

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE SACHÊS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO  
PARA LIBERAÇÃO DO MICRONUTRIENTE ZINCO**

Laiza Gabriela Sanches Peres

São Carlos-SP  
2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE SACHÊS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO  
PARA LIBERAÇÃO DO MICRONUTRIENTE ZINCO**

Laiza Gabriela Sanches Peres

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Coorientador: Dra. Elaine Cristina Paris

Agência Financiadora: (CNPq - Processo: 133631/2019-2)

São Carlos-SP  
2020



## DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, irmã e aos amigos.

“Sempre que há algum conflito, é porque o ego está presente [...]”

Heitor Miyazaki

## VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2018).





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Laiza Gabriela Sanches Peres, realizada em 31/08/2020.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (EMBRAPA)Prof.

Dr. Francys Kley Vieira Moreira (UFSCar)

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi (UNIFAL)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e aos meus antepassados por me orientarem durante toda a minha vida, para que eu pudesse chegar até aqui.

Ao Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso pela orientação e a Dra. Elaine Cristina Paris pela coorientação, paciência e ensinamentos, que me ensinou a compreender a pesquisa e compreender a mim mesma.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (PPGCEM-UFSCar), pela oportunidade de cursar o mestrado.

Aos técnicos de laboratório da Embrapa Instrumentação, pelo auxílio sempre que precisei.

Aos integrantes do grupo de pesquisa o qual pertenço, o mais feliz, sempre disponíveis para o que for preciso: Ana, Bárbara, Bruna, Camila, João Otávio, Marcelo e Mariana.

Aos meus pais, Mauricio e Edi, e a minha irmã, Nara, por me ensinarem o que é amor, o que é família. À minha prima Leticia, que mesmo distante, sempre esteve presente.

Aos amigos que sempre estiveram comigo: Livea, Maria, Marina, Rafael, Yasmin, Neda, Zeca, Michelle, Douglas e Lays.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 133631/2019-2.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

A grande importância da agricultura nas atividades humanas e na economia, tem direcionado estudos com o intuito de aumentar a eficiência da produção agrícola. O presente projeto teve como objetivo aumentar a solubilidade de partículas do óxido de zinco (ZnO) por meio da diminuição do tamanho das partículas, acondicionando-as em sachês de amido a fim de obter um sistema de liberação. Para obtenção das nanopartículas foram avaliadas as metodologias *top-down* e *bottom-up* a partir de moagem de alta energia (MAE) e rotas de síntese. Nos resultados de moagem, observou-se que o processo realizado por 16 h permitiu a obtenção de nanopartículas com diâmetro médio de  $71 \pm 41$  nm, com menor tamanho e maior homogeneidade, comparado ao comercial ( $174 \pm 95$  nm). Em relação à solubilidade, as nanopartículas submetidas à moagem foram mais solúveis do que as sintetizadas e o ZnO comercial, visto que promoveu a liberação de  $81 \pm 4\%$  dos íons  $Zn^{2+}$  em 24 h. O processamento do TPS foi realizado em misturador intensivo em câmara interna e, posteriormente, termoprensado. No desenvolvimento dos sachês foi empregada uma matriz de amido de milho, devido as características de biodegradabilidade. Devido a hidrofobicidade e baixa resistência mecânica do amido, foi avaliado o uso da argila montmorilonita (MMT) como reforço. O filme de amido com 1% de MMT, promoveu o aumento das propriedades de barreira (em 24%) e mecânicas, aumentando a resistência à tração e alongamento em 52% e 57%, respectivamente. No teste de solubilidade para o ZnO moído acondicionado, observou-se comportamento similar ao ZnO livre, no mesmo período, para o TPS ( $82 \pm 12\%$ ) e para TPS reforçado com 1% MMT ( $66 \pm 11\%$ ), após 24 h, devido ao inchamento e rompimento do sachê. Portanto, foi possível obter um sachê capaz de acondicionar o fertilizante ZnO, minimizando perdas por dispersão aérea.

**Palavras-chave:** Fertilizante; ZnO; Nanopartículas; Amido; Montmorilonita; Liberação; Biodegradável.



## ABSTRACT

### DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE SACHETS BASED ON STARCH FOR RELEASE OF MICRONUTRIENT ZINC

Due to the great importance of agriculture in human activities and the economy, studies have been directed in order to increase the efficiency of agricultural production. This project aimed to increase zinc oxide (ZnO) solubility by decreasing the size of the particles and further place them in starch sachets to work as a release system. To obtain nanoparticles, top-down and bottom-up approaches were evaluated using high energy grinding (HEG) and synthetic methods. The results obtained after grinding showed that the process carried out for 16 h allowed the obtaining of nanoparticles with an average diameter of  $71 \pm 41$  nm, with smaller size and greater homogeneity, compared to the commercial one ( $174 \pm 95$  nm). Regarding solubility, the ground nanoparticles proved to be more efficient than the synthesized and commercial ones, since they promoted the release of  $81 \pm 4\%$  of  $Zn^{2+}$  ions in 24 h. The TPS processing was carried out in an intensive mixer in an internal chamber and, subsequently, thermo-pressed. For developing the sachets, a corn starch matrix was used, because of this material biodegradability. Due to hydrophilicity and low mechanical resistance of starch, montmorillonite clay (MMT) was evaluated as reinforcement. The starch sachet with 1% MMT increased the barrier property by 24% and also improved the mechanical features, increasing the tensile and elongation resistance by 52% and 57%, respectively. The 24 h release essay of ZnO from both TPS ( $82 \pm 12\%$ ) and TPS reinforced with 1% MMT sachets ( $66 \pm 11\%$ ) showed similar behavior to the free ZnO profile. Therefore, it was possible to obtain a starch sachet capable of ZnO fertilizer packaging, enabling to minimize losses through aerial dispersion.

**Keywords:** Fertilizer; ZnO; Nanoparticles; Starch; Montmorillonite; Release; Biodegradable.



## INDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Fertilizantes.....	5
2.2 Fertilizante Zinco.....	8
2.3 Amido de Milho .....	13
2.4 Nanocompósitos e liberação de fertilizantes.....	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	19
3.1 Preparação das partículas de ZnO .....	19
3.1.1 Método <i>Top-down</i> : Moagem de ZnO .....	19
3.1.2 Método <i>bottom-up</i> : Sínteses de ZnO .....	19
3.1.3 Caracterização das nanopartículas.....	20
3.2 Produção dos sachês de amido .....	24
3.2.1 <i>Filme de amido:MMT</i> .....	24
3.2.2 Caracterização dos filmes.....	26
3.2.3 <i>Produção de sachês de amido para ZnO</i> .....	28
3.3 Ensaio de Solubilidade e Liberação .....	29
3.3.1 Solubilidade de ZnO e liberação de íons Zn <sup>2+</sup> .....	29
3.3.2 Liberação de íons Zn <sup>2+</sup> acondicionados no sachê .....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
4.1 Otimização da moagem .....	31
4.2 Sachês de amido .....	50
5 CONCLUSÕES.....	63

6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	65
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

**ÍNDICE DE TABELAS**

	Pág.
TABELA 2.1 :Teores de Zn em diferentes tipos de fertilizantes. Adaptado de [36]. .....	10
TABELA 4.1: Resultado dimensional de amostras de ZnO comercial, moagem, hidrotérmico, precipitação e precursores poliméricos, referente à técnica fisissorção/dessorção de BET e Potencial Zeta. ....	43
TABELA 4.2: Atribuições e números de onda referentes à caracterização por FTIR. ....	53
TABELA 4.3: Valores representativos das propriedades mecânicas obtidas por meio do ensaio de tração. ....	58



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 2.1: Etapas do desenvolvimento da planta a partir da adição de fertilizante no solo. ....	6
FIGURA 2.2: Representação esquemática das etapas de absorção e transporte. ....	8
FIGURA 2.3: Representação da estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco. ....	9
FIGURA 2.4: Esquema de abordagens <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> para produção de partículas nanométricas. ....	10
FIGURA 2.5: a) Moinho atritor e b) Esquema de funcionamento do mesmo moinho. ....	11
FIGURA 2.6: Estrutura química da a) amilose e b) amilopectina. ....	14
FIGURA 2.7: Principais regiões da morfologia do grão de milho. ....	14
FIGURA 2.8: Estrutura do argilomineral montmorilonita (MMT). ....	16
Figura 3.1: Esquema do processo de termoprensagem para produção dos filmes de amido.....	25
FIGURA 3.2: Esquema de montagem do porta amostra para ensaio de permeabilidade ao vapor d'água. ....	27
Figura 3.3: Simulação da produção do sachê polimérico contendo óxido de zinco. ....	29
FIGURA 4.1: Espalhamento dinâmico de luz (DLS) de amostras de ZnO comercial e submetido a diferentes intervalos de moagem, em 2000 rpm.....	32
FIGURA 4.2: Difratomogramas de raios X do ZnO a) Comercial, b) M-16 h/ 2000 rpm, c) HT-200°C/ 3 h, d) P-25°C/ 1 h e e) MPP-600°C/ 2 h. ....	34
FIGURA 4.3: Gráfico da medida de largura à meia altura ( <i>FWHM</i> ), dos três picos mais intensos das amostras de ZnO analisadas, referentes ao difratograma. .	36
FIGURA 4.4: Espectro Raman do ZnO a) Comercial, b) M-16 h/ 2000 rpm, c) HT-200°C/ 3 h, d) P-25°C/ 1 h e e) MPP-600°C/ 2 h. ....	37
FIGURA 4.5: Espectros de FTIR do ZnO a) Comercial, b) M-16 h/ 2000 rpm, c) HT-200°C/ 3 h, d) P-25°C/ 1 h e e) MPP-600°C/ 2 h. ....	39

FIGURA 4.6: Imagens de FEG e os respectivos histogramas de tamanho de partículas das amostras de ZnO a) Comercial, b) M-16 h/ 2000 rpm, c) HT-200°C/ 3 h, d) P-25°C/ 1 h e e) MPP-600°C/ 2 h.....	41
FIGURA 4.7: Espalhamento dinâmico de luz (DLS) das amostras de ZnO comercial, Comercial, b) M-16 h/ 2000 rpm, c) HT-200°C/ 3 h, d) P-25°C/ 1 h e e) MPP-600°C/ 2 h, respectivamente. ....	45
FIGURA 4.8: Gráficos do teste de solubilidade para liberação de íons $Zn^{2+}$ por meio de partículas de ZnO, em a) Comercial, b) M-16 h/ 2000 rpm, c) HT-200°C/ 3 h, d) P-25°C/ 1 h e e) MPP-600°C/ 2 h.....	47
FIGURA 4.9: Difratograma de raios X dos filmes de amido de milho (TPS) com diferentes porcentagens de MMT.....	50
FIGURA 4.10: Espectros de FTIR dos filmes de amido com diferentes composições de MMT e da MMT separadamente. ....	52
FIGURA 4.11: DSC das formulações de TPS puro e com adições de 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de MMT. ....	54
FIGURA 4.12: Gráfico de permeabilidade ao vapor d'água (WVP) para filmes de amido termoplástico puro e com adição de MMT em porcentagem de 1, 2, 3, 4, 5 e 10%. ....	56
FIGURA 4.13: Curvas de tensão x deformação, representativas, de ensaio de tração das formulações de TPS puro e com adição de MMT.....	58
FIGURA 4.14: Teste de liberação de íons $Zn^{2+}$ por meio de sachês de amido puro e reforçado com 1% de montmorilonita, em solução de ácido cítrico 2% (m/m). ....	60
FIGURA 4.15: Comportamento de degradação dos filmes de amido (TPS) de milho puro e reforçado com 1% de MMT, ao longo de 35 dias de liberação de íons $Zn^{2+}$ , em meio extrativo de ácido cítrico 2% (m/m). ....	61

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>ASTM</b>	American Standard for Testing of Materials
$\alpha$	alfa
$\beta$	beta
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett e Teller
$\Delta$	delta
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>EMBRAPA</b>	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
<b>FEG</b>	<i>Field Emission Gun</i> – Fonte de emissão de campo
<b>FTIR</b>	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
<b>FWHM</b>	<i>Full Width at Half Maximum</i> – Largura à meia altura
<b>JCPDS</b>	<i>Joint Committee of Powder Diffraction Standards</i>
$\mu$	micron
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MMT</b>	Montmorilonita
<b>ppm</b>	Parte por milhão
$\sigma$	sigma
<b>T<sub>m</sub></b>	<i>Temperature Melting</i> – Temperatura de fusão
<b>TPS</b>	<i>Thermoplastic Starch</i> – Amido Termoplástico
<b>WVP</b>	<i>Water Vapor Permeability</i> – Permeabilidade ao vapor d'água



## 1 INTRODUÇÃO

A agricultura é um dos setores mais importantes da economia brasileira, tornando o Brasil um dos principais exportadores mundiais.

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento [1], o Produto Interno Bruto (PIB), que representa a soma dos bens e serviços produzidos no país, em 2019, totalizou R\$ 7,3 trilhões, sendo 5,2% desse total referente a agropecuária. Como exemplo, a produção do milho (23,6%) contribuiu para o crescimento do PIB neste setor. Segundo a Federação de Agricultura e Pecuária do Estado de Santa Catarina (FAESC), o Brasil tornou-se o maior exportador de milho do mundo, justificando o aumento na produção desta cultura [2].

O manejo adequado do solo e a inserção de insumos agrícolas visam tornar as culturas mais produtivas, além de aumentar a rentabilidade das mesmas. Para isto, a manutenção nutricional do solo faz-se necessária para que as culturas não sofram danos, interferindo no metabolismo durante o ciclo de crescimento [3].

Para que haja bom desenvolvimento metabólico em uma planta, deve haver condições climáticas favoráveis, como água e luz. Ademais, fontes como ar e água, são fornecedores de carbono, oxigênio e hidrogênio, os quais correspondem a 90% de toda a nutrição do vegetal. Já o percentual restante, representado pelos minerais, provém do solo, que precisa ser portador destes nutrientes para fornecimento [4].

O Brasil ocupa a 4ª posição no mercado mundial de consumo de fertilizantes, mantendo-se atrás de China, Índia e Estados Unidos. No entanto, mais de 75% da quantidade utilizada nas lavouras provém de importação, tornando o país dependente das variações de câmbio, o que pode afetar tanto a economia quanto a produtividade do setor [5, 6].

São classificados como essenciais treze elementos minerais, que se subdividem entre dois grupos: macronutrientes e micronutrientes. O que os diferencia é a demanda de nutriente exigida pelas culturas [4].

Cada um dos elementos desempenha um papel importante e singular nas plantas. A tomar como exemplo o zinco, um tipo de micronutriente, absorvido na

forma iônica  $Zn^{2+}$ , é responsável por processos biológicos importantes e essenciais para o crescimento adequado das plantas, além de influenciar na saúde dos animais e seres humanos, indiretamente [7]. O zinco possibilita a ativação de enzimas e participa do controle e concentração das auxinas (fitohormônio) – responsáveis pelo crescimento longitudinal das células vegetais. A deficiência desse micronutriente provoca redução de tamanho, folhas menores e diferença de coloração nas nervuras de folhas novas [8].

A insuficiência de zinco nas culturas, de um modo geral, está relacionada à variedade de tipos de solo nos quais a planta vai se desenvolver. Solos calcários e sódicos (pH alto), arenosos e alagados apresentam disponibilidade baixa de Zn, bem como a perda de matéria orgânica e o alto teor de outros nutrientes. Assim, a escassez natural desse micronutriente pode ser remediada com a aplicação eficiente de fertilizantes [7].

O óxido de zinco ( $ZnO$ ) é uma alternativa de reposição de zinco no solo, apesar de apresentar baixa solubilidade, decorrente da característica dos óxidos. No entanto, devido ao alto teor de zinco presente no óxido e comparado ao sulfato de zinco (fonte comercial tradicional), concede um elevado ganho de armazenamento e transporte por massa de fertilizante. Assim, uma medida a ser tomada para otimizar a absorção dessas fontes de baixa solubilidade, é por meio da obtenção de nanopartículas, que apresentam maior solubilidade devido ao aumento da reatividade, em relação às partículas micrométricas [9, 10].

Os fertilizantes são adicionados ao solo em quantidades acima da demanda necessária, de modo que atinja a quantidade correta de nutrição para determinada cultura. Com isso, ocorre o acúmulo dos nutrientes em partes da planta, promovendo nutrição excessiva e, conseqüentemente, a toxicidade da mesma. Outra problemática refere-se à contaminação ambiental, uma vez que pode ocorrer pelo processo de lixiviação e por dispersão aérea das partículas do fertilizante. A lixiviação consiste no escoamento dos nutrientes pela água, superficial ou subterrânea, interferindo na qualidade da água e no ecossistema aquático, além de ocasionar perda econômica, uma vez que a planta não absorve todo o fertilizante [3]. A ocorrência de contaminação por dispersão aérea contribui para poluição atmosférica, visto que pode ocorrer no manuseio do

produto. Vale ressaltar também a contaminação do agricultor durante a aplicação no solo, de modo que o profissional entre em contato direto ao manipular os produtos químicos no campo [11].

Uma forma de minimizar os efeitos da lixiviação de fertilizantes, bem como a contaminação humana é por meio do uso de sistemas de liberação controlada/prolongada de nutrientes, fornecendo ao solo a demanda necessária de absorção da planta, na etapa específica do ciclo de vida.

A necessidade de estagnar problemas ambientais causados pela utilização de materiais oriundos de combustíveis fósseis, tem aumentado o interesse em pesquisas e na busca por polímeros biodegradáveis, como substituintes dos polímeros sintéticos advindos do petróleo. A agricultura, por sua vez, é uma importante fonte de polímeros naturais, a partir de fontes como amido, celulose e proteínas [12]. Entre os materiais promissores para o desenvolvimento de sistemas de liberação, o amido, polímero natural, é um excelente candidato para disponibilização de fertilizantes, devido ao baixo custo, elevada abundância e por ser proveniente de fontes renováveis altamente disponíveis [13, 14].

Materiais à base de amido podem ser obtidos de variadas fontes, tais como arroz, mandioca, batata e milho. Dentre as fontes citadas, o milho é a mais abundante e, também, a fonte com maior percentual de amido [16]. Atualmente o Brasil ocupa a terceira posição no ranking de produtores de milho, sucedendo Estados Unidos e China. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) [17], a produção brasileira de milho, entre 2019 e 2020, tende a alcançar 26,3 milhões de toneladas.

A composição do amido baseia-se em amilose ( $\alpha$ -1,4 linear) e amilopectina ( $\alpha$ -1,4 com ramificações em  $\alpha$ -1,6), cuja proporção varia de acordo com a fonte de obtenção. O amido termoplástico (TPS – *Thermoplastic Starch*) pode ser obtido por meio da destruição dos grânulos de amido na presença de plastificantes, como água e glicerol. A presença de água e aquecimento promove a dissociação de componentes mais solúveis, como a amilose, que se difundem para fora do grânulo, a este processo denomina-se gelatinização, tornando o amido um TPS [15, 17].

Nesse sentido, segundo Sciena *et al.* [19], o acondicionamento de fertilizantes em sachês biodegradáveis, produzidos a partir de matriz de amido, pode ser uma alternativa promissora no controle da liberação dos nutrientes. Desta forma, é possível minimizar as perdas durante a aplicação por lixiviação, além de liberar a quantidade necessária para absorção das raízes, evitando o uso em excesso. Sachês de amido para acondicionamento e disponibilização de fertilizantes não tem sido estudado de forma abrangente, sendo encontrado na literatura apenas este trabalho mencionado.

No entanto, mesmo com a produção de amido termoplástico por intermédio de plastificantes, o material apresenta algumas desvantagens, como comportamento hidrofílico, que possibilita fácil permeabilidade ao vapor d'água, e propriedades mecânicas reduzidas [20], diminuindo assim a viabilidade comercial. Com isso, uma alternativa que proporciona a otimização dessas características é o uso de um nanomaterial de reforço à matriz, produzindo um filme nanocompósito. Nanomateriais são caracterizados por terem, ao menos, uma das dimensões em escala nanométrica, que compreende um intervalo entre 1 e 100 nm. Dentre os possíveis materiais as argilas têm ganhado espaço em pesquisas para essa finalidade [20, 21]. A montmorilonita (MMT), com estrutura  $M_x(Al^{4-x}Mg_x)Si_8O^{20-}(OH)_4$ , é um dos tipos de argilomineral mais utilizados para esta finalidade, pois, apresenta forte interação molecular entre a matriz de TPS e a MMT [16].

Portanto, o presente trabalho visa a otimização de um filme nanocompósito de matriz de amido termoplástico, reforçado com partículas de montmorilonita, possibilitando a melhora das propriedades de barreira e resistência mecânica. Então, obter um sachê para acondicionamento de nanopartículas de ZnO que atuem como fonte do micronutriente  $Zn^{2+}$ . Desta forma, espera-se que a partir desta pesquisa seja possível avaliar as abordagens para produção de nanopartículas, otimizar a concentração de montmorilonita na matriz polimérica e avaliar a liberação do micronutriente livre em solução e acondicionado no sachê para que, assim, seja possível promover a liberação do fertilizante acondicionado em sachês biodegradáveis.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Fertilizantes

O Brasil possui grande potencial na produção agrícola, visto que possui uma vasta área disponível para plantio. O Instituto Internacional de Pesquisa em Política Alimentar (IFPRI) já havia previsto em 1993, que até o ano presente, a demanda global por cereais aumentaria 41%, à medida que a população mundial também aumentasse. Dentro da elevada demanda, constam alimentos para consumo humano e consumo animal. Junto a essa estatística, o aumento produtivo também reflete no setor econômico [23]. Contudo, um dos maiores desafios da eficiência em cultivos, é a adequação das condições climáticas e qualidade dos solos, de modo que, a taxa de solos naturalmente férteis e capazes de fornecerem nutrientes necessários para as plantas durante o desenvolvimento da cultura é baixo [24].

Fertilizantes tem por função prover os nutrientes necessários às plantas, por meio de fontes naturais ou manufaturadas. Este insumo agrícola auxilia na reposição de minerais presentes no solo. Desta forma, é utilizado como fonte nutritiva visando manter e otimizar a produtividade das culturas, a partir do aumento da fertilidade do solo. Porém, os fertilizantes tender a ser perdidos por processos como erosão e lixiviação. [24, 25].

Os fertilizantes são classificados em dois grandes grupos, macronutrientes primários (K, N, P) e secundários (Mg, Ca e S) e micronutrientes (Cu, Zn, Mn, Mo, Cl, B e Fe). Esta classificação é quantitativa, sendo todos necessários e insubstituíveis em diferentes processos metabólicos. A adequada eficiência dos macronutrientes é influenciada pela presença dos micronutrientes. Assim, mesmo em baixa quantidade, os micronutrientes apresentam a mesma importância que nutrientes macro, devido ao efeito sinérgico [27, 28].

Um dos grandes desafios na aplicação de fertilizantes consiste em aumentar a efetividade de absorção pelas plantas. Este processo pode ocorrer por 3 modos: via foliar, via radicular ou por semente, sendo absorvido na forma de íons solúveis. A absorção de nutrientes via radicular, apresentada na Figura 2.1, ocorre através de íons solúveis e compreende três etapas principais, a fase sólida (solo), a fase líquida (solução) e a fase gasosa (ar) [4].

