo com as necessidades de suas culturas.

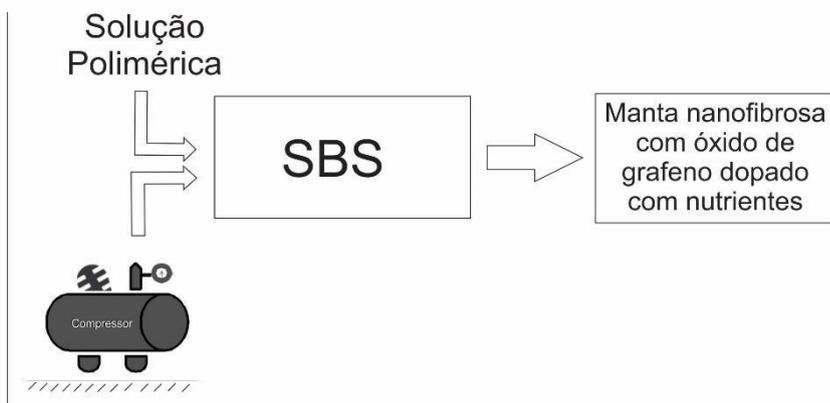


Figura 3 : Processo de produção do produto.

5. Modelagem Econômico-Financeira

5.1 Premissas de Receita

A Agrinutri é uma empresa que fornece uma tecnologia de adubação precisa e controlada para a produção de flores no Brasil. Mediante a dimensão média das propriedades das quais a Agrinutri se propõe a trabalhar primeiramente, até 10 hectares, decidiu-se que os clientes seriam os pequenos e médios floricultores que produzem flores de corte, de pote e ornamentais ao ar livre ou em estufas.

De acordo com a pesquisa de mercado realizada pela equipe, constatou-se que os produtores de flores utilizam grande parte de seus recursos e de seu tempo com a adubação, visto que, é necessário haver padronização na qualidade e, que esses produtores não possuem acompanhamento técnico, o que acarreta no desperdício de adubos ou até mesmo a adubação excessiva.

Assim, a Agrinutri adentra o mercado com a premissa de competir com adubos convencionais ou controlados, com preço justo e acessível aos diferentes produtores de flores e ornamentais do Brasil. Por esse motivo, a nutrifiber será vendida na média de R\$ 2,60 por muda, aproximadamente. Dessa forma, a Agrinutri garante retorno de seus custos de produção, com margem de lucro compatível. É importante ressaltar que o custo do produto foi embasado nos valores do varejo para o grafeno e clorofórmio.

5.2 Estimativas de despesas de capital (CAPEX)

As despesas iniciais com os custos de capital são resumidas em um valor inicial de R\$ 9.000,00,

representando valor não muito elevado, já que não são necessários diferentes equipamentos para a produção da manta nanofibrosa com grafeno e nutrientes.

5.3 Estimativas de despesas operacionais (OPEX) e impostos

Estima-se que as despesas iniciais com os custos de operação e impostos serão de aproximadamente 15% e 30% do faturamento bruto, respectivamente.

5.3.1 Dimensionamento da Equipe

A equipe inicial da Agrinutri é composta por 6 membros fundadores da empresa e esse número de colaboradores será mantido por pelo menos 24 meses após sua fundação, representada pelo início da segunda fase do programa de aceleração. Após a fundamentação, será necessário agregar um técnico de laboratório para auxiliar na produção das nanofibras, um consultor de vendas e, um auxiliar de marketing para a realização do planejamento de divulgação do produto em redes sociais, sites e eventos agrícolas.

5.3.2 Custos diretos e indiretos

Os custos diretos estão relacionados com a obtenção da manta nanofibrosa, incluindo os minerais que nela serão incorporados, o óxido de grafeno, o polímero e, o solvente utilizado para a fiação da nanofibra. Pode-se adicionar nos custos diretos também, a folha de pagamento salarial da equipe Agrinutri e os gastos com a divulgação do produto, como a participação de feiras, viagens, hospedagem, etc.

Os custos indiretos são representados pelo aluguel do espaço de funcionamento da empresa, gastos com energia, água, internet e contratação de terceiros, para a realização de algum serviço extra, como um contador, por exemplo.

5.3.3 Estimativas de despesas administrativas

A Agrinutri terá como despesas administrativas a manutenção dos sócios fundadores da empresa. Nos dois primeiros anos, alguns fundadores serão remunerados pelo CNPQ devido a

participação no programa de aceleração de startups, enquanto que os professores não serão remunerados.

Acreditamos que no início do terceiro ano, todos os sócios serão pagos pelos seus serviços de acordo com seus encargos, a partir do lucro da venda do produto. Um administrador ou empresa de contabilidade será contratado para gerenciamento das finanças e será responsável pelos atributos jurídicos e financeiros, como impostos e movimentações bancárias.

5.3.4 Viabilidade do negócio

De acordo com o gráfico da figura 4, gerado a partir de estimativas do fluxo de caixa, a viabilidade do negócio possui um payback em torno de 24 meses, atendendo expectativas para futuros investimentos e parcerias.

