

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

**"Obtenção de sachês biodegradáveis de amido
reforçados com nanopartículas de CuO para liberação
de nutrientes minerais"**

João Otávio Donizette Malafatti*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR(A) EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA.

Orientador(a): Elaine Cristina Paris

*** bolsista CAPES**

São Carlos - SP
2020

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato João Otávio Donizette Malafatti, realizada em 18/12/2020.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris (EMBRAPA)

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz (UFSCar)

Profa. Dra. Miryam Rincon Joya (UNAL)

Prof. Dr. Alexandre Henrique Pinto (MC)

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva (UFSCar)

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 Química.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:
À minha família, Kate,
Luck, e amigos.

*“O que sabemos é uma gota,
o que ignoramos é um oceano.”*

Newton, Isaac.

AGRADECIMENTOS

À Dra Elaine Cristina Paris pela orientação e amizade, “cafés cortados”, confiança, ensinamentos, e por todas as oportunidades que me desafiaram e proporcionaram o meu amadurecimento profissional.

Aos amigos e companheiros de grupo, proporcionaram um ambiente descontraído e unido, além do auxílio quando necessário: Camila, Laiza, Bárbara, Ana, Ângela, Mariana, Marcelo, Bruna.

À amiga e colega de doutorado Camila com a qual eu dividi as responsabilidades, as alegrias e até as dificuldades após um longo dia de trabalho quando tudo parecia errado, e éramos consolados por um hambúrguer.

Ao Marcelo, Mariana e Bruna que me ajudaram e acreditaram neste trabalho para torna-lo concreto.

Aos amigos, colegas e agregados da sala 92 Taís, Vanessa, Marcela e Jéssica tornando o ambiente mais agradável, divertido e pelo apoio além da pesquisa.

La Profesora Miryam que me acompañó, animándome y creciendo a través del trabajo colaborativo.

Às técnicas/analistas Adriana Thomazi, Joana Bresolin, Viviane Soares, Alice Raabe, Silviane Hubinger que me treinaram e auxiliaram sempre que necessário.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ-UFSCar), pela oportunidade de cursar o doutorado.

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

LISTA DE ABREVIATURAS

ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos

ATP – adenosina trifosfato

ATR – *attenuated total reflection* – reflectância total atenuada

BET –Brunauer, Emmett e Teller

cm – centímetro

DLS – *dynamic light scattering* – espalhamento dinâmico de luz

DNA – ácido desoxirribonucleico

DRX – difração de raios X

DRS - espectroscopia de reflectância difusa

FAAS – espectroscopia de absorção de chama

FAU – zeólita faujasita

FTIR – *Fourier transform infrared spectrometer* – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

FT-Raman – *Fourier transform Raman spectrometer* – espectroscopia Raman com transformada de Fourier

g – grama

GIS - gismondina

h – hora

ha - hectare

HAP – hidroxiapatita

J – unidade de energia Joule

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

kg - quilograma

LTA - zeólita *Linde Type A*

MEA - malte-ágar

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG – microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo

min – minuto

m² – área em metros ao quadrado

m/m – razão massa por massa

mL – mililitros

mm - milímetros

MMT - montmorilonita
MPa – megapascal
nm – nanômetros
NPK - nitrogênio, fósforo e potássio
Pa - Pascal
PEC – pectina
PIB - Produto Interno Bruto
PVA - poli (álcool vinílico)
ROS - *Reactive Oxidative Species*
s - segundo
t – tonelada
Tg - temperatura de transição vítrea
Tm - temperatura de fusão
Tp - temperatura de gelatinização
TPS – amido termoplástico
μL – microlitros
u.a.- unidade arbitrária
UV – ultravioleta
VBP - valor bruto da produção
Vís - visível
WI – *whiteness index*
ΔE – variação dos parâmetros de colorimetria

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Materiais utilizados para execução dos procedimentos laboratoriais ..	17
TABELA 4.1: Valores de Fisissorção / Dessorção de N ₂ e Potencial Zeta.....	31
TABELA 4.2: Resultados de fisissorção/dessorção de N ₂ referentes às variações de hidrotermalização	37
TABELA 4.3: Razão dos íons Al ³⁺ , Na ⁺ e Cu ²⁺ que compõem a zeólita FAU.....	39
TABELA 4.4: Desenvolvimento de raízes de agrião expostas por partículas de cobre	45
TABELA 4.5: Tabela de nomenclatura dos filmes compósitos obtidos a partir da composição do material de reforço e presença/ausência de ácido cítrico.	54
TABELA 4.6: Resposta mecânica dos filmes de amido com FAU e CuO	58
TABELA 4.7: Resposta Índices L*a*b de cromaticidade dos filmes de amido.....	61
TABELA 4.8: Resultados da análise térmica de DSC obtidos para os filmes de amido	64
TABELA 4.9: Quantidade de nutriente (mg) liberado em água – pH 7 por massa de sachê (g) utilizado.	79

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Consumo de fertilizantes no Brasil a partir dos dados do ANDA ⁶ . Fonte: Próprio autor.....	2
FIGURA 1.2: Estrutura química do amido: (a) amilose e (b) amilopectina. Fonte: Próprio autor.....	4
FIGURA 1.3: Exemplicação do mecanismo de esterificação em moléculas orgânicas contendo hidroxilas a partir de um ácido orgânico.	6
FIGURA 1.4: Estrutura cúbica do óxido de cobre - CuO. Fonte: Próprio autor.	9
FIGURA 1.5: Estrutura tridimensional da zeólita Faujasita (FAU). Figura adaptada ⁷¹	10
FIGURA 3.1: Fluxograma da sequência de experimentos seguidos no trabalho.	15
FIGURA 3.2: Metodologia aplicada para citotoxicidade nas partículas de cobre na presença de sementes de agrião da terra.	21
FIGURA 3.3: Exemplificação dos copos de Payne metálicos usados no ensaio de WVP.	25
FIGURA 4.1: Difração de raios X do CuO comercial e sintetizado (injeção à quente).	29
FIGURA 4.2: Imagem do CuO comercial (MEV) e sintetizado (MEV-FEG).....	30
FIGURA 4.3: Difração de raios X com variação da concentração do mineralizador NaOH (mol L ⁻¹) para síntese hidrotérmica em 24 h / 100°C.....	33
FIGURA 4.4: Difração de raios X da zeólita com a variação do tempo de hidrotermalização de 1 a 24 h (a) e amplificação da região de 2θ entre 5 e 15° (b).	34
FIGURA 4.5: Espectroscopia Raman das sínteses de zeólita com diferentes tempos de hidrotermalização e na presença do mineralizador NaOH (2,7 mol L ⁻¹).....	35
FIGURA 4.6: Imagens de MEV da variação de tempo de hidrotermalização a partir da 10,8 g de mineralizador: (a) 1 h; (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 4 h, (e) 6 h, (f) 12 h (g) 18 (h) 24 h e (i) síntese GIS 24.	36
FIGURA 4.7: Estabilidade em meio aquoso da zeólita FAU a partir das medidas de potencial Zeta e diâmetro de aglomerados (DLS).	38
FIGURA 4.8: Modificação de superfície da zeólita FAU com íons Cu ²⁺	39
FIGURA 4.9: Mapeamento microscópico de MEV-EDS da zeólita FAU modificada com íons Cu ²⁺	40
FIGURA 4.10: Ensaio de solubilidade e liberação de íons Cu ²⁺ a partir de diferentes fontes em água pH 7 (10 mg do fertilizante em 10 mL de solução aquosa).....	41
FIGURA 4.11: Ensaio de solubilidade e liberação de íons Cu ²⁺ a partir de diferentes fontes em meio extrativo ácido cítrico 2% (m/m) – pH < 2 (5 mg do fertilizante em 50 mL de solução extrativa)	42
FIGURA 4.12: Comparação da porcentagem máxima liberada de íons Cu ²⁺ em água e em meio extrativo de ácido cítrico 2% (m/m) no período de 8 dias.	43
FIGURA 4.13: Citotoxicidade das partículas de FAU (Cu ²⁺), CuO comercial e nanoparticulado em sementes de agrião.	44
FIGURA 4.14: Imagens de microscopia ótica das raízes de agrião expostas a FAU (Cu ²⁺), CuO comercial e nanoparticulado após 1 h e na concentração de 100 mg L ⁻¹	46
FIGURA 4.15: Imagens microscópicas (MEV) de fratura de filmes de amido com diferentes concentrações de ureia.	49
FIGURA 4.16: DRX dos filmes de amido plastificados com diferentes concentrações de ureia.	50
FIGURA 4.17: Espectros de FTIR dos filmes de amido com variação da concentração de ureia.	51

FIGURA 4.18: Resistência à tração dos filmes de amido com ureia (a) e variação das propriedades mecânicas com concentração do plastificante (b).....	52
FIGURA 4.19: Comportamento de solubilidade dos filmes de amido após 15 dias de exposição em meio aquoso neutro.....	53
FIGURA 4.20: Resistência à permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido com diferentes reforços cerâmicos.....	55
FIGURA 4.21: Resistência à tração dos filmes de amido com diferentes reforços cerâmicos.....	57
FIGURA 4.22: Imagens dos filmes compósitos de amido com inserção de CuO comercial ou nanoparticulado, e com adição de FAU.....	60
FIGURA 4.23: Difração de raios X dos filmes compósitos com FAU (a) e CuO nanoparticulado (b).....	62
FIGURA 4.24: Caracterização estrutural por FTIR dos filmes compósitos de amido com FAU (a) e CuO nanoparticulado (b).....	63
FIGURA 4.25: Análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos filmes de amido.....	64
FIGURA 4.26: Comportamento reológico dos filmes a partir do ensaio em reômetro com geometria de placas (tempo de 200 s, torque 160 rpm, 110°C).....	65
FIGURA 4.27: Análise de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) dos filmes de amido reforçados com cobre.....	67
FIGURA 4.28: Crescimento micelar do fungo <i>Alternaria alternata</i> na ausência e presença dos filmes de amido reforçados com cobre.....	69
FIGURA 4.29: Comportamento fungicida dos filmes de amido ao longo dos 14 dias de crescimento do fungo <i>Alternaria alternata</i>	70
FIGURA 4.30: Imagens dos sachês de amido biodegradáveis para fertilização contendo K ⁺ , ureia, Cu ²⁺	73
FIGURA 4.31: Liberação de ureia presentes na matriz dos sachês de amido 2x2 cm (massa 0,65 ± 0,07 g) após 60 dias em água.....	74
FIGURA 4.32: Liberação de íons Cu ²⁺ presente na matriz dos sachês de amido 2x2 cm (0,65 ± 0,07 g) após 60 dias em água.....	75
FIGURA 4.33: Comportamento de degradação dos sachês de amido após 60 dias de exposição em meio aquoso neutro.....	76
FIGURA 4.34: Liberação de íons K ⁺ a partir de KCl acondicionado em sachês de amido 2x2 cm (0,65 ± 0,07 g) após 60 dias em água.....	78

RESUMO

OBTENÇÃO DE SACHÊS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO REFORÇADOS COM NANOPARTÍCULAS DE CuO PARA LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES MINERAIS. Fertilizantes tem sido utilizados como insumos agrícolas, de forma a possibilitar o máximo rendimento durante o crescimento de cultivos. Um dos grandes desafios consiste na eficiência do processo nutritivo das plantas, uma vez que faz-se necessário o uso de quantidade excessivas de nutrientes, de modo a minimizar as perdas decorrentes de processos de lixiviação e dispersão aérea, o que acarreta em perdas econômicas e a contaminação ambiental. O potássio é um dos fertilizantes mais importantes e utilizados na agricultura, e assim como os demais é provido em grande parte via importação. Assim, o presente projeto de pesquisa teve como objetivo desenvolver sachês biodegradáveis de amido para o acondicionamento e liberação do fertilizante potássio. Contudo, materiais de amido estão sujeitos à perda das características iniciais pelo efeito degenerativo da retrogradação, alta higroscopicidade e facilidade à proliferação de microrganismos, diminuindo o tempo de vida em prateleira até a aplicação no campo. Neste sentido, para o melhor desempenho foi avaliado a presença de ácido cítrico, visando a esterificação do amido e a inserção dos materiais de reforço zeólita faujasita (FAU) modificada com íons Cu^{2+} e CuO nanoparticulado. O cobre é um dos micronutrientes necessários para o desenvolvimento das plantas, além de apresentar propriedades antimicrobianas, possibilitando a maior preservação dos sachês. As nanopartículas de CuO e a FAU foram obtidas pelos métodos de precipitação via injeção a quente e o método de tratamento hidrotérmico, respectivamente. O processamento dos filmes que compõem os sachês foi realizado a partir da homogeneização do amido sob temperatura, em presença de água e ureia, atuando além de plastificante como fonte de nitrogênio para as plantas, seguido por termoprensagem. Nos filmes de amido foi possível obter uma matriz com 25% (m/m) de ureia, o qual possibilitou a maior ductibilidade da matriz polimérica. Ao realizar a inserção dos materiais de reforço foi possível verificar que o CuO na concentração de 1% (m/m) apresentou um aumento da resistência à tração em cerca de 120%, resultado similar ao encontrado para o filme reforçado com FAU na concentração de 3% (m/m) e na presença de ácido cítrico. Todos os filmes contendo cobre apresentaram efeito fungistático para o fungo *Alternaria alternata*, um microrganismo bastante susceptível para fontes ricas em carboidratos. Ademais, o filme contendo 1% (m/m) de CuO nanoparticulado apresentou proteção contra radiação ultravioleta e visível. Na liberação de KCl nos sachês foi possível observar a rápida disponibilização dos íons K^+ ao entrarem em contato direto com o meio aquoso, possibilitando assim uma rápida resposta ao meio externo. Na liberação da ureia, todos os sachês apresentaram valor similar após 60 dias, indicando equivalente degradação da matriz. Para o nutriente Cu^{2+} foi possível observar que o filme de FAU com ácido cítrico foi o que mais possibilitou liberar o íon, possivelmente devido à maior estabilização do cátion na matriz. Desta forma, foi possível obter sachês de amido com propriedades promissoras que aumentem a viabilidade para aplicação comercial de fertilizantes.