Ao introduzir o fertilizante no solo, é iniciada a Etapa 1, possibilitando o contato com as raízes. Em seguida, a absorção dos nutrientes (Etapa 2) pela raiz da planta ocorre somente em forma iônica e, a partir da absorção, os nutrientes podem ser transportados para outras regiões da planta. A absorção do fertilizante na planta ocorre a partir da interceptação radicular, na qual íons entram em contato com a raiz e, por meio do fluxo de massa, os íons são transportados para a superfície radicular por difusão [3, 27].

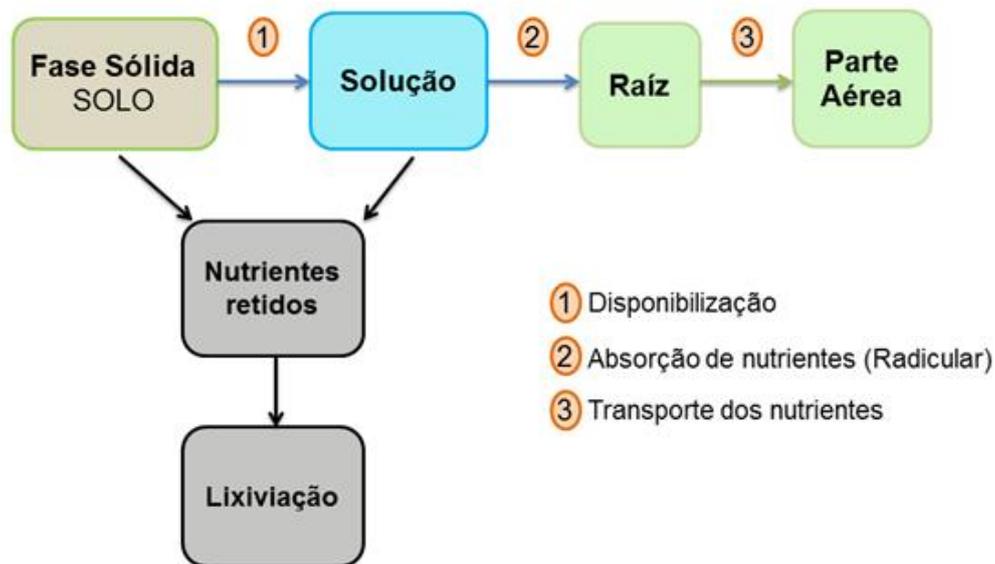


FIGURA 2.1: Etapas do desenvolvimento da planta a partir da adição de fertilizante no solo.

Nesta fase, a efetividade do processo depende da disponibilidade dos nutrientes na forma iônica. Desta maneira, fontes minerais de baixa solubilidade apresentam baixa eficiência, acarretando perda de nutrientes devido ao processo de lixiviação e fazendo-se necessário o uso de uma elevada quantidade de fertilizante, a fim de garantir a absorção [4].

O processo de lixiviação consiste na lavagem de nutrientes por meio de água presente no solo e, assim, o fertilizante pode poluir o meio ambiente, pois é transportado até os lençóis freáticos, lagos e rios, podendo chegar aos oceanos. A quantidade de elementos minerais sujeitos a esse processo, em sua maioria, é deletéria aos organismos vivos [29]. Um outro agravante que está ligado ao processo de lixiviação, trata-se do manuseio inadequado dos

fertilizantes feito pelo agricultor. Ao realizar a aplicação do fertilizante, comumente em quantidades excessivas, além da perda com consecutiva contaminação ambiental, pode ocorrer o contato direto com o trabalhador rural, o que gera a contaminação humana denominada contaminação ocupacional, e este efeito deletério pode ser ainda mais acentuado caso o tamanho das partículas do fertilizante for em escala nanométrica [11].

A fim de melhorar o processo de absorção dos nutrientes, são utilizados fertilizantes na forma de partículas em escala nanométrica, apresentando ao menos uma das dimensões entre 1 e 100 nm. Materiais nanométricos apresentam propriedades distintas do tamanho micrométrico, como maior área de superfície e reatividade – devido aos defeitos superficiais, favorecendo o aumento de solubilidade. Tal estratégia permite reduzir a quantidade de fertilizante introduzido no solo, bem como reduzir os gastos econômicos [27, 29].

A etapa de transporte dos nutrientes para regiões mais distantes da raiz (Etapa 3) acontece por dois modos: radial e a longas distâncias. No transporte radial a absorção ocorre via apoplástica e simplástica (Figura 2.2). No ciclo apoplasto, o íon atravessa a epiderme, passa pela região cortical e chega à endoderme, sendo translocado por paredes celulares e espaços intercelulares. Este transporte é permitido através de partículas com intervalo de tamanhos entre 50 e 200 nm [3, 29].

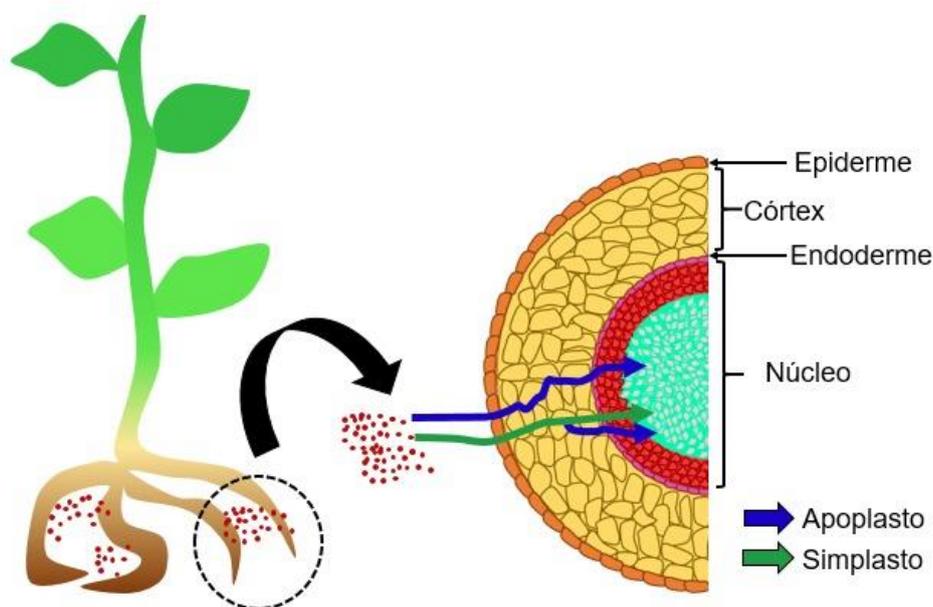


FIGURA 2.2: Representação esquemática das etapas de absorção e transporte.

O segundo ciclo, simplasto é caracterizado pela movimentação iônica entre as células, pelo citoplasma; este transporte é permitido após a liberação dos íons, por meio de partículas de tamanhos ainda menores, com intervalo entre 10 e 50 nm [30]. Devido a essa diferença de tamanho, Chhipa [28] acredita que o ciclo simplasto é a melhor rota de absorção, por ser mais regulada e organizada, porém, faz-se necessário otimizar ainda mais o tamanho das partículas para que a produção agrícola seja beneficiada.

Diante da facilidade de absorção e transporte, fertilizantes nanoparticulados tornam-se uma ferramenta em conjunto com a forma iônica, promovendo a disponibilidade nutricional para as plantas e favorecendo uma melhoria significativa no crescimento do vegetal.

## 2.2 Fertilizante Zinco

O solo brasileiro apresenta deficiência natural do micronutriente zinco, sendo este problema agravado pelo uso excessivo de fertilizantes fosfatados, bastante utilizado pelo agronegócio. Este excesso afeta a disponibilidade do zinco absorvido na forma de íons  $Zn^{2+}$  que, por sua vez, afeta o desenvolvimento

da planta [31]. Por outro lado, o Brasil é o 12º maior produtor de zinco do mundo, tendo as principais ocorrências nos estados de Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e Bahia e, dentre os estados, Minas Gerais é portador de 88% da produção nacional. [31, 32].

O óxido de zinco (ZnO) é um composto inorgânico que se apresenta como um pó branco, muito utilizado como aditivo em produtos cerâmicos, borracha, vidro, adesivos, tintas, entre outras aplicações [34]. O ZnO é disposto em uma estrutura cristalina hexagonal, Figura 2.3, também conhecida como wurtzita, constituída de íons de zinco ( $Zn^{2+}$ ) e oxigênio ( $O^{2-}$ ) [35].

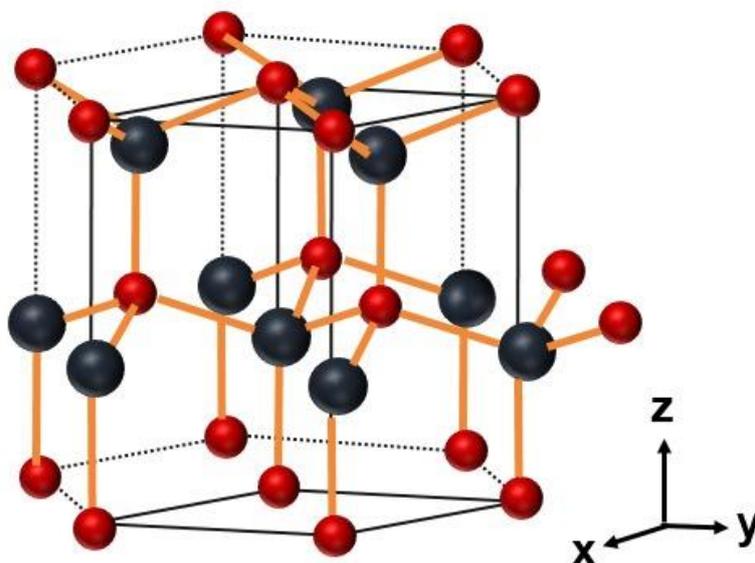


FIGURA 2.3: Representação da estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco.

Fertilizantes minerais de Zn possuem diversas composições e propriedades químicas [36]. A Tabela 2.1 exhibe as principais fontes comerciais de zinco e as respectivas concentrações do nutriente para cada tipo de fertilizante. O óxido de zinco concentra 72% do micronutriente, contendo maior teor comparado ao sulfato de zinco, forma comercial mais usual, e aos outros sais solúveis. No entanto, o ZnO apresenta baixa solubilidade em água, tornando-se uma opção pouco eficaz em decorrência da necessidade do micronutriente estar na forma iônica para ser absorvido pela planta. Outra vantagem do ZnO diante a utilização do ( $ZnSO_4 \cdot xH_2O$ ), é que sais solúveis, como

o sulfato, apresentam alta higroscopicidade, tornando-se altamente suscetível a absorção de água, aumentando a massa final do fertilizante, diminuindo a estabilidade de armazenamento e transporte, o que não ocorre com o óxido [36].

TABELA 2.1 :Teores de Zn em diferentes tipos de fertilizantes. Adaptado de [36].

Fertilizante	Teor de Zn
Óxido de zinco (ZnO)	72%
Carbonato de zinco (ZnCO <sub>3</sub> )	49%
Cloreto de zinco (ZnCl <sub>2</sub> )	24%
Sulfato de zinco (ZnSO <sub>4</sub> .xH <sub>2</sub> O)	20%

Uma forma de propiciar o uso do ZnO é a partir da redução no tamanho das partículas, aumentando a quantidade de defeitos superficiais, tornando-o altamente reativo [34]. Dessa forma, nanopartículas são extremamente atrativas para aplicação em fertilizantes devido ao aumento da solubilidade.

Há duas abordagens possíveis para a produção de materiais em escala nanométrica: *top-down* e *bottom-up*, representadas na Figura 2.4.

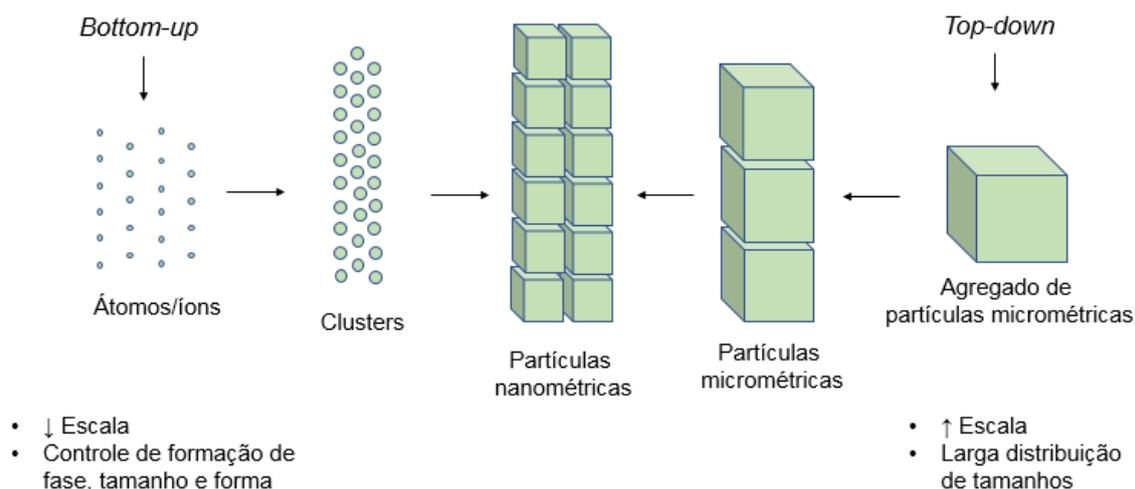


FIGURA 2.4: Esquema de abordagens *top-down* e *bottom-up* para produção de partículas nanométricas.

No primeiro caso, *top-down*, as partículas são reduzidas em escala nanométrica por meio da aplicação de processos químicos ou mecânicos e, para

que ocorra a redução das partículas, esta abordagem necessita de alto controle nas variáveis do processo. São exemplos de abordagem *top-down* a moagem por meio de agitação e de esferas, emulsificação por ultrassom, entre outros. Para o método *bottom-up*, tal abordagem ocorre por meio das propriedades moleculares de auto-organização e sob elevado controle termodinâmico. Assim, átomos e moléculas formam estruturas por meio de reações químicas envolvidas. São exemplos de *bottom-up*: formação de nanopartículas sintetizadas, auto agregação de monocamada, entre outros [36, 37].

Um processo amplamente utilizado para o método *top-down*, é o processo de moagem de alta energia (MAE). Consiste em um moinho de bolas capaz de gerar alta energia durante o processo; um exemplo deste processo é a utilização do moinho tipo atritor (Figura 2.5 a) em que baseia-se em um sistema contendo um tambor vertical que acomoda impulsores no interior do vaso (Figura 2.5 b), dispostos perpendicularmente em uma haste, sendo capazes de energizar, de modo mecânico, o meio moedor (esferas). A redução das partículas é dada pelo impacto entre material/meio moedor ou paredes do vaso e, até mesmo, entre material e haste ou impulsor [39].

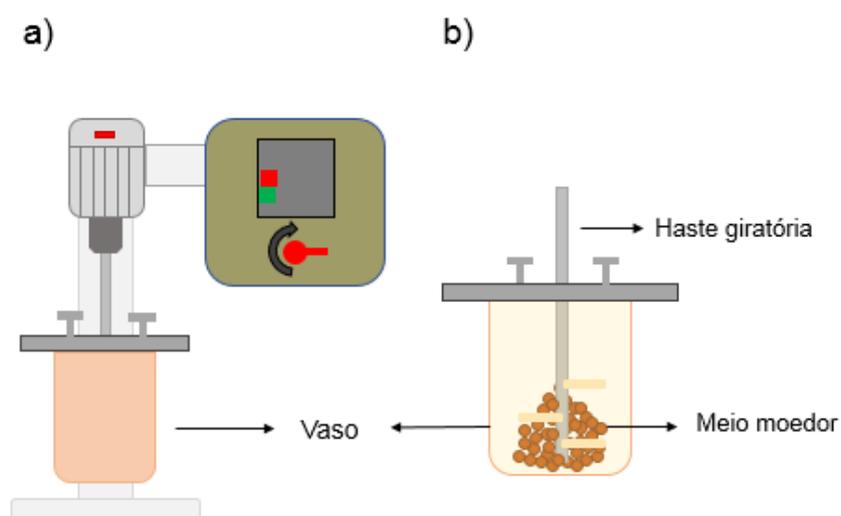


FIGURA 2.5: a) Moinho atritor e b) Esquema de funcionamento do mesmo moinho.

Zheng *et al.* [40] utilizaram MAE para reduzir nanopartículas de  $\text{YSn}_2$ , a fim de obter material anódico nanocristalino de alto desempenho para baterias de íons de lítio ( $\text{Li}^+$ ), visto que tal composto pode absorver  $\text{Li}^+$ . Os resultados

mostraram uma diminuição das partículas micrométricas, na ordem de 100  $\mu\text{m}$  para a dimensão de 100 nm, reduzidas por processo de moagem. Neste sentido, o sistema MAE torna-se promissor na cominuição do ZnO micrométrico para dimensão nanométrica.

A produção de nanopartículas sintetizadas, dentro da abordagem *bottom-up*, segue diferentes rotas de sínteses químicas. Uma destas sínteses é a via hidrotérmica sendo um dos métodos de síntese de grande eficiência devido a possibilidade de controlar o tamanho e a morfologia das partículas, a partir do ajuste de temperatura e tempo da reação, concentração dos precursores e do mineralizador presentes dentro do reator. O método sintético via precipitação é ainda mais simplificado. O agente precipitante, mineralizadores como os hidróxidos, é misturado ao sal precursor de interesse em uma solução, ocorrendo assim a precipitação. Neste método é possível fazer o controle do gotejamento do mineralizador, do pH da solução, das concentrações do sal e do mineralizador. Pode-se também fazer o uso de tratamento térmico posterior para obtenção da fase desejada [34]. Outro método comumente utilizado para produção de nanopartículas cerâmicas, é o uso de precursores poliméricos. Um exemplo desta rota baseia-se na complexação de cátions de sais precursores pelo ácido cítrico (AC), seguido pela poliesterificação entre AC e etilenoglicol (EG), o que leva à formação de um gel policatiônico. Após a formação do gel, faz-se necessário o processo de calcinação para eliminação da matéria orgânica e a obtenção das nanopartículas [41].

Assim, diferentes processos podem ser utilizados como forma de obtenção de nanopartículas de ZnO com propriedades estruturais, texturais e morfológicas controladas, visando a aplicação em fertilizantes.

Faizan *et al.* [42] analisaram a interferência ocasionada em mudas de tomate por nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas por rota hidrotérmica, com tamanho de 35 nm. As plantas foram expostas a suspensões contendo diferentes concentrações de ZnO (0, 2, 4, 8 e 16  $\text{mg mL}^{-1}$ ) durante intervalos de tempo variados (15, 30 e 45 minutos) e, posteriormente, realocadas em um ambiente favorável ao crescimento em condições naturais. Avaliando os resultados obtidos a partir de bioindicadores de crescimento para as

nanopartículas de ZnO, em concentração de  $8 \text{ mg mL}^{-1}$ , resultaram no maior crescimento das raízes e da biomassa após a aplicação. Desta forma, nanopartículas de ZnO desempenham um grande papel como fonte de íons  $\text{Zn}^{2+}$ , permitindo melhor desempenho no desenvolvimento do plantio.

Contudo, mesmo promovendo o aumento da solubilidade do ZnO na forma de nanopartículas, para a aplicação direta de fertilizantes no solo, faz-se necessário a utilização de sistemas de liberação, para minimizar as perdas externas por lixiviação e dispersão aérea, garantindo a disponibilização para as raízes no solo.

### 2.3 Amido de Milho

A utilização de polímeros como revestimento para liberação controlada de fertilizantes é um dos recursos amplamente utilizados para melhorar a disponibilidade de nutrientes nas plantas. Além disso, possibilita minimizar a poluição ambiental e, também, aumentar a produtividade agrícola [43].

Polímeros são constituídos por moléculas de elevada massa ou peso molecular, formadas pela união de monômeros; a essa formação denominam-se macromoléculas. Os polímeros podem ser classificados como naturais ou sintéticos [44]. Polímeros naturais são provenientes de fontes naturais como milho, batata, mandioca, arroz, cana-de-açúcar, dentre outros e, por sofrerem ação microbiana de bactérias e fungos, são facilmente degradáveis. A grande vantagem no uso de polímeros naturais é que podem ser obtidos de fontes renováveis, abundantes, biodegradáveis e de baixo custo [11, 44].

Um dos polímeros que merece destaque é o amido, um polissacarídeo estruturado por cadeias de amilose e amilopectina (Figura 2.6), que juntas, formam o grânulo de amido. A amilose é composta por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4 e, a amilopectina é formada por unidades de glicose ligadas em  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6, resultando em ramificações na cadeia. As proporções entre amilose e amilopectina diferem em relação às fontes botânicas do amido [46].

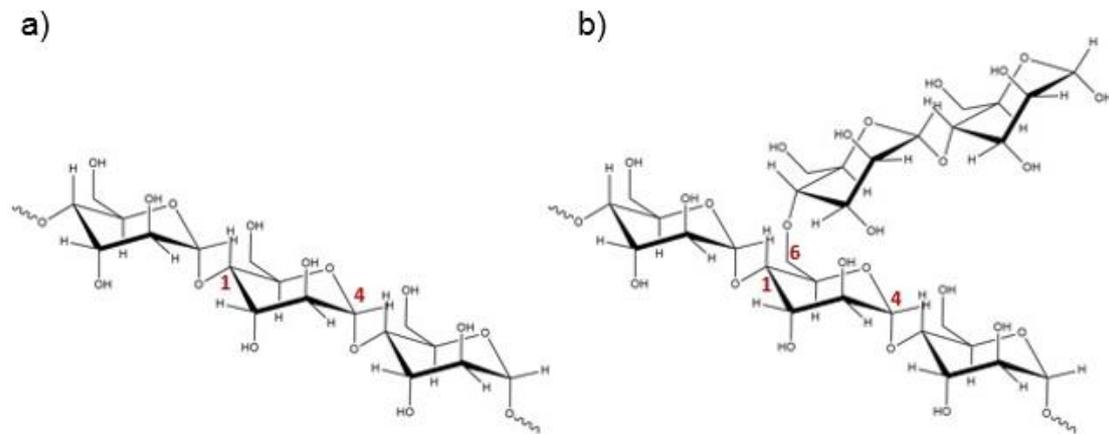


FIGURA 2.6: Estrutura química da a) amilose e b) amilopectina.

No milho, o amido é encontrado internamente no grão do cereal. A produção do polissacarídeo, neste caso, é iniciada quando a planta já está desenvolvida e pronta para produzir frutos. Na disposição das partes do grão, Figura 2.7, o amido é encontrado na região do endosperma, sendo a parte majoritária do grão, revestida pelo pericarpo (casca). Os milhos são classificados de acordo com a forma e o tamanho dos grãos e estas características são definidas pela estrutura do endosperma, bem como o tamanho do gérmen [47].