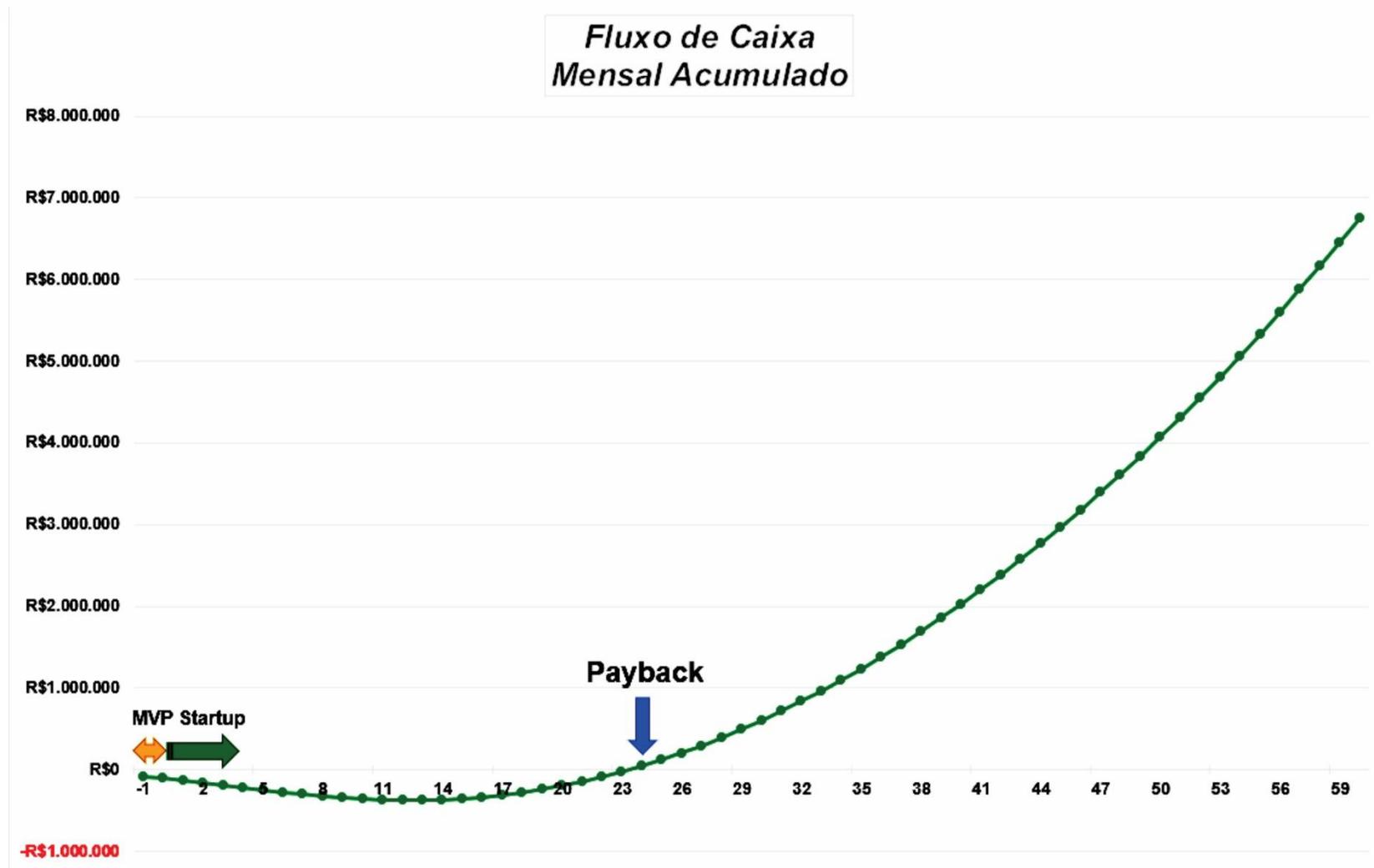


Figura 4 : Fluxo de Caixa demonstrando a viabilidade do negócio, com payback em 24 meses.

6. Investimento

Com o investimento realizado pelo CNPQ pretendemos nos alocar no Parque Tecnológico da UFLA ou UFV; regulamentar o produto de acordo com as especificações do MAPA, bem como a sua liberação; implantar campanhas de marketing para aumentar a quantidade de clientes e, participar de feiras e eventos para a apresentação da nova tecnologia para o mercado de flores; construir nosso próprio equipamento de fiação SBS juntamente com a melhoria do PD&I do processo, para diminuir os erros relacionados a parametrização da fiação, visto que no modo de fiação manual são englobados erros relacionados ao operador para a regulação dos parâmetros de fiação (acreditamos que com a automatização do processo esses erros poderiam ser minimizados) e; validar o nosso mínimo produto viável através de testes de laboratório e testes de campo.

7. Desinvestimento

Após a consolidação da Agrinutri no mercado, acreditamos que uma grande parcela dos produtores de flores terá suas produções padronizadas com menor custo de adubação e com menor investimento de tempo em suas culturas, utilizando nossas tecnologias. Como o setor de flores representa um mercado em expansão, sabemos que há possibilidade de crescimento de interessados em nosso produto, com o decorrer do tempo.

A Agrinutri continuará desenvolvendo produtos que tornem a vida dos floricultores mais prática, embasados na nanotecnologia e consequentemente na Agricultura 4.0. Por isso, o modelo de negócios da empresa consiste na venda de mantas nanofibras com grafeno e nutrientes.

Com o crescimento e visibilidade da Agrinutri acreditamos que grandes empresas do setor do agronegócio queiram fechar parcerias com a nossa empresa, visto que, a tecnologia desenvolvida pela nossa empresa ainda não foi encontrada no mercado e representa uma grande inovação para o setor de flores ou para outros setores do agronegócio.

8. Missão

Oferecer a melhor solução em nanotecnologia, promovendo maior praticidade, redução de custos e desperdícios, melhor qualidade de vida para o produtor e seus colaboradores, respeitando o meio ambiente através de processos sustentáveis.

9. Visão

Ser referência em soluções nanotecnológicas para a agricultura brasileira como agente de otimização de recursos e inovação.

10. Valores

- Ética
- Amor pela ciência
- Comprometimento
- Contribuição à sociedade
- Responsabilidade e respeito socioambiental
- Inovar sempre
- Qualidade
- Transparência
- Singularidade para cada cliente
- Respeito e equidade

11. Legislação

O Produto traz todas as funcionalidades de um adubo convencional, mas a INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 39, DE 8 DE AGOSTO DE 2018, pontua requisitos e definições que não o contemplam, pois não existe legislação vigente para o uso de mantas nanofibras como fertilizante ou forma de aplicação.

12. Referências

ABISOLO, ANUÁRIO. **ANUÁRIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA EM NUTRIÇÃO VEGETAL**. . [S.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.abisolo.com.br/anuario/>>. , 2020

BONGERS, F. **A distribuição de flores e plantas ornamentais e o sistema eletrônico integrado de comercialização**. Revista Brasileira de Horticultura Ornamental, v. v.8, n. n. 1 / 2, p. 49–56, 2002.

BOYLE, John. **Biology must develop its own big-data systems**. Nature, v. 499, n. 7456, p.

7–7, 3 Jul 2013. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/499007a>>.

BUAINAIN, Antônio Márcio e BATALHA, Mário Otávio. **Cadeias Produtivas de Flores e Mel**. [S.l: s.n.], 2007. v. 9.

CANAL RURAL. **Setor de fertilizantes deve continuar crescendo em 2021**. Disponível em: <<https://www.canalrural.com.br/programas/informacao/mercado-e-cia/fertilizantes-crescimento-2021-mosaic/>>.

FAO. **Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura**. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em: 1 abr 2021.

FERNANDES, PRISCILLA VITAL GONÇALVES. **Os Desafios Do Mercado De Flores E Plantas Ornamentais No Brasil**. 2015. 25 f. Universidade Federal do Paraná, 2015.