ABSTRACT

OBTAINING BIODEGRADABLE STARCH SACHETS REINFORCED WITH CuO NANOPARTICLES TO RELEASE MINERAL NUTRIENTS. Fertilizers have been used as agricultural inputs to allow maximum yield during the growth of crops. One of the significant challenges is the efficiency of the plant's nutritional process. It is necessary to use excessive amounts of nutrients to minimize losses due to leaching and aerial dispersion processes, leading to economic and environmental contamination. Potassium is one of the essential fertilizers used in agriculture, and like the others, it is mainly provided by import. Thus, the present research project aimed to develop biodegradable starch sachets for packaging and potassium fertilizer release. However, starch materials are subject to the loss of initial characteristics due to the degenerative retrogradation effect, high hygroscopicity, and easy proliferation of microorganisms, decreasing the shelf life until application in the field. In this sense, for the best performance, the presence of citric acid was evaluated, aiming at the esterification of starch and the insertion of faujasite zeolite (FAU) reinforcement materials modified with Cu^{2+} and CuO nanoparticulate ions. Copper is one of the micronutrients used to develop plants and presents antimicrobial properties, enabling more remarkable preservation of sachets. The CuO nanoparticles and the FAU were obtained by quick precipitation and the hydrothermal treatment methods, respectively. The processing of the films that make up the sachet was carried out from the homogenization of the starch under temperature, in the presence of water and urea, acting as plasticizer and source of nitrogen for the plants, followed by thermo-pressing. In the starch films, it was possible to obtain a matrix with 25% (w/w) of urea, enabling the polymeric matrix to be more ductile. When inserting the reinforcement materials, it was possible to verify that CuO at a concentration of 1% (w/w) showed an increase in tensile strength of about 120%, a result similar to that found for the FAU reinforced film in the concentration of 3% (w/w) and with the presence of citric acid. All copper-containing films showed a fungistatic effect for the fungus *Alternaria alternata*, a microorganism very susceptible to sources rich in carbohydrates. Besides, the film containing 1% (w/w) CuO of nanoparticles showed protection against visible and ultraviolet radiation. In the release of KCl in sachets, it was possible to observe K^+ ions rapid availability when coming into direct contact with the aqueous medium, thus enabling a quick action with the external medium. Upon the release of urea, all sachets showed a similar value after 60 days, indicating equivalent matrix degradation. For the Cu^{2+} nutrient, it was possible to observe that the FAU film with citric acid below releases the ion, possibly due to the more stabilization of the cation in the matrix. In this way, starch sachets were obtained with promising properties that increase fertilizer commercial application viability.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	A agricultura e os fertilizantes	1
1.2.	Sistemas à base de amido	4
1.2.1.	Modificação do filme de amido	6
1.2.2.	Inserção de particulados	8
1.3.	Sistemas à base de amido para fertilizantes	11
2.	OBJETIVOS	14
2.1.	Objetivo Geral	14
2.2.	Objetivos Específicos	14
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1.	Sequência Metodológica	15
3.2.	Síntese de CuO nanoparticulado	17
3.3.	Zeólita FAU modificada com Cu ²⁺	18
3.3.	Solubilidade das partículas fontes de íons Cu ²⁺	20
3.4.	Citotoxicidade das fontes minerais de cobre	21
3.5.	Processamento dos sachês de amido	22
3.5.1.	Filmes de amido com ureia	22
3.5.2.	Filmes compósitos de amido reforçados com cerâmicas na presença de ácido cítrico	23
3.6.	Sachês de amido para fertilização	27
3.6.1.	Ensaio de Liberação dos Sachês	27
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1.	Caracterização das Nanopartículas	29
4.1.1.	Caracterização das nanopartículas de CuO	29
4.1.2.	Caracterização da zeólita FAU	32
4.2.	Caracterização dos Filmes compósitos de amido	48
4.2.1.	Filmes de Amido (TPS)	48
4.2.2.	Filmes de Amido com ácido cítrico e reforçados com CuO e FAU	53
5.	CONCLUSÕES	81
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

1. INTRODUÇÃO

1.1. A agricultura e os fertilizantes

O Brasil é um dos principais produtores e exportadores agropecuários do mercado mundial, apresentando significativa representatividade no fornecimento de alimentos. Em 2019, o Produto Interno Bruto (PIB) total gerado pelo agronegócio foi aproximadamente 21,4% (R\$ 1,55 trilhão), sendo 68% (R\$ 1,06 trilhão) proveniente da agricultura. Além disso, o valor bruto da produção (VBP) da agropecuária em 2019 foi de R\$ 651,5 bilhões, em que a produção agrícola foi responsável pela geração de R\$ 400,7 bilhões¹. Dentre os maiores responsáveis para o elevado ganho econômico estão a produção de soja, milho, cana-de açúcar, café e algodão, produtos de grande interesse comercial².

Para manutenção e aprimoramento desse elevado faturamento na produção agrícola faz necessário o desenvolvimento de técnicas que minimizem as adversidades climáticas e otimizem a quantidade produzida por área, de modo a manter a produtividade sem ocasionar maiores danos ao meio ambiente, como desmatamento de florestas e regiões de preservação animal. Desta maneira, buscase a aplicação de novas tecnologias e o manejo que consigam extrair mais em áreas menores. Na produção agrícola, a cadeia produtiva muitas vezes fica sujeita às adversidades climáticas locais (períodos intensos de chuva/seca ou calor/frio), ocasionando diminuição na produtividade, bem como a deterioração do solo, principal fonte de nutrientes necessários para o desenvolvimento metabólico das plantas durante o ciclo de crescimento. Assim, faz-se necessária a utilização de insumos capazes de repor nutrientes indispensáveis que são perdidos por processos de erosão ou devido à elevada extração do solo, tornando os mesmos pobres em nutrição para as plantas. Os fertilizantes são os responsáveis pela reposição dos nutrientes que estão presentes em diversos processos metabólicos, que determinam a manutenção vital do organismo e seu desenvolvimento fisiológico adequado (respiração, fotossíntese, produção de enzimas e energia ATP)^{3,4}.

Estes nutrientes minerais são classificados em dois grandes grupos: macronutrientes (nitrogênio, potássio, fósforo, enxofre, magnésio e cálcio) e micronutrientes (ferro, zinco, manganês, cobre, molibdênio, boro, cloro e silício). Esta classificação é quantitativa, sendo todos importantes e insubstituíveis^{3,5}. Como é possível observar na FIGURA 1.1, a partir dos dados obtidos da Associação Nacional

para Difusão de Adubos (ANDA), o Brasil apresenta um crescente aumento da utilização de fertilizantes na agricultura com o passar dos anos, sendo que a quantidade utilizada em 2019 teve o valor alcançado de cerca de 35 milhões de toneladas, de forma a possibilitar o máximo do ganho produtivo a partir do desenvolvimento adequada dos plantios⁶.



FIGURA 1.1: Consumo de fertilizantes no Brasil a partir dos dados do ANDA⁶. Fonte: Próprio autor.

Atualmente, o Brasil ocupa a 4^o posição como consumidor mundial de fertilizantes, perdendo apenas para China, Índia e Estados Unidos⁷. Contudo é possível observar pela FIGURA 1.1 que a maior parte dos fertilizantes utilizados no campo vem de importação, com um valor recorde correspondente à 84% em 2019 de importação⁶. Dessa forma, o elevado grau de importação torna o Brasil altamente dependente das variações das cotações cambiais, afetando diretamente no preço da compra dos insumos no campo e para o consumidor no mercado.

Os fertilizantes compostos de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK) são os nutrientes majoritariamente utilizados e repostos no campo⁸. Dentre estes nutrientes destaca-se o uso do potássio, que em 2019 foi o maior produto de importação, além de fazer o Brasil como o segundo maior consumidor mundial deste mineral, sendo 95% importado do Canadá, Rússia, Belarus e Alemanha. No Brasil, a Vale do Rio Doce é a única empresa nacional com mina exploratória ativa, contudo há previsão de esgotamento até o final da próxima década⁹.

Para a reposição do potássio, assim como para os outros fertilizantes, são usadas em sua maioria fontes solúveis, uma vez que a planta absorve esses nutrientes na forma de íons. Para o potássio, são utilizados como fonte nutricional os sais de cloreto, nitrato e sulfato. A deficiência de potássio pode provocar a formação de caules delgados e fracos, tendo as regiões intermodais encurtadas¹⁰. Além disso, há o aparecimento de clorose e até mesmo de necrose nas folhas, sendo mais perceptível nas folhas maduras, devido a mobilização do íon para as folhas mais novas. Dentre suas funções, o potássio está presente na ativação de aproximadamente sessenta sistemas enzimáticos desde a fotossíntese, respiração, síntese de proteínas e carboidratos, além do controle no balanço iônico¹¹. Dessa maneira, a reposição do potássio torna-se altamente importante de forma a promover a adequação do cultivo, possibilitando o máximo de rendimento produtivo.

Durante as aplicações de reposição convencional via foliar e radicular pelo agricultor, são utilizadas uma excessiva quantidade de nutrientes, já que grande parte é perdida pela lixiviação do solo. Desta maneira, os fertilizantes que não são absorvidos pelas folhas e raízes, além de terem um grande impacto econômico negativo ao agricultor, podem levar a um acúmulo residual e contaminar os solos e fontes de água adjacentes. Visando uma aplicação com uma melhor efetividade de entrega dos nutrientes para os plantios com a quantidade adequada de fertilizantes e com uma nutrição balanceada, o uso de diferentes sistemas de acondicionamento e liberação vem sendo desenvolvidos¹²⁻¹⁴. Estes novos sistemas como materiais extrudados/conformados¹⁵, filmes¹⁶, fibras¹⁷, hidrogéis¹⁸, cápsulas¹⁹ e sachês²⁰ buscam uma maior eficiência de fertilização com baixo gasto econômico e menor impacto ambiental. Ademais, o uso destes sistemas minimiza o contato direto com o agricultor durante a aplicação, diminuindo a nocividade e possibilitando uma melhor forma de transporte e armazenagem.

Para uma melhor aceitação comercial de produção, estes materiais além de apresentarem um bom desempenho devem ter um baixo custo, já que a inserção dos mesmos na composição de fertilizantes acrescenta um valor agregado, tornando-o de difícil aceitação de venda comparado ao menor custo na forma livre. Neste sentido, buscam-se cada vez mais matrizes com baixo custo e de fácil acessibilidade. Uma das possíveis opções alternativas é o amido, um biopolímero biodegradável obtido em abundância de fontes renováveis e residuais altamente disponíveis da produção agrícola (milho, mandioca e batata), minimizando o custo.

1.2. Sistemas à base de amido

A utilização de biopolímeros obtidos por meio de fontes renováveis tem sido estudada como uma alternativa ao uso de polímeros obtidos por meio do refinamento do petróleo, devido ao menor impacto ambiental e ao menor custo energético. O amido é um polissacarídeo obtido por meio de fontes naturais como batata, milho e mandioca e possui uma grande quantidade residual disponível proveniente do processamento na agricultura, além de ser biodegradável e biocompatível. Esta macromolécula apresenta uma estrutura formada por duas unidades básicas: a amilose e a amilopectina, que são constituídas por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 linear, e α -1,4 com ramificações em α -1,6 como apresentado na FIGURA 1.2. A ramificação da amilopectina é responsável pela semicristalinidade do biopolímero, sendo a proporção das unidades dependente da fonte utilizada²¹.

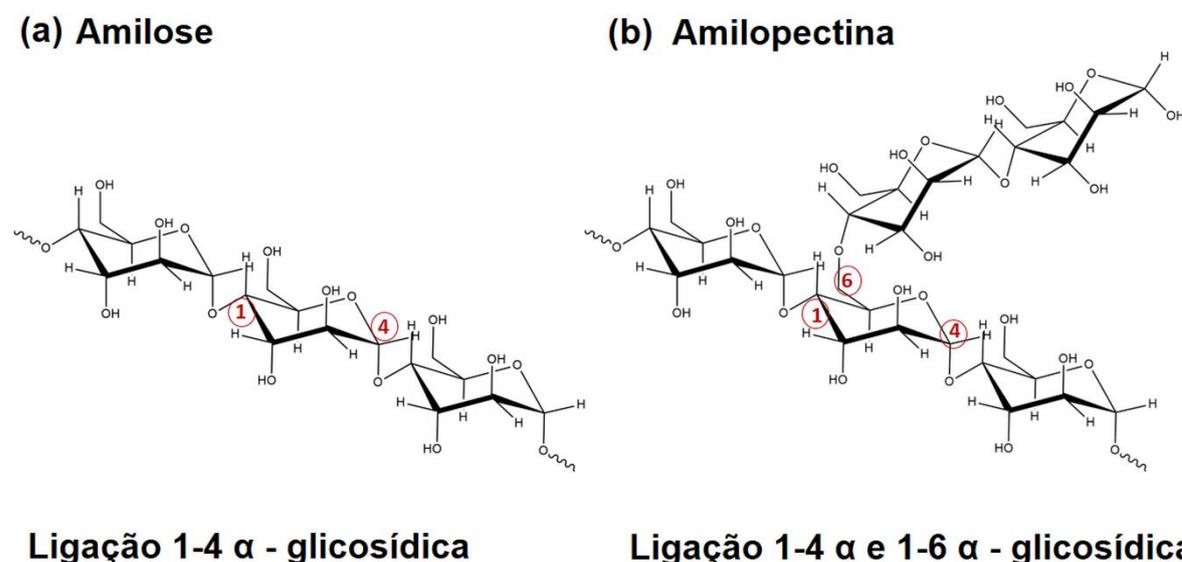


FIGURA 1.2: Estrutura química do amido: (a) amilose e (b) amilopectina. Fonte: Próprio autor.

No amido in natura, a estrutura cristalinidade da amilopectina pode ser organizada em clusters de hélices densas do tipo A (encontrada em cereais) ou tipo B (menos densas) em sua maioria em tubérculos. A mistura dos cristais tipo A e B

são encontradas em algumas frutas e legumes sendo denominado tipo C, tendo as propriedades dependentes da proporção de ambos²². Já a amilose, pode formar uma organização complexa denominada Tipo V²³.

O biopolímero amido apresenta como característica uma alta afinidade a interação com moléculas de água, devido à presença de grupos hidroxilas ao longo da cadeia polimérica, sendo necessário a inserção de materiais na matriz de forma que promovam o melhor desempenho do filme e minimizem a interação com a água. Estas inserções no amido tanto de reforços como modificadores podem auxiliar no aumento das propriedades como resistência à tração, possibilitando aumentar as propriedades que são encontrados nos derivados das poliolefinas²⁴. Assim é possível obter um produto com resposta comercial desejável e que seja mais amigável ao meio ambiente. Ademais, filmes de amido além das adversidades diante às respostas mecânicas e sensibilidade à água, naturalmente sofre um fenômeno denominado de retrogradação, ou seja, o aumento da cristalinidade com o tempo, que ocasiona a perda da performance mecânica e de outras características físico-químicas iniciais obtidas após o processamento do amido²⁵.

Durante a etapa de processamento o grânulo de amido passa pela fase de gelatinização, ou seja, quando há uma desestruturação e quebra das ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas por meio do uso de plastificantes e energia (temperatura), ocorrendo a separação das cadeias e o inchamento do amido. A partir deste processo ocorre a formação de um amido termoplástico (TPS), o qual é obtido por meio do uso de um plastificante (água, glicerol e ureia) com temperatura 90°C a 180°C. Neste processo ocorre uma expansão da região amorfa, agindo como uma força sob a região cristalina levando ao colapso dos grânulos e consecutivamente o aumento da viscosidade²². Ao resfriar e com a ação do tempo, tanto as cadeias da amilose quanto da amilopectina tendem a se reorganizarem (retrogradação), podendo ocorrer primeiramente na amilose e em maiores tempo com a amilopectina, devido as diferenças estruturais²⁶. A velocidade de retrogradação depende de fatores como o processo realizado, a quantidade de água presente, o modo de estocagem (temperatura e umidade), presença de aditivos e reforços²⁷.

Assim, visando uma melhor estabilidade e resposta diante ao processo de retrogradação e dos ganhos de propriedades mecânicas e de hidrofiliabilidade pode ser combinado tanto o uso de modificação de superfície das hidroxilas da cadeia do amido, quanto a inserção de materiais de reforço^{28,29}.

1.2.1. Modificação do filme de amido

O processo de modificação de filmes de amido visa realizar alterações das características físico-químicas do material, de modo a aperfeiçoar as propriedades mecânicas, térmicas e higroscópicas, reduzindo a retrogradação do TPS³⁰⁻³². Dentre as modificações, podem ser realizadas reações com moléculas (sais inorgânicos ou orgânicos) com as cadeias poliméricas ou nos monômeros durante a polimerização, de forma possibilitar a oxidação, hidrólise ácida, reticulação e substituição dos grupos hidroxilas presentes na superfície do amido³³⁻³⁵. Dentre os processos passíveis de realização, o procedimento de esterificação é um dos métodos consolidados na literatura³⁶⁻³⁹ de modo a possibilitar a modificação dos filmes de amido, como representado pela FIGURA 1.3.

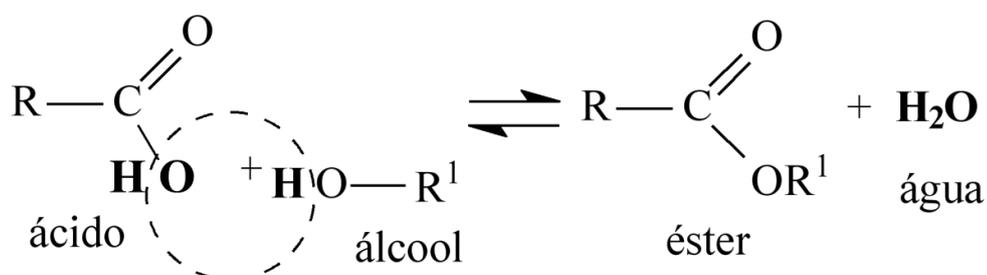


FIGURA 1.3: Exemplicação do mecanismo de esterificação em moléculas orgânicas contendo hidroxilas a partir de um ácido orgânico.