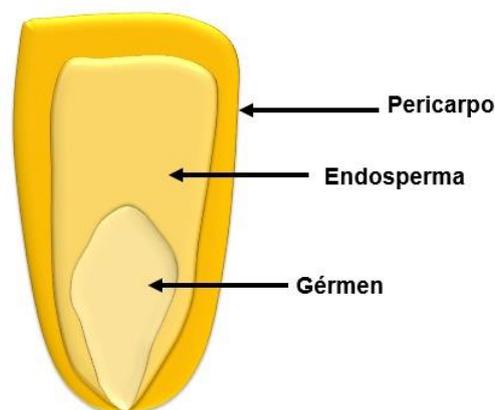


FIGURA 2.7: Principais regiões da morfologia do grão de milho.

A estrutura química do amido, composta de grupos hidroxila presentes ao longo da cadeia polimérica (Figura 2.6), permite que o polissacarídeo apresente uma natureza altamente hidrofílica. Apesar disso, o grânulo de amido apresenta-se insolúvel em água em temperatura ambiente, devido às ligações de

hidrogênio que mantêm as cadeias do amido unidas em estado semicristalino [18]. Contudo condições específicas de processamento como temperatura, cisalhamento, água e adição de outros plastificantes possibilitam a desestruturação do grânulo. A desestruturação ocorre quando a água introduzida na estrutura do grânulo, juntamente com aquecimento, permite a dissociação da amilose para fora do grânulo, este processo é denominado gelatinização. A gelatinização promove o aumento da viscosidade do meio e possibilita a quebra dos grânulos, transformando-o em um material no estado fundido. Sabe-se que a temperatura de fusão do amido é alcançada após a temperatura de degradação, no entanto, o material suporta o aquecimento e permite o processamento devido a adição de plastificantes que, por sua vez, reduzem a temperatura de fusão o amido, transformando-o em amido termoplástico (TPS). Plastificantes do tipo polióis, como é o caso do glicerol, permitem o aumento da flexibilidade do TPS [17, 49, 50].

Diversos tipos de processamento permitem a produção do TPS, como extrusão, injeção e misturadores internos, tendo este como exemplo o misturador de câmara interna *Haake*. No interior de uma câmara com pequena capacidade de alimentação, dois rotores giram em contra-rotação, em condições de torque, tempo e temperatura controlados e promovem a homogeneização da mistura, possibilitando a transformação do amido em termoplástico [18].

O TPS se torna um material flexível, mantendo a biodegradabilidade, porém apresenta características como baixa propriedade mecânica e a alta sensibilidade e permeabilidade ao vapor de água comparado aos polímeros provenientes do petróleo, usualmente utilizados em diversos produtos de comercialização. Desta maneira, materiais à base de amido tornam-se de difícil aplicação devido ao baixo desempenho diante das propriedades desejadas. Uma alternativa para o melhoramento das propriedades do TPS consiste no desenvolvimento de nanocompósitos, a partir da adição de materiais de reforço [50].

## 2.4 Nanocompósitos e liberação de fertilizantes

Nanocompósitos são materiais formados por nanopartículas inseridas à matriz, seja polimérica, cerâmica ou metálica, com o objetivo de apresentar propriedades sinérgicas. A geometria das nanocargas é um dos parâmetros que possui grande influência sobre as propriedades do compósito [51, 52].

Cargas nanométricas possuem elevada área de superfície e, com isso, espera-se que haja boa interação e distribuição entre matriz e reforço. A distribuição homogênea das cargas é um fator que pode ser comprometido se houver aglomeração das partículas, ocasionando pontos de fragilização e perda das propriedades existentes [52, 53].

Dentre os materiais de reforço para o amido, os argilominerais podem ser destacados. Estes são pertencentes ao grupo das esmectitas do tipo 2:1, ou seja, filossilicatos arranjados em folhas organizados com duas camadas de estrutura tetraédrica intermediada por uma camada de estrutura octaédrica. A bentonita é uma rocha constituída de argilomineral esmectítico, do tipo montmorilonítico, formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, presente em rochas ígneas. A montmorilonita (MMT) é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas [54], consiste de uma estrutura na forma de  $M_x(Al^{4-x}Mg_x)Si_8O^{20-}(OH)_4$ , sendo M metais como Ca (cálcio) e Na (sódio) [21], como apresentada na Figura 2.8.

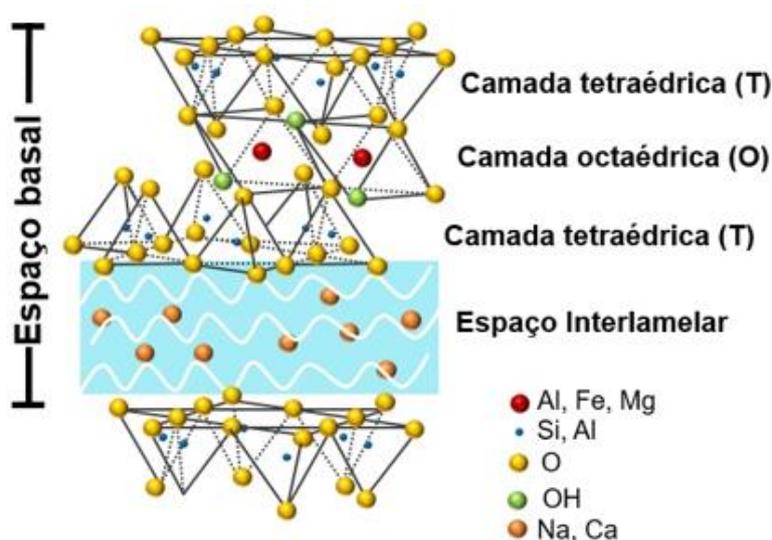


FIGURA 2.8: Estrutura do argilomineral montmorilonita (MMT).

A estrutura da MMT é formada por duas camadas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com estrutura tetraédrica (T) intercaladas por uma camada octaédrica (O) de Al ou Mg (Figura 2.8). O tamanho aproximado da nanoargila é de 1 nm de espessura na estrutura planar e dimensão entre 200 e 300 nm, que acomodam entre elas octaedros do tipo  $\text{M(OH)}_x$  [21].

Cátions,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , que se encontram nas galerias da estrutura cristalina, podem ser substituídos por cátions orgânicos, íons alquilamônio, por exemplo. Esta troca possibilita determinada expansão entre os planos da argila, alterando sua natureza, de hidrofílica para hidrofóbica (ou organofílica). Argilas organofílicas, além de serem empregadas como cargas em polímeros, são utilizadas também em condicionadores e germicidas, entre outras aplicações [55].

A MMT é facilmente encontrada em todo o mundo, aparece como a nanoargila mais utilizada em estudos de nanocompósitos baseados em biopolímeros. Amplamente utilizada como carga para filmes à base de gelatina, zeína, quitosana e amido, entre outros [56]. Assim, uma vez encontradas condições ideais para o filme de amido reforçado com argila, estes serão candidatos ao emprego de acondicionamento de fertilizantes.

Na literatura são encontrados materiais compósitos de amido aplicados na agricultura, nos quais mostraram-se promissores. Olad *et al.* [57], produziram um hidrogel de amido na presença de ácido acrílico, acrilamida e MMT, visando a liberação de ureia, dihidrogenofosfato de potássio e dihidrogenofosfato de amônio. Nos resultados, foi observado que o compósito permitiu melhor controle da liberação do fertilizante, em que foi disponibilizado 70% dos nutrientes minerais presentes na composição, em 3 h, sendo esta liberação inferior quando comparado ao fertilizante livre, em que foi disponibilizado 100% no primeiro dia. Este resultado foi atribuído à retenção de água na matriz do compósito devido à presença da MMT. Wilpiszewskaa, Spsychaja e Pazdziochb [58] prepararam partículas de nanocompósitos de carboximetilcelulose de amido/ (CMS/ MMT), para encapsulação de isoproturon ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ ), um tipo de herbicida. A taxa de liberação do herbicida na água foi significativamente reduzida quando comparada ao isoproturon comercial - 95% liberado. A lixiviação no solo a partir

do sistema CMS/ MMT foi ainda mais lenta que a liberação na água. Após uma série de oito irrigações, cerca de 10% do isoproturon foi lixiviado. Indicando que o sistema CMS / MMT pode reduzir a potencial lixiviação de herbicida, além de reduzir a poluição do ambiente de maneira benéfica. Versino, Urrizo e Garcia [59] produziram filmes de amido de mandioca reforçado com bagaço de mandioca e ureia a fim de avaliar a melhora das propriedades mecânicas, bem como a estabilidade do material durante o armazenamento. Tais filmes mostraram-se mais flexíveis com o tempo de armazenamento, além disso, a taxa de biodegradação do material no solo aumentou com o aumento do teor de ureia, em até 50% em peso.

Contudo, o grande desafio em acondicionar nutrientes em filmes trata-se da limitação na quantidade de fertilizante que permite fornecer porções necessárias de nutrição para as plantas.

Neste sentido, Sciena *et al.* [19] obtiveram sachês de amido:pectina para liberação de fósforo a partir de nanopartículas de hidroxiapatita (HAP), permitindo o acondicionamento interno ao invés da inserção na matriz. Como resultado, o teste de liberação de HAP embalada no sachê de amido:pectina (72:25 m/m), possibilitou a liberação máxima de fósforo entre 48 e 120 horas, com valores de 24 e 36 ppm, valor correspondente a 65 e 97%, respectivamente. Neste caso, a liberação de fósforo foi promovida pelo caráter ácido da pectina, presente na blenda, de modo que favoreceu a solubilização da HAP a partir da diminuição do pH. Desta forma, o sachê contribuiu com a difusão dos íons fosfato para o meio aquoso a partir da degradação da matriz (acondicionamento externo).

Portanto, o presente trabalho teve por objetivo a obtenção de nanopartículas de ZnO a partir de duas abordagens, *top-down* e *bottom-up*, visando o aumento da solubilidade para liberação de íons  $Zn^{2+}$ . Além disso, realizou-se a produção de sachês biodegradáveis à base de amido reforçado com montmorilonita a fim de melhorar propriedades mecânicas, possibilitando o acondicionamento do fertilizante nanoparticulado para minimização de dispersão aérea.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Preparação das partículas de ZnO

##### 3.1.1 Método *Top-down*: Moagem de ZnO

A técnica para reduzir mecanicamente o tamanho de partículas de ZnO, consistiu no preenchimento do vaso do moinho tipo atritor (Netzsch PE 075), utilizando 60% de seu volume e sendo ocupado por ZnO:H<sub>2</sub>O na proporção 1:2 (m/m). Assim, foram vertidos no vaso 56 g de ZnO comercial (Votorantim Metais) para 112 mL de água destilada. Esferas de zircônia, com tamanho aproximado de 3 mm de diâmetro, foram incorporadas ao processo como meio moedor. Após o término do processo de moagem, o material foi separado do meio moedor e levado à estufa de circulação (Marconi) para secagem à 80°C, durante o período de 24 h.

A fim de obter a melhor condição para minimização do tamanho e homogeneização das partículas no procedimento descrito anteriormente, foi realizado a variação do tempo de moagem de 1, 2, 4, 8, 16 e 24 h sob a rotação de 2000 rpm (a melhor condição previamente verificada), sendo a velocidade máxima do moinho equivalente a 3000 rpm.

##### 3.1.2 Método *bottom-up*: Sínteses de ZnO

###### 3.1.2.1 Síntese Hidrotérmica

Inicialmente, em um tubo de politetrafluoretileno foi solubilizado 0,3 mol de acetato de zinco (Synth) em 50 mL de água deionizada, sob temperatura ambiente e agitação magnética durante o período de 1 h. Paralelamente, uma solução de 50 mL de NaOH (5 mol L<sup>-1</sup>) foi preparada, sendo adicionada à solução salina, formando um precipitado branco. Posteriormente, o tubo de politetrafluoretileno foi levado ao tratamento hidrotérmico na temperatura de 200°C por 3 h. Após o período, o precipitado foi separado e lavado até alcançar pH equivalente a 7, via lavagem seguida de centrifugação (centrífuga Hettich) com rotação de 8000 rpm, temperatura de 25°C durante 10 minutos, sendo seco em estufa de circulação (Quemis) a 50°C por 24 h.

### 3.1.2.2 *Síntese por Precipitação*

Inicialmente, foi adicionado 0,012 mols de nitrato de zinco (Synth) ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em 50 mL de água deionizada, sendo solubilizado em temperatura ambiente e sob agitação magnética. Após a solubilização, iniciou-se o gotejamento de uma solução básica de KOH ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ ), a fim de manter o pH constante da síntese em 14. Ao término da reação, o precipitado foi lavado com água destilada e centrifugado em uma centrífuga Hettich, 8000 rpm durante 10 minutos, até atingir pH 7. O produto foi transferido para uma placa de Petri em meio de etanol e, posteriormente, submetido à secagem em uma estufa de circulação (Quemis) à  $60^\circ\text{C}$ .

### 3.1.2.3 *Métodos dos Precursores Poliméricos*

O preparo desta síntese deu-se pela solubilização de 20 g de ácido cítrico (Synth) em 50 mL de água deionizada em um béquer de vidro de 300 mL. Em seguida, foi adicionado à solução de ácido cítrico, 5,20 g de acetato de zinco (Synth) previamente dissolvido em 20 mL de água deionizada. Posteriormente, a homogeneização foi prosseguida pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (18 mL) com agitação magnética e aquecimento contínuo a  $60^\circ\text{C}$  até o volume da solução reduzir a 50 mL. Depois, adicionou-se 12 mL de etilenoglicol (Synth), sendo aumentada a temperatura do sistema para  $90^\circ\text{C}$ , a fim de promover a poliesterificação do sistema. Após a formação de um gel viscoso, o mesmo foi submetido ao processo de calcinação à temperatura de  $300^\circ\text{C}$  por 2 horas. Por fim, o material pré-tratado termicamente foi desaglomerado manualmente e submetido ao tratamento térmico na mufla a  $600^\circ\text{C}$ , por 2 horas, para obtenção da fase desejada.

## 3.1.3 **Caracterização das nanopartículas**

### 3.1.3.1 **Difratometria de raios X (DRX)**

A partir do difratograma de raios X é possível obter informações sobre a ordem cristalográfica do material sintetizado em uma ordem a média e longa

distância no retículo cristalino. Esta é a principal técnica utilizada para caracterização de substâncias cristalinas, sendo possível identificar fases cristalinas, impurezas e o tamanho médio dos cristalitos em questão, a partir de modelos matemáticos.

Enquanto o difratograma de um material amorfo apresenta-se com ausência de picos, o de um material cristalino exibe picos bem definidos que, quando comparados com as fichas cristalográficas de um banco de dados como a JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), pode-se identificar as fases presentes. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu®, modelo LabX XRD-6000, utilizando radiação Cu-K $\alpha$  de  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ . Já as condições de análise foram  $\theta$ - $2\theta$  com  $2\theta$  variando de 5 a  $80^\circ$ , velocidade de varredura contínua de  $1^\circ\text{min}^{-1}$ . Neste trabalho, esta caracterização foi utilizada para confirmar o material e a fase do material em estudo.

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

A Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier consiste na interação entre a radiação emitida na região do infravermelho e o analito, resultando em sinais específicos que são coletados pelo detector. Caso a molécula receba radiação eletromagnética com a mesma energia de uma de suas vibrações, a luz será absorvida e a variação será visualizada pelo detector. Nesse trabalho, a técnica de FTIR foi utilizado com o propósito de observar se houve a contaminação do material de estudo na superfície da amostra, além de confirmar a obtenção do composto desejado, complementando os dados obtidos pelo DRX. Foi utilizado o modo transmitância em um equipamento Bruker VERTEX FT-IR. Os resultados foram obtidos com 32 acumulações espectrais de  $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.1.3.3 Espectroscopia Raman

Assim como a espectroscopia na região do infravermelho, a espectroscopia Raman também apresenta caráter não destrutivo. Entretanto, esta se difere da primeira pelo fato de ocorrer processos de espalhamento inelástico da radiação na amostra analisada. A maior parte da luz dispersa nessa caracterização apresenta a mesma frequência que a luz incidida inicialmente na amostra (dispersão *Rayleigh*). Já uma parte minoritária desta luz tem sua frequência variada, devido à interação com a amostra (dispersão Raman), são estas dispersões que identificam as informações do analito estudado. Esta é uma técnica de alta resolução que em poucos segundos fornece informações químicas e estruturais de uma grande variedade de compostos, seja orgânico ou inorgânico. Para este trabalho, a utilização da espectroscopia Raman foi fundamental para caracterizar a estrutura cristalina do material. O aparelho utilizado foi Bruker VERTEX FT-IR acoplado com módulo FT-Raman RAM II, utilizando um laser Nd:YAG em 1064 nm com detector de germânio resfriado com nitrogênio líquido, resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 200 varreduras de 100 a  $500\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.1.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica é uma técnica de amplo uso devido à resolução altamente superior ao do microscópio óptico e, também, pela facilidade de preparo de amostras. Com ela é possível obter imagens com grande magnificação e alta resolução, além de ser possível a obtenção de imagens com aspecto tridimensional. Nesta técnica uma fonte é utilizada para a emissão de elétrons em que é criado um feixe fino e controlado, por um cristal de tungstênio (W), não aquecido por uma corrente. Após a interação do feixe com a amostra, os elétrons são retirados para fora da amostra, por um campo eletrostático, chamado de tensão de extração. A partir das imagens obtidas pelo microscópio da marca ZEISS, modelo Sigma, foi possível observar a forma e aglomeração das nanopartículas sintetizadas. Foi, também, determinado o tamanho das partículas por intermédio das micrografias, com o auxílio do software *Image J*.

### 3.1.3.5 Análise de Área de Superfície (BET)

O Método BET, ou seja, *Brunauer, Emmett e Teller* – seus criadores, tem a capacidade de avaliar a adsorção em multicamadas de moléculas de N<sub>2</sub> no material em questão e, assim, determinar a área de superfície. Foram realizadas análises de adsorção de N<sub>2</sub> com o objetivo de determinar a área de superfície específica dos materiais em estudo. Devido à solubilização ser um fenômeno que ocorre a partir da superfície da matéria, o conhecimento da área de superfície da mesma é fundamental para o melhor entendimento dos resultados obtidos no presente trabalho. O teste foi realizado no equipamento ASAP 2020 (Micrometrics). Foi realizado um pré-tratamento nas amostras em análise que constituiu na degaseificação. Para isso o material foi aquecido a 100°C, até atingir a pressão de 10 µm Hg. Esta etapa é de grande importância para liberar os gases adsorvidos na amostra e evitar erros de medida. A leitura foi feita a pressões relativas ( $P/P_0$ ) pré-determinadas pelo software (0,0500; 0,1125; 0,1750; 0,2375 e 0,3000) e o valor da área específica foi determinado por meio da isoterma de B.E.T.

### 3.1.3.6 Espalhamento dinâmico de luz (DLS) e Potencial Zeta

O espalhamento dinâmico de luz é uma técnica utilizada para mensurar o tamanho de partículas na faixa de nanômetros, considerando que pequenas partículas em suspensão se movem aleatoriamente e mais lentamente em relação às maiores se a temperatura for mantida constante. Tal movimento aleatório, em um fluido, é considerado como movimento browniano, como consequência dos choques das moléculas do fluido com as partículas. Quando uma fonte de luz (laser) é incidida sobre partículas em movimento, a luz é espalhada em frequências diferentes, essa mudança de frequência é chamada Efeito Doppler e, com isso, o tamanho das partículas é medido de acordo com a mudança na frequência de luz. A medida do tamanho de partículas foi realizada utilizando-se o equipamento Malvern Instruments - Zetasizer Nano ZS90. Para a realização dessas medidas, as amostras foram preparadas por meio de uma suspensão de 1 mg de ZnO disperso em 20 mL de água deionizada e deixadas em um ultrassom de ponta (Branson 500) por 1 min, com intensidade de

frequência em 30%. A seguir, 1 mL foi inserido em uma cubeta para mensurar o tamanho das partículas.

A técnica de potencial Zeta pode ser usada para otimizar formulações de suspensões e emulsões, ao passo que prediz sua estabilidade a longo prazo. Existem três estados fundamentais da matéria, sólido, líquido e gasoso. Quando um desses estados se apresenta disperso no outro é criado um sistema coloidal. Em alguns casos, estas partículas dispersas podem agregar-se, formando aglomerados de grande tamanho que sedimentam na amostra. A estabilidade de um coloide é determinada pela soma das forças atrativas e repulsivas de Van der Waals existente entre as partículas suspensas devido às aproximações causadas pelo movimento Browniano. Em outras palavras, a técnica monitora a estabilidade das partículas em suspensão, em magnitude, da carga eletrostática presente na superfície. A medida do Potencial Zeta das suspensões foi realizada utilizando-se o mesmo equipamento para o DLS. Para a execução dessas medidas, as amostras foram preparadas por meio de uma solução de 1 mg de ZnO dispersa em 20 mL de água deionizada e deixadas em um ultrassom de ponta (Branson 500) por 1 min com intensidade de frequência em 30%.

## **3.2 Produção dos sachês de amido**

### *3.2.1 Filme de amido:MMT*

A formulação dos componentes para a produção de filmes de amido foi preparada de acordo com MOREIRA *et al.* [49], utilizando-se amido de milho alimentício (Maizena®). Além do amido (28 g), foram utilizados 0,28 g de ácido esteárico (Synth) e 12 g de glicerol (Neon) como plastificante, tendo esses pureza de 99 e 99,5%, respectivamente, e água destilada, em massa (5,6 g) . As quantidades especificadas foram formuladas de acordo com a capacidade máxima de mistura do equipamento, misturador interno, Thermo Scientific, modelo Haake Rheomix OS, com rotores tipo roller.

Os componentes foram homogeneizados manualmente em sacos plásticos até a formação de uma massa visualmente uniforme. Em seguida, a massa foi processada no misturador durante 4 minutos, temperatura de 110°C,

sob rotações de 160 rpm, em movimento contra-rotante dos rotores. Após a produção de uma massa termoplástica, a mesma foi submetida ao processo de termoprensagem, a fim de obter filmes de amido termoplástico.

Para a prensagem e obtenção dos filmes foi utilizada uma prensa térmica com resfriamento a água (marca Siwa). Folhas plásticas termorresistentes foram utilizadas para evitar contaminação com o equipamento, bem como adesão à superfície metálica. Assim, após a estabilização da temperatura da prensa em 140°C, 25 g de massa polimérica foram submetidos a 5 minutos de aquecimento para amolecimento do material, sem pressão, e em seguida a pressão foi aumentada para 10 toneladas, onde permaneceu por mais 5 minutos. O esquema do processo é apresentado na Figura 3.1. A prensa foi resfriada a temperatura de 40°C, mantendo pressão de 10 toneladas, sendo o filme retirado da prensa.