IBRAFLOR. **Instituto Brasileiro de Floricultura**. Disponível em: <<https://www.ibraflor.com.br/>>.

MASSRUHÁ, Sivia Maria Fonseca e colab. **Agricultura digital: pesquisa, desenvolvimento e inovação nas cadeias produtivas**. [S.l: s.n.], 2020. Disponível em: <www.embrapa.br/fale-conosco/sac>.

PILLON, C. N. Dos pós de rocha aos remineralizadores: passado, presente e desafios. 2017, Pelotas: Assis: Triunfal Gráfica e Editora, 2017. p. 16–23.

ROCO, M. C. e BAINBRIDGE, W. S. Overview Converging Technologies for Improving Human Performance. *Converging Technologies for Improving Human Performance*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003. p. 1–27. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-0359-8_1>.

SEBRAE. **Cadeia produtiva da floricultura na Grande São Luis**.

SEBRAE. **Flores e plantas ornamentais do Brasil: volume 1 - o mercado brasileiro de flores e plantas ornamentais**.

SHANESAZZADEH, Elaheh e KADIVAR, Mahdi e FATHI, Milad. **Production and characterization of hydrophilic and hydrophobic sunflower protein isolate nanofibers by**

electrospinning method. International Journal of Biological Macromolecules, v. 119, p. 1–7, Nov 2018. Disponível em:
<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813018325613>>.

SOJA, Equipe Mais. **Mercado de fertilizantes especiais apresenta expansão de 7,7% em 2019.** Disponível em: <[https://maissoja.com.br/mercado-de-fertilizantes-especiais-apresenta-expansao-de-77-em-2019/#:~:text=O segmento de fertilizantes foliares,%2C de 2%2C9%25](https://maissoja.com.br/mercado-de-fertilizantes-especiais-apresenta-expansao-de-77-em-2019/#:~:text=O%20segmento%20de%20fertilizantes%20foliares,%20de%202%2C9%25)>.

VASCONCELOS, Maria José Vilaça De e FIGUEIREDO, José Edson Fontes. **Tecnologia CRISPR-Cas para Edição Genômica.** 2015. 39 f. 2015. Disponível em:
<<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1039785/1/doc197.pdf>>.



AGRINUTRI

agrinutrifibras@gmail.com

Anexos

Mapa de empatia

Mapa de hipóteses

Proposta de Valor

Canvas do modelo de negócio

Carta de Interesse - CENTEV



Figura 5 : Mapa de Empatia.
Fonte: Do autor (2021).

MAPA DE HIPÓTESES



Figura 6 : Mapa de Hipóteses.

Fonte: Do autor (2021).

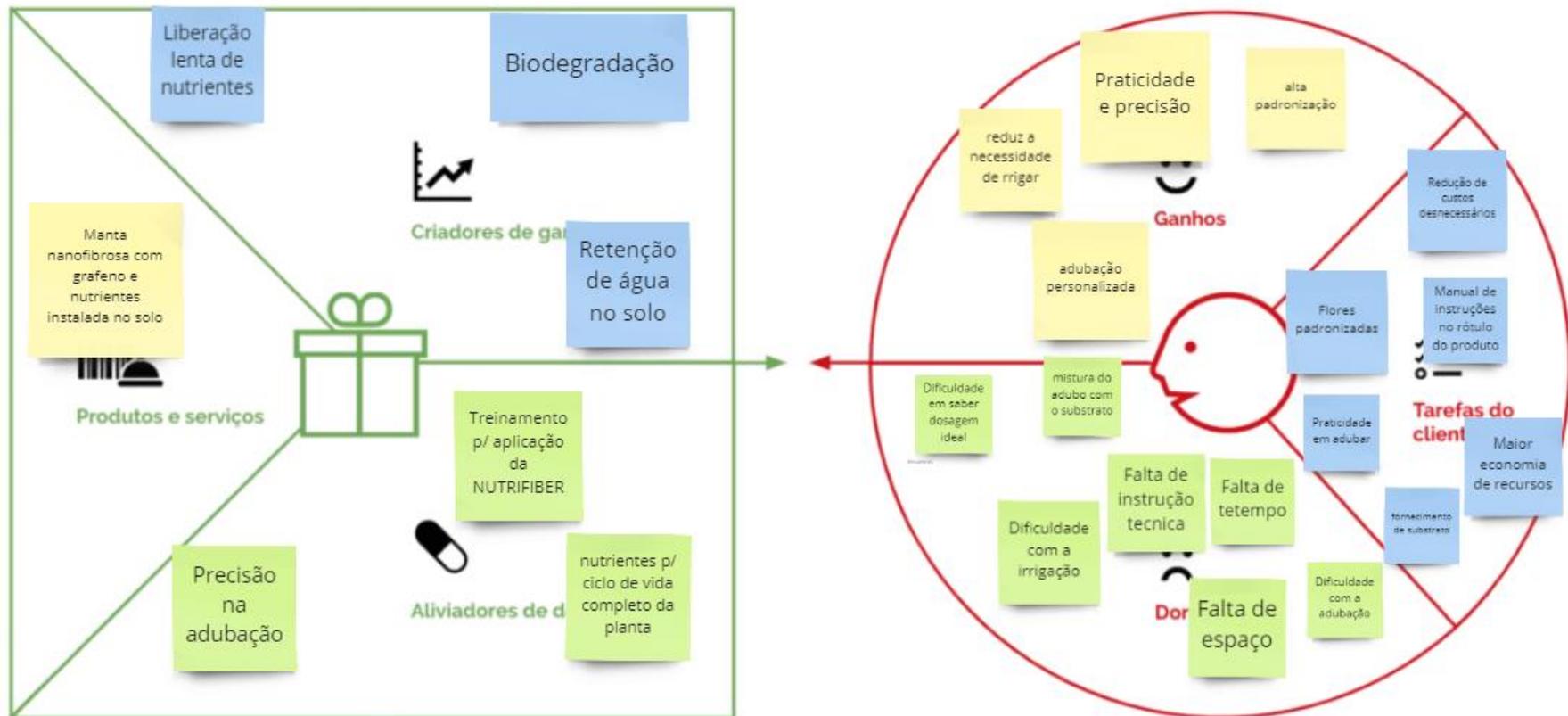


Figura 7 : Proposta de Valor.
 Fonte: Do autor (2021).