O processo de esterificação ou reticulação depende de vários fatores como o tipo de amido (amilose/amilopectina), o processamento empregado, temperatura, tempo de exposição, o modificador e a concentração utilizada, bem como o controle do pH da reação e o uso de catalisadores (NaOH)⁴⁰. Bergel *et al.*⁴¹ realizaram em amido de batata os processos de modificações com anidrido acético e anidrido maleico. Nos resultados, foram observados que a hidrofobização do amido diminuiu a absorção de água de 0,75 g de água por g de amostra (sem modificador) para os valores de 0,42 g água g⁻¹ amostra e 0,45 g água g⁻¹ amostra com amido 13% de acetilado e 20% esterificado, respectivamente. Prachayawarakorn e Jintapa Tamseekhram⁴² avaliaram o efeito da quantidade de grupos carboxílicos mono (ácido láctico), dois (ácido málico) ou três (ácido cítrico) presentes nos ácidos utilizados em filmes de amido de mandioca. Nos resultados, os autores verificaram que o ácido cítrico (20% m/m) foi o que promoveu a maior queda de inchamento dos filmes puro

de 800% para 500% após 72 h de exposição. Desta forma, a presença de grupo com 3 grupos carboxílicos segundo os autores permitiu uma maior esterificação do amido. No trabalho de Menzel *et al.*⁴³, os autores demonstraram que a presença de 30% (m/m) de ácido cítrico levou ao aumento da barreira de permeabilidade ao vapor de água e a diminuição da solubilidade de $9,9 \pm 0,20$ para $0,27 \pm 0,01$ g mol⁻¹ em filmes de amido.

Thessrimuang e Prachayawarakorn⁴⁴ avaliaram o uso de ácidos dicarboxílicos (ácido málico e succínico) em filmes de amido extraído de feijão verde (contêm alto índice de amilose). Nos resultados mecânicos, foram observados que em ambos filmes ao aumentar a concentração de 10 a 30% dos ácidos, ambos favoreceram uma perda de resistência à tração, mas ocasionaram o aumento da deformação. Entre os ácidos, a melhor performance mecânica foi obtida na presença do ácido succínico. Tal resultado foi atribuído uma vez que o ácido málico apresenta na estrutura da molécula um grupo hidroxila, afetando o processo de esterificação e nas propriedades de cristalinidade do filme. Dai, Zhang e Cheng⁴⁵ realizaram a comparação das propriedades de filmes de amido de mandioca puro e após processos de modificação de superfície, sendo esterificada com acetato ou *crosslinking* com ácido adípico. Na resposta mecânica foi possível verificar que as modificações possibilitaram tanto o aumento da resistência à tração quanto à deformação, sendo o filme ácido adípico o que mais aumentou significativamente de $1,78 \pm 0,10$ MPa para $10,12 \pm 0,15$ MPa e $26,67 \pm 2,25$ % para $181,07 \pm 8,48$ %, respectivamente. Tal resposta foi atribuída à formação de reticulação entre as cadeias que possibilitaram um aumento de massa molar média do biopolímero, favorecendo a formação de uma rede que proporcionou uma melhor interação entre as cadeias e a consecutiva resposta mecânica.

Desta maneira, o uso de modificações nos filmes de amido, pode favorecer tanto uma melhor resposta de barreira à permeação e sensibilidade à água, quanto um desempenho mecânico, possibilitando uma melhor manutenção das características da matriz polimérica após o processamento. Associado às modificações, a presença de materiais de inserção pode intensificar em conjunto tais propriedades. No trabalho realizado por Wilpiszewska⁴⁶ foi demonstrado que por meio do incremento de 15% (m/m) de celulose microcristalina e com uso de ácido cítrico em filme de amido com glicerol, houve o aumento de 42 MPa para 96 MPa a força elástica do mesmo. Outras propriedades, tais como, térmicas e permeabilidade ao

vapor de água (WVP) sofreram alterações, levando a um aumento de 108 para 129°C na temperatura de transição vítrea (T_g^0) e diminuindo a solubilidade na adsorção do vapor de água, de modo a aumentar a resistência do material.

1.2.2. Inserção de particulados

Materiais particulados, sendo orgânicos ou inorgânicos (polímeros / óxidos e argilas minerais), têm sido inseridos em matrizes poliméricas de forma a possibilitar o melhor desempenho tanto mecânico, barreira, térmico e outros. A formação destes materiais compósitos possibilita a esfoliação destes particulados entre as cadeias poliméricas do amido, quebrando ligações de hidrogênio entre as hidroxilas das cadeias e atuando como barreira à passagem de água. A eficiência da inserção de partículas depende da afinidade de interação da carga de reforço com a matriz polimérica, bem como a homogeneidade de distribuição, concentração, tamanho e forma dos particulados adicionados. Neste sentido, materiais na escala nanométrica tem apresentado um elevado potencial, devido ao menor tamanho e a maior área de superfície, características que facilitam o sinergismo entre a partícula e o polímero^{47,48}. Dentre os materiais cerâmicos podem-se destacar o uso de argilas minerais como montmorilonita, zeólitas, sílica, grafeno e óxidos em geral (CuO, ZnO, TiO₂)⁴⁹⁻⁵³. Além do aumento das propriedades intrínsecas do polímero e de maior durabilidade, esses materiais podem favorecer o aparecimento ou intensificar propriedades tais como barreira de radiação ultravioleta-visível, antimicrobianas e condutividade elétrica ou magnética^{54,55}. Materiais a base de amido são bastante susceptíveis ao crescimento de bactérias e fungos, devido à elevada fonte energética disponível (glicose), o que provoca a diminuição da viabilidade em materiais de embalagens devido a susceptibilidade de contaminação e o menor tempo em prateleira.

O óxido de cobre (CuO) é um composto que apresenta estrutura cúbica (FIGURA 1.4) e que pode ser obtido com propriedades físico-químicas estáveis, alta área de superfície e distintas morfologias^{56,57}. Além disso, na forma nanométrica é um candidato de menor custo do que nanopartículas de prata em atividades antimicrobianas, podendo possibilitar a preservação dos filmes de amido e o maior tempo útil de vida, uma vez que são altamente susceptíveis a degradação por microrganismos⁵⁸⁻⁶⁰. Shankar *et al.*⁶¹ avaliaram o uso de nanopartículas de CuO (2%

m/m) em diferentes filmes de carboidratos (ágar, alginato, carragenina, quitosana e carbometil celulose). A presença do CuO nos filmes contribuiu de forma positiva nas propriedades no aumento da barreira à passagem de vapor de água (WVP) e na resistência à tração. Além disso, os filmes na presença do CuO apresentaram efeito nocivo para bactérias do tipo *E. coli* e *L. monocytogenes*, diminuindo a viabilidade celular das bactérias e o número de colônias.

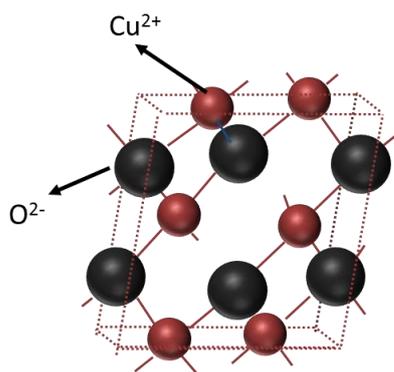


FIGURA 1.4: Estrutura cúbica do óxido de cobre - CuO. Fonte: Próprio autor.

Recentemente, Peighambardoust *et al.*⁴⁹ avaliaram o uso de CuO, ZnO e Ag nanoparticulados como proteção de bactérias em filmes de amido, visando a aplicação como embalagens de alimentos. Nos estudos para bactérias *Stafilococcus aureus* (*S. aureus*) e *Escherichia coli* (*E. coli*), o CuO até a concentração máxima estudada de 3% (m/m) possibilitou a diminuição de 91% e 86% das colônias formadas, respectivamente. Além disso, tanto o CuO quanto ZnO mostraram atividades similares à prata. Adicionalmente, os óxidos indicaram uma menor permeabilidade a passagem do vapor de água e solubilidade, e proteção contra radiação ultravioleta atribuída a menor transmitância da luz. Outra vantagem do uso de CuO nanoparticulado além das propriedades antimicrobianas, é que o mesmo pode ser empregado como um micronutriente para as plantas, sendo fonte de íons Cu^{2+} . Na forma nanoparticulada do CuO apesar da baixa solubilidade intrínseca dos óxidos pode ter a característica melhorada, devido ao aumento da área de superfície e reatividade com a diminuição do tamanho. Margenot *et al.*⁶² avaliaram a eficiência do uso de nanopartículas de CuO em relação a CuCl_2 como fonte de íons de Cu^{2+} para raízes. Nos resultados, foram observados que nanopartículas de 16 nm de diâmetro promoveram o aumento do crescimento em 52% e 26% em raízes de alface e cenoura, respectivamente. Enquanto isso, o CuCl_2 não ocasionou um aumento

significativo no tamanho de ambas raízes, decorrente da inibição ocasionada pela toxicidade do íon Cl^- presente no sal solúvel. Assim, o CuO nanoparticulado pode favorecer tanto um aumento das propriedades mecânicas, barreira, antimicrobiana e fonte nutricional para o solo^{63,64}.

Outro material candidato para material de reforço é o uso de zeólita para o controle de barreira de matrizes poliméricas^{51,65}. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados, estruturados por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 interligados por átomos de oxigênio⁶⁶. O balanço de cargas nos tetraedros de alumínio é realizado por contra íons catiônicos de metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}). As cavidades da estrutura em “gaiola” conferem às zeólitas altos valores de área de superfície (interna e externa), porosidade e possuem grande facilidade de modificações, tais como, hidrofiliabilidade, tamanho de poros e controle da acidez. Os compartimentos porosos formados são utilizados como critério de classificação das zeólitas em diferentes famílias. Associadas a essas características, a biocompatibilidade e a estabilidade em meio biológico, fazem da zeólita um material de interesse para aplicações ambientais e medicinais⁶⁷⁻⁶⁹.

Dentre as famílias de zeólitas destaca-se a faujasita (FAU), uma das maiores zeólitas em área de superfície específica, com poros grandes cujas cavidades medem entre 6 Å a 8 Å de diâmetro (FIGURA 1.5). As zeólitas dessa família são classificadas quanto à razão Si/Al presente na estrutura, sendo denominadas FAU X aquelas cuja razão é inferior a 1,5, e Y as que possuem uma razão superior a este valor⁷⁰. A estrutura da FAU é composta por duas bases estruturais que podem ser descritas como prisma hexagonal e sodalita (FIGURA 1.5). A união das faces desses dois poliedros resulta na formação de uma supercavidade com 740 Å de entrada e 1240 Å de poro.

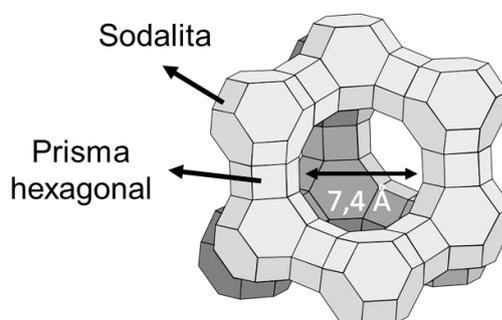


FIGURA 1.5: Estrutura tridimensional da zeólita Faujasita (FAU). Figura adaptada⁷¹.

Uma das características mais relevantes das zeólitas é a capacidade de troca iônica, modificação de superfície para promover a capacidade adsortiva e carreadores de substâncias ativas na forma molecular e/ou iônica, tais como, íons amônio e potássio para fertilização do solo⁷²⁻⁷⁴. Li *et al.*⁷⁵ obtiveram partículas de zeólita K a partir de sílica de cinzas de carvão, que se mostraram promissoras para a liberação de íons potássio de forma lenta e prolongada. Nas trocas iônicas podem ser inseridos cátions como Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ag^+ que apresentam atividades antimicrobianas⁷⁶⁻⁸⁰. Souza *et al.*⁸¹ observaram a atividade bactericida em filmes de amido de mandioca reforçados com zeólita clinoptilolita modificada com íons Ag^+ . Os filmes contendo 0,1 e 0,5% da zeólita-Ag permitiram o aparecimento de um halo inibitório para *S. aureus* e *E. coli*, resultado não evidenciado na ausência da prata. Tal efeito antimicrobiano pode ser intensificado a partir do uso de uma zeólita com maior área de superfície, aumentando a área de contato com o microrganismo. Cerrillo *et al.*⁸² realizaram a comparação da zeólita FAU com *Linde Type A* (LTA) modificadas com prata contra o fungo *Penicillium digitatum* encontrado em limão. Para a LTA, foi verificada uma atividade entre 60% a 90% com o aumento de 2% para 8% da concentração de Ag. Quando comparada a concentração de 4% da LTA com a FAU, foi possível verificar um aumento dos 80% para 100%, respectivamente. Este aumento superior da FAU foi atribuído pelos autores devido a maior quantidade de poros presentes na zeólita, permitindo uma maior interação com os fungos a partir da liberação de íons Ag^+ .

Assim, tanto as nanopartículas de CuO quanto a FAU modificada com íons Cu^{2+} são possíveis candidatas a possibilitar um ganho tanto das propriedades mecânicas, de barreira e antimicrobianas na matriz polimérica de amido. Tais propriedades, visam a estabilização das propriedades intrínsecas do amido, minimização da degradação higroscópica e de ataque de microrganismos durante o período de estocagem, possibilitando o posterior emprego como fonte de fertilizantes eficientes à baixo custo.

1.3. Sistemas à base de amido para fertilizantes

Materiais de acondicionamento e liberação à base amido vem sendo desenvolvidos para liberação dos mais comuns fertilizantes desde NPK a micronutrientes entre as diversas formas de conformação^{28,83,84}. Devido à elevada

hidrofilicidade do amido, comumente são encontrados o amido na forma de blendas, modificações de superfície ou reforçados (polímeros/cerâmicas), de forma a modular a liberação destes nutrientes a partir do controle da higroscopicidade. Zhong *et al.*⁸⁵ obtiveram filmes de amido sulfonado a partir de prévia modificação com ácido cloro sulfônico, e posterior polimerização com ácido poliacrílico (polímero hidrofóbico). Como resultado foi observada que a presença do amido na liberação de fósforo favoreceu um aumento significativo do controle da liberação, apresentando um comportamento contínuo e crescente durante 720 h. Distinto da fonte de fósforo livre, que apresentou após 2 h uma liberação linear. Este resultado foi decorrente da decomposição do amido presente na matriz e da capacidade de retenção de água do filme resultante, aumentando a interação com o material de interesse. Olad *et al.*⁸⁶ realizaram a formação de um hidrogel de amido na presença de ácido acrílico, acrilamida e montmorilonita (MMT), visando a liberação de ureia, dihidrogenofosfato de potássio e dihidrogenofosfato de amônio (NPK). Nos resultados foram observados que o compósito permitiu um melhor controle da liberação do fertilizante, sendo disponibilizado 70% dos nutrientes minerais presentes na composição. Este menor valor comparado ao fertilizante livre, disponibilizado 100% no primeiro dia, foi atribuído à retenção de água na matriz do compósito devido à presença da MMT. Kumar, Ashfaq e Verma⁸⁷ realizaram via *casting* a produção de um filme de amido e poli (álcool polivinílico) (PVA) a partir do uso de sais de nitrato de cobre e zinco. Ao realizarem a liberação dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , a quantidade fornecida às plantas apresentou um comportamento inferior quando comparada aos íons livres na ausência da matriz de amido. Desta forma, a matriz de amido atuou como barreira, visando um maior controle da quantidade de nutrientes disponibilizados. Assim, matrizes de amido são excelentes candidatas ao acondicionamento de fertilizantes, a fim de favorecer uma entrega sustentada dos nutrientes para as plantas.