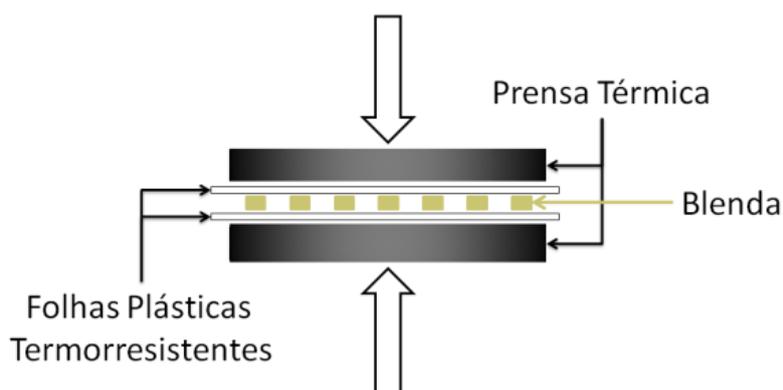


Figura 3.1: Esquema do processo de termoprensagem para produção dos filmes de amido.

Para as formulações contendo MMT sódica, variou-se a concentração em 1, 2, 3, 4, 5 e 10% (m/m) em relação a massa do amido, sendo executado o procedimento de homogeneização no Haake e na termoprensagem, similar ao descrito anteriormente. O diferencial, nesta etapa, deu-se pela adição da MMT na mistura polimérica, em que foi previamente realizada a dispersão e homogeneização da MMT em conjunto com glicerol e água, sendo esta composição submetida ao ultrassom de ponteira (Branson 500) por 1 minuto com intensidade de frequência em 30%, para promover homogeneização dos componentes. Posteriormente foi adicionado a mistura seca contendo amido e

ácido esteárico, a fim de realizar a mistura manual e, posteriormente, a mistura mecânica no misturador Haake.

### **3.2.2 Caracterização dos filmes**

#### **3.2.2.1 Difração de Raios X (DRX)**

A difração de raios X foi obtida de acordo com o item 3.1.3.1., ou seja, utilizando-se o mesmo equipamento com radiação Cu-K $\alpha$ , nas condições de  $\theta$ - $2\theta$ , com  $2\theta$  igual a 5-55°, com velocidade de 1°min<sup>-1</sup> em varredura contínua.

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

A espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier também foi obtida de acordo com o item 3.1.3.2., em que utilizou-se o modo de transmitância em um equipamento Bruker VERTEX FT-IR. Os resultados foram obtidos com 32 varreduras de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### **3.2.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

A análise de calorimetria exploratória diferencial é realizada por meio da comparação entre o recipiente contendo a amostra e uma referência (porta amostra vazio), dessa forma pode-se quantificar o calor transferido para os recipientes pela variação de temperatura (dT), que é controlada por termopares conectados a ambos. Esta variação é proporcional à variação da entalpia. No presente trabalho, foram analisados eventos como temperatura de transição vítrea, entalpia e temperatura de fusão. Foram utilizados cadinhos de alumínio, um vazio (referência) e outro contendo amostras entre 5 e 10 mg, aproximadamente, para cada variação de filme. A medida foi feita a 10°C min<sup>-1</sup>, de 25 a 200°C sob fluxo de nitrogênio.

### 3.2.2.4 Permeabilidade ao vapor d'água (*Water Vapor Permeability – WVP*)

O ensaio de permeabilidade ao vapor d'água é uma técnica que permite mensurar, de modo quantitativo, a passagem de vapor pelo filme, do ambiente interno para o ambiente externo e, assim, qualificar o material quanto à permeabilidade. A caracterização da permeabilidade dos filmes ao vapor de água foi realizada em triplicata, pela norma ASTM E96, com modificações. O porta amostra com forma circular e superfície vazada, Figura 3.2, cujo diâmetro definido é de 3 cm e a espessura foi medida por um paquímetro. O corpo de prova foi depositado sobre a superfície do porta amostra, entre anéis de vedação de borracha, contendo 6 mL de água destilada, sem contato direto.

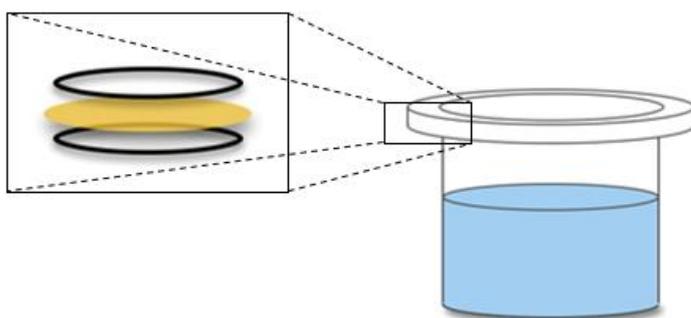


FIGURA 3.2: Esquema de montagem do porta amostra para ensaio de permeabilidade ao vapor d'água.

O sistema montado foi deixado em descanso em estufa com ventilação externa sob temperatura controlada de 35°C, a massa do sistema foi medida em intervalos de 1 h e 30 min, por dois dias. Partículas de sílica foram introduzidas dentro da estufa, de modo a favorecer a saída do vapor de água. Para o cálculo da permeabilidade foi utilizado a Equação 2.

$$WVP = \frac{m}{t} \cdot \frac{x}{A \cdot \Delta P} \quad (2)$$

O cálculo da permeabilidade (WVP) é realizado a partir da variação da massa, pela perda do vapor de água (m) que atravessou o material polimérico

com espessura ( $x$ ) e área ( $A$ ), durante o intervalo de tempo ( $t$ ) sob a pressão ( $\Delta P$ ) (diferença pressão do meio em que se encontra o porta amostra e do meio externo), como apresentado na Equação 2.

### 3.2.2.5 Ensaio mecânico - Tração

O ensaio de tração dispõe de duas garras, uma móvel e outra imóvel. O movimento axial, a uma velocidade especificada, traciona o corpo de prova que, por sua vez, responde ao movimento com um comportamento específico, dependente de cada material. O comportamento mecânico do material em análise permite determinar o módulo elástico ( $E$ ), resistência à tração ( $\sigma_{max}$ ) e deformação na ruptura ( $\epsilon$ ). Seguindo a norma ASTM D638, com velocidade de tração de  $5 \text{ mm min}^{-1}$  e células de carga de 50 kgf, foram avaliadas as propriedades mecânicas de 10 corpos de prova para cada uma das 7 variações de composição dos filmes (sem MMT, 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de MMT), acondicionados em ambiente com umidade controlada, em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL2000. Tais resultados visam identificar o comportamento dos filmes constituintes dos sachês durante o armazenamento e manuseio do mesmo.

### 3.2.3 Produção de sachês de amido para ZnO

Os filmes selecionados foram moldados a fim de obter o sachê para acondicionamento do ZnO. Inicialmente, os filmes foram cortados em quadrados de 2 cm x 2 cm de aresta, como evidenciado na FIGURA 3.3. Para a selagem das bordas, foram umedecidos três lados de dois quadrados de blenda com água destilada e sobrepostos. A prensa foi aquecida a  $140^\circ\text{C}$  e nela as três bordas já umedecidas anteriormente foram submetidas a aquecimento por poucos segundos (máximo de 5s), selando 75% da margem do sachê.

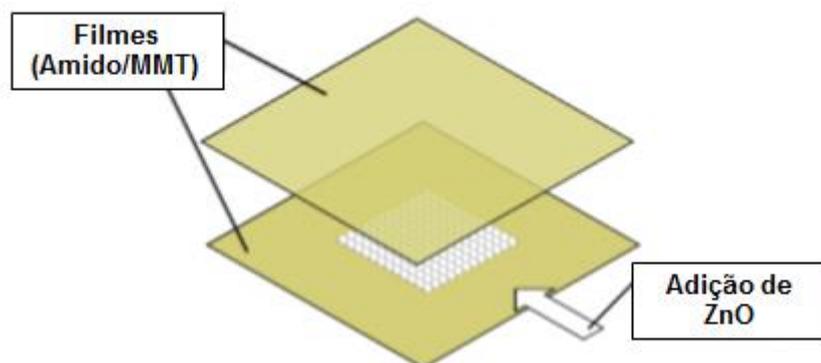


Figura 3.3: Simulação da produção do sachê polimérico contendo óxido de zinco.

Na última face aberta, foi introduzido a quantidade de 50 mg de ZnO e a última borda foi fechada igualmente as anteriores, sem submeter o material aprisionado no interior ao aquecimento da prensa.

### 3.3 Ensaios de Solubilidade e Liberação

#### 3.3.1 Solubilidade de ZnO e liberação de íons $Zn^{2+}$

Para a determinação da solubilidade das nanopartículas de íon zinco ( $Zn^{2+}$ ), foram adicionados 50 mg de ZnO para 50 mL de solução extrativa de ácido cítrico 2% (m/m), dispostos em triplicatas em tubos tipo Falcon®. Esta solução extrativa foi escolhida de modo que, sendo um ácido fraco, permite a solubilização do óxido. Os tubos foram reservados em um espaço adequado, à temperatura ambiente e, após intervalos de tempo específicos: 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 3; 4; 8; 12; 24; 48; 72; 96 e 120 horas.

Para cada retirada das alíquotas, os sistemas eram agitados de modo a homogeneizar a concentração do  $Zn^{2+}$  liberado durante o período de solubilização. Os tubos foram centrifugados (centrífuga Hettich) por 10 minutos à temperatura de 10°C, com rotações de 8000 rpm. Após a centrifugação, foram congeladas porções de 5 mL de cada amostra, também em triplicata, para determinação dos teores de zinco em um espectrofotômetro de absorção de chamas (Perkin Elmer, PinAAcle 900T).

### **3.3.2 Liberação de íons $Zn^{2+}$ acondicionados no sachê**

Para os sachês, o procedimento de liberação ocorreu em um béquer de 600 mL, contendo 500 mL de uma solução extratora de 2% de ácido cítrico (m/m), onde foi adicionado o sachê contendo as nanopartículas de ZnO. Foram retiradas alíquotas de 5 mL para cada ponto de análise, sendo feito em triplicatas. O intervalos de tempo de retirada foi de: 24, 72, 120, 168, 216, 240, 360, 480, 600 e 720 h para realizar a leitura da liberação em um espectrofotômetro de absorção de chama (Perkin Elmer, PinAAcle 900T) para quantificação de íons  $Zn^{2+}$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Otimização da moagem

Inicialmente, foram avaliados diferentes tempos de processos de moagem para verificar o melhor desempenho em condições fixas de massa (56 g) e rotação (2000 rpm). Assim, a moagem foi realizada em períodos de tempo de 1, 2, 4, 8, 16 e 24 horas, sendo realizada a análise de Espalhamento de Luz dinâmica (DLS) para averiguação da eficiência do processo. Os histogramas da distribuição de tamanhos apresentados na Figura 4.1 indicam o intervalo e a homogeneidade de distribuição. Comparando-os com o histograma do ZnO Comercial, observa-se que houve redução de tamanho de partículas/aglomerados que, na forma de ZnO comercial, apresentava uma faixa de 300 nm a 5  $\mu$ m (grande quantidade entre 700 nm a 1000 nm) para todos os procedimentos. À medida que o tempo de moagem aumentou, notavelmente as partículas/aglomerados reduziram o tamanho e diminuíram a heterogeneidade de dispersão. Na moagem de 1 h houve um deslocamento para faixa inferior de 200 a 1000 nm, com valor médio em 400 nm. Para moagem de 2 h foi possível detectar tamanhos de partícula/aglomerados entre 200 e 1000 nm, com valor médio em 500 nm e uma parcela acima de 4000 nm. Tanto para o processo de moagem de 1 h quanto para o processo de 2 h houve baixa eficiência, indicado pela alta heterogeneidade evidenciada com a larga faixa de distribuição (Figura 4.1). Para o tempo de 4 h ainda foi observada grande heterogeneidade, como verificado em 2 h, contudo observou-se predominantemente partículas/aglomerados deslocadas para menores dimensões, de 100 nm a 1  $\mu$ m. Nas moagens executadas a partir de 8 h, foi verificado maior homogeneidade e maior estreitamento em direção a tamanhos inferiores, ou seja, aumentou a quantidade de partículas/aglomerados com menores dimensões.

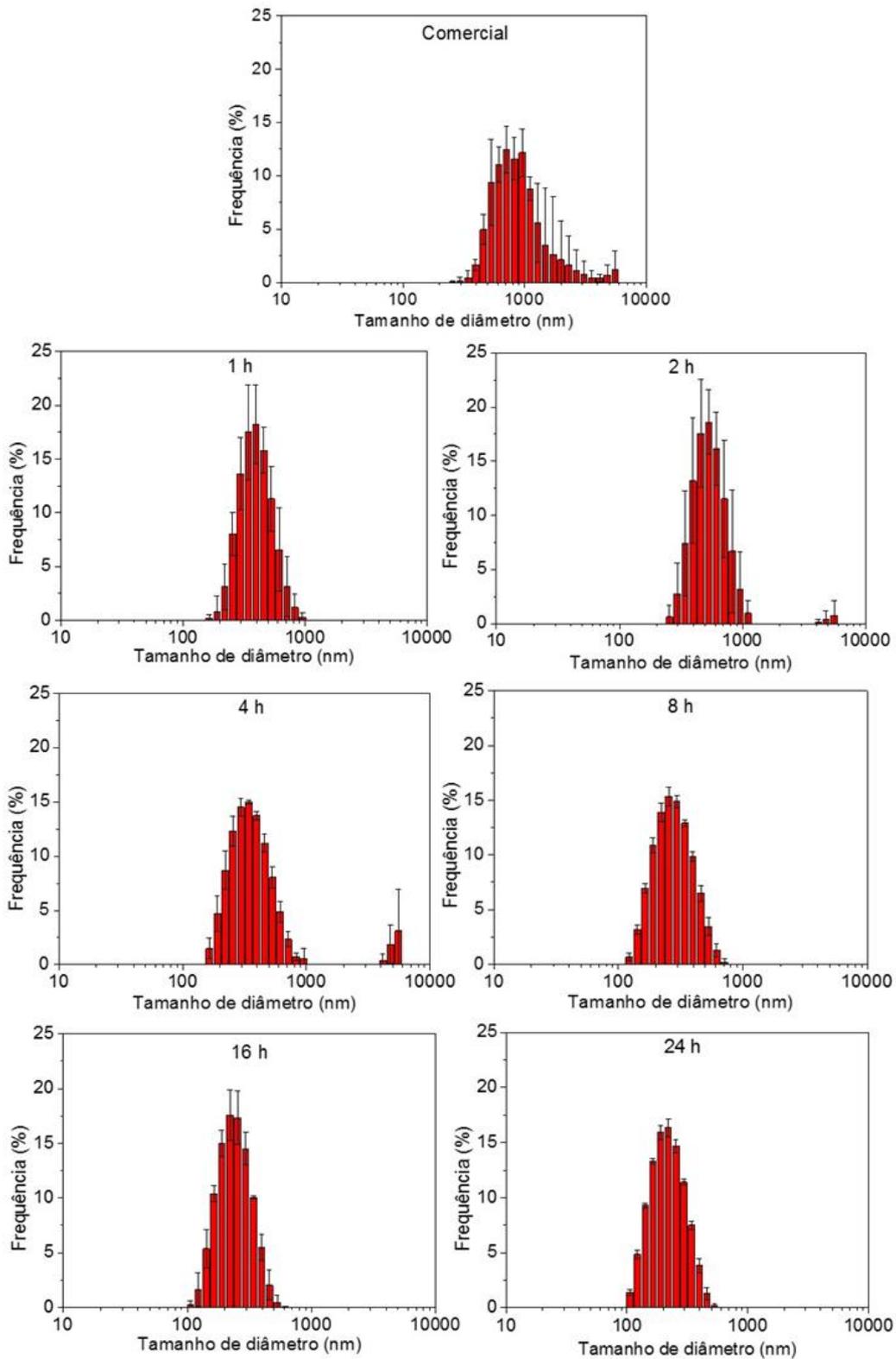


FIGURA 4.1: Espalhamento dinâmico de luz (DLS) de amostras de ZnO comercial e submetido a diferentes intervalos de moagem, em 2000 rpm.

Dessa forma, as moagens de 8, 16 e 24 horas foram as que apresentaram partículas mais próximas de 100 nm, sendo o intervalo de distribuição de partículas equivalente a (100 e 700 nm), (100 e 500 nm) e (100 e 500 nm), respectivamente. Este resultado esclarece que nas primeiras horas, o fornecimento de energia oferecido pelo movimento mecânico não conseguiu, de forma eficiente, diminuir as partículas/aglomerados a partir do choque entre elas com meio moedor e/ou parede do moinho, devido ao tempo empregado para os três primeiros procedimentos, em 1, 2 e 4 h. Entretanto, em condições a partir de 8 h houve tempo e energia adequados possibilitando a diminuição do tamanho e aumento da homogeneidade de distribuição.

Resultado similar foi encontrado para a mistura de partículas  $\text{WO}_3\text{-CuO}$ , em que, após submetida à moagem de alta energia por 5 h, foi verificada a diminuição no tamanho de partículas de 25  $\mu\text{m}$  para 390 nm. Duan *et al.* [60] atribuem esta diminuição de tamanho ao fornecimento de energia mecânica com tempo adequado, sendo este parâmetro determinante para a romper a resistência imposta pelo material e, posteriormente, fragmentar as partículas.

Logo, a frequência de menores tamanhos e maior homogeneidade foi encontrado para o processo de moagem nos tempos de 16 e 24 h (Figura 4.1). Considerando o menor consumo energético desprendido pelo moinho, e devido à similaridade dos resultados observados nestas condições, foi escolhido o processo de moagem por 16 h como a condição mais vantajosa dentre todas as avaliadas.

Desta forma, a partir do melhor resultado de moagem de 16 h para o ZnO comercial, abordagem *top-down*, iniciou-se a avaliação diante dos métodos de síntese química (*bottom-up*) e do ZnO comercial perante as características estruturais, morfológicas e texturais.

As caracterizações a serem apresentadas são referentes às amostras de ZnO comercial e amostras submetidas às abordagens *top-down* e *bottom-up*. Assim, considera-se que, para a abordagem top down foi realizado o processo de moagem, que consistiu na moagem de ZnO por 16 h, a 2000 rpm (M-16 h/ 2000 rpm). Paralelamente, para a abordagem *bottom-up*, 3 rotas de sínteses distintas foram realizadas para a produção de partículas de ZnO: tratamento

hidrotérmico (HT-200°C/ 3 h), precipitação (P-25°C/ 1 h) e síntese por métodos dos precursores poliméricos (MPP-600°C/ 2 h). Estes códigos foram denominados para compreensão e acompanhamento dos parâmetros das sínteses ao longo da discussão dos resultados.

A partir da técnica de difração de raios X, foi realizada a caracterização estrutural do óxido comercial e de todas os métodos de processamento e obtenção do ZnO nanoparticulado, como mostrado na Figura 4.2. Em todos os difratogramas foram apresentados os planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201) referentes a estrutura wurtzita do ZnO (JCPDS n° 361451). A fase wurtzita, de estrutura hexagonal, é a mais estável encontrada para o óxido de zinco [61]. Além disso, não foi detectada a presença de planos adicionais, indicando ausência de contaminação a partir de fases secundárias.

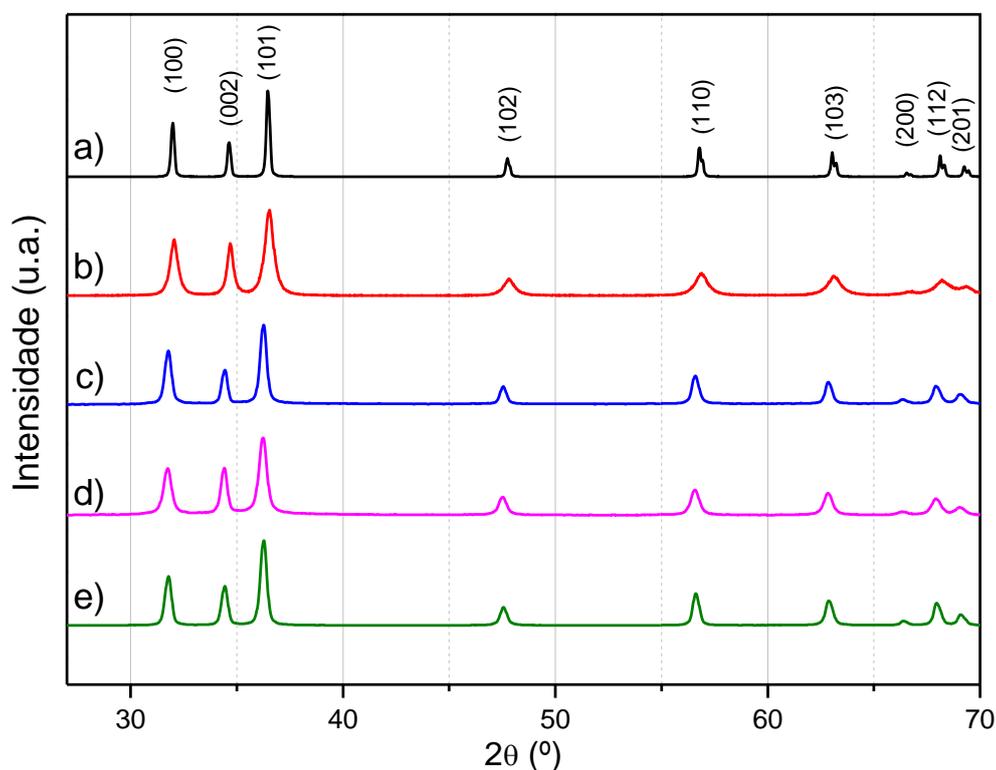


FIGURA 4.2: Difratogramas de raios X do ZnO a) Comercial, b) M-16 h / 2000 rpm, c) HT-200°C/ 3 h, d) P-25°C/ 1 h e e) MPP-600°C/ 2 h.

Para o difratograma referente ao método de moagem (Figura 4.2 b), observou-se alargamento dos picos comparado ao ZnO comercial (Figura 4.2 a), antes de ser submetido ao processo de moagem. Este resultado indica que pode ter ocorrido a redução das partículas de ZnO pós processo de moagem, em relação ao ZnO comercial, uma vez que este processo promove o alargamento dos picos. Este efeito é decorrente da deformação mecânica na superfície que ocorre no óxido quando o material e o meio moedor se colidem [62]. Para os difratogramas das sínteses de hidrotérmal (Figura 4.2 c), precipitação (Figura 4.2 d) e precursores poliméricos (Figura 4.2 e), também apresentaram um alargamento discreto comparado à moagem e superior ao ZnO comercial. A distinção entre valores de FWHM entre as partículas sintetizadas é esperada uma vez que a condição para obtenção destas se diferencia quanto ao tempo e temperatura de cada processo. Além disso, a rota bottom-up permite o melhor controle do tamanho das partículas e com maior homogeneidade, alcançando dimensões nanométricas que promovem o alargamento dos picos de difração.

A Figura 4.3 apresenta medidas de largura à meia altura (FWHM) dos três picos mais intensos observados no difratograma de raios X de todas as amostras de ZnO, referentes aos planos (100), (002) e (101).