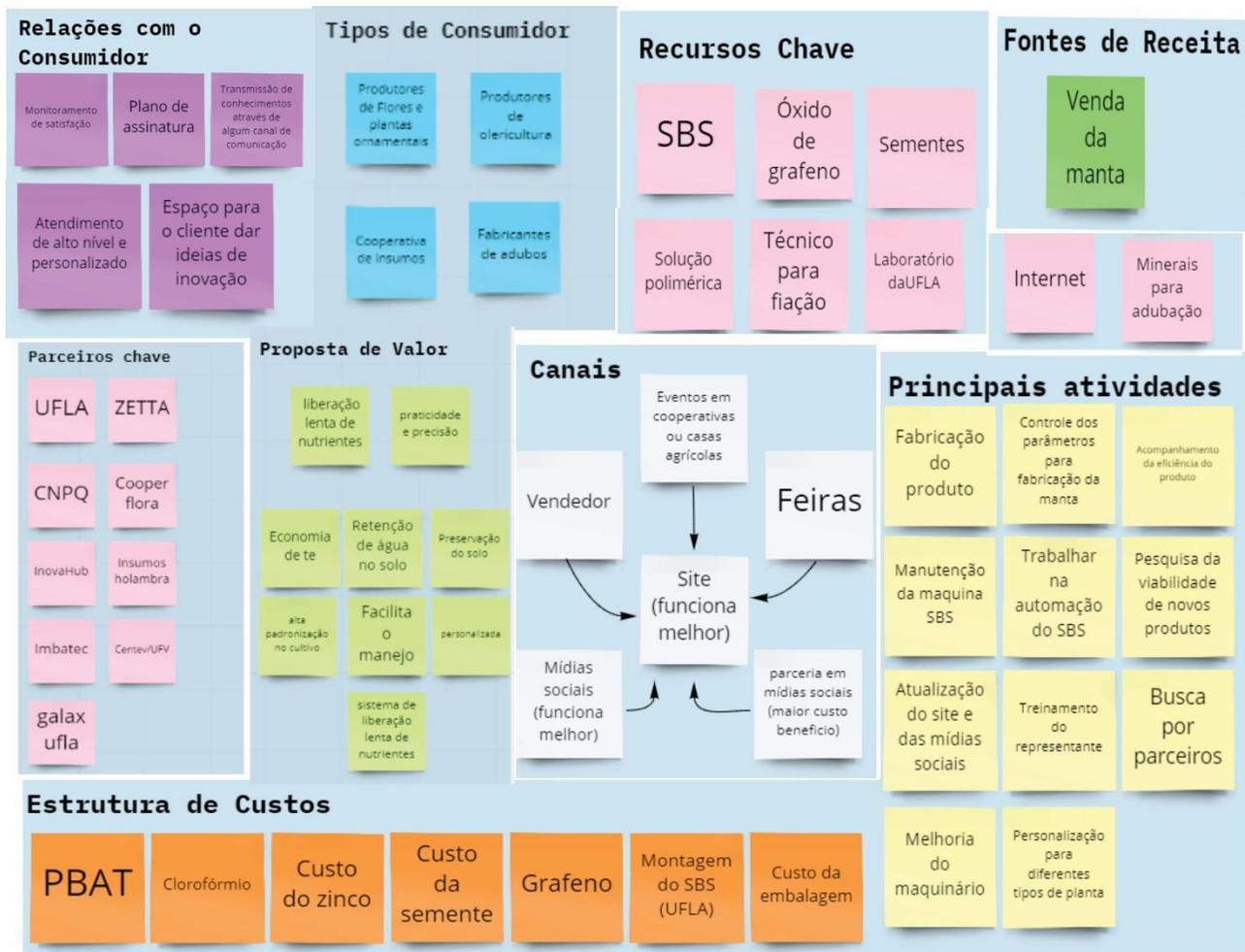


Figura 8 : Canvas de Negócio.



CARTA DE INTERESSE

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq
Coordenação do Programa de Pesquisas em Ciências Exatas - COCEX
SHIS QI 1 Conjunto B - Bloco C, 2º andar, Sala 203
Edifício Santos Dumont
Viçosa, 01 de abril de 2021.

Senhor Presidente do CNPq,

Declaramos a anuência, a aceitação e o cumprimento das diretrizes da Chamada Pública Chamada CNPq/ MCTIC/SEMPI Nº 01/2020 e plena concordância com a participação da incubadora, grupo de pesquisa Agrinutri, com o projeto Nanossistemas para Liberação de Nutrientes Aplicados à Agricultura Agro 4.0, coordenado por Juliano Elvis Oliveira. Afirmamos, ainda, o compromisso com o apoio, no que couber, às atividades e ao desenvolvimento da proposta ora apresentada a esta Chamada.

Atenciosamente,



Francylara Miranda Castro
Coordenadora da IEBT- CenTev/UFV
Incubadora de Empresas de Base Tecnológica do Centro Tecnológico de
Desenvolvimento Regional de Viçosa – CenTev/UFV

ANEXOS
METODOLOGIAS

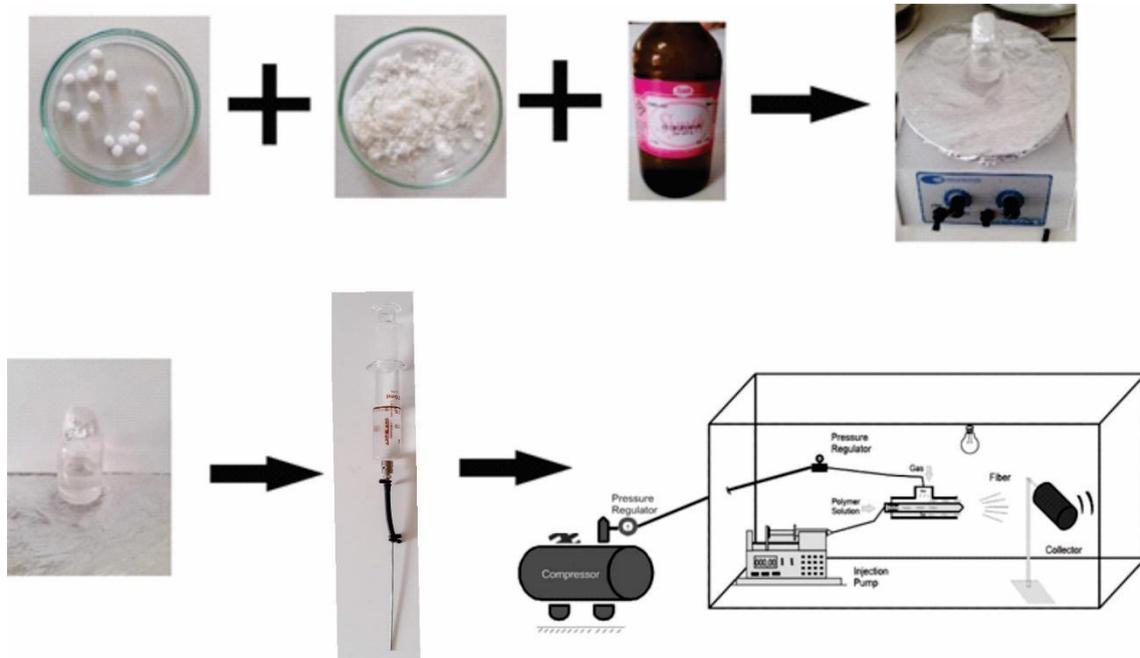
1 PRODUÇÃO DA NANOFIBRA PELA TÉCNICA SOLUTION BLOW SPINNING (SBS)