Um dos sistemas que merece destaque são os sachês de amido para liberação de fertilizantes. A grande vantagem do uso de sachês diante das outras formas de materiais citadas, é o acondicionamento interno do fertilizante nos sachês, permitindo uma maior facilidade de processamento do polímero, já que o particulado não está contido na matriz. Desta maneira, é possível modular tanto a concentração e a proporção de diferentes nutrientes inseridos de forma a atender a demanda nutricional da planta. Sciena *et al.*²⁰ obtiveram um sachê de blenda de amido de milho termoplastificado (TPS) com pectina (PEC) em diferentes proporções na presença de

glicerol para liberação de nanopartículas de hidroxiapatita (HAP), como fonte de fósforo. Como resultados os autores observaram que a obtenção de HAP nanoparticulada (diâmetro de 20 nm), aumentou significativamente a liberação de íons fósforo, devido ao aumento da área de superfície e reatividade das partículas. Nos sachês, os resultados mostraram que quando acondicionada a HAP, ocorreu um aumento da concentração íons fósforo de 5 mg L⁻¹ para 24 mg L⁻¹ após 48 h. Este aumento de solubilidade foi atribuído ao sachê TPS:PEC 3:1 (m/m), na presença da pectina, que devido ao caráter ácido favoreceu a solubilização da HAP.

No banco de dados da *Web of Science* há apenas esse trabalho de sachês reportado para acondicionamento e liberação de fertilizantes. Entretanto, não há nada relatando a influência de nenhum tipo de partículas de reforço (CuO ou FAU) e nem da adição de ácido cítrico na matriz de amido para fertilização e na atividade antimicrobiana em fungos. Vale ressaltar, que o presente trabalho visou avaliar o uso de ureia como plastificante, a fim de tornar o material fonte de nitrogênio e aumentando a funcionalidade do sachê. Assim, o sachê obtido buscou a liberação dos nutrientes potássio a partir de KCl acondicionado internamente, bem como de nitrogênio (ureia) e íons Cu²⁺ (FAU ou CuO nanoparticulado) presentes na matriz de amido.

Desta forma, o sachê de amido proposto no presente trabalho torna-se uma alternativa e um avanço nos estudos destes materiais visando um ganho do máximo de rendimento nutricional e melhor performance de resistência mecânica e de barreira, aumentando a viabilidade comercial e do tempo útil de prateleira deste biopolímero.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Esse trabalho teve como objetivo a obtenção de sachês compósitos à base de amido com incorporação de zeólita FAU e nanopartículas de CuO para a liberação sustentada de íons potássio acondicionados internamente na matriz. Visou-se também, que o sistema apresentasse condições adequadas de higroscopicidade, resistência mecânica e microbiológica para o melhor desempenho, bem como a liberação dos nutrientes nitrogênio e cobre acondicionados na matriz de amido.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de CuO de modo rápido, com alta área de superfície e reatividade;
- Comparar a eficiência das propriedades do CuO na escala nanométrica com a forma comercial micrométrica;
- Otimizar a síntese da zeólita faujasita (FAU) variando concentração de mineralizador e temperatura de hidrotermalização;
- Produzir filmes de amido plastificados com ureia;
- Inserir os materiais de reforço (zeólita faujasita e CuO nanoparticulado) na matriz polimérica de amido e avaliar as propriedades de reforço mecânico e de barreira, e a permeabilidade ao vapor de água.
- Analisar as propriedades antimicrobianas em fungo a partir da inserção de fontes de cobre nos filmes de amido;
- Produzir sachês biodegradáveis para o acondicionamento adequado de KCl nos compósitos obtidos.
- Avaliar a liberação dos íons potássio e cobre, e da ureia a partir da degradação do sachê.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse tópico será abordada a sequência experimental adotada, as rotas de sínteses e processamento, bem como os métodos de caracterização dos materiais obtidos.

3.1. Sequência Metodológica

A sequência experimental executada nesse trabalho de tese está representada no fluxograma da FIGURA 3.1.

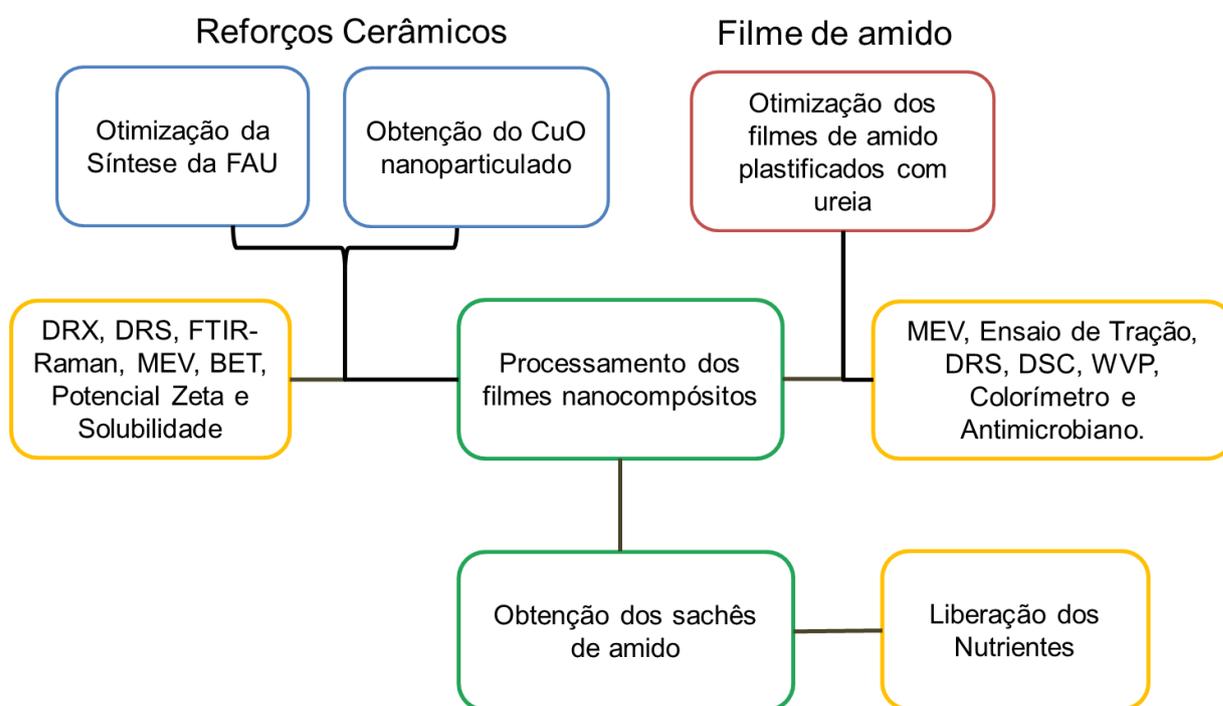


FIGURA 3.1: Fluxograma da sequência de experimentos seguidos no trabalho.

Inicialmente foram realizadas as sínteses das nanopartículas de CuO obtidas por precipitação com o método de injeção à quente e da zeólita FAU a partir da técnica de sol-gel, seguidas por tratamento hidrotérmico.

As partículas cerâmicas sintetizadas foram caracterizadas por meio das técnicas estruturais de difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman). Morfológica por meio da microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão em campo (MEV-FEG) e textural a

partir de potencial zeta, espalhamento dinâmico de luz (DLS) e fisissorção/dessorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET).

Após a caracterização das partículas sintetizadas, foi analisada a solubilidade das nanopartículas de CuO e FAU em água e ácido cítrico à temperatura ambiente. Além disso, foi realizado o ensaio citotóxico em sementes de agrião, de modo a verificar os efeitos na viabilidade e no crescimento das plantas.

Concomitantemente, foram produzidas as matrizes dos sachês de amido termoplástico (TPS) a partir da homogeneização em um reômetro de torque – tipo Haake, seguido por termoprensagem, sendo avaliado a adição de diferentes concentrações do plastificante ureia. Em sequência foi realizada caracterização por DRX, espectroscopia na região do infravermelho com transformado de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio de tração e solubilidade em água, permitindo realizar a escolha da melhor formulação para prosseguir para as etapas de adição dos reforços cerâmicos e do modificador ácido cítrico.

Na etapa posterior foi avaliada a concentração das partículas de FAU e CuO comercial e nanoparticulado nos filmes que compõe a matriz dos sachês compósitos de amido, variando a adição de 1 a 5% (m/m). Realizou-se também a adição de 3% (m/m) de ácido cítrico nos melhores filmes, de modo a avaliar os feitos de interação com a matriz de amido. Os filmes foram caracterizados por DRX, FTIR, ensaio de tração, permeabilidade ao vapor de água (*water vapor permeability* – WVP), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), análise colorimétrica e reologia por um reômetro de placas. Além disso, foi realizado ensaios antimicrobianos a partir do ensaio do halo de crescimento do fungo *Alternaria alternata*, de forma a verificar a atividade fungistática/fugicida dos filmes reforçados com o agente antifúngico cobre.

Os melhores compósitos foram escolhidos para a produção dos sachês biodegradáveis, responsáveis por acondicionar o KCl. Em seguida, os sachês foram submetidos a ensaios de liberação, sendo avaliado o comportamento de disponibilização dos íons K^+ imobilizados no sachê, ureia (fonte de nitrogênio) e dos íons Cu^{2+} (FAU e CuO nanoparticulado) presentes na matriz do sachê.

Para a realização dessa sequência metodológica, foram utilizados os reagentes foram utilizados sem prévia purificação. Os materiais empregados para

execução laboratorial do presente trabalho com as respectivas marcas e purezas estão listados na TABELA 3.1.

TABELA 3.1: Materiais utilizados para execução dos procedimentos laboratoriais

Reagente	Fórmula Química	Marca	Pureza
Acetato de cobre	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics	98%
Ácido acético	CH_3COOH	Êxodo	99,7%
Ácido bórico	H_3BO_3	Sigma-Aldrich	99%
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Vetec	99,5%
Ácido clorídrico	HCl	Synth	89%
Ácido esteárico	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	Synth	99%
Ácido fluorídrico	HF	Vetec	
Ácido nítrico	HNO_3	Alpha078	-
Ácido tricloroacético	$\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$	Sigma-Aldrich	99%
Aluminato de sódio	NaAlO_2	Aldrich	98%
Amido de milho - Amidex 3001	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	Ingredion	
4-4' dimetilbenzaldeído	$4\text{-}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	Sigma-Aldrich	
Cloreto de potássio	KCl	Synth	99%
Extrato de malte-ágar	-	Acumedia	-
Hidróxido de sódio	NaOH	Quemis	99%
Sílica - Tixosil 333	SiO_2	Rhodia Solvay	-
Tween 80%	$\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$	Sigma-Aldrich	-
Ureia	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Neon	-

3.2. Síntese de CuO nanoparticulado

A síntese das nanopartículas de CuO foi executada pelo método de precipitação a quente baseado em Zhu *et al.*⁸⁸, metodologia que possibilita a rápida formação de centros de nucleação e o maior controle do crescimento das partículas. Em um balão volumétrico contendo 300 mL de água deionizada foi adicionado 0,038 mols de acetato de cobre, sendo homogeneizado em temperatura ambiente com agitação magnética. Em seguida foi adicionado 1 mL de ácido acético com o intuito de estabilizar e controlar a oxidação dos íons Cu^{2+} com o aumento da temperatura. A solução foi submetida ao processo de aquecimento em banho de glicerina até a temperatura de 80°C, sendo rapidamente adicionado *pellets* de NaOH para obtenção da concentração 1 mol L⁻¹ na solução. Na sequência é observado instantaneamente a formação de um precipitado preto, sendo a solução resfriada e separada do meio reacional a partir da centrifugação a 10000 rpm por 10 min na temperatura de 10°C

até o pH próximo de 8. O precipitado foi colocado em uma estufa de circulação a 50°C por 24 h para secagem e caracterizado.

A caracterização das nanopartículas de CuO foi realizada por meio da utilização das seguintes técnicas:

- **Difratometria de Raios X (DRX):** A análise estrutural de DRX permitiu verificar a formação de fase das partículas obtidas pela síntese e a pureza do material. Para execução variou-se 2θ de 5 a 85° na velocidade de varredura de 1° min⁻¹. Os difratogramas foram obtidos a partir de um equipamento Shimadzu®, modelo LabX XRD-6000 utilizando radiação Cu-K α de $\lambda=1,5406$ Å.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão em Campo (MEV-FEG):** Pela análise foi possível elucidar o tamanho, distribuição e forma das partículas a partir das imagens obtidas no microscópio modelo 6701F da marca JEOL, com feixe de energia entre 5 a 10 kV e 7 a 10 mm de distância de trabalho (WD), foi possível observar o formato das nanopartículas, assim como o estado de aglomeração entre elas. Com o auxílio do *software Image J* foi possível verificar os valores de diâmetro médios das partículas obtidas.

- **Análise de Área de superfície específica:** A partir desta análise textural foi possível avaliar a área superfície, tamanho e volume de poros com os resultados das isotermas de fisissorção/dessorção de N₂ utilizando o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), possibilitando o tratamento dos dados obtidos. Para execução foi usando um equipamento da Micrometrics, modelo ASAP 2020.

3.3. Zeólita FAU modificada com Cu²⁺

3.3.1. Síntese da FAU

A síntese da zeólita FAU foi adaptada a partir do método apresentado por Reinoso *et al.*⁸⁹ para obtenção na estequiometria 9.5 Na₂O: 1.0 Al₂O₃: 14.0 SiO₂: 288 H₂O. Inicialmente, o aluminato de sódio, fonte de íons Al³⁺, foi dissolvido em água deionizada (50 mL) sob agitação magnética à temperatura ambiente, até a obtenção de uma solução translúcida. Na sequência foi adicionado ao meio hidróxido de sódio previamente solubilizado em 50 mL de água. Após a completa homogeneização foi adicionada a sílica sob agitação manual com auxílio de um bastão de vidro, visando-se a obtenção de um gel homogêneo. Em seguida foi realizado o envelhecimento

estático do gel em bancada pelo período de aproximadamente 24 h e, a seguir, submetido ao tratamento hidrotérmico à temperatura de aproximadamente 100°C. Inicialmente, sob a condição de 24 h de hidrotermalização avaliou-se o efeito da concentração do mineralizador 1,5 mol L⁻¹ a 3 mol L⁻¹, de modo a avaliar a influência na obtenção da fase FAU. Além disso, após a etapa anterior, foi avaliada a diminuição do tempo de tratamento hidrotérmico de 24 a 1 h, de modo a encontrar o menor tempo necessário para obtenção da fase pura da zeólita. Ao final, o precipitado obtido foi lavado até pH próximo a 8 com auxílio de centrifugação 10000 rpm por 10 min e 5°C, seco em estufa e caracterizado.

Inicialmente, para a caracterização foram utilizadas as técnicas de DRX, MEV, fisissorção/dessorção de N₂ (BET) e potencial zeta, já mencionadas no item 3.2. As imagens de microscopia foram obtidas num microscópio eletrônico de varredura. Adicionalmente, foram realizadas as seguintes técnicas:

- **Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman):** A partir desta técnica foi possível elucidar a estrutura cristalina e pureza do material, a partir do comportamento das vibrações óticas, possibilitando complementar os resultados encontrados pelo DRX. O equipamento utilizado foi Bruker VERTEX FT-IR acoplado com módulo FT-Raman RAM II e laser Nd:YAG em 1064 nm com detector de germânio resfriado com nitrogênio líquido. No teste foram realizadas 200 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹, variando de 100 a 1000 cm⁻¹.
- **Potencial Zeta e Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS):** A partir do potencial zeta foi possível encontrar a carga da segunda camada de hidratação, possibilitando avaliar a estabilidade das partículas em um sistema coloidal. Por meio dos resultados de DLS foi verificado o tamanho dos aglomerados das partículas quando presentes em meio aquoso (DLS). Os resultados foram obtidos por meio de um equipamento da Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano ZS90.