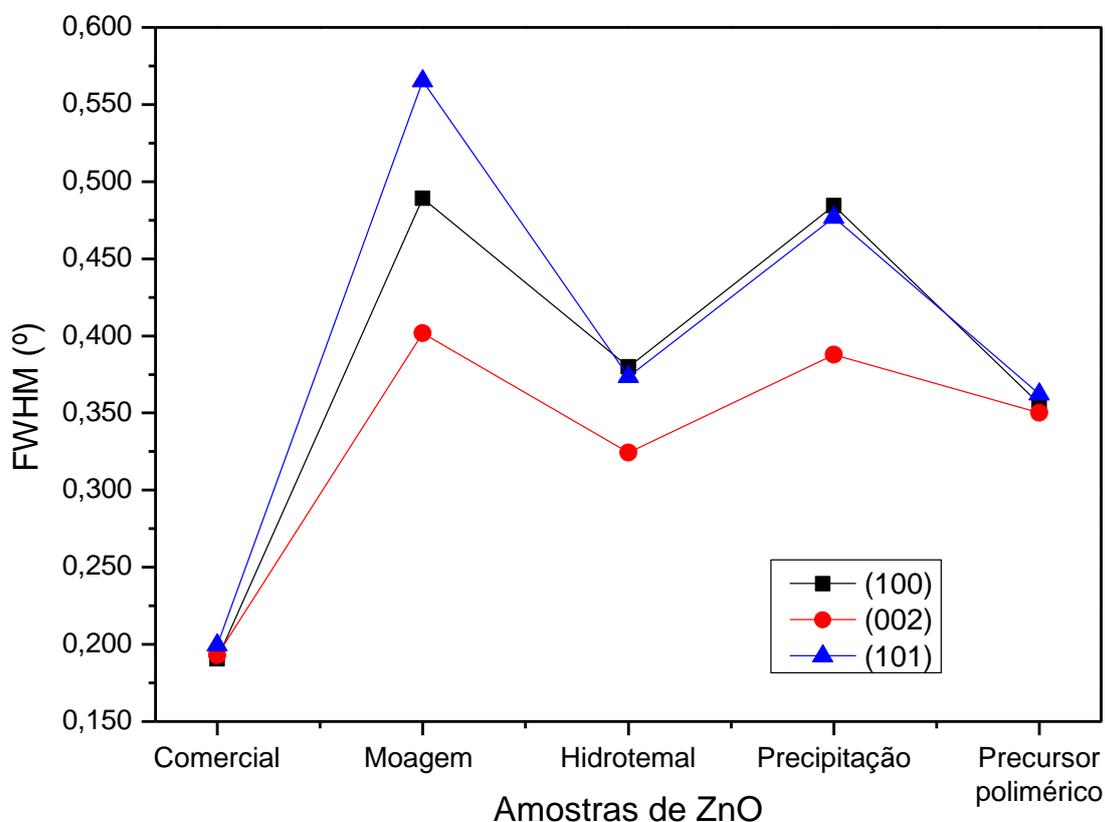


FIGURA 4.3: Gráfico da medida de largura à meia altura (*FWHM*), dos três picos mais intensos das amostras de ZnO analisadas, referentes ao difratograma.

As medidas de *FWHM* evidenciaram o alargamento dos picos para as amostras sintetizadas em relação ao ZnO comercial. De acordo com Damonte *et al.* [63], ao comparar o ZnO comercial com processos de moagem de alta energia com duração de 1 e 5 h, observaram o alargamento dos picos à medida que houve o aumento no tempo de moagem. Os autores explicam que tais resultados se dão pelas forças mecânicas que agem durante o processo de moagem, de modo que o atrito entre os materiais (ZnO e esferas) geram defeitos superficiais nos pós.

Elhadi e colaboradores [64] compararam o crescimento de partículas de ZnO por meio de síntese hidrotérmica entre 3, 6, 9 e 12 h e também averiguaram o valor de *FWHM* dos picos referentes ao plano (101), mais intenso, localizado em  $2\theta = 32^\circ$ . À medida que aumentou o tempo de síntese, as partículas

tornaram-se mais cristalinas, apresentando picos mais estreitos. Choppali e Gorman [66] analisaram a cristalinidade de partículas de ZnO durante a síntese por precursores poliméricos, alterando a temperatura de calcinação entre 450 e 600°C. Foi observado que à medida que ocorre o aumento da temperatura, os picos apresentam-se mais estreitos, indicando o aumento de cristalinidade das partículas.

Tais dados da literatura constataam a diminuição de cristalinidade das partículas obtidas pelo processo de moagem (*top-down*), verificada pelo alargamento dos picos. De modo similar, também pode ser atribuído para o ZnO obtido pelas diferentes rotas de síntese (*bottom-up*) a partir das condições de síntese durante o procedimento de obtenção das partículas.

Para melhor compreensão dos efeitos estruturais foi realizado a análise de espectroscopia Raman, Figura 4.4. A espectroscopia Raman apresentada indica que todos materiais obtidos apresentam o mesmo comportamento vibracional óptico.

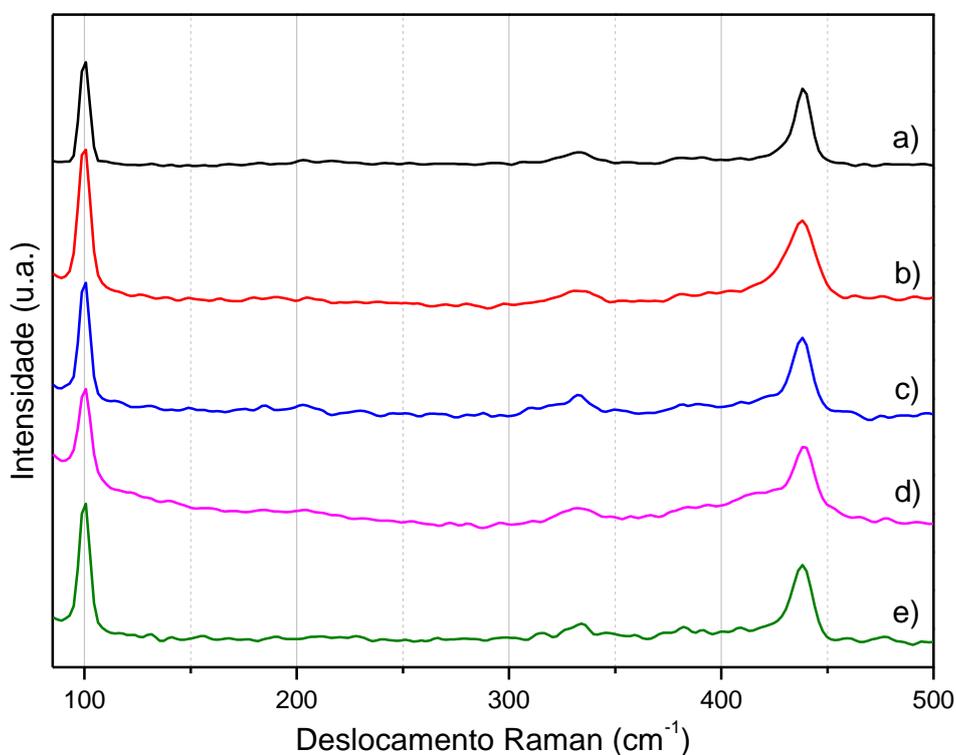


FIGURA 4.4: Espectro Raman do ZnO a) Comercial, b) M-16 h/ 2000 rpm, c) HT-200°C/ 3 h, d) P-25°C/ 1 h e e) MPP-600°C/ 2 h.

No espectro são observados três modos vibracionais principais, em  $99\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2\text{baixo}}$  associado a vibrações de Zn),  $329\text{ cm}^{-1}$  (representam dispersão de segunda ordem no limite entre  $E_{2\text{alto}}$  e  $E_{2\text{baixo}}$  para cristais de ZnO) e em  $438\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2\text{alto}}$  associado a vibrações das redes de O), referentes a fase wurtzita do ZnO [63, 64]. Ademais, o espectro referente ao processo de moagem de 16 horas, exibe picos mais alargados, assim como indicou o DRX (Figura 4.2 b), reforçando que possivelmente houve diminuição de cristalinidade na superfície das partículas devido ao processo de moagem. Assim, as caracterizações estruturais, DRX e Raman, são complementares, de modo que o DRX realiza análises a média e longas distâncias e o Raman a curta e média distâncias, e ambos evidenciaram as fases do ZnO obtidas por diferentes rotas.

A fim de confirmar a ausência de contaminação da superfície das amostras de ZnO obtidas, foi realizada a análise de FTIR, Figura 4.5. Por meio dos espectros de FTIR foi possível confirmar que não houve nenhum tipo de contaminação, sendo apenas evidenciada a banda vibracional correspondente ao ZnO para todas as rotas de síntese, bem como o material moído.

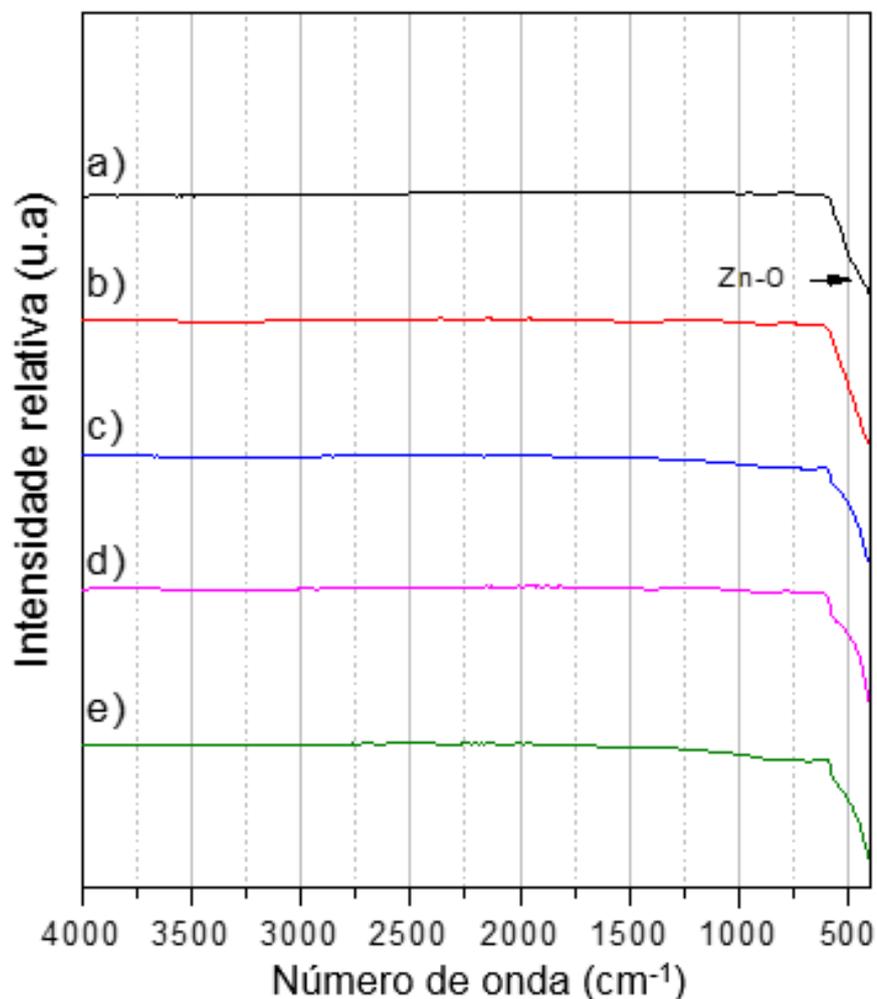


FIGURA 4.5: Espectros de FTIR do ZnO a) Comercial, b) M-16 h/ 2000 rpm, c) HT-200°C/ 3 h, d) P-25°C/ 1 h e e) MPP-600°C/ 2 h.

Desta forma, foram identificadas nas regiões entre 450 e 550  $\text{cm}^{-1}$  a banda vibracional assimétrica característica da ligação Zn-O [65]. Assim, é possível concluir pelas análises estruturais que foi possível obter, pelas rotas de *top-down* e *bottom-up*, ZnO monofásico e sem contaminação.

A fim de analisar a caracterização morfológica das amostras de ZnO obtidas em diferentes processos foi realizada a microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG). Inicialmente, pela Figura 4.6 a), é possível observar que o ZnO comercial apresenta tamanho médio de partículas na faixa de  $174 \pm 95$  nm, com arestas bem definidas. Ao comparar com o ZnO submetido ao processo de moagem, (Figura 4.6 b) é possível

observar que esta amostra apresentou forma menos definida, além de apresentar uma maior quantidade de partículas com tamanho inferior, na faixa de  $71 \pm 41$  nm. Desta forma, o processo de moagem possibilitou a fragmentação das partículas de ZnO comercial.

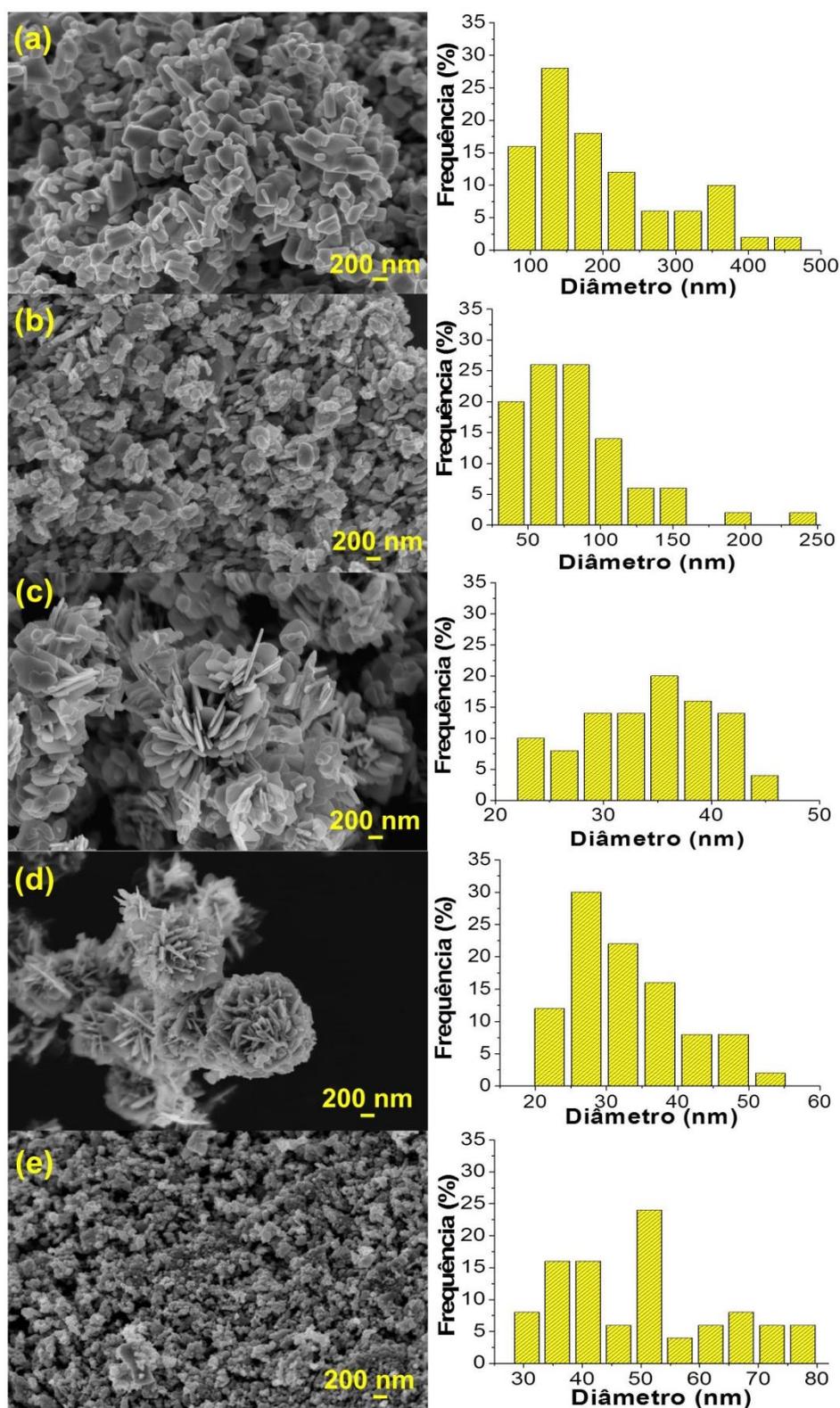


FIGURA 4.6: Imagens de FEG e os respectivos histogramas de tamanho de partículas das amostras de ZnO a) Comercial, b) M-16 h/ 2000 rpm, c) HT-200°C/ 3 h, d) P-25°C/ 1 h e e) MPP-600°C/ 2 h.

Para as amostras obtidas por tratamento hidrotérmico (Figura 4.6 c) e precipitação (Figura 4.6 d), partículas homogêneas bem definidas com espessuras na faixa de  $36 \pm 6$  nm e  $30 \pm 8$  nm, respectivamente, sendo o diâmetro médio dos ouriços, formados pelo método de precipitação, equivalente a  $1,26 \pm 0,16$   $\mu$ m. Entretanto, para o método de precursores poliméricos (Figura 4.6 e) observou-se partículas nanométricas com uma maior heterogeneidade comparada com as outras sínteses químicas, tamanho na faixa de  $47 \pm 13$  nm e sem forma definida. Esse resultado obtido pelo método de precursores poliméricos é decorrente da maior carga de material orgânico a ser eliminado durante o tratamento térmico, dificultando o controle do tamanho dos aglomerados a serem formados naturalmente após a remoção de material orgânico e início do processo de cristalização. Desta forma, os resultados estruturais e morfológicos encontrados para os diferentes métodos de ZnO corroboram e possibilitam compreender os diferentes efeitos, promovidos ao utilizar diferentes rotas de processamento.

A fim de verificar os efeitos nas características de superfície do ZnO foram realizadas as análises de fisissorção/dessorção de  $N_2$  – método de BET e potencial Zeta, os resultados estão disponíveis na Tabela 4.1. Comparando os quatro processos de obtenção ao ZnO comercial, nota-se que houve um aumento dimensional significativo de área de superfície das amostras submetidas à moagem e sintetizadas.

TABELA 4.1: Resultado dimensional de amostras de ZnO comercial, moagem, hidrotérmico, precipitação e precursores poliméricos, referente à técnica fisissorção/dessorção de BET e Potencial Zeta.

<b>Amostras (ZnO)</b>	<b>Área de Superfície (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tamanho de poro (nm)</b>	<b>Volume de poro (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Potencial Zeta (mV)*</b>
<b>Comercial</b>	3,1	80,9	0,006	27,5 ± 0,6
<b>Moagem</b>	18,5	140,2	0,065	28,9 ± 0,5
<b>Hidrotérmico</b>	9,3	127,6	0,030	17,1 ± 1,4
<b>Precipitação</b>	12,8	206,7	0,066	11,3 ± 4
<b>Precursores poliméricos</b>	9,6	134,5	0,032	17,9 ± 0,9

\*valores em módulo

A área de superfície (18,46 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e o volume de poros (0,065 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) para o ZnO submetido à moagem foi significativamente superior quando comparado ao ZnO comercial, 3,14 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 0,006 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Este resultado é decorrente da diminuição de aglomerados e tamanhos de partículas a partir da colisão entre o ZnO e meio moedor, favorecendo a estabilidade e aumento das características de superfície. Para as amostras sintéticas, os valores de área de superfície para o ZnO obtido por tratamento hidrotérmico (9,32 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), por precipitação (12,80 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e por precursores poliméricos (9,60 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) se mostraram maiores que o ZnO comercial, porém, inferiores à moagem. O valor obtido para o processo de moagem deu-se pelo menor tamanho das partículas, que as tornam mais reativas devido aos defeitos de superfície formados pelas ligações incompletas. Tal efeito favorece a interação ente elas e, conseqüentemente, a diminuição de área.

Para a análise de tamanho de poros, foi possível observar que o maior valor encontrado para o ZnO obtido pelo método de precipitação (206,7 Å), em relação as outras amostras. Tal resultado é devido a esta rota não utilizar um posterior tratamento térmico, uma vez que este tratamento possibilita o fechamento de poros e o crescimento de partículas a partir do fornecimento de energia. Além disso, a formação de ouriços, pelas nanoplacas, formam canais

internos que podem justificar o valor elevado para tamanho de poros de partículas obtidas pelo método de precipitação.

Em relação a estabilidade em meio aquoso, foi verificado inicialmente a carga da superfície das partículas de ZnO por meio do potencial zeta. Observou-se que o ZnO comercial apresentou carga equivalente a 27 mV, em módulo, sendo uma das maiores entre os materiais analisados, juntamente com a amostra do material submetido a moagem, 28 mV. Como é compreendido, o potencial zeta corresponde ao valor eletrocinético de determinado coloide, capaz de medir a estabilidade do mesmo [66]. Na literatura são encontrados resultados de ordem dimensional de potencial zeta, para o ZnO puro, próximos na região de 27 mV [67]. Considerando o tamanho reduzido de partículas da amostra submetida a moagem, o valor eletrocinético de 28,6 mV foi mantido similar ao ZnO comercial. Este resultado indica que o ZnO comercial já apresentava estabilidade em meio aquoso, preservando a característica após a moagem.

Para as partículas de ZnO obtidas via rota sintética, os valores foram inferiores ao ZnO comercial e moído, mesmo com o menor tamanho das partículas. As sínteses de método hidrotérmico (17 mV) e precursores poliméricos (18 mV) apresentaram valores similares. Este valor pode ter sido ocasionado, uma vez que o ZnO se apresentou em forma de placas (Figura 4.6 c), via tratamento hidrotérmico, minimizando a esfera de hidratação. Resultado similar ocorreu para as partículas de ZnO advindas via precursores poliméricos, em que, pelas imagens de MEV (Figura 4.6 e), também indica a redução da esfera de hidratação, considerando a forma das partículas. Ademais, ambos os métodos foram superiores ao encontrado para precipitação (11,3 mV). Este menor valor de carga de superfície do ZnO obtido via precipitação pode ser decorrente da menor esfera da camada de hidratação, devido a forma das partículas em ouriços (Figura 4.5 d), minimizando o efeito nanométrico das nanoplacas. Kavitha *et al.* [68] demonstrou que o potencial do ZnO, para o método de síntese de precipitação, apresentou valor equivalente a +17 mV.

Desta forma, após a verificação das características das diferentes partículas de ZnO, foi observado o comportamento das partículas quando em solução, a partir dos histogramas obtidos na análise de DLS. A Figura 4.7 elucida

a estabilidade e dispersão do ZnO a partir do histograma de distribuição do tamanho de partículas/aglomerados.