1.1 Preparação da solução de 25%/75% de PVP/PBAT 10% (m/v)

Pesou-se 0,75g de PBAT e 0,25g de PVP.

Adicionou-se em um recipiente hermeticamente fechado juntamente com 10 mL de clorofórmio. Agitou-se por 40 minutos e adicionou-se a solução dentro da seringa. Em seguida, acoplou-se a seringa com a solução dentro do sistema SBS (Figura 1).

Figura 1 – Metodologia: Preparação da solução



Legenda: Preparação da solução de 25%/75% de PVP/PBAT 10% (m/v)

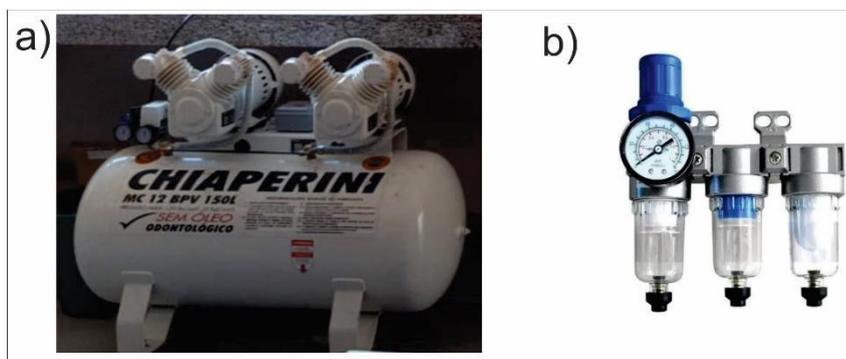
Fonte: Do autor (2021)

1.2 Sistema Solution Blow Spinning

O sistema para obtenção de fibras e nanofibras foi composto por um compressor (Figura 2a) e um filtro triplo (Figura 2b), externos à caixa de fiação. O compressor gerou a pressão necessária para o estiramento da solução polimérica e produção da nanofibra. Já os filtros

realizaram a purificação do ar comprimido, isentando-o de partículas sólidas e gotas de umidade, assim como hidrocarbonetos e odores.

Figura 2 – SBS – componentes externos

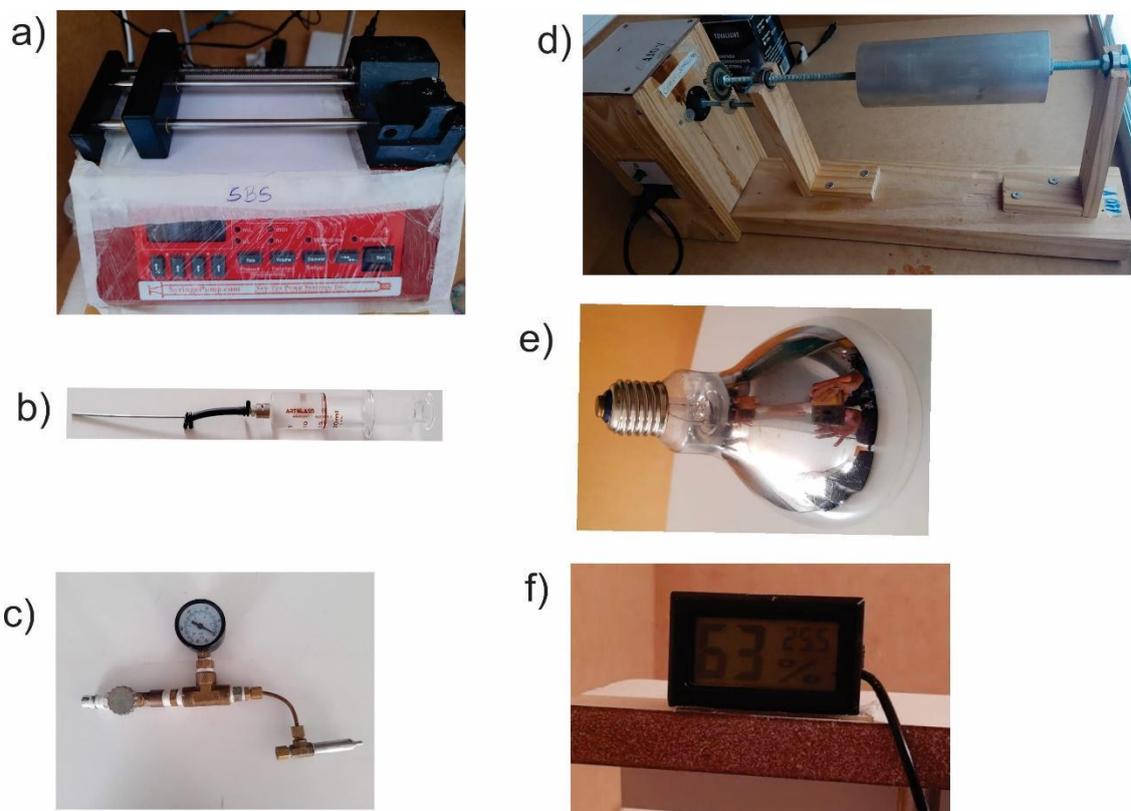


Legenda: Sistema Solution Blow Spinning - componentes externos à caixa de fiação.

Fonte: Do autor (2021).