3.3.2. Troca iônica dos cátions Na⁺ / Cu²⁺

Nessa etapa visou a troca dos cátions Na⁺ de balanço de carga, tornando assim a FAU fonte de íons Cu²⁺, fonte do micronutriente e agente antimicrobiano. Após a obtenção da zeólita foi realizada a modificação de superfície por intermédio da substituição dos íons Na⁺ por Cu²⁺ como contra íons. Em uma solução de água

deionizada com volume de 50 mL foi adicionado 0,125 g do acetato de cobre como fonte de íons Cu^{2+} , sendo agitado magneticamente em temperatura ambiente até a completa solubilização. Posteriormente, a solução descrita foi adicionada em 50 mL de água deionizada contendo 0,9 g de FAU previamente dispersada. Após a mistura, a solução foi mantida sob agitação magnética por 1 h à temperatura ambiente. Em seguida, a FAU modificada com íons Cu^{2+} foi separada do meio reacional por meio de centrifugação 8000 rpm por 10 min e 5°C, seca em estufa de circulação a 50°C e caracterizada.

Para verificar a eficiência da troca de cátions foi realizado a análise de a espectrofotometria de absorção atômica com chama (FAAS) da marca PerkinElmer e modelo PinAAcle 900T, a partir de uma curva de calibração e de uma alíquota do sobrenadante da solução antes e posteriormente à modificação. Desta maneira foi possível estimar indiretamente a quantidade de íons Cu^{2+} por g de zeólita.

Além da análise descrita acima, foi realizado a digestão ácida da zeólita FAU para quantificação/relação dos íons Al^{3+} , Na^+ e Cu^{2+} antes e depois da modificação a partir do método de Peru e Collins *et al.*⁹⁰. Inicialmente 100 mg da zeólita (triplicatas) foi adicionado a um copo de teflon contendo igualmente 9 mL de volume de ácido clorídrico, nítrico e fluorídrico, de modo a permitir a solubilização do aluminossilicato. Em seguida, foi adicionado 4 g de ácido bórico solubilizado em 75 mL de água deionizada, de modo a neutralizar o ácido fluorídrico, minimizando a captura dos cátions. Ao final foi tirada uma alíquota de 3,5 mL e adicionada 2,5 mL de água deionizada, a fim de diminuir a concentração e possibilitar a leitura no FAAS dos cátions.

3.3. Solubilidade das partículas fontes de íons Cu^{2+}

O ensaio de solubilidade das partículas CuO (comercial e sintetizada) e FAU foram realizados em temperatura ambiente. Para isso foram adicionados 10 mg do material e 10 mL de água deionizada a um frasco do tipo Falcon de 10 mL de capacidade. Após o período de solubilização, o frasco foi encaminhado para centrifugação a 8.000 rpm durante 10 min. Em seguida, uma alíquota foi retirada e congelada para posterior análise. Os períodos de retirada de alíquotas foram: 0, 5, 10, 15 e 30 min; 1, 2, 4, 6 e 16 h; e 1, 2 e 4 e 8 dias. Para a quantificação dos íons cobre

presentes nas alíquotas foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica de chamas (FAAS).

Posteriormente, foi realizado um procedimento similar ao descrito acima, alterando a água com pH neutro por um meio extrativo de ácido cítrico 2% (m/m), possibilitando assim, disponibilizar o máximo de íons Cu^{2+} das amostras. Para isso foram adicionados 5 mg do material em 50 mL de meio extrativo. A maior razão entre a quantidade de material utilizada e o volume de solução comparado ao ensaio com água, é decorrente da maior quantidade liberada, buscando minimizar o uso de diluições para a leitura no FAAS, evitando possíveis erros de leitura.

3.4. Citotoxicidade das fontes minerais de cobre

Este ensaio foi realizado de forma a simular o comportamento de interação das partículas com plantas em meio real, para isso utilizou-se uma metodologia adaptada de Pignatelli *et al.*⁹¹ como simplificada pela FIGURA.

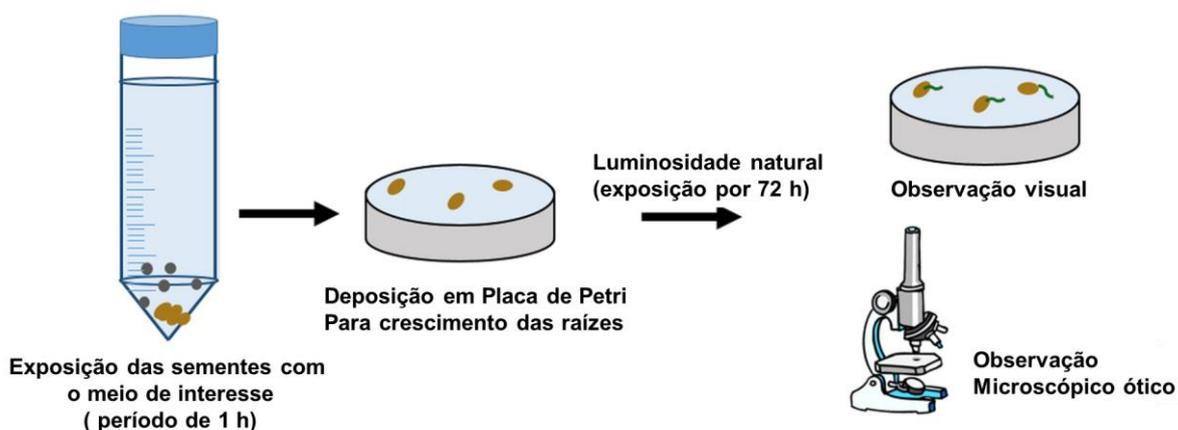


FIGURA 3.2: Metodologia aplicada para citotoxicidade nas partículas de cobre na presença de sementes de agrião da terra.

Para realização do procedimento foi utilizada FAU modificada com Cu^{2+} , CuO comercial e sintetizado na concentração de 100 mg L^{-1} , uma vez que é reportado na literatura que nesta concentração de CuO há o aparecimento de indícios de toxicidade. O ensaio consistiu na germinação de sementes de agrião da terra (*Lepidium sativum Linn*), sendo selecionado visualmente, com homogeneidade de cor e preservação da casca da semente. Em seguida foi adicionado a um frasco tipo

Falcon com 50 mL de água destilada, pelo período de 1 h em temperatura ambiente, na presença de 50 sementes para cada amostra e um branco (sem particulados). Após o período de exposição, as sementes foram separadas do meio aquoso e depositadas em uma placa de Petri contendo papel filtro, possibilitando a germinação das sementes de 3 a 4 dias (iluminação natural). Com o aparecimento das raízes foi realizada a contagem da quantidade de sementes germinadas, possibilitando verificar a viabilidade das sementes. Além disso, as sementes germinadas tiveram o diâmetro radicular medido a partir de um microscópio ótico, possibilitando avaliar os efeitos no desenvolvimento das raízes.

3.5. Processamento dos sachês de amido

Nessa etapa serão descritos os procedimentos utilizados para a obtenção dos sachês obtidos a partir dos filmes de amido termoplástico plastificados com ureia, reforçados com CuO ou zeólita faujasita (FAU) e na presença de ácido cítrico.

3.5.1. Filmes de amido com ureia

O preparo dos filmes de amido puro foi adaptado a partir do procedimento de homogeneização em uma câmara de mistura acoplada a um reômetro de torque do tipo Haake, seguido por termoprensagem realizado por Moreira *et al.*⁹². A formulação precursora original para processamento continha 28 g de amido de milho, 12 g de glicerol, 5,6 g de água destilada e 0,28 g de ácido esteárico. No presente trabalho foi avaliada a substituição do plastificante glicerol por ureia, uma vez que este apresenta maior interesse agrícola, visto que é fonte de nitrogênio, nutriente essencial para as plantas⁹³. Para a substituição do glicerol (líquido) para ureia (sólido) fez a necessidade do aumento da adição de água para 15 g, possibilitando a mistura e o processamento. Nesta etapa foram avaliadas a concentração de ureia de 1 a 8 g, correspondendo de 3 a 28% (m/m) do plastificante com o amido.

As pré-misturas avaliadas foram homogeneizadas manualmente (parte seca e líquida) e submetidas a um reômetro tipo Haake acoplado a um misturador equipado com rotores tipo *roller* (PolyLab Rheodrive 4, Rheomix OS4). No

processamento foi utilizada as condições de temperatura de 110°C e rotações de 160 rpm por 4 minutos. Após a obtenção do material termoplástico, este foi prensado em uma termoprensa aquecida a temperaturas de 120°C, com 10 toneladas por 5 minutos, para a conformação dos filmes em moldes de alumínio.

Em seguida, os filmes de amido termoplástico foram caracterizados pela técnica de DRX já mencionada no item 3.1. Além das análises citadas, foram feitas as seguintes caracterizações:

- **Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR):** A partir dessa técnica foi possível observar as vibrações dos grupos presentes nas amostras, e avaliar possíveis modificações estruturais. A análise foi realizada em um equipamento Bruker VERTEX FT-IR com 32 varreduras, na faixa comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

- **MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura:** A análise realizada em um equipamento JEOL-JSM 6510 possibilitou observar a seção transversal dos filmes, a partir da fratura em nitrogênio líquido, com posterior recobrimento com carbono. Desta forma, foi possível avaliar a presença de grânulos *in natura*, homogeneidade e espessura.

- **Solubilidade:** Os ensaios de solubilidade dos filmes em água ocorreram no período de 15 dias. Inicialmente, os filmes foram redimensionados em quadrados e adicionados em béqueres contendo 100 mL de água destilada, sendo fotografados periodicamente.

- **Ensaio mecânico:** O ensaio mecânico (tração) foi realizado seguindo a norma ASTM D882-97, em decaplicata em um texturômetro TA.XT Plus da Stable Micro System, numa taxa de deslocamento de 0,8 cm s^{-1} . Por meio desta análise, foi possível analisar o comportamento dos filmes diante da aplicação de uma força uniaxial de tração, possibilitando inferir sob sua deformação e tensão.

3.5.2. Filmes compósitos de amido reforçados com cerâmicas na presença de ácido cítrico

Nessa etapa os reforços cerâmicos foram inseridos aos filmes de amido na presença e ausência do ácido cítrico. Para a obtenção dos filmes de amido reforçados com cobre foram utilizados FAU modificados com Cu^{2+} , CuO nanoparticulado e comercial. A formulação escolhida para esta etapa foi a de 28 g de

amido, 0,28 de ácido esteárico, 15 g (15 mL) de água e 7 g de ureia, sendo inserido diferentes teores de 1, 3 e 5 % (m/m) de material de reforço, visando otimizar as características físico-químicas, como resistência à umidade de água e propriedade mecânica. Para a inserção do reforço cerâmico, o mesmo foi dispersado nos 15 mL de água destilada e homogeneizado via sonicação em um ultrassom de ponteira por 1 a 2 min a 40% de amplitude, marca Branson Digital Sonifier. Em sequência foi adicionada a parte seca para homogeneização da pré-mistura, sendo executado o processamento como descrito anteriormente para obtenção dos filmes no item 3.4.1.

Além dos materiais de reforço, foi inserido nos melhores filmes de amido a presença de 0,84 g ácido cítrico (3% m/m) na parte seca da pré-mistura, de forma a possibilitar a formação de modificação dos grupos hidroxilas presentes no amido ou *crosslinking* das cadeias poliméricas. A escolha desta concentração decorreu-se de testes iniciais realizados, os quais permitiram determinar um valor adequado para processamento e obtenção de filmes sem o aparecimento de bolhas nestas condições de processamento.

Em seguida, os filmes de amido foram caracterizados pelas técnicas de DRX, FTIR e análise mecânica como descrito no item 3.4.1. Além das análises citadas, foram feitas as seguintes caracterizações:

- **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):** A análise térmica de DSC foi realizada uma varredura a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na temperatura de 20 a 300°C sob fluxo de nitrogênio. Assim foi possível determinar as características térmicas do material, como temperatura de transição vítrea (T_g°), temperatura de fusão (T_m°), entalpia de fusão (Δm°) e cristalinidade dos filmes. O equipamento empregado é da marca TA Instruments, modelo Q100.

- **Permeabilidade ao Vapor de Água (WVP):** Para a caracterização da análise de WVP dos filmes de amido puro e dos compósitos amido com CuO e zeólita, foi utilizada a metodologia definida pela norma ASTM E96 (método do copo). Para a execução foi utilizado um corpo de prova circular (FIGURA 3.3), cujo diâmetro e a espessura foram definidas por um paquímetro.

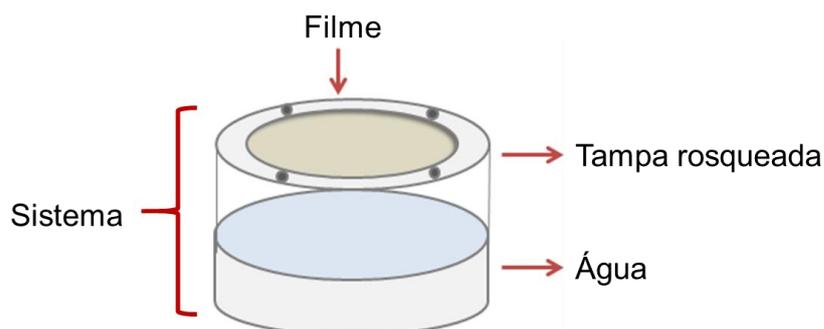


FIGURA 3.3: Exemplificação dos copos de Payne metálicos usados no ensaio de WVP.

Os filmes foram depositados sobre a superfície de um suporte de alumínio contendo 6 mL de água destilada, sem contato com o material, e mantido em estufa a 40°C, contendo sílica. A realização da medição da variação do peso foi feita periodicamente tirando 20 pontos durante 48 h, medidos em uma balança analítica. A permeabilidade ao vapor de água (WVP) foi calculado pela seguinte equação:

$$WVP (g h^{-1} m^{-1} Pa^{-1}) = \frac{m}{t} \frac{L}{A \Delta P} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo “m/t” o coeficiente angular da razão que representa a perda de massa (g) por unidade de tempo (h), “L” a espessura dos filmes (mm), “A” a área de permeação obtida a partir do diâmetro dos filmes utilizados e “ΔP” (Pa) o gradiente de pressão entre a face superior e inferior do filme, valor obtido pela medição da umidade (%) em um termo higrômetro. Assim, foi possível inferir os valores de WVP para os filmes de amido, sendo quanto maior o valor, mais fácil a permeabilidade do vapor de água.

- **Comportamento reológico:** Para análise do comportamento reológico dos filmes processados, foi utilizado um reômetro com geometria de placas da marca Pysica modelo MCR 301, nas condições de taxa de cisalhamento de 2,66 s⁻¹ (160 rpm), durante 4 min, com aquecimento até 110°C. Inicialmente preparou-se as pré-misturas dos filmes de acordo com o procedimento explicado no item 3.5.2, seguida da utilização no processamento dos filmes. Para execução foi utilizada uma parcela da amostra feita e submetida a condições similares ao processamento realizado no

reômetro do tipo Haake acoplado com um homogeneizador (160 rpm, 4 minutos e temperatura de 110°C) para obtenção dos filmes termoplásticos de amido.

- **Análise Colorimétrica:** A medida de alteração de cor dos filmes com a presença de diferentes concentrações do reforço cerâmico CuO/FAU e de ácido cítrico foi feita de acordo com a “escala de Hunter”, baseada nos parâmetros L, a e b em um equipamento Chroma Meter CR-410 (Konica Minolta). O parâmetro L* indica a luminosidade, a partir da quantidade de luz refletida, indicando o número de fótons, na faixa de 0 - preto e 100 – branco. Já os parâmetros a* e b* representam o índice de cromaticidade, sendo a* o grau entre verde (-a) e o vermelho (+a) e b* entre o azul (-b) e o amarelo (+b). A partir dos parâmetros foi calculado o índice de brancura (*whiteness index* - WI) e total de diferença de cor (ΔE) a partir do padrão branco com L*=100, a*=-1 e b*=2, seguindo as equações 3 e 4⁹⁴.

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad \text{Equação (3)}$$

$$\Delta E = \sqrt{(L - L^*)^2 + (a - a^*)^2 + (b - b^*)^2} \quad \text{Equação (4)}$$

Quanto maior for a variação dos valores obtidos com o filme original, maior o grau de alteração de coloração e consecutivamente a influência dos materiais de reforço.