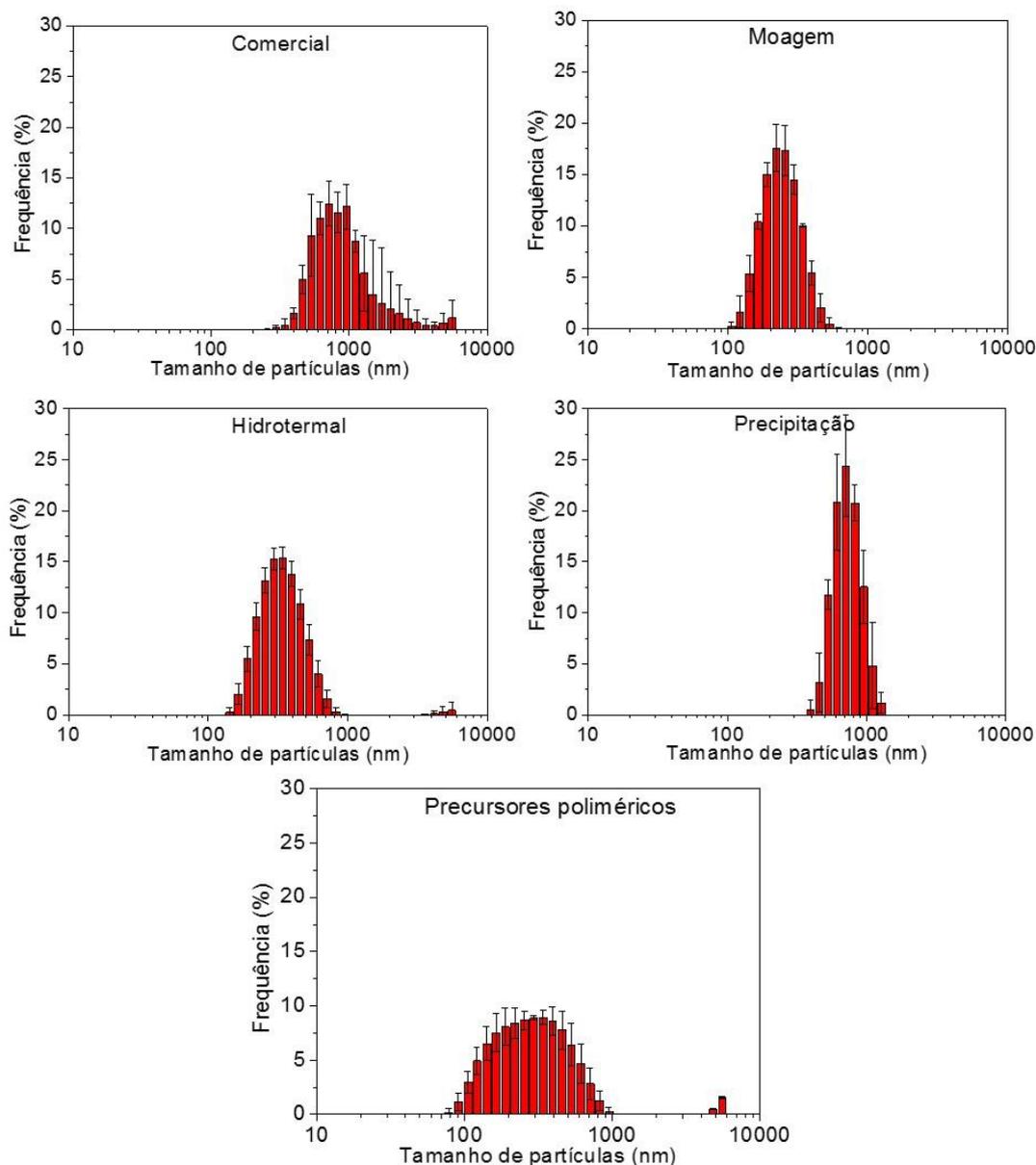


FIGURA 4.7: Espalhamento dinâmico de luz (DLS) das amostras de ZnO comercial, Comercial, b) M-16 h/ 2000 rpm, c) HT-200°C/ 3 h, d) P-25°C/ 1 h e e) MPP-600°C/ 2 h, respectivamente.

Como avaliado previamente pela Figura 4.1, o ZnO obtido via moagem apresentou uma melhora na performance da diminuição dos diâmetros de partículas/aglomerados em solução, bem como a melhor homogeneização de distribuição, observada pelo estreitamento da curva do histograma. Em relação

ao ZnO obtido pelas rotas sintéticas, o processo hidrotérmico apresentou uma faixa de distribuição de aglomerados predominantemente entre 164 a 825 nm, média  $417 \text{ nm} \pm 215$ . Para as partículas formadas por precursores poliméricos (91 a 825 nm – média  $377 \pm 266 \text{ nm}$ ), foi evidenciada uma maior heterogeneidade das partículas/aglomerados, em que nota-se a frequência reduzida sob toda a distribuição. Este resultado pode ser atribuído à heterogeneidade e ao tamanho superior das partículas de ZnO obtidas via precursores poliméricos, uma vez que esta rota de síntese promove a formação de agregados, evidenciados pelas imagens de MEV-FEG (Figura 4.6 e). Para o método de precipitação observou-se pela Figura 4.7, uma alta homogeneidade de distribuição, na região de 459 a 1280 nm, média  $764 \pm 302 \text{ nm}$ . Este maior valor médio de tamanho confirma o menor valor de potencial zeta observado, de 11,3 eV, devido a formação de ouriços (Figura 4.6 d). De forma similar, os valores de tamanho de partículas para as sínteses de tratamento hidrotérmico e precursores poliméricos são correlacionados com os baixos valores de potencial zeta em torno de 17 eV. Assim, devido a menor carga de superfície encontrada nas partículas, tornam-se passíveis de aglomeração, pelo menor grau de repulsão de cargas.

Comparando o processo de moagem com as sínteses químicas, a moagem mostrou-se superior, uma vez que possibilitou a melhor manutenção das partículas em solução, minimizando a formação de aglomerados devido às propriedades texturais de alta área de superfície, potencial zeta.

A partir da compreensão da estabilidade em solução aquosa do material de estudo, foi realizado o ensaio de solubilização do ZnO e disponibilização do íon  $\text{Zn}^{2+}$ , apresentado na Figura 4.8, no intervalo de 120 h.

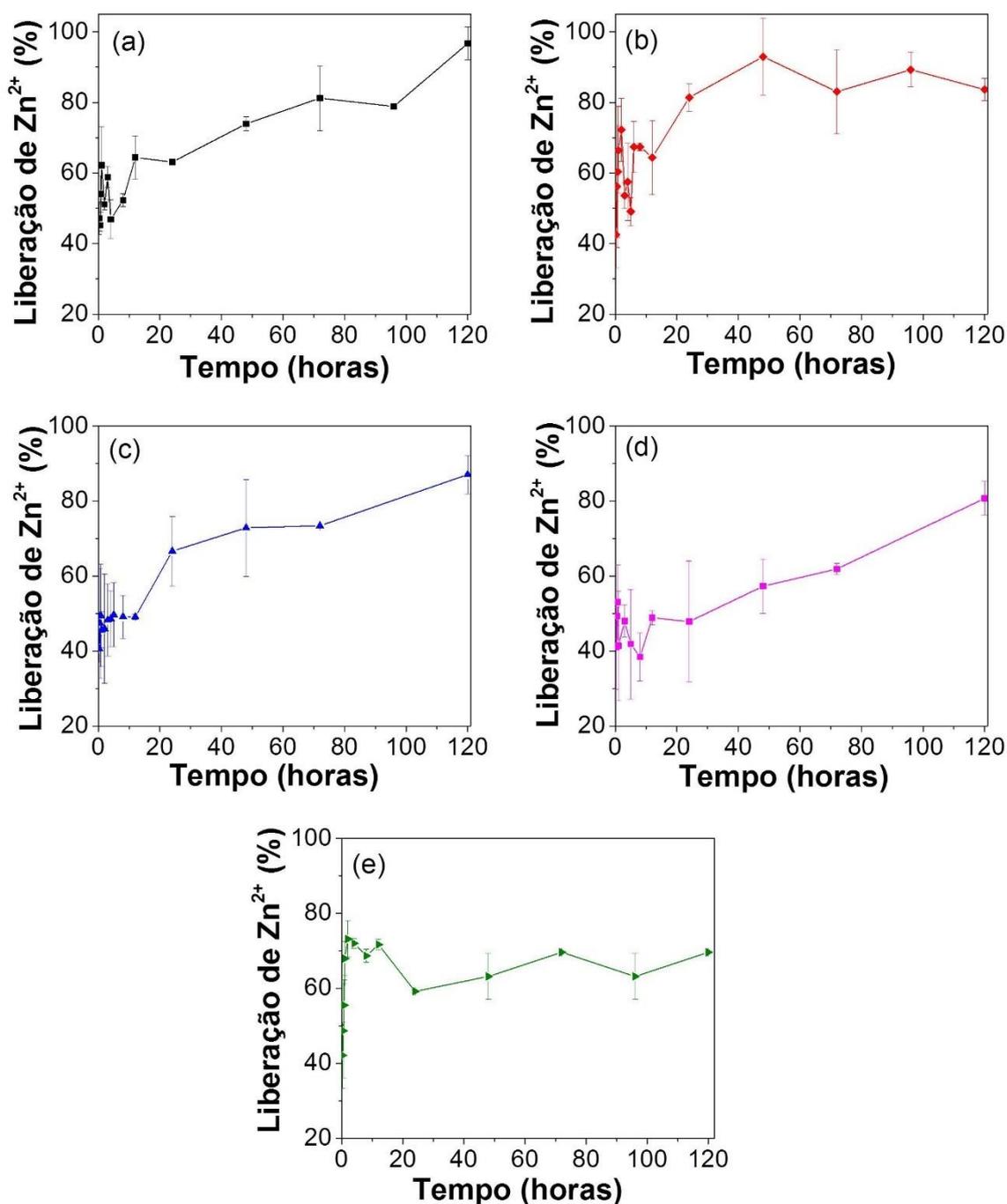


FIGURA 4.8: Gráficos do teste de solubilidade para liberação de íons Zn<sup>2+</sup> por meio de partículas de ZnO, em a) Comercial, b) M-16 h/ 2000 rpm, c) HT-200°C/ 3 h, d) P-25°C/ 1 h e e) MPP-600°C/ 2 h.

Por meio do gráfico de solubilização do ZnO comercial, Figura 4.8 a), observa-se uma liberação gradativa do íon Zn<sup>2+</sup>, ao longo do período de 120 h. Além disso, é possível verificar a liberação máxima somente ao final deste

período. Ao comparar com a liberação de íons zinco por meio do processo de moagem (Figura 4.8 b), nota-se uma diferença de comportamento promovida pela diminuição do tamanho de partícula, de modo que em 48 h as amostras de ZnO moído liberaram entre 90 e 100%, enquanto o ZnO comercial teve o mesmo comportamento após 120 h. Ao longo do tempo avaliado, o material moído liberou  $81 \pm 4\%$  a partir de 24 h de liberação, indicando a rápida solubilização do material. Assim, é possível constatar que a moagem aumentou a solubilidade do ZnO, a partir da diminuição do tamanho e homogeneidade das partículas.

Pela abordagem *bottom-up*, o método via síntese hidrotérmica, obteve baixo percentual de liberação de íons  $Zn^{2+}$ , entre 40 e 50%, durante as primeiras horas, tendo um incremento registrado após 24 h ( $66 \pm 9\%$ ), aumentando gradativamente até alcançar  $87 \pm 5\%$  em 120 h. Em relação ao ZnO obtido via precipitação, o mesmo teve comportamento similar ao hidrotérmico, durante as primeiras 24 h. Entretanto, para a rota por precipitação, foi registrado um comportamento de liberação mais lento para os íons  $Zn^{2+}$ , liberando acima de 50% ( $57 \pm 7\%$ ) somente após 48 h. Ao completar 120 h, foram liberados  $80 \pm 4\%$  de todo o zinco disponível. Observando as caracterizações das duas primeiras rotas de síntese (HT-200°C/ 3 h e P-25°C/ 1 h), o comportamento do ZnO obtido via precipitação deve-se a baixa reatividade das partículas, de modo que, mesmo apresentando nanoestruturas na forma de placas (Figura 4.6 c), a formação de ouriços micrométricos minimiza o efeito da solubilização.

No teste de solubilidade para o ZnO produzido pelo método de precursores poliméricos, foi verificada a liberação de forma brusca ( $71 \pm 1\%$ ) de íons  $Zn^{2+}$  em apenas 5 horas e, posteriormente, foram observados valores similares no platô, entre 60 – 70%, até o final do período de 120 h ( $69 \pm 0,04\%$ ). Assim, o ZnO obtido via precursores poliméricos foi o que mostrou-se com a liberação mais rápida, mas com menor disponibilização de íons  $Zn^{2+}$ . Este comportamento pode ser atribuído a formação de agregados produzidos pela eliminação de material orgânico, para o MPP-600°C/ 2 h, comparado às outras duas sínteses (Figura 4.6), além da elevada heterogeneidade de aglomeração em solução, evidenciada pelo DLS (Figura 4.7), fatores esses que diminuem a

solubilidade do material, sendo realizada a liberação de partículas menores e mais dispersas, constatando o baixo rendimento e disponibilização de  $Zn^{2+}$ .

Dessa forma, o material submetido à moagem mostrou-se mais eficiente para liberação de íons  $Zn^{2+}$ , em relação ao ZnO comercial e às sínteses produzidas. Este resultado deve-se a possível diminuição de cristalinidade na superfície das partículas gerada pela colisão durante o processo, além da redução eficiente do tamanho de partículas, o que permitiu boa dispersão em meio aquoso, verificado pelo DLS (Figura 4.7). De modo geral, os resultados obtidos pela liberação de  $Zn^{2+}$  foram similares ao encontrado na literatura, em que Vale e Alcarde [69] confirmam a liberação de íons zinco acima de 50%, em meio extrativo de ácido cítrico 2% (m/m), a partir do mesmo óxido.

Com isso, a minimização no tamanho das partículas, bem como a diminuição da cristalinidade com a possível amorfização da superfície, permitiram a melhor eficiência na liberação de íons  $Zn^{2+}$  a partir do ZnO. Vale ressaltar que a estabilidade em meio aquoso, ao minimizar a aglomeração, é um fator de controle importante para a solubilidade do ZnO, uma vez que a aglomeração de nanopartículas, como observada no presente trabalho, depende das características estruturais, morfológicas e texturais.

Neste sentido, o ZnO obtido por moagem (*top-down*) mostrou-se equivalente aos materiais nanoparticulados obtidos por três rotas distintas de síntese química (*bottom-up*). A partir dos resultados, as partículas de moagem apresentaram controle de tamanho, mesmo não tendo tamanho nanométrico, alta estabilidade em meio aquoso e área de superfície disponível. Tais propriedades foram obtidas por meio da minimização do tamanho do ZnO comercial, a partir da moagem.

Vale ressaltar que pelo método de moagem é possível obter uma quantidade de material superior, por procedimento, em cerca de 20 vezes, uma vez que as sínteses demandam um elevado controle de produção para obtenção, em escala nanométrica, de 3 g de ZnO por síntese, enquanto que para um procedimento de moagem foi utilizado 56 g. Desta forma, o ZnO processado por moagem foi selecionado por apresentar características passíveis e desejáveis

para fertilizantes, possibilitando o futuro acondicionamento em sachês biodegradáveis.

#### 4.2 Sachês de amido

Inicialmente, para confirmar possíveis alterações estruturais nos filmes de amido reforçados com montmorilonita, foi realizada a difratometria de raios X, indicada na Figura 4.9. A montmorilonita apresenta-se cristalina, de modo que as posições dos picos difratados estão de acordo com o reportado na literatura [70].

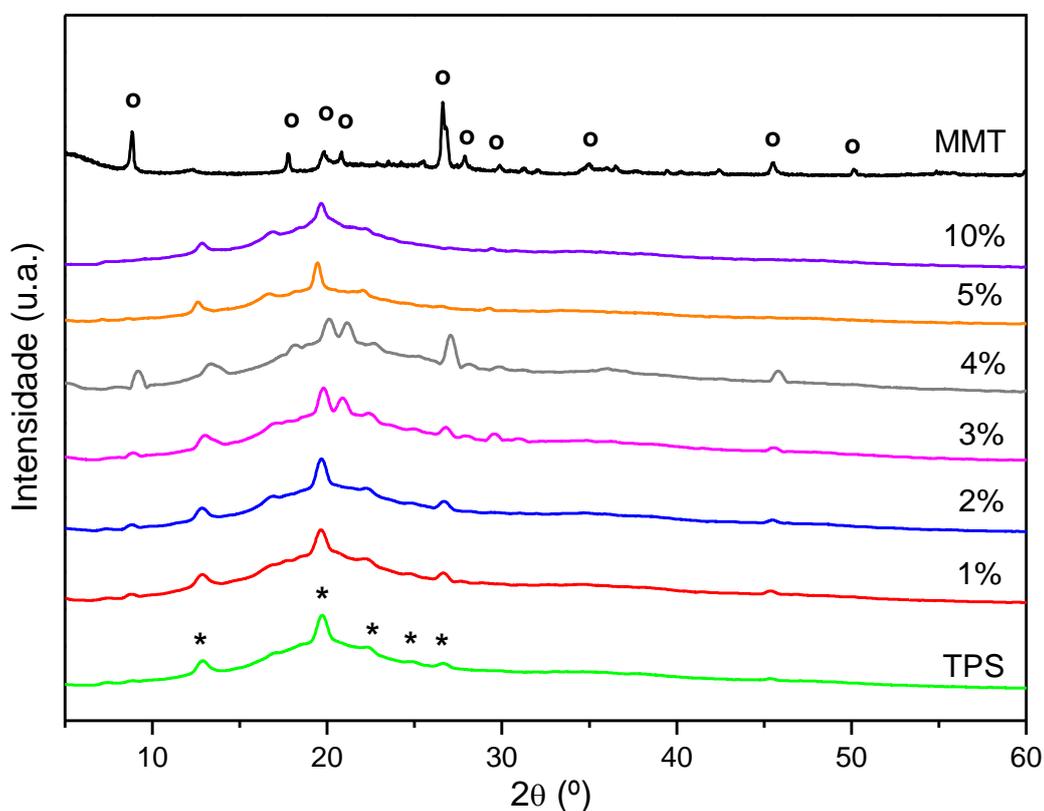


FIGURA 4.9: Difratoograma de raios X dos filmes de amido de milho (TPS) com diferentes porcentagens de MMT.

O difratograma do amido de milho comercial identifica uma estrutura semicristalina, apresentando picos característicos em  $2\theta = 13^\circ, 20^\circ, 22^\circ, 24^\circ$  e  $27^\circ$ . O pico intenso da MMT situado em  $2\theta = 8,7^\circ$  é observado no difratograma

do filme de 4%, com deslocamento para  $2\theta = 9,2^\circ$ . Este resultado indica a interação polar entre grupos hidroxila presentes na estrutura do amido e da montmorilonita, por meio da esfoliação da MMT entre as cadeias poliméricas [70]. Para concentrações superiores, 5 e 10% de reforço, não foi observada a presença de MMT nos filmes, sendo este efeito decorrente da possível aglomeração das partículas com a consequente falta de homogeneidade, localizando-se em regiões pontuais e, minimizando a detecção da técnica de raios X.

Para constatar a ausência de contaminantes nos filmes e verificação dos efeitos estruturais, assim como o DRX, foi realizada a análise de FTIR, Figura 4.10. Todas as bandas vibracionais referentes ao amido foram encontradas no espectro da Figura 4.10, de acordo com Gómez-Aldapa *et al.* [71]. Além disso, não foram encontradas bandas vibracionais adicionais, evidenciando a ausência de contaminantes nos filmes.

O espectro exibe uma banda em  $735\text{ cm}^{-1}$  (#1) referente ao estiramento C-C, da estrutura do amido. A deformação vibracional do grupamento C-OH foi encontrada em  $1022\text{ cm}^{-1}$  (#2) e em  $1105\text{ cm}^{-1}$  (#3) e em  $1144\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-O. A banda em  $1657\text{ cm}^{-1}$  (#4) corresponde à banda vibracional típica de absorção de água. Em  $2934\text{ cm}^{-1}$  (#5) ocorre a deformação  $\text{CH}_2$ . Além disso, também é verificada em  $851$ ,  $1262$ ,  $1438$  e  $2934\text{ cm}^{-1}$  e uma banda vibracional em  $3286\text{ cm}^{-1}$  (#6) corresponde ao grupo -OH ligado a unidades glicosídicas, presente na estrutura do amido. As atribuições referentes a MMT [72], iniciam em  $535\text{ cm}^{-1}$  #7, correspondente a deformação Si-O, encontrada na estrutura da MMT, bem como a deformação Si-O-Al, correspondente a  $693\text{ cm}^{-1}$ . Em  $794$  (#8) e  $911\text{ cm}^{-1}$  são encontradas vibrações relacionadas às ligações correspondentes às folhas octaédricas que formam a estrutura 2:1 da esmectita. Em  $1045\text{ cm}^{-1}$  (#9), há uma banda vibracional que identifica o estiramento Si-O e em  $1638\text{ cm}^{-1}$  (#10) encontra-se uma banda em que é evidenciada deformação H-O-H. O estiramento simétrico do grupo OH é evidenciado no pico referente a  $3621\text{ cm}^{-1}$  (#11).

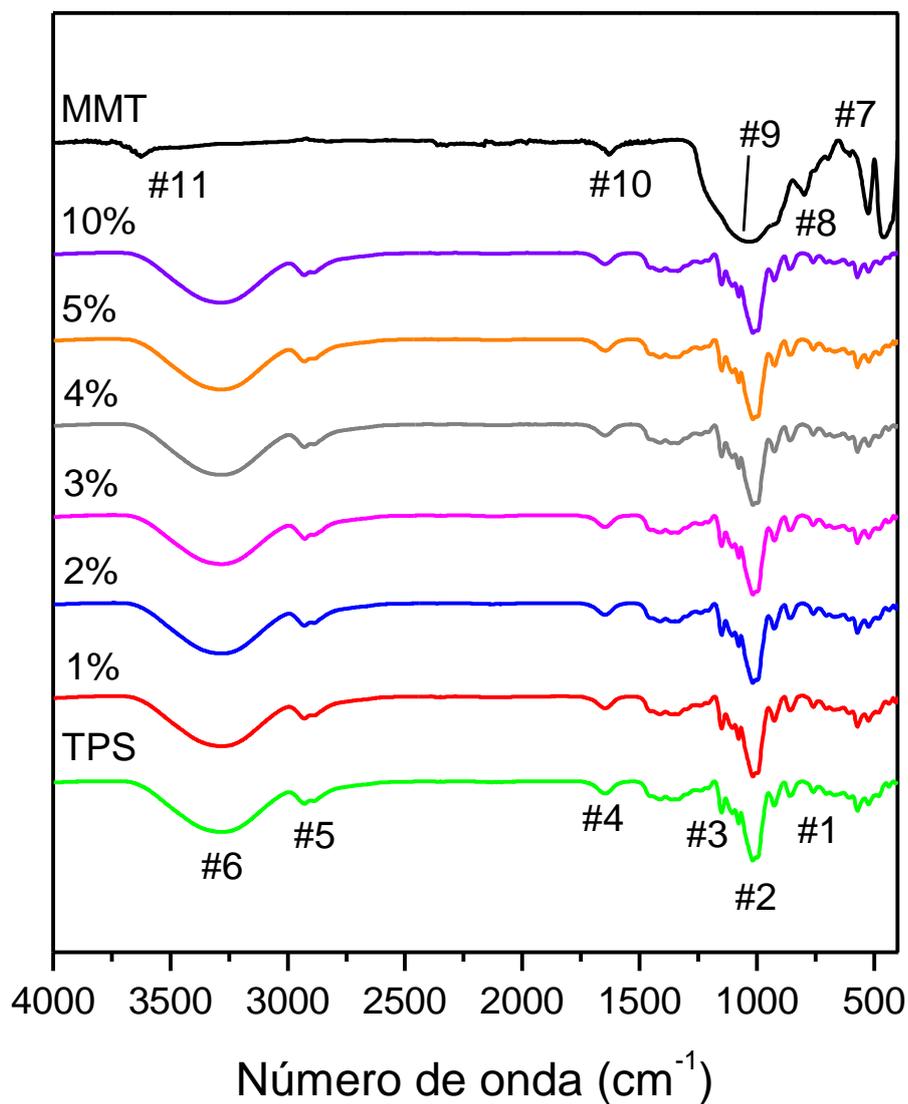


FIGURA 4.10: Espectros de FTIR dos filmes de amido com diferentes composições de MMT e da MMT separadamente.