A caixa foi composta por: bomba de injeção (Figura 3a), seringa de vidro, agulha e magueira para solução (Figura 3b), sistema de fiação (manômetro) (Figura 3c), coletor (Figura 3d), lâmpada uv (Figura 3e) e, medidor de temperatura e umidade (Figura 3f). A bomba de injeção controlou a vazão da solução injetada que saiu da seringa de vidro e passou pela agulha (Figura 3f), enquanto o sistema de fiação transportava ar inicialmente comprimido, que estirou a solução, formando a fibra/nanofibra a partir do cone de Taylor. A coleta das fibras/nanofibras foi feita pelo coletor de rolo dinâmico de baixa rotação. Já as lâmpadas, foram utilizadas para elevar a temperatura e abaixar a umidade dentro da caixa, já que estes, foram parâmetros muito importantes para geração de fibras, geridos para cada polímero. A Figura 4, mostra o sistema completo.

Figura 3 – SBS – componentes internos



Legenda: Sistema Solution Blow Spinning – componentes da caixa de fiação (SBS). a) bomba de injeção; b) seringa de vidro, magueira e agulha de fiação; c) sistema de fiação com manômetro; d) coletor para fibra produzida; e) lâmpada uv; f) medidor de temperatura e umidade.

Fonte: Do autor (2021).

Figura 4 – SBS – visão do sistema completo



Legenda: Sistema Solution Blow Spinning - Visão Geral

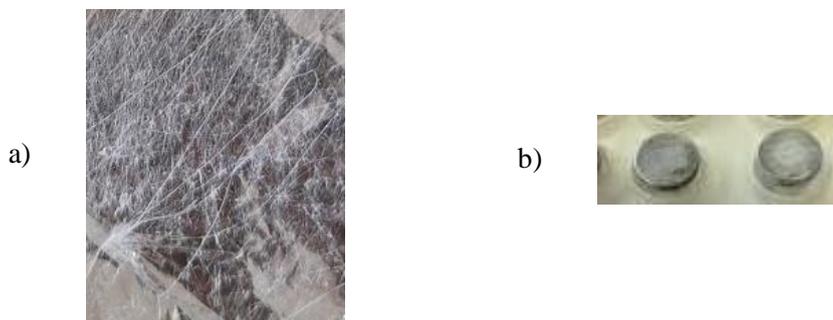
Fonte: Do autor (2021).

1.3 Preparação das amostras para Caracterização

1.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para realização das leituras no MEV é necessário que a coleta seja feita no papel alumínio, porém, o tempo de fiação deve ser pequeno já que, quanto maior o tempo, maior a sobreposições de fibras, não sendo possível assim visualizá-las. Dessa forma, no experimento realizado, fiou-se durante 10 minutos no papel alumínio e, as amostras foram cortadas em áreas com “poucas fibras” (Figura 5a), levando em consideração o tamanho dos stubs. Foram fixadas com fita dupla face nos stubs (Figura 5b) e levadas para banho de ouro e, em seguida para leitura.

Figura 5 – Preparação e coleta da amostra para MEV



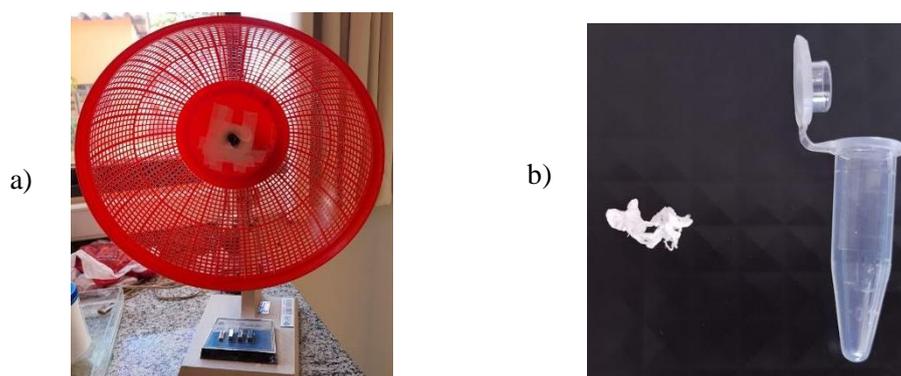
Legenda: a) Coleta da amostra para MEV e b) - Stubs para preparação da amostra para Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Fonte: Do autor (2021).

1.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras para TGA foram feitas a partir de um coletor circular tipo “escorredor de macarrão” (Figura 6a). A coleta das fibras foi realizada com o coletor em modo estático. Pesou-se 0,01g de amostra e armazenou-se em eppendorfs devidamente identificados (Figura 6b).

Figura 6 – Acessórios para coleta e armazenamento das fibras para TGA



Legenda: 6 – a) coletor circular “tipo escorredor de macarrão” e b) eppendorf para armazenamento de amostra - para Análise Termogravimétrica (TGA)

Fonte: Do autor (2021)

1.3.3 Espectroscopia no infravermelho

Para a preparação das amostras enviadas para análise de Infravermelho, foram produzidas amostras com aproximadamente 2 horas de fiação, usando o coletor cilíndrico de baixa rotação. As amostras foram cortadas no centro do papel alumínio, onde havia maior volume depositado e, enviadas para análise. A espessura não foi medida mas, visualmente estava grossa o suficiente para ser destacada do papel alumínio, Figura 7.

Figura 7 – Visualização da amostra



Legenda: Espectroscopia no infravermelho

Fonte: Do autor (2021)

2 SISTEMA DE BIODEGRADAÇÃO POR RESPIRÔMETRO DE BARTHA

2.1 Preparação do solo

A efetividade do processo biológico depende das condições ambientais do solo. Assim corrigimos a umidade, o pH, a granulometria e a temperatura. A umidade foi mantida entre 50% e 70%. No dia anterior ao preparo das amostras, manteve-se 25 g de solo em estufa por 12 horas, na temperatura de 105 ± 5 °C. A diferença entre a massa do solo antes e depois da incubação dividida pela massa inicial resultou na porcentagem de umidade do solo. Caso a umidade estivesse inferior ao estabelecido pela norma deve asperger água destilada. O pH, por sua vez, foi ajustado entre 6 e 8, enquanto a granulometria foi de 2 mm (10 a 40 mesh). É importante observar e retirar pedras, madeira, folhas ou qualquer outro material do solo. O solo foi armazenado em temperatura de $28^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$ na estufa BOD e utilizado dentro de 30 dias.

2.2 Preparação das amostras e do respirômetro

A norma estabelece que deve haver entre 0,2 g e 1 g de amostra para cada 500 g de solo.