- **Espectroscopia de reflectância difusa (DRS):** Por meio desta análise foi possível avaliar a capacidade de absorbância de radiação na faixa do ultravioleta- visível dos filmes de amido reforçados com diferentes materiais de reforço. Para execução da análise foi usado o modo de reflectância, na faixa de radiação entre 200 e 1200 nm, em temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu UV-vis modelo 2600. Em sequência foi aplicado a teoria matemática de Kubelka-Munk realizada no equipamento para conversão dos valores de reflectância em coeficiente de absorbância.

- **Atividade Antifúngica:** Os ensaios foram realizados para verificar a atividade fungicida nos filmes de amido perante o microrganismo *Alternaria alternata* CCT 1250. Este fungo selecionado está entre os mais comuns que proliferam em batata, milho e tubérculos, ricos na macromolécula de carboidrato de amido. Inicialmente, os microrganismos foram isolados e replicados em placa de Petri com o meio de cultura com extrato de malte-ágar (MEA), crescidos em estufa de circulação à temperatura de 28°C durante 1 a 2 semanas. A partir do crescimento dos fungos, foram preparadas soluções de esporos na concentração de 1×10^6 esporos mL^{-1} utilizando solução esterilizada de Tween 80 (0,1% v/v). A concentração dos esporos foi determinada utilizando-se a câmara de Neubauer, sendo realizado diluições até a padronização do número de esporos por meio de sua contagem no interior desta câmara (Kasvi, Paraná, BR) como descrita por Guarro *et al.* e Pujol *et al.*^{95,96}.

Após a adequação da concentração dos esporos foram realizados ensaios de halo de inibição de crescimento perante os fungos escolhidos. Em uma placa de Petri com extrato de malte-ágar (MEA) foi adicionando no centro 100 μL da suspensão, sendo adicionado em cima dos esporos uma amostra de filme de 2x2 cm. Paralelamente foi realizado um controle positivo (fungo sem o filme) e um controle negativo (filme de amido puro), sendo inseridos em uma estufa de circulação na temperatura de 28°C. O crescimento fúngico foi acompanhado nas placas diariamente por 14 dias e foram medidos os tamanhos dos halos de inibição com auxílio de um paquímetro. Assim, ao final foi possível elucidar sobre as propriedades antifúngicas dos filmes amido reforçados com cobre. A partir da diferença do tamanho de halos de crescimento (diâmetro micelar) foi possível determinar a atividade fungicida (matar o fungo) ou fungioestática (inibição de crescimento) presente nos filmes ativos de cobre.

3.6. Sachês de amido para fertilização

3.6.1. Ensaio de Liberação dos Sachês

A produção dos sachês foi baseada no procedimento executado por Sciena *et al.*²⁰. Inicialmente, os filmes foram redimensionados em quadrados de 2x2 cm e tiveram as bordas umidificadas com água destilada, sendo três das quatro bordas seladas com auxílio da prensa térmica 120°C e por 1 minuto. Após essa etapa,

foram adicionados internamente nos sachês 50 mg de KCl, realizando assim a selagem da última borda.

3.6.2. Ensaio de liberação de nutrientes (K⁺, Cu²⁺, ureia)

O ensaio de liberação de K⁺, Cu²⁺, ureia a partir dos sachês, foi realizado em meio aquoso neutro com o uso de béqueres de 600 mL à temperatura ambiente em quintuplicatas. Neles foram adicionados os sachês em 500 mL de água destilada em temperatura ambiente e modo estático. A retirada de alíquotas ocorreu periodicamente durante 60 dias, sendo a solução do sistema levemente homogeneizada com auxílio de um bastão de vidro para retirada de 3 alíquotas de 3 mL, visando a quantificação da análise de K⁺, ureia e Cu²⁺. Em seguida, essas alíquotas foram centrifugadas à 8.000 rpm durante 5 min. Para a quantificação dos íons K⁺ e Cu²⁺ foi utilizado a análise de espectroscopia de absorção de chamas (FAAS).

A análise de ureia foi realizada pelo método colorimétrico utilizando um espectrofotômetro na região do ultravioleta – visível (marca Shimatzu modelo UV-1601PC) a partir da metodologia de With, Pertensen e Pertensen ⁹⁷. Para execução do procedimento, foi preparado o reagente de Ehrlich, o qual consiste em 5 g de 4-4' dimetilbenzaléido solubilizado em 20 mL de ácido clorídrico. Para leitura no espectrofotômetro na região de 435 nm foram misturados 500 uL da amostra com 500 uL do reagente de Ehrlich e 2,5 mL de uma solução de 10% (v/v) de ácido tricloroacético. Para o branco foi utilizando uma mistura equivalente dos reagentes sem amostra, sendo feita uma curva de calibração para ureia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir deste ponto serão abordados os resultados obtidos durante a sequência metodológica e caracterizações descritas no item 3. Inicialmente, serão discutidos os dados relacionados às nanopartículas de CuO e zeólita FAU. Posteriormente serão tratados os resultados relacionados à produção dos filmes de TPS com plastificante ureia, e na presença de ácido cítrico e do material de reforço CuO e FAU. Ao final, serão discutidos os resultados dos ensaios de liberação dos nutrientes de interesse presentes nos sachês compósitos de amido.

4.1. Caracterização das Nanopartículas

4.1.1. Caracterização das nanopartículas de CuO

Para a obtenção das nanopartículas do CuO usadas como reforço nos filmes de amido foi feita a síntese pelo método de precipitação com injeção à quente. Por meio dos difratogramas de DRX apresentados na FIGURA 4.1, é possível observar que a síntese realizada possibilitou a obtenção da fase estrutural cristalina pura do CuO, similar a encontrada no material comercial.

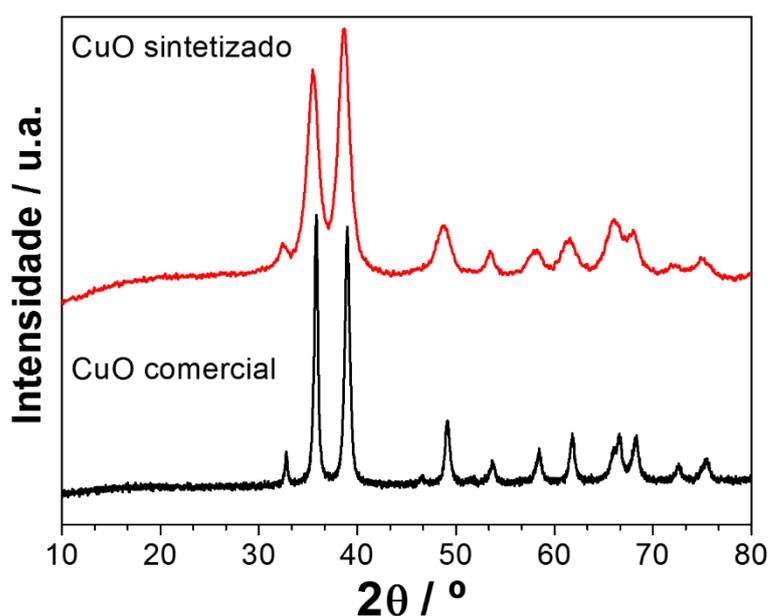


FIGURA 4.1: Difração de raios X do CuO comercial e sintetizado (injeção à quente).

O difratograma indica a obtenção do CuO monofásico (n° 048-1548) e com estrutura monoclinica, a partir à ficha cristalográfica *Joint Committee on Powder*

Diffraction Standards (JCPDS), não houve o aparecimento de picos adicionais indicando a presença de fase secundária ou contaminação. Vale ressaltar, que foram percebidas diferenças no alargamento dos picos quando comparado os dois difratogramas, o que pode ser atribuído pelo fato de que a síntese do material foi realizada via um método rápido, interferindo na cristalinidade do material e/ou devido ao menor tamanho esperado de partículas⁹⁸.

Ao analisarmos as imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (FIGURA 4.2), pode-se observar a diferença entre o material comercial e sintetizado no quesito tamanho das partículas. Quando observadas as amostras de CuO comercial, foram verificadas partículas aglomeradas com elevada heterogeneidade e tamanho na escala micrométrica. Para o CuO sintetizado foi comprovado a obtenção de partículas na escala nanométrica com tamanho médio de $17,5 \pm 2,7$ nm e alta homogeneidade. O resultado obtido no presente trabalho corrobora com o encontrado por Sagadevan *et. al.*⁹⁹ o qual obtiveram partículas de CuO na faixa de 10 - 32 nm (valor médio de 20,25 nm) ao realizar o método de injeção à quente.

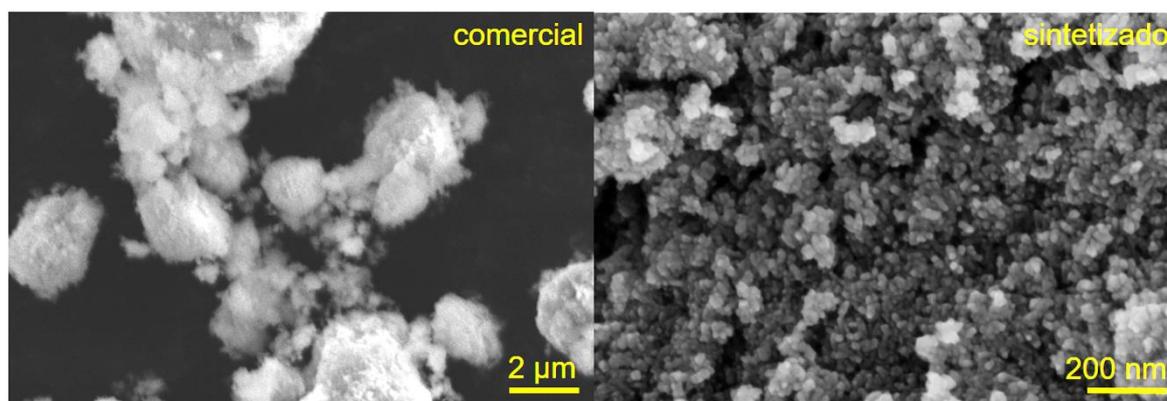


FIGURA 4.2: Imagem do CuO comercial (MEV) e sintetizado (MEV-FEG).

Ao avaliar as nanopartículas de CuO sintetizadas é possível verificar que as mesmas não apresentam forma definida. No trabalho de Zhu *et al.*¹⁰⁰, os autores observaram que o uso de nitrato de cobre como precursor possibilitou a forma de nanobastões variando a temperatura de síntese de 2°C a 100°C. Entretanto, os autores verificaram que em temperaturas maiores houve o menor crescimento destes bastões, sendo atribuído a maior energia que possibilita a quebra das ligações de hidrogênio que estabilizam os íons Cu^{2+} em solução na forma do complexo octaédrico

de $\text{Cu}(\text{OH})_6^{4-}$. Durante esta etapa ocorre a desidratação principalmente nos eixos axiais, levando a formação de nanobastões preferencialmente em temperaturas mais baixas (menor energia). Entretanto, com o aumento da temperatura além da maior quebra das ligações de hidrogênio, há a formação de mais centros de nucleação e maior velocidade de reação. Além disso, o uso de acetato de cobre como precursor pode ter inibido o crescimento preferencial, uma vez que o mesmo pode ser facilmente adsorvido em diferentes planos cristalinos dos núcleos (maior tamanho da molécula), ao contrário de outros ânions tais como Cl^- e $(\text{SO}_4^{2-})^{101}$. Assim, no presente trabalho o uso do acetato de cobre como precursor associado à presença do ácido acético, na temperatura de 80°C e com a rápida injeção do mineralizador favoreceu a obtenção de nanopartículas CuO sem crescimento preferencial.

Ao comparar a análise textural das partículas de CuO comercial e sintetizada por meio da análise de fisissorção e dessorção de N_2 (TABELA 4.1) foi possível aferir os valores de $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área de superfície, respectivamente. Este valor superior de área de superfície é atribuído à diferença no tamanho das partículas obtidas, uma vez que as sintetizadas apresentaram-se em uma escala bem inferior de tamanho quando comparadas à forma comercial (FIGURA 4.2), possibilitando o aumento da área de contato⁸⁸. Desta maneira, esta rota sintética possibilitou a formação de partículas com alta homogeneidade, tamanho nanométrico e alta de área superfície.

A fim de verificar a estabilidade e dispersão em meio aquoso foi feita a análise de potencial zeta, calculando a repulsão/atração do CuO disperso em água. Nos resultados para o CuO foram obtidos os valores negativos de $-37,4 \pm 2,2 \text{ mV}$ para o sintetizado e de $-19,1 \pm 0,8 \text{ mV}$ relativo ao CuO comercial, como apresentado na TABELA 4.1.

TABELA 4.1: Valores de Fisissorção / Dessorção de N_2 e Potencial Zeta.

CuO	Área de superfície ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Potencial Zeta (mV)
Comercial	12	$-19,1 \pm 0,8$
Sintetizado	112	$-37,4 \pm 2,2$

Este maior valor encontrado para o CuO nanoparticulado é esperado, uma vez que na escala nanométrica há o aumento de área de contato associado a maior quantidade de ligações incompletas na superfície. Os valores negativos são

típicos e similares aos encontrados na literatura¹⁰² para CuO em meio aquoso neutro e alcalino. Assim, o CuO sintetizado nanoparticulado apresentou uma elevada estabilidade quando em suspensão em meio aquoso, já que apresentou valor de potencial zeta superior a 30 mV em módulo¹⁰³.

Desta maneira, o CuO na forma de nanopartículas apresentou características que possam favorecer uma melhor distribuição e homogeneização dos particulados durante a inserção como carga de reforço no filme amido, podendo intensificar e contribuir para o melhor desempenho das propriedades físico-químicas quando comparado à forma comercial.

Uma vez compreendidas as propriedades do CuO sintetizado, buscou-se analisar a rota de obtenção do segundo candidato como carga de reforço a FAU com os íons Na⁺ substituídos por Cu²⁺.

4.1.2. Caracterização da zeólita FAU.

Primeiramente, foi feita a análise de DRX com o intuito de identificar os produtos formados e a pureza dos mesmos a partir de diferentes concentrações do mineralizador NaOH. Os difratogramas das zeólitas obtidas estão apresentados na FIGURA 4.3. É possível observar que variando a concentração do mineralizador na rota aplicada houve a formação de duas zeólitas preferenciais, as quais foram identificadas utilizando a ficha cristalográfica, sendo a zeólita faujasita Y (FAU) (JCPDS 043-0168) e gismondina (GIS) (JCPDS 39-1373). Este resultado é decorrente de que as zeólitas são materiais termodinamicamente metaestáveis, sendo a transição de fases desses materiais influenciada por alterações como condições de cristalização, pH, temperatura e tempo de hidrotermalização¹⁰⁴. Além disso, a mistura das fases observadas também pode ser associada à estabilidade do gel, decorrente da evaporação da água¹⁰⁵.

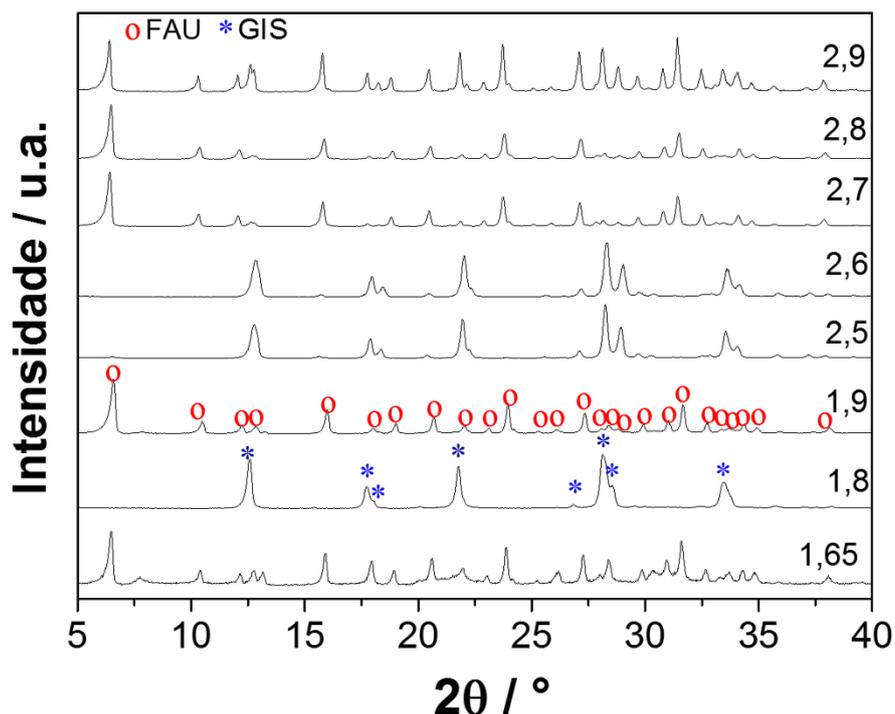


FIGURA 4.3: Difração de raios X com variação da concentração do mineralizador NaOH (mol L⁻¹) para síntese hidrotérmica em 24 h / 100°C.