A Tabela 4.2 apresenta as bandas de acordo com cada grupo atribuído, tanto dos filmes quanto da MMT, de acordo com a literatura [70-72].

TABELA 4.2: Atribuições e números de onda referentes à caracterização por FTIR.

<b>Amido</b>	
<b>Atribuição</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>
Estiramento C-C	753
Deformação CH <sub>2</sub>	851
Deformação C-OH	1024
Deformação angular C-OH	1076
Estiramento C-O	1105
Estiramento C-O	1144
Deformação CH <sub>2</sub>	1262
Deformação angular O-H	1379
Deformação CH <sub>2</sub>	1438
Adsorção de água	1657
Deformação CH <sub>2</sub>	2934
OH ligado a carbono secundário/ estiramento OH	3286
<b>MMT</b>	
<b>Atribuição</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>
Deformação Si-O	535
Deformação Si-O-Al	693
Folha octaédrica	794
Folha octaédrica	911
Estiramento Si-O	1045
Deformação H-O-H	1638
Estiramento simétrico OH	3621

Adicionalmente, não foi possível observar o aparecimento das bandas vibracionais da MMT nos filmes de amido de 1 a 10%, devido às vibrações do amido serem altamente intensas e mascararem aqueles referentes da MMT. Ademais, a ausência de verificação das bandas vibracionais de MMT, pode ser decorrente da falta de homogeneidade, bem como a alta intensidade das bandas de amido. No entanto, Vaezi, Asadpour e Sharipi [73] observaram um aumento

na intensidade da banda em  $992\text{ cm}^{-1}$ , quando adicionado 5% de MMT na matriz de amido, tal efeito não foi confirmado no espectro do presente trabalho, sendo este um indicativo de aglomeração do material de reforço. Desta forma, o FTIR possibilitou observar que não houve alterações estruturais do amido ocasionadas pela adição de MMT, por meio da manutenção das vibrações intrínsecas das cadeias poliméricas.

Assim, posteriormente foi avaliada a característica térmica dos filmes de amido por meio das curvas de DSC (Figura 4.11). A adição de MMT no amido teve comportamento positivo para o compósito, como era esperado. O filme de TPS puro, apresentou temperatura de fusão ( $T_m$ ), como evento térmico, localizado em  $140,3^\circ\text{C}$  e, à medida que partículas de argila foram adicionadas ao polímero, a  $T_m$  foi deslocada para temperaturas maiores, sendo os valores para as concentrações de 1, 2, 3, 5 e 10% igual a  $142^\circ\text{C}$ ,  $141^\circ\text{C}$ ,  $151,7^\circ\text{C}$ ,  $155,1^\circ\text{C}$  e  $156,8^\circ\text{C}$ , respectivamente.

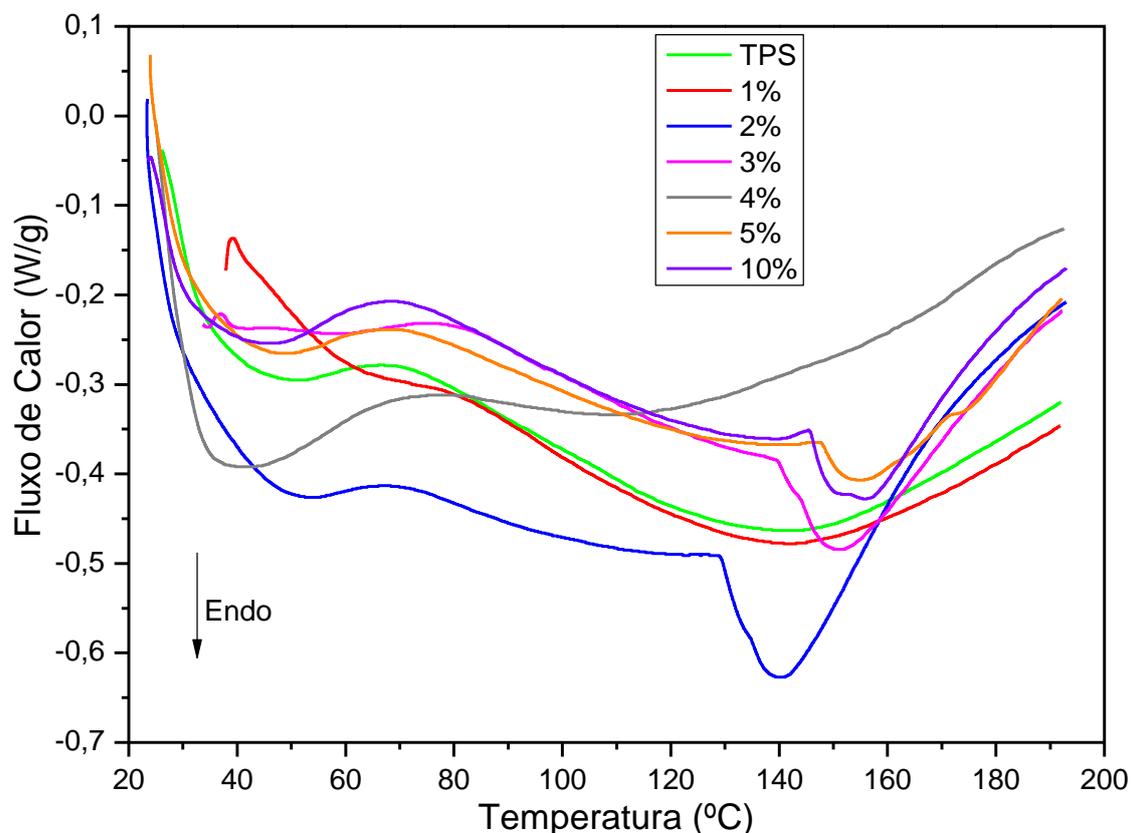


FIGURA 4.11: DSC das formulações de TPS puro e com adições de 1, 2, 3, 4, 5 e 10% de MMT.

Oleyaei e colaboradores [74] relatam que, em um filme nanocompósito produzido por *casting*, ao adicionar MMT em concentrações de 3 e 5%, observaram o aumento da  $T_m$  para 154°C e 158°C, respectivamente, sendo ambas superiores a  $T_m$  do filme de amido de batata em 132°C. Aouada, Mattoso e Longo [20] também relataram um aumento significativo de  $T_m$  de 139°C para 157°C no filme de amido de milho puro, ao adicionar 5% de MMT, formando o compósito.

De acordo com Peidayesh *et al.* [50], o deslocamento da temperatura de fusão indica que a adição de MMT torna a estrutura do amido enrijecida, de modo que favorece a formação de domínios cristalinos e diminui a mobilidade das cadeias, necessitando de maior energia térmica para fusão do compósito.

Entretanto, no filme reforçado com 4% de MMT, não foi evidenciado o evento da  $T_m$ ; por outro lado, observa-se um evento endotérmico entre 40 e 60°C. Liu e colaboradores [75] produziram nanocompósito de amido de milho reforçados com MMT e, ao analisar as curvas de DSC, observou-se que a temperatura de transição vítrea ( $t_g$ ) do amido termoplástico foi de 49,5°C e, ao adicionar 10% de material de reforço, a transição vítrea foi reduzida para 40,7°C. Comparando a curva DSC de 4% de MMT com o difratograma do mesmo nanocompósito, é possível inferir que não houve boa dispersão da argila na matriz de amido, de modo que, a aglomeração das partículas evidenciou somente a temperatura de transição vítrea, como evento térmico para este material.

A fim de avaliar as propriedades de reforço foi realizado o ensaio de permeabilidade de vapor de água, de modo a verificar o comportamento de barreira obtido para os filmes de amido reforçados com MMT. O gráfico da Figura 4.12 refere-se ao teste de WVP dos filmes de amido reforçados com diferentes concentrações de MMT.

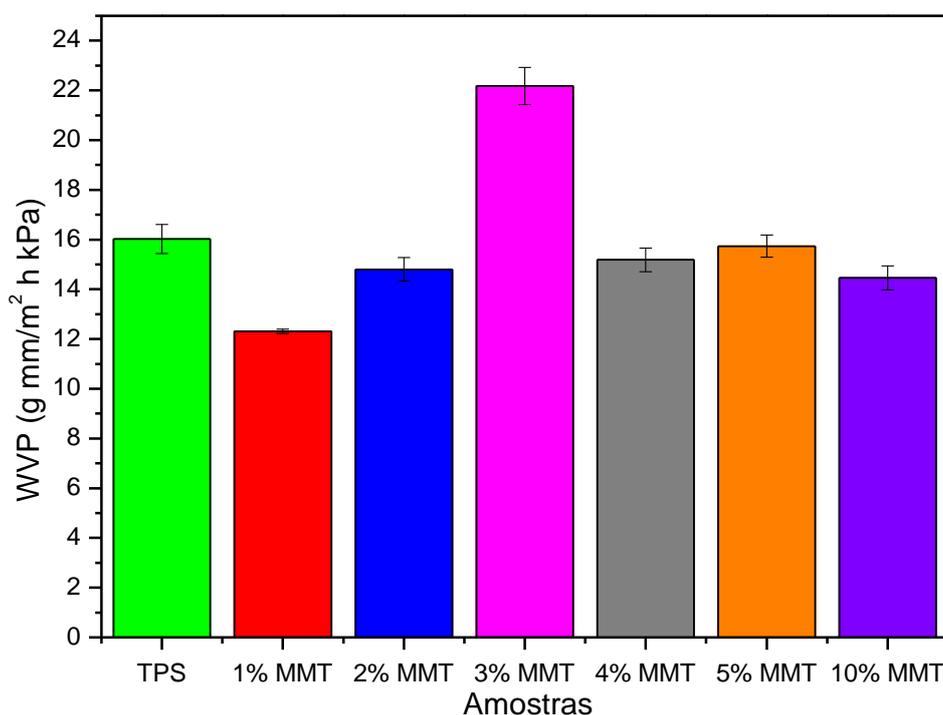


FIGURA 4.12: Gráfico de permeabilidade ao vapor d'água (WVP) para filmes de amido termoplástico puro e com adição de MMT em porcentagem de 1, 2, 3, 4, 5 e 10%.

A permeabilidade dos filmes de amido reforçados com MMT apresentou, na maioria das concentrações, valores menores quando comparado ao amido termoplástico (16,02 g mm/m<sup>2</sup> h kPa), indicando a menor permeabilidade ao vapor de água. O filme contendo 1% de MMT apresentou o menor valor de permeabilidade, correspondendo a 12,31 g mm/m<sup>2</sup> h kPa. Para os filmes de 2% (14,80 g mm/m<sup>2</sup> h kPa), 4% (15,18 g mm/m<sup>2</sup> h kPa), 5% (15,73 g mm/m<sup>2</sup> h kPa) e 10% (14,45 g mm/m<sup>2</sup> h kPa), valores semelhantes foram encontrados, sendo todos menores do que do filme de amido puro. Desta forma, o aumento para concentrações maiores que 1% de MMT não acarretou na superioridade da propriedade de barreira nos filmes de amido.

Como já é conhecido, o amido tem como característica ser hidrofílico, logo, espera-se uma boa permeabilidade devido à alta afinidade com moléculas de água. Tal propriedade é devido à grande quantidade de grupos hidroxila livres. Os grupos OH livres estão disponíveis para interações com moléculas de água, favorecendo a passagem de vapor de água por meio do filme, além disso,

o glicerol utilizado como plastificante pode reduzir o hidrogênio intramolecular e, assim, favorecer a dessorção das moléculas [76]. Assim, essa redução pode ser explicada pelo caminho longo e tortuoso, produzido pelas plaquetas de MMT, que as moléculas de água devem realizar para permear entre as cadeias poliméricas. A permeabilidade de um filme hidrofílico é governada pela difusão e solubilidade. Desta forma, a esfoliação da MMT diminui a difusão devido à redução de vazios na matriz polimérica, associada ao efeito de diminuição da solubilidade, ocasionada pela menor quantidade de grupos OH livres para formarem ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila do amido e das plaquetas de argila [74, 76].

Dentre as formulações contendo reforço de MMT, a única exceção foi observada para o filme contendo 3% de MMT (22,18 g mm/m<sup>2</sup> h kPa), apresentando valor de WVP superior ao filme de amido puro. A alta permeabilidade apresentada para este nanocompósito indica a fragilidade do filme. Ademais, nesta condição de reforço, o filme pode ter apresentado regiões de alta aglomeração da MMT, levando a fragilização.

Para a determinação das propriedades mecânicas dos filmes de TPS e com adição de MMT, foi realizado o ensaio mecânico de tração. O gráfico da Figura 4.13 exibe curvas de tensão x deformação para as sete formulações produzidas, sendo apresentado os resultados na Tabela 4.3. Inicialmente, observou-se que todos os filmes contendo MMT apresentaram aumento de deformação em comparação ao filme de TPS (38%), possibilitando o alcance de até 68% de deformação, no filme de 5%. Este aumento da deformação dos filmes de MMT pode ser decorrente do comportamento da argila que tende a se esfoliar entre as cadeias poliméricas, diminuindo o grau de organização entre as mesmas e possibilitando a maior mobilidade das cadeias, gerando aumento na deformação [78].

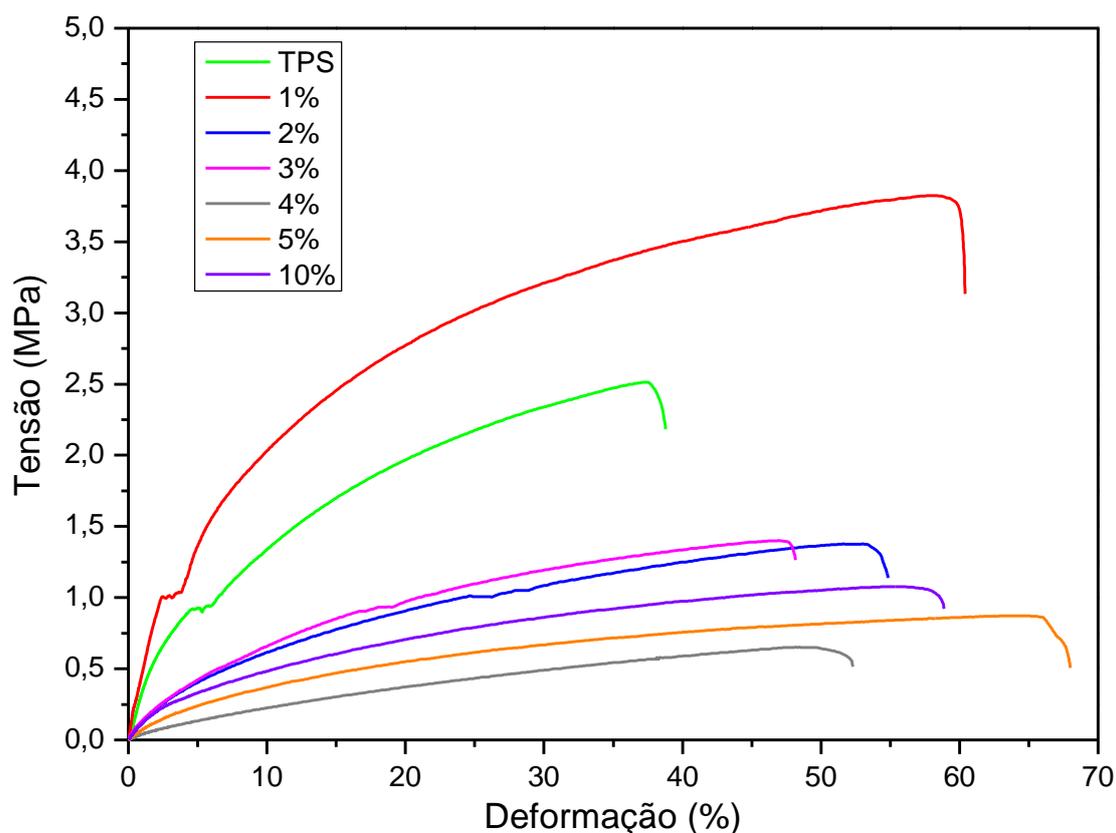


FIGURA 4.13: Curvas de tensão x deformação, representativas, de ensaio de tração das formulações de TPS puro e com adição de MMT.

TABELA 4.3: Valores representativos das propriedades mecânicas obtidas por meio do ensaio de tração.

Amostras	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Módulo Elástico – E(MPa)
<b>TPS</b>	2,5 ± 0,5	38 ± 0,9	20,9 ± 7,3
<b>1% MMT</b>	3,8 ± 0,6	60 ± 0,8	37,1 ± 8,5
<b>2% MMT</b>	1,38 ± 0,5	55 ± 4,4	12,3 ± 5,2
<b>3% MMT</b>	1,40 ± 0,1	48,1 ± 4,8	19,4 ± 1,5
<b>4% MMT</b>	0,65 ± 0,2	52,4 ± 3,4	6,36 ± 2,1
<b>5% MMT</b>	0,87 ± 0,1	68 ± 12,1	10,2 ± 0,8
<b>10% MMT</b>	1,08 ± 0,3	58,9 ± 15	12,8 ± 4

Para a resistência à tração, a formulação com 1% MMT (3,8 MPa), teve um aumento de 52% na resistência do filme, indicando boa dispersão das partículas de argila na matriz polimérica. Este aumento é decorrente do transporte de cargas aplicadas sobre os elementos de reforço (MMT), indicando a alta homogeneidade e distribuição na matriz [50]. Para os filmes com

concentrações superiores a 1%, todos apresentaram queda na resistência à tração, indicando a fragilidade dos filmes, sendo o filme de 4% (0,65 MPa), o de menor valor obtido, o que corrobora com as caracterizações anteriores e indica que houve baixa dispersão das partículas.

A alteração das propriedades de tensão para o TPS, pode ser justificada pela morfologia das partículas de MMT (em placas) que, por sua vez, tendem a orientar a carga, na mesma direção em que é tensionada. No entanto, a tensão reduzida dá-se pela baixa dispersão de partículas na matriz, inibindo a transferência de cargas pelo compósito.

Por meio das análises de propriedade de barreira (WVP) e reforço (Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente), o filme contendo 1% de MMT, indica que esta concentração é a que melhor apresenta a homogeneidade de dispersão com menor grau de aglomeração, possibilitando a melhora das propriedades do filme de amido. Para concentrações de reforço superiores, os resultados obtidos indicam que a MMT está presente da matriz de forma heterogênea, aglomerada, apresentando comportamentos inferiores ao esperado.

A partir das características observadas dos filmes reforçados com MMT foi escolhido o filme contendo 1% de argila para ser avaliado em relação ao filme de amido puro, no acondicionamento do ZnO (submetido à moagem) para aplicação na liberação deste micronutriente.

Assim, a fim de possibilitar o entendimento do comportamento de liberação de fertilizante por meio do sachê biodegradável, foi realizada a liberação do  $Zn^{2+}$  tanto nos sachês de amido puro, quanto nos sachês com 1% de MMT em um meio extrativo de ácido cítrico 2% (m/m), simulação de ácidos orgânicos presentes no solo. Alíquotas de Zn em solução foram retiradas em intervalos de 24, 72, 120, 168, 216, 240, 360, 480, 600 e 720 horas, para os dois modelos de sachês. O comportamento de liberação do  $Zn^{2+}$  é apresentado na Figura 4.14.

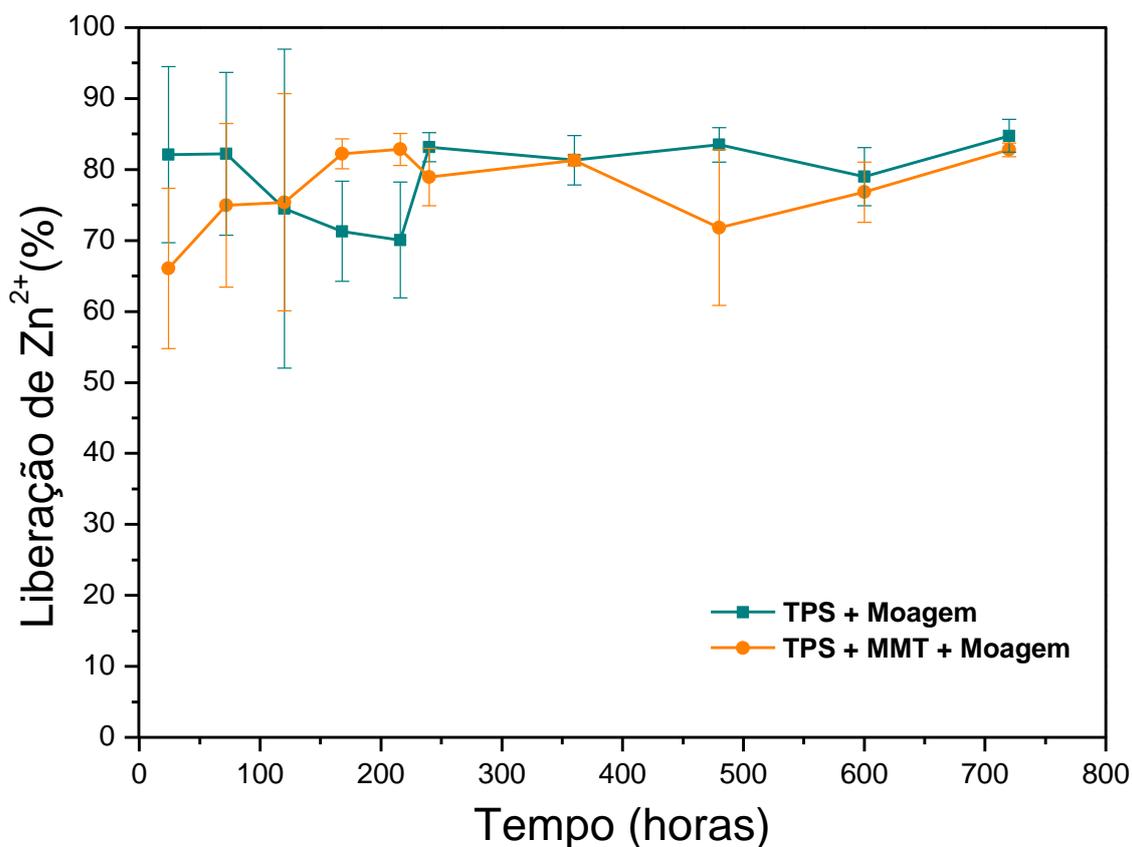


FIGURA 4.14: Teste de liberação de íons  $Zn^{2+}$  por meio de sachês de amido puro e reforçado com 1% de montmorilonita, em solução de ácido cítrico 2% (m/m).