Dessa forma, as amostras foram cortadas em quadrados (Figura 8) contendo 0,1 g aproximadamente, já que utilizou-se 50g de solo (NBR14283). Dessa forma, no recipiente para solo (4), Figura 9a, foram adicionados 25 gramas, a amostra e, mais 25 gramas do solo, totalizando as 50 gramas de solo (NBR14283). As amostras foram manipuladas com a utilização de luvas e pinças, a fim de, evitar o contato com a oleosidade da pele. O fechamento da válvula (3), Figura 9a, foi fundamental para que o CO₂ atmosférico não entrasse em contato com o solo ou solução. Em seguida, fez-se o isolamento efetivo do sistema, Figura 9b, adicionando uma camada de algodão, seguido de uma camada de sílica e, mais uma camada de algodão, no tubo de isolamento (2), Figura 9.

Figura 8 – Preparação das amostras: corte em quadrados

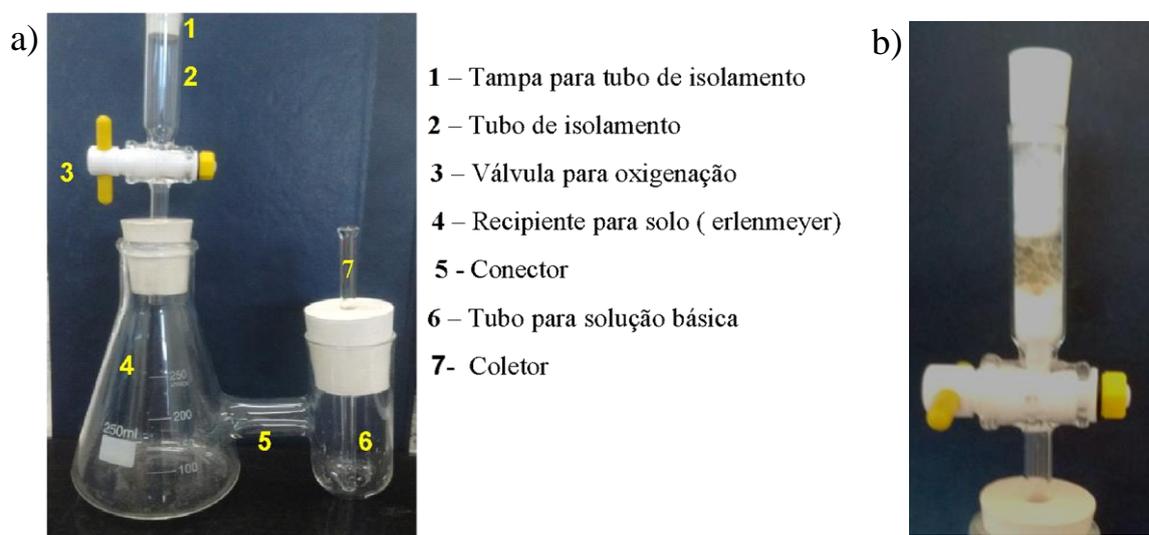


Legenda: Amostras cortadas de acordo com NBR 14283, com aproximadamente 0,1 grama.

Fonte: Do autor (2021)

Os respirômetros são compostos por sete partes, conforme Figura 9.

Figura 9 – Componentes do Respirômetro de Bartha



Legenda: Respirômetro de Bartha: a) partes do respirômetro de Bartha; b) tubo de isolamento com camadas sobrepostas de algodão, sílica e algodão.

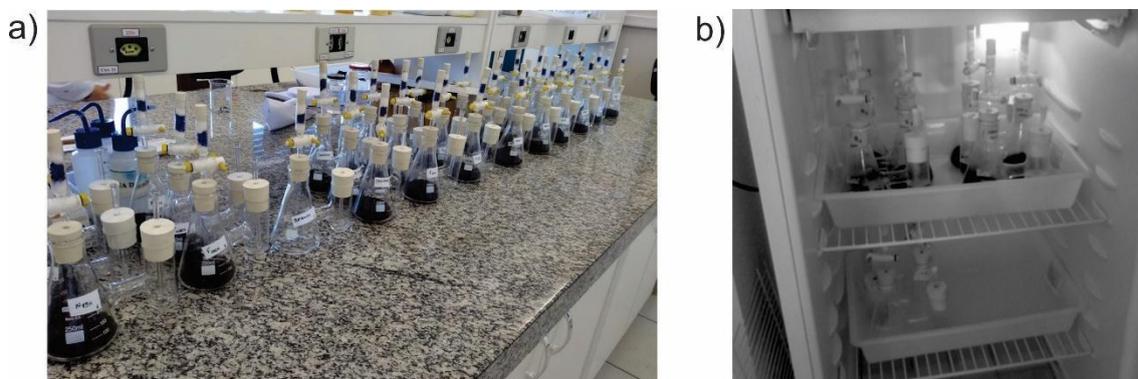
Fonte: Do autor (2021)

Além dos respiômetros com as amostras a serem analisadas, foi necessário montar respiômetros com branco e, amostra para controle técnico. A primeira trata-se de respiômetros apenas com a solução básica, sem nenhum solo ou amostra, para determinação da quantidade de gás carbônico que ultrapassou a vedação ou que reagiu com a solução ainda no processo de troca para titulação. A segunda, trata-se de respiômetros com o solo e sem nenhuma amostra, para determinação da quantidade de gás carbônico produzido devido a mineralização de outros compostos orgânicos presentes no solo.

Após o preparo de todos respiômetros (solo + amostra, branco e controle técnico), adicionou-se a solução de 10 ml de KOH 0,1 M no tubo (6), Figura 9a, vedando a saída de coleta (7) com algodão e fita adesiva. Todas as amostras foram feitas em triplicata, de acordo com a metodologia sugerida, incluindo controle técnico, branco e referência positiva (solo + amostra), Figura 10a. Todos os frascos devem ser armazenados na BOD, em aproximadamente $28^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, Figura 10b.

As vidrarias foram preparadas para coletar o gás carbônico produzido pelo processo de biodegradação da amostra. A cada ciclo (que pode variar de 24h à 5 dias), a solução básica foi titulada para quantificar a quantidade de dióxido de carbono produzido, gerando a curva de biodegradação.