É possível evidenciar que em maiores concentrações de mineralizador há uma predominância da zeólita FAU, podendo ser atribuída a um aumento da concentração de íons hidroxila no meio reacional. Isto pode ser decorrente de que em maiores valores de pH há uma quantidade superior do número de espécies dissolvidas, contribuindo para o aumento dos núcleos de nucleação formados, acelerando assim a etapa de crescimento. Além disso, com o aumento dos íons hidroxila no meio reacional, os mesmos acabam atuando como agentes complexantes do Al³⁺ e do Si⁴⁺ na forma de tetraédricos Al(OH)₄⁻¹ e (SiO₃⁻²/ Si₃O₇⁻²)¹⁰⁶, unidades básicas para formação da zeólita. Desta forma, vários parâmetros tornam dependente da formação das fases concorrentes FAU e GIS, tornando a síntese resultante de uma fase preferencial ou da mistura de ambas.

A fim de compreender o comportamento de obtenção da fase FAU foi escolhida a concentração do mineralizador NaOH como 2,7 mol L⁻¹ e realizada a variação de tempo de hidrotermalização, uma vez que esta condição se mostrou com reprodutibilidade. A partir dos materiais obtidos nos tempos de 1 a 24 h e verificados pelo difratograma (FIGURA 4.4.), é possível verificar que com o aumento do tempo de 1 a 24 h há o aparecimento da zeólita GIS como fase minoritária da zeólita FAU. Este resultado está de acordo com o encontrado na literatura¹⁰⁷, que reporta que o

aumento do tempo de hidrotermalização pode ocasionar o aparecimento de fases secundárias como gismondina, e até mesmo o desaparecimento da faujasita.

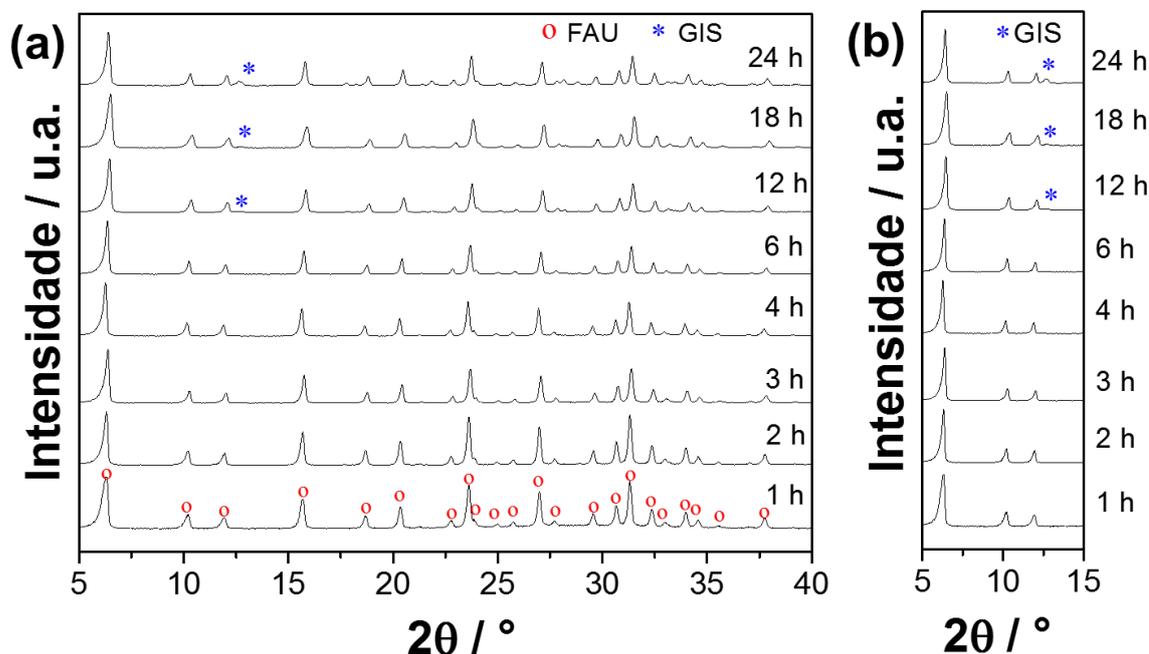


FIGURA 4.4: Difração de raios X da zeólita com a variação do tempo de hidrotermalização de 1 a 24 h (a) e amplificação da região de 2θ entre 5 e 15° (b).

Como observado nos resultados a partir de 6 h de hidrotermalização há o aparecimento do pico característico da GIS localizado em 2θ igual 13° (Figura 4.4b). Este aparecimento da zeólita GIS com aumento do tempo é um indício que a mesma tem os núcleos formados paralelamente aos da FAU. Segundo Chaves et al.¹⁰⁸, a obtenção da zeólita GIS se dá decorrente a partir de precursores amorfos e assim, num processo hidrotérmico a partir da dissolução da FAU e em tempos maiores, esta pode servir como material precursor para a formação da fase secundária, podendo levar até o completo desaparecimento. Assim é indicado que a FAU é cineticamente mais favorável quando comparada a GIS, podendo ser termodinamicamente mais estável.

Com o intuito de determinar possíveis fases secundárias na zeólita FAU obtida foi realizada a análise de espectroscopia Raman (FT-Raman), como apresentada pela FIGURA 4.5. Inicialmente, é possível verificar que a GIS apresenta vibrações óticas distintas das observadas para a zeólita FAU. Para FAU é observado dois picos vibracionais em 510 cm^{-1} e 298 cm^{-1} , atribuídas ao modo vibracional do anel de 4 membros (4R) e ao modo de flexão do anel de 6 membros (D6R), típicos

da estrutura cristalina da FAU¹⁰⁹.

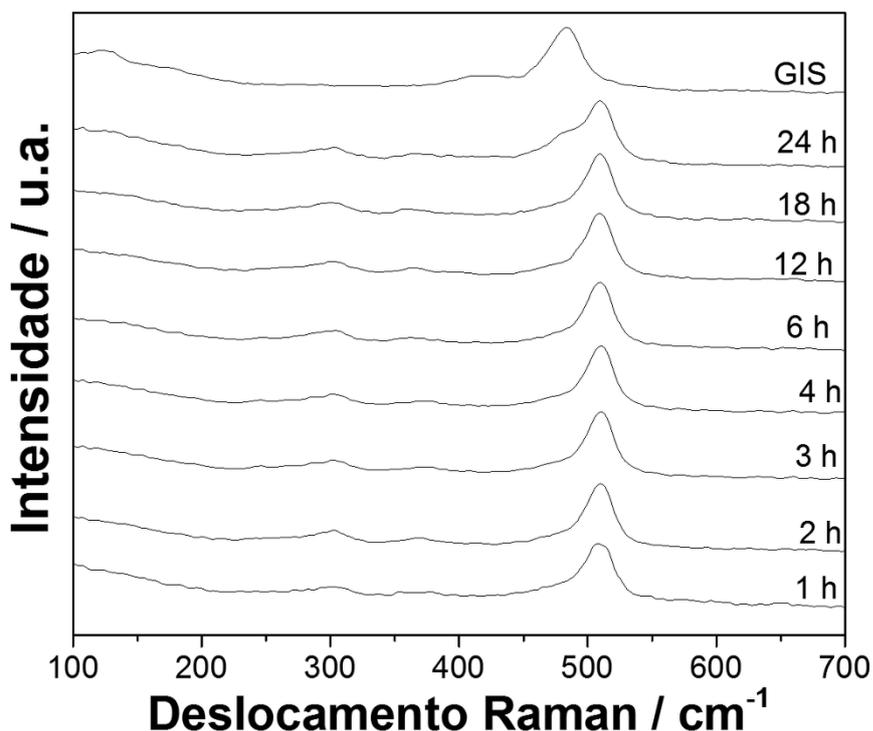


FIGURA 4.5: Espectroscopia Raman das sínteses de zeólita com diferentes tempos de hidrotermalização e na presença do mineralizador NaOH (2,7 mol L⁻¹)

Para a zeólita GIS, é observado os modos vibracionais localizadas em 413 cm⁻¹ e 480 cm⁻¹ característicos para os anéis de 6D e 4D¹¹⁰. Para as sínteses realizadas em maiores tempos de hidrotermalização é possível ver o alargamento do pico em 510 cm⁻¹, destacando o tempo de 24 h, com o aparecimento da vibração característica da GIS, indicando assim o aparecimento da fase secundária. Contudo, em menores tempos é evidenciado apenas os picos vibracionais típicos da FAU, corroborando com o resultado da análise de DRX (FIGURA 4.4).

Após verificar as características estruturas das zeólitas obtidas durante a otimização de síntese, foi realizada a análise de MEV a fim de possibilitar evidenciar as características de forma e tamanho das partículas. Como observado na FIGURA 4.6. É possível verificar que as zeólitas FAU obtidas em todos os tempo de hidrotermalização apresentaram diâmetro na faixa de 0,5 a 1 µm, com característica de forma facetada de octaédrico, forma similar a relatada na literatura^{89,111}. Ademais, não foi evidenciado que o aumento do tempo de hidrotermalização influenciou no tamanho das partículas.

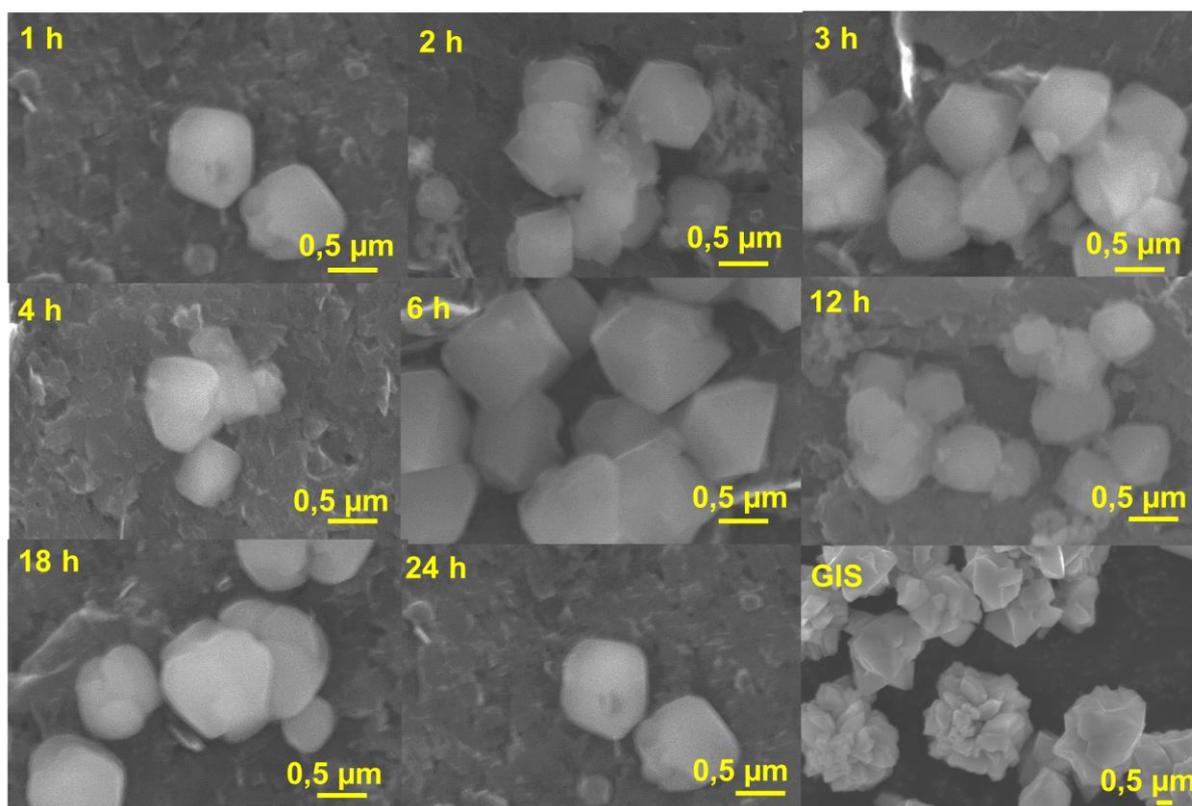


FIGURA 4.6: Imagens de MEV da variação de tempo de hidrotermalização a partir da 10,8 g de mineralizador: (a) 1 h; (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 4 h, (e) 6 h, (f) 12 h (g) 18 (h) 24 h e (i) síntese GIS 24.

Para a zeólita GIS obtida foi verificado que a mesma apresentou uma forma de agregados de lamelas com diâmetros de 2 µm de comprimento. Assim as zeólitas obtidas FAU e GIS apresentaram características distintas bem evidenciadas.

De forma a avaliar as características texturais das zeólitas obtidas foi realizada a análise de fisissorção/dessorção de N₂ como apresentado pela TABELA 4.2. Nos resultados de área de superfície foi verificado que a FAU obtida apresentou uma elevada área, típica das zeólitas, devido à estrutura tridimensional e porosa¹¹². Adicionalmente, é verificado que no tempo de 1 h de hidrotermalização há um menor valor de área de superfície (391,65 m² g⁻¹) e volume de poro (0,170 cm³ g⁻¹), quando comparado à maioria dos tempos de reação que apresentam valores de em torno de 600 m² g⁻¹ a 650 m² g⁻¹ e 0,270 m² g⁻¹ a 0,290 cm³ g⁻¹. Este menor valor, pode ser decorrente que o tempo de 1 h não foi suficiente para a completa formação da rede cristalina da FAU, o qual já foi possível a partir de 2 h de síntese.

TABELA 4.2: Resultados de fisissorção/dessorção de N₂ referentes às variações de hidrotermalização

Hidrotermal (h)	*A _{superfície} (m ² g ⁻¹)	**A _{ext} (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)
1	391,65	24,33	0,170
2	656,48	28,88	0,293
3	658,51	28,91	0,292
4	605,69	30,30	0,268
6	608,03	27,85	0,280
12	659,99	27,47	0,295
18	617,17	29,24	0,273
24	580,04	26,50	0,258

* A_{superfície} = área de superfície; **A_{ext} = área externa

Além disso, a zeólita FAU obtida após 24 h, apresentou um decréscimo da área de superfície para 580,04 m² g⁻¹, o que pode ser atribuído à presença de uma fase secundária GIS que apresenta tamanho superior, minimizando a característica da FAU. Desta forma, os resultados texturais obtidos indicaram uma estabilidade da síntese da FAU realizada sob diferentes tempos de hidrotermalização, sugerindo uma homogeneidade da distribuição de partículas. Na literatura^{113,114} é reportado que quanto maior a heterogeneidade das partículas, há uma diminuição da área de superfície das zeólitas devido ao maior grau de aglomeração, corroborando aos resultados encontrados na microscopia das zeólitas (FIGURA 4.6).

A fim de avaliar a estabilidade das partículas em suspensão e com isso a capacidade de se manterem dispersas foi realizada a análise de potencial zeta (FIGURA 4.7). O valor de potencial zeta obtido para a zeólita FAU sintetizada em todos os tratamentos de síntese apresentaram carga negativa, sendo estes valores acima de -48 mV. A carga negativa evidenciada no resultado está associada à desprotonação das hidroxilas presentes na superfície da FAU, resultado proveniente dos oxigênios terminais da estrutura quando analisado em pH neutro¹¹⁵. Além disso, valores de potencial zeta acima de 30 mV indicam a alta presença de cargas de superfície, as quais ocasionam repulsão e estabilidade na solução, minimizando a tendência a aglomeração e decantação¹¹⁶.

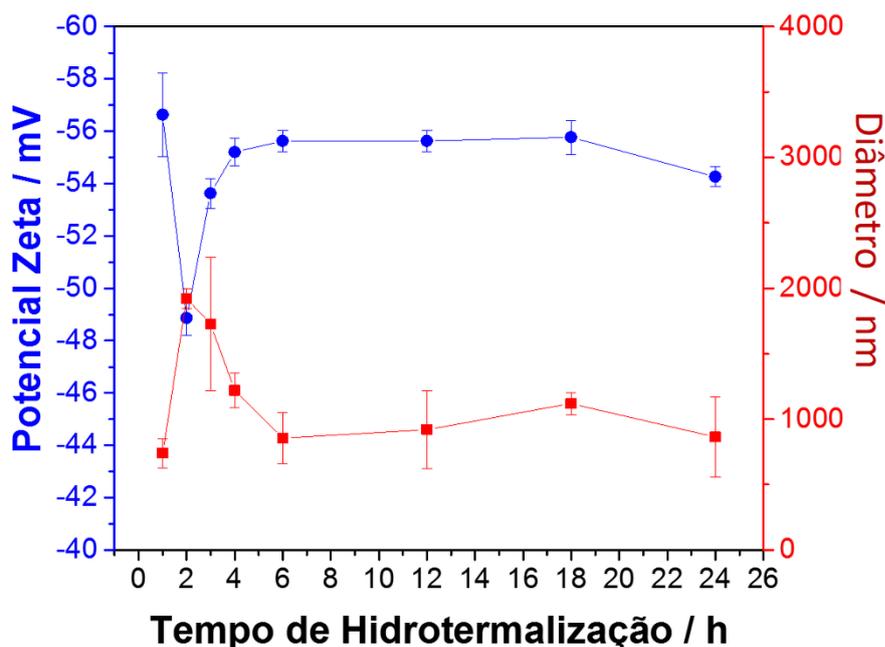


FIGURA 4.7: Estabilidade em meio aquoso da zeólita FAU a partir das medidas de potencial Zeta e diâmetro de aglomerados (DLS).

Por meio da análise de DLS ilustrada na FIGURA 4.7, é possível verificar que essas partículas em solução mantêm-se estáveis, e com baixo índice de aglomeração; uma vez que os resultados evidenciam valores de diâmetro entre 1 a 2 μm , valores discretamente superiores aos encontrados pela microscopia da FAU (FIGURA 4.6.), que apresentaram partículas com diâmetros de 0,5 a 1 μm . Desta forma, a caracterização textural permitiu concluir que foi possível obter zeólita FAU com alta área de superfície e estabilidade em meio aquoso, desejável para possibilitar um material de reforço passível de processamento e reforço em filmes.

A partir da semelhança das propriedades encontradas em todos os tempos de hidrotermalização, foi escolhida a FAU 2 h para prosseguir com os experimentos de modificação de superfície da FAU sódica, uma vez que este exigiu um menor tempo e gasto energético para obtenção da zeólita com elevada área de superfície e pureza de fase.

A partir da FAU foi realizada a troca de cátions Na^+ por Cu^{2+} , a fim de tornar a zeólita ativa como fonte do micronutriente cobre. Como resultado, foi observado pela FIGURA 4.8 a alteração da cor de branca para azul, indicando a

adsorção dos íons Cu^{2+} . Por meio da leitura em um espectrofotômetro de absorção de chamas (FAAS) foi possível quantificar a inserção de cobre, obtendo o valor de $160 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ g}^{-1} \text{ FAU}$. Ao comparar os resultados obtidos no presente trabalho, este se apresenta similar a zeólita FAU Y obtida por Chumee e Pinkham¹¹⁷ que obtiveram valor de 242 mg g^{-1} , indicando assim a intrínseca característica adsorvente da zeólita sintetizada. Nos resultados de fisissorção/dessorção de N_2 , os valores de área de superfície de $605 \text{ m}^2 \text{ g}$ e volume de poros de $0,28 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ apresentam-se bem similares ao observado para FAU antes da modificação (TABELA 4.2), indicando a preservação estrutural da zeólita após o procedimento.

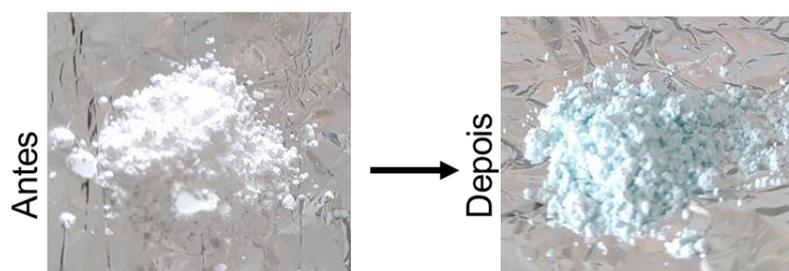


FIGURA 4.8: Modificação de superfície da zeólita FAU com íons Cu^{2+} .

Para a FAU com cobre foi observado no potencial zeta um valor de $-61 \pm 2 \text{ mV}$, valor superior ao encontrado para FAU ($-49 \pm 1 \text{ mV}$). Este aumento é decorrente da troca dos cátions Na^+ por Cu^{2+} , uma vez que um íon de cobre ocuparia dois dos sítios do sódio. Uma vez que estes íons Cu^{2+} estariam espacialmente entre dois sítios para manutenção da neutralidade de cargas, consequentemente, pode ter ocasionado uma maior exposição da carga negativa vinda do oxigênio (O^-) proveniente do tetraédrico de alumínio III (Al^{3+}). De modo, a elucidar a quantidade de troca iônica de Na^+ por Cu^{2+} , foi realizada a digestão ácida das amostras, possibilitando correlacionar a razão de íons $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Na}^+$ (TABELA 4.3).

TABELA 4.3: Razão dos íons Al^{3+} , Na^+ e Cu^{2+} que compõem a zeólita FAU

Zeólita	$\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Na}^+$
FAU	$0,82 \pm 0,02$	-
FAU (Cu^{2+})	$0,67 \pm 0,04$	$0,50 \pm 0,17$

A partir dos resultados é possível verificar uma diminuição da razão $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ da zeólita antes e depois da modificação, com valores de $0,82 \pm 0,02$ e $0,67 \pm 0,04$. Esta diminuição da razão $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ é um indício da troca de íons Na^+ por íons Cu^{2+} , sendo a razão $\text{Cu}^{2+}/\text{Na}^+$ encontrada de $0,50 \pm 0,17$. Desta maneira, a quantidade de íons trocados verificados pela análise de digestão indica um valor em torno de 50% do total de íons. Estes valores da troca iônica podem ser influenciados por fatores como pH, tempo e temperatura, o sal precursor utilizado e afinidade da zeólita com o cátion. Como análise complementar, foi realizada microscopia MEV-EDS (FIGURA 4.9), sendo possível observar nas imagens a presença dos íons Cu^{2+} sobre toda a superfície da FAU.

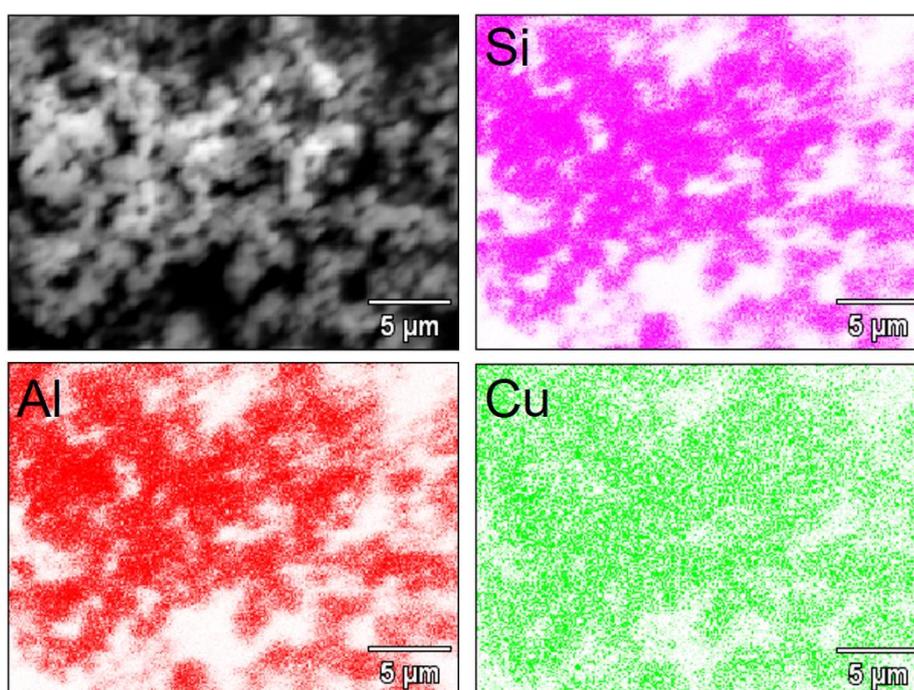


FIGURA 4.9: Mapeamento microscópico de MEV-EDS da zeólita FAU modificada com íons Cu^{2+} .

Pela imagem de MEV-EDS é evidenciada a presença de íons de forma homogênea sobre toda a superfície da FAU, a partir da sobreposição dos elementos Si, Al referentes à zeólita e do Cu (cátion de balanço de cargas). Uma vez verificada a eficiência da troca da FAU com íons Cu^{2+} , iniciou-se avaliação e comparação da liberação destes íons presentes na zeólita com as fontes óxidas a partir do CuO comercial (micrométrica) e nanoparticulada, já que visa-se serem avaliadas como

fertilizantes minerais. Assim, foi realizado o ensaio de solubilidade das partículas como observado pela FIGURA 4.10.

Por meio dos resultados de solubilidade realizados em água (pH neutro) presentes na FIGURA 4.10, é possível observar que o CuO nanoparticulado mostrou uma superior liberação de íons Cu^{2+} com valor de 10 mg L^{-1} após 8 dias, quando comparado ao CuO comercial com o respectivo valor liberado de 1 mg L^{-1} . Este resultado é decorrente da maior reatividade das partículas no tamanho nanométrico, associado à elevada área de superfície e estabilidade de dispersão, possibilitando o menor efeito de aglomeração, favorecendo a solubilidade do óxido. Vale ressaltar, que o ensaio de solubilidade foi feito em meio aquoso neutro, liberando cerca de 1% (800 mg L^{-1}) da quantidade máxima esperada para CuO mesmo na forma nanoparticulada.

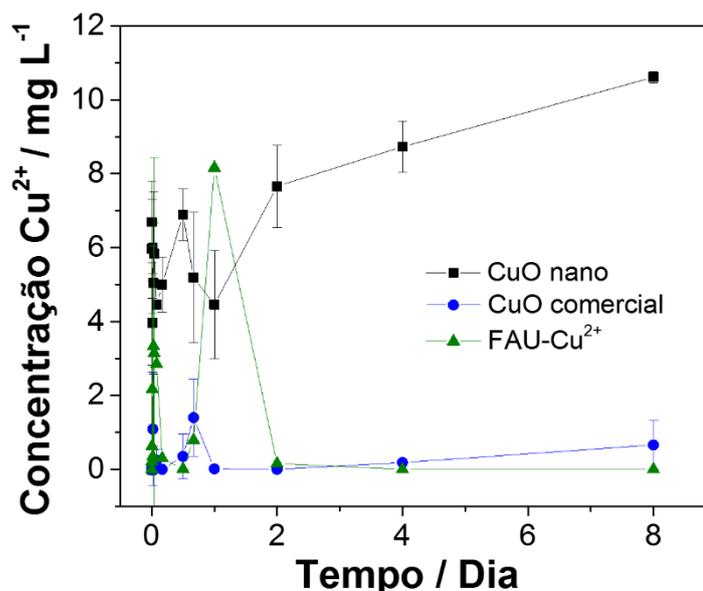


FIGURA 4.10: Ensaio de solubilidade e liberação de íons Cu^{2+} a partir de diferentes fontes em água pH 7 (10 mg do fertilizante em 10 mL de solução aquosa).

A quantidade de íons Cu^{2+} liberados no CuO nanoparticulado após 8 dias em água corresponde a uma concentração 10 vezes superior em relação à forma comercial (FIGURA 4.10a), indicando que o uso de nanopartículas óxidas aumentam a eficiência da disponibilização como fonte de fertilizantes. Em relação à zeólita FAU (Cu^{2+}), a mesma possibilitou uma liberação de 8 mg L^{-1} em apenas um dia, valor correspondente a 5% do total esperado. Este baixo valor, pode ser decorrente da alta afinidade com o cátion associado à liberação em um meio neutro, diminuindo a

reatividade e labilidade na troca de cátions com o meio aquoso. Entretanto, uma vez que o ensaio foi realizado em meio neutro, houve o favorecimento de reações de sorção/dessorção, sendo novamente o íon Cu^{2+} adsorvido pela zeólita. Tal resultado, observado para FAU, foi similar ao encontrado por Yuravaj *et al.*⁷² na liberação de Zn^{2+} , no qual observou nas primeiras 24 horas a liberação de zinco (4 mg L^{-1}) e posteriormente, apresentou uma curva decrescente até 1 mg L^{-1} , mantendo-se constante após 45 dias, indicando uma afinidade pelo íon.

A fim de verificar a capacidade máxima de extração de íons Cu^{2+} dos particulados, foi realizado o ensaio de liberação em meio extrativo de ácido cítrico 2% (m/m) com $\text{pH} < 2$, como apresentado pela FIGURA 4.11.

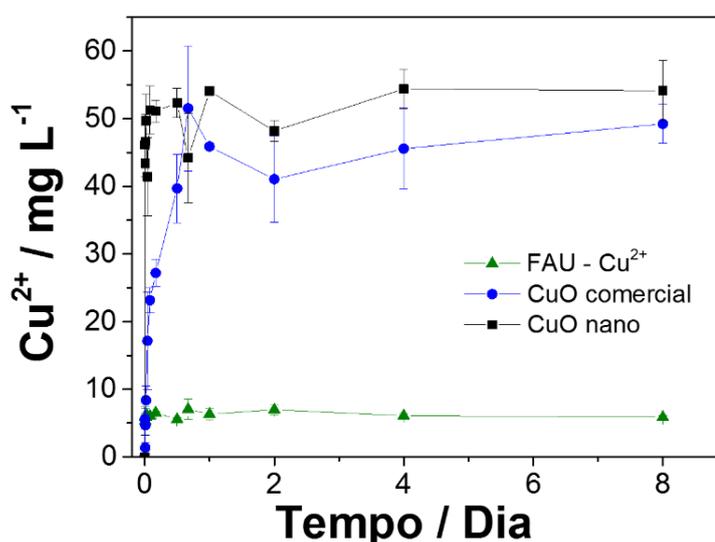


FIGURA 4.11: Ensaio de solubilidade e liberação de íons Cu^{2+} a partir de diferentes fontes em meio extrativo ácido cítrico 2% (m/m) – $\text{pH} < 2$ (5 mg do fertilizante em 50 mL de solução extrativa)

Na Figura 4.11 é verificado que a liberação em meio extrativo possibilitou uma superior liberação de íons Cu^{2+} tanto para forma comercial quanto nanoparticulada, sendo esse resultado atribuído ao fato que óxidos tendem a ter a solubilidade favorecida em meio ácido. Para o CuO nanoparticulado é observado que apresentou a quantidade máxima de liberação logo após a primeira hora, além disso, foi observado valores acima de 40 mg L^{-1} (cerca de 60%), já no início dos primeiros 5 minutos. Em comparação com o CuO comercial, valores similares só foram observados a partir de 6 h de liberação, demonstrando um comportamento mais lento quando comparado à forma nanométrica. Assim, tanto CuO comercial quanto nanoparticulado conseguiram liberar mais de 70% dos íons Cu^{2+} durante o período

de 8 dias, sendo superior quando liberado em meio neutro. A maior velocidade de solubilização observada para o CuO na forma de nanopartículas é desejável, já que as plantas absorvem o micronutriente na