A amostra de ZnO submetida à moagem foi previamente selecionada, (Figura 4.1), para o teste de liberação de íons  $Zn^{2+}$  acondicionado em sachês de amido, apresentado na Figura 4.14. No período analiso de 24 h a 720 h de liberação, foi observado que desde o início houve a disponibilização do zinco, encontrando-se no platô tanto para o sachê de TPS puro quanto o reforçado com MMT. Para o sachê de amido puro foi liberado  $82 \pm 12\%$  de íons  $Zn^{2+}$ , enquanto o reforçado com 1% de MMT liberou  $66 \pm 11\%$  nas primeiras 24 h, tais valores estão dentro da margem de erro, sendo a distinção insignificante. Em comparação as partículas livres de  $Zn^{2+}$ , foram liberados  $81 \pm 4\%$  de íons  $Zn^{2+}$  em 120 h (Figura 4.8 b), sendo este valor semelhante ao acondicionado no sachê. Ao final do teste de liberação, após 720 h, os sachês apresentaram percentual de liberação bem similar,  $85 \pm 2\%$  (TPS) e  $83 \pm 1\%$  (TPS + 1%MMT).

Logo, o comportamento de liberação tanto do ZnO livre quanto do ZnO acondicionado no sachê ocorreram de forma similar.

A fim de evidenciar o possível comportamento da liberação, imagens de degradação do sachê foram avaliadas ao longo do tempo, como mostra a Figura 4.15, no intervalo de 1 a 35 dias de ensaio de liberação.

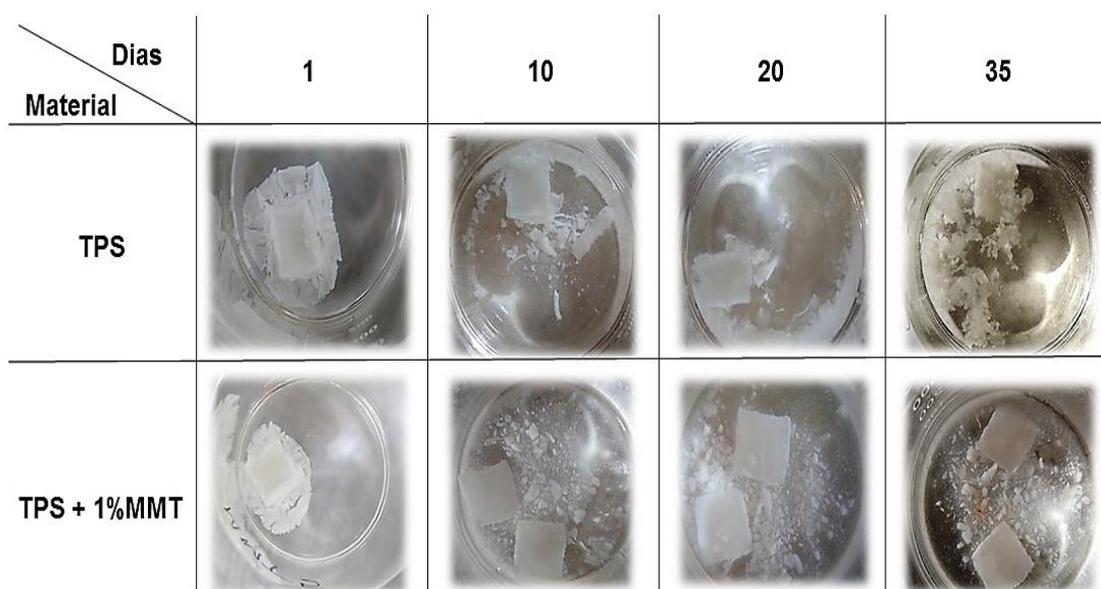


FIGURA 4.15: Comportamento de degradação dos filmes de amido (TPS) de milho puro e reforçado com 1% de MMT, ao longo de 35 dias de liberação de íons  $Zn^{2+}$ , em meio extrativo de ácido cítrico 2% (m/m).

É possível observar que ambos os filmes de amido, puro e com 1% de MMT, apresentam degradação, verificado por meio de inchamento a partir do terceiro dia. Este inchamento é resultado do meio aquoso em que os sachês de amido foram inseridos. Assim, mesmo em um meio de liberação ácido (pH 2) e aquoso e, com a adição de MMT (1%), o filme com matriz pura e reforçada apresentaram comportamento de degradação semelhantes no início. Entretanto, vale ressaltar que ao comparar as imagens ao longo dos 35 dias, os filmes que compõe o sachê reforçado com argila apresentam-se intactos, enquanto para o sachê de amido puro, nota-se a degradação do filme. Assim, a presença da MMT, mesmo em baixa concentração possibilitou uma maior resistência do filme.

Contudo, pelo ensaio de liberação e pelo estudo das imagens de degradação, é pressuposto que possivelmente a disponibilização do ZnO

ocorreu pela abertura do sachê, a partir da ruptura dos pontos de selagem nas laterais. As arestas dos sachês são as regiões mais frágeis do sistema e espera-se que haja o rompimento lateral para que o contato entre fertilizante e solo seja promovido. Sciena *et al.* [19] relatou que a estrutura do sistema de liberação, produzido por amido termoplástico puro, manteve-se intacta ao longo de 10 dias de teste de solubilidade quando realizado em meio reacional semelhante. Assim, no presente trabalho, ao selar as arestas dos filmes para a formação dos sachês, possivelmente a carga aplicada foi excedida, fragilizando as laterais. Paralelo a isso, a produção dos sachês deu-se após três meses de obtenção dos filmes de amido (período de armazenamento), que pode ter iniciado o processo de retrogradação, em que ocorre a recristalização natural da amilose pelo tempo de estoque do produto, fragilizando o material e disponibilizando rapidamente o ZnO acondicionado. Assim, faz-se necessário o maior controle no processamento dos sachês na etapa de selagem, uma vez que ela mostrou-se fundamental para a exposição do material interno, visando maior tempo para que haja a liberação.

Portanto, além de não alterar o mecanismo de liberação, os sachês de amido de milho neste caso auxiliaram na diminuição das perdas de nutrientes por dispersão aérea e por lixiviação, garantindo a nutrição das culturas. Ademais, os sachês nanocompósitos de amido:MMT possibilitaram o adequado acondicionamento para liberação de fertilizantes, que podem ser modulados a fim de atender a quantidade de nutrientes requerido pelas plantas durante o cultivo. Desta forma, a partir das características intrínsecas das fontes nutricionais o sachê torna-se uma ferramenta essencial visando a melhor aplicação, de forma segura e eficiente.

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que foram obtidas nanopartículas com distribuição de tamanho homogênea e tamanho controlado tanto pela abordagem *top-down* quanto *bottom-up*. Na otimização da moagem, o processo de 16 h, permitiu uma evidente redução de tamanho e área de superfície que contribuíram para o aumento da solubilidade. O óxido submetido à moagem liberou, em 24 h, quantidade similar ao do comercial em 72 h. A liberação por meio das partículas sintetizadas foi reduzida e, assim, foi possível comprovar o efeito do tamanho nas propriedades do ZnO.

Com relação aos filmes de amido de milho para produção de sachês biodegradáveis, conclui-se que a adição de 1% de MMT na matriz de TPS foi a proporção mais adequada para otimizar as propriedades do filme, pois houve aumento da propriedade de barreira, visto a diminuição de permeabilidade ao vapor de água de 16 para 12,31 g mm/m<sup>2</sup> h kPa. Ademais, foi verificado que a presença do reforço em baixa concentração permitiu o aumento de tensão, de 2,5 para 3,8 MPa, e deformação no filme reforçado, de 38 para 60%, em comparação ao filme de TPS puro.

A liberação do fertilizante por meio do ZnO acondicionado no sachê teve comportamento parecido com o ZnO livre, uma vez que ao ser introduzido em meio altamente aquoso ocorreu o inchamento do sistema de liberação que facilitou a abertura e conseqüente liberação dos íons Zn<sup>2+</sup> por meio do sachê. Nas primeiras 24 h, o sachê de TPS puro liberou 82 ± 12% de Zn<sup>2+</sup>, enquanto o TPS reforçado com 1% MMT liberou 66 ± 11% de Zn<sup>2+</sup>. Portanto, foi possível obter um sistema que possibilite o acondicionamento de nanopartículas de alta solubilidade que atue como fertilizante para posterior absorção pela raiz, além de permitir que perdas de material por dispersão aérea sejam minimizadas.



## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Nota-se a necessidade de análises adicionais para a completa caracterização e possível aplicação do material. Assim, é necessário a realização dos seguintes ensaios:

- MEV-EDS tanto da montmorilonita quanto dos filmes compósitos a fim de verificar a distribuição e homogeneidade da MMT na matriz polimérica;
- Controle das condições de tempo e pressão para selagem no sachê e efeito na liberação;
- Ensaio em solo para avaliação da liberação em campo;
- Ensaio em casa de vegetação, para simulação do efeito de produtividade em cultivos modelo.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **PIB do setor agropecuário cresceu 1,3% em 2019.**
- [2] RURAL, C. **Brasil, maior exportador de milho do mundo, vai ter falta do grão em 2020.**
- [3] WOLF, G. **Lixiviação de nutrientes em solo após aplicação de biofertilizante.** Universidade Federal de Mato Grosso, 2017.
- [4] FAQUIN, V. **SOLOS E MEIO AMBIENTE NUTRIÇÃO MINERAL DE PLANTAS.** Universidade Federal de Lavras, 2005.
- [5] SIPERT, S.; COHIM, E. B. A Phosphorus Flow Analysis of Brazil. **Environmental Engineering Science**, v. 37, n. 2, p. 148–163, 2020.
- [6] AFONSO, J. C. MANGANÊS NO BRASIL: DESCOBERTA, EXTRAÇÃO, CONSUMO E COMERCIALIZAÇÃO NUMA PERSPECTIVA HISTÓRICA. **Quimica Nova**, v. 42, n. 10, p. 1172–1183, 2019.
- [7] NOULAS, C.; TZIOUVALEKAS, M.; KARYOTIS, T. Zinc in soils, water and food crops. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 49, n. February, p. 252–260, 2018.
- [8] STURIKOVA, H. *et al.* Zinc , zinc nanoparticles and plants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 349, p. 101–110, 2018.
- [9] JABEEN, N. *et al.* Optimised synthesis of ZnO-nano-fertiliser through green chemistry: boosted growth dynamics of economically important L. esculentum. **IET Nanobiotechnology**, v. 12, n. 4, p. 405–411, 2017.
- [10] GEETHALAKSHMI, K.; PRABHAKARAN, T.; HEMALATHA, J. Dielectric Studies on Nano Zirconium Dioxide Synthesized through Co-Precipitation Process. **International Journal of Materials and Metallurgical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 256–259, 2012.
- [11] MOREIRA, J. C. *et al.* Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ Integrated evaluation of the health impact of pesticide use in a community at Nova Friburgo, RJ ARTIGO ARTICLE. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 7, p. 299–311, 2002.
- [12] CORRADINI, E. *et al.* Study of process parameters for starch, gluten, and

glycerol mixtures. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 18, n. May, p. 861–867, 2007.

[13] ISHIZAKI, M. H.; VISCONTE, L. L. Y.; LEBLANC, J. L. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 182–186, 2006.

[14] MILANI, P. *et al.* Polymers and its applications in agriculture. **Polímeros**, v. 27, n. 3, p. 256–266, 2017.

[15] KUMAR, R.; ASHFAQ, M.; VERMA, N. Synthesis of novel PVA–starch formulation-supported Cu–Zn nanoparticle carrying carbon nanofibers as a nanofertilizer: controlled release of micronutrients. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 10, p. 7150–7164, 2018.

[16] LARA, S. C.; SALCEDO, F. Gelatinization and retrogradation phenomena in starch/montmorillonite nanocomposites plasticized with different glycerol/water ratios. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 206–212, 2016.

[17] COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Primeiro levantamento da safra 2019/20 de grãos indica produção de 245 milhões de t.**

[18] CORRADINI, E. *et al.* **Amido Termoplástico**. São Carlos.

[19] SCIENA, C. R. *et al.* Starch:Pectin Acidic Sachets Development for Hydroxyapatite Nanoparticles Storage to Improve Phosphorus Release. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 4, p. 794–802, 2019.

[20] AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; LONGO, E. New strategies in the preparation of exfoliated thermoplastic starch – montmorillonite nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 34, p. 1502–1508, 2011.

[21] VELAZQUEZ, G. *et al.* Rheological properties of nanocomposite-forming solutions and film based on montmorillonite and corn starch with different amylose content. **Carbohydrate Polymers**, v. 188, n. October 2017, p. 121–127, 2018.

[22] ROMERO-BASTIDA, C. A. *et al.* Effect of amylose content and nanoclay incorporation order in physicochemical properties of starch/montmorillonite composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 16, 2016.

- [23] INDUSTRY, I. F. **IFA International Fertilizer Industry Association UNEP United Nations Environment Programme**. Paris, 2000.
- [24] MARCHIOL, L. Nanofertilisers. An outlook of crop nutrition in the fourth agricultural revolution. **Italian Journal of Agronomy**, v. 14, 2019.
- [25] ZUL, F. *et al.* Nanofertilizer use for sustainable agriculture : Advantages and limitations. **Plant Science**, v. 289, n. September, 2019.
- [26] LUBKOWSKI, K. Environmental impact of fertilizer use and slow release of mineral nutrients as a response to this challenge. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 18, p. 6–8, 2016.
- [27] LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. **Agroindústria & Sustentabilidade** Rio de Janeiro, 2008.
- [28] CHHIPA, H. Nanofertilizers and nanopesticides for agriculture. **Environmental Chemistry Letters**, v. 15, p. 15–22, 2017.
- [29] MAROFI, S. *et al.* Effect of wastewater and compost on leaching nutrients of soil column under basil cultivation. **Agricultural Water Management**. v. 158, p. 266–276, 2015.
- [30] ACHARI, G. A.; KOWSHIK, M.; KOWSHIK, M. Recent Developments on Nanotechnology in Agriculture: Plant Mineral Nutrition, Health, and Interactions with Soil Microflora. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, p. 8647–8661, 2018.
- [31] MONREAL, C. M.; DEROSA, M.; MALLUBHOTLA, S. C. Nanotechnologies for increasing the crop use efficiency of fertilizer-micronutrients. 2015.
- [32] MALAVOLTA, E.; LOPEZ, O. E. G. **ESTUDOS SOBRE AS RELAÇÕES ENTRE ZINCO E FÓSFORO NA NUTRIÇÃO DA PLANTA**.
- [33] **Produto 16 - Minério de Zinco. Ministério de Minas e Energia - MEE**.
- [34] SABIR, S.; ARSHAD, M.; CHAUDHARI, S. K. Zinc oxide nanoparticles for revolutionizing agriculture: Synthesis and applications. **Scientific World Journal**, v. 2014, n. October, 2014.
- [35] MAYRINCK, C. *et al.* Synthesis, Properties and Applications of Nanostructured Zinc Oxide. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.
- [36] **MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO**.

**Instrução Normativa Nº 46**, 2016.

[37] BHAKAY, A. *et al.* Bioavailability enhancement of poorly water-soluble drugs via nanocomposites: Formulation–Processing aspects and challenges. **Pharmaceutics**, v. 10, n. 3, 2018.

[38] TREVISAN, J. E. **COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSAMENTOS “ TOP-DOWN ” E “ BOTTOM-UP ” PARA A PRODUÇÃO DE LIPOSSOMAS FUNCIONAIS APLICADOS À VACINAÇÃO GÊNICA CONTRA A TUBERCULOSE**. Universidade Estadual de Campinas, 2010.

[39] SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 22, n. 6, p. 790–791, 2007.

[40] ZHENG, X. *et al.* A high capacity nanocrystalline Sn anode for lithium ion batteries from hydrogenation induced phase segregation of bulk YSn<sub>2</sub>. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 1, p. 21266–21273, 2018.

[41] SERMENT, B. *et al.* nanometric pigments for color electrophoretic display. **Royal Society of Chemistry**, v. 9, n. iv, p. 34125–34135, 2019.

[42] FAIZAN, M. *et al.* Zinc oxide nanoparticle-mediated changes in photosynthetic efficiency and antioxidant system of tomato plants. **Photosynthetica**, v. 56, n. 2, p. 678–686, 2018.

[43] SHAVIV, A. **Advances in Controlled Release of Fertilizers. Advances in Agronomy**, 2000.

[44] CANEVAROLO JR, S, V. **Ciência dos Polímeros**. 2006. ed. São Paulo. v. 1

[45] BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, p. 127–139, 2011.

[46] RAVVE, A. **Principles of Polymer Chemistry**. Third ed. Niles, USA.

[47] SANTOS, S. D. C. **Características nutricionais e físicas do milho com diferentes texturas e tempos de armazenamento**. Universidade Federal de Goiás, 2015.

[48] SANDRA, A.; LARA, C.; SALCEDO, F. Gelatinization and retrogradation phenomena in starch/montmorillonite nanocomposites plasticized with different glycerol/water ratios. **Carbohydrate Polymers**, 2016.

[49] MOREIRA, F. K. V. **DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS**

**POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE PECTINA, AMIDO E NANOFIBRAS DE CELULOSE.** Universidade Federal de São Carlos, 2010.

[50] PEIDAYESH, H. *et al.* Fabrication and properties of thermoplastic starch/montmorillonite composite using dialdehyde starch as a crosslinker. **Polymer International**, v. 69, n. November 2019, p. 317–327, 2020.

[51] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais. Uma Introdução.**

[52] FUJIMOTO, D. Y. **Produção De Nanocompósitos Poli(3-Hidroxibutirato)/Nanopartículas Obtidas a Partir De Subproduto Da Indústria Amilácea.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

[53] DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. DA. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

[54] GRUPO DE FISICO-QUÍMICA DE SÓLIDOS E INTERFACES. **Esmectitas.**

[55] KAMPEERAPPUN, P. *et al.* Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 2, p. 155–163, 2007.

[56] LI, J. *et al.* Fabrication and characterization of starch-based nanocomposites reinforced with montmorillonite and cellulose nano fibers. **Cancer Research**, v. 210, n. August 2018, p. 429–436, 2019.

[57] GHAREKHANI, H.; OLAD, A.; HOSSEINZADEH, F. Iron/NPK agrochemical formulation from superabsorbent nanocomposite based on maize bran and montmorillonite with functions of water uptake and slow-release fertilizer. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 16, p. 13899–13914, 2018.

[58] WILPISZEWSKA, K.; SPYCHAJ, T. Carboxymethyl starch/ montmorillonite composite microparticles: Properties and controlled release of isoproturon. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 101–106, 2016.

[59] VERSINO, F.; URRIZA, M.; GARCÍA, M. A. Eco-compatible cassava starch fi lms for fertilizer controlled-release. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 134, p. 302–307, 2019.

[60] DUAN, B.; WANG, D. Preparation of highly dispersed superfine W – 20 wt % Cu composite powder with excellent sintering property by highly concentrated wet ball-milled process. **Rare Metals**, v. 37, p. 961–967, 2018.

- [61] FERNANDES, M. **Estudo de Vacâncias e Falhas de Empilhamento em ZnO Wurtzita**. Universidade Federal de Uberlândia, 2006.
- [62] DIAS, C. A. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM**. Universidade Federal do Amazonas, 2016.
- [63] OLIVEIRA, A. L. M. **Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Microondas Doméstico**. Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- [64] RAJAN, A. K.; CINDRELLA, L. w-ZnO nanostructures with distinct morphologies: Properties and integration into dye sensitized solar cells. **Ceramics International**, v. 46, n. November 2019, p. 8174–8184, 2020.
- [65] MANSOUR, S. A.; ELSAD, R. A.; IZZULARAB, M. A. Dielectric investigation of high density polyethylene loaded by ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel route. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 80, n. 2, p. 333–341, 2016.
- [66] ALBERNAZ, V. L. **Síntese verde de nanopartículas de prata com extrato aquoso de folhas de Brosimum gaudichaudii, caracterização fisicoquímica, morfológica e suas aplicações no desenvolvimento de um nanobiossensor eletroquímico**. Universidade de Brasília, 2014.
- [67] ADHIKARI, T. *et al.* Characterization of Zinc Oxide Nano Particles and Their Effect on Growth of Maize (*Zea mays* L.) Plant. **Journal of Plant Nutrition**, v. 4167, p. 1505–1515, 2015.
- [68] KAVITHA, S.; DHAMODARAN, M.; GANESAN, R. P. M. Synthesis and characterisation of zinc oxide nanoparticles using terpenoid fractions of *Andrographis paniculata* leaves. **International Nano Letters**, v. 7, p. 141–147, 2017.
- [69] VALE, F.; ALCARDE, J. C. Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 1, p. 655–662, 2002.
- [70] VAEZI, K. *et al.* Effect of ZnO nanoparticles on the mechanical, barrier and optical properties of thermoplastic cationic starch/montmorillonite biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 18, 2018.
- [71] GÓMEZ-ALDAPA, C. A. *et al.* Characterization of Functional Properties of

Biodegradable Films Based on Starches from Different Botanical Sources. **Starch/Staerke**, v. 1900282, p. 1–10, 2020.

[72] OLIVEIRA, C. I. R. DE *et al.* Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). **Cerâmica**, v. 62, p. 272–277, 2016.

[73] VAEZI, K.; ASADPOUR, G.; SHARIFI, H. Effect of ZnO nanoparticles on the mechanical, barrier and optical properties of thermoplastic cationic starch/montmorillonite biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 519–529, 2019.

[74] AMIR, S. *et al.* Synergistic reinforcing effect of TiO<sub>2</sub> and montmorillonite on potato starch nanocomposite films: Thermal, mechanical and barrier properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 253–262, 2016.

[75] LIU, H. *et al.* Glycerol/ starch/ Na<sup>+</sup> - montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and <sup>1</sup>H NMR, study. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1591–1597, 2011.

[76] REN, L. *et al.* International Journal of Biological Macromolecules Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/ chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 1636–1643, 2017.

[77] LIU, S. *et al.* Effect of film multi-scale structure on the water vapor permeability in hydroxypropyl starch (HPS)/ Na-MMT nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, p. 186–193, 2016.

[78] JR, A. R.; MEI, L. H. I. Nanocompósitos de PVC com Argila Organicamente Modificada: Efeitos do Processamento e do Método de Incorporação da Argila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 1–9, 2009.