Figura 10 – Visão das amostras preparadas



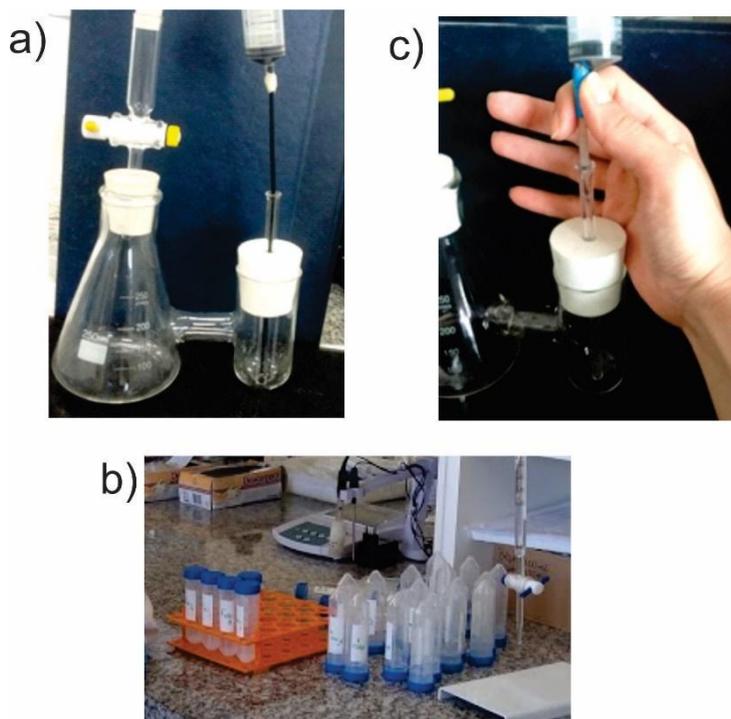
Legenda: a) amostras prontas para incubação; b) amostras dentro da BOD.

Fonte: Do autor (2021)

2.3 Procedimento para coleta das amostras.

Preparou-se a água para limpeza do recipiente: antes de iniciar os procedimentos, ferveu-se a água destilada, por 15 minutos e, armazenou-se em recipiente fechado, mantendo-se em banho de gelo. Dessa forma, a titulação foi feita com a água já resfriada. Retirou-se a solução básica através do coletor, usando-se uma seringa e uma mangueira com diâmetro fino (mangueira para coleta uretral), Figura 11a. A solução de KOH retirada do respirômetro foi depositada em um recipiente com tampa, contendo 1 ml de BaCl_2 0,1M e 2 gotas de fenolftaleína, para posterior titulação em HCl, Figura 11b. Em seguida, lavou-se com água destilada, previamente preparada, Figura 11c. A limpeza foi feita injetando-se cerca de 10 ml da água preparada com uma seringa e o cateter, recolhendo-se e depositando o líquido no recipiente onde estava o KOH. Este procedimento foi repetido três vezes e, a seringa usada para limpeza não foi usada para sugar a solução básica. A Figura 12, apresenta as reações químicas que ocorrem durante a medição de CO_2 , todas as reações foram de equilíbrio.

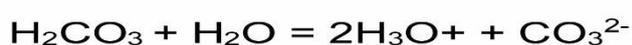
Figura 11 – Procedimentos de coleta da solução de KOH e limpeza do respirômetro



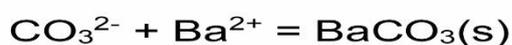
Legenda: a) Retirando solução básica através do coletor; b) Solução de KOH retirada do respirômetro e depositada em um recipiente com tampa, contendo 1 ml de BaCl₂ 0,1M e 2 gotas de fenolftaleína, para posterior titulação; c) Injeção de água destilada para lavagem.

Fonte: Do autor (2021)

Figura 12 - Equações químicas envolvidas no processo



(reação de neutralização entre a base remanescente e o ácido)



Legenda: Equações químicas das reações ocorridas durante o teste de medição do CO₂. Todas são reações de equilíbrio.

Fonte: Do autor (2021)

Após a limpeza, abriu-se o tubo de isolamento (2), Figura 9a, girou-se a válvula para posição vertical e conectou-se o aerador conforme Figura 13. Esse processo foi realizado para permitir a atividade biológica do solo, com a oxigenação durante 2 minutos. Retirou-se o aerador e injetou-se a nova solução de KOH 0,1M, fechando a saída novamente com algodão e

fita. Em seguida, fechou-se a válvula (posição horizontal) e tampou-se o tubo de isolamento. Guardou-se novamente na BOD.

Figura 13 – Respirometro de Bartha – sistema de aeração



Legenda: Sistema de aeração do respirometro de Bartha.
Fonte: Do autor (2021)

2.4 Procedimento para titulação das amostras e plotagem gráfica.

A titulação das amostras coletadas, Figura 14, foi realizada diariamente nos primeiros 4 dias. Depois, alternando-se um dia até a terceira semana de incubação e, posteriormente, semanalmente até que não foi notado diferença líquida entre os valores encontrados nas titulações sequenciais. A titulação foi realizada com HCl 0,2M, até que ocorre descoloração da solução, Figura 14. Anotou-se o valor de HCL gasto.

Figura 14 – Soluções antes e após a titulação



Legenda: Lado esquerdo: solução de KOH coletado, BaCl_2 e Fenolftaleína. Lado direito: solução após a titulação.

Fonte: Do autor (2021)

O estudo de biodegradação foi realizado a partir da curva de massa de dióxido de carbono produzida pela biodegradação em função do tempo em dias. Logo, através do volume de HCl gasto para titular a solução básica, calculou-se a quantidade de KOH, em mol, que estava presente na solução após o devido tempo de incubação. Subtraiu-se este valor da quantidade inicial de moles presente, cerca de 0,002 para as condições sugeridas, para determinar a quantidade de CO_2 , em gramas, produzida. Com o valor líquido de CO_2 produzido converte-se em massa e então plotou-se a curva. A Figura 15, apresentou-se descrições detalhadas de como realizar o cálculo e, os fatores de correção para serem usados.

Figura 15 - Metodologia para cálculo dos valores para plotagem

- 1) Encontre o $V_{\text{médio}}$ HCl das amostras chamadas de branco;
- 2) Para cada amostra, calcule o volume real:

$$V_{\text{HCl gasto na titulação da amostra}} - (V_{\text{médio}})_{\text{HCl gasto nas titulações com o branco}}$$

- 3) Multiplique o V_{real} por 0,2M (valor da concentração de HCl usado para titulação)
- 4) Agora multiplique esse resultado por 0,001 para converter para litros, por 44 (massa molar de CO_2) e, por 50 (fator de correção)
- 5) Os resultados obtidos acima são os valores de CO_2 obtidos em cada dia de amostragem. Agora encontre a média para a amostra e o desvio padrão
- 6) Em seguida, obtenha os valores para plotagem, somando o valor encontrado anteriormente a fim de observar a evolução na curva. Plote a curva de porcentagem de biodegradação x tempo (dias ou semanas)

Legenda: Metodologia para cálculo dos valores para plotagem da curva.

Fonte : Do autor (2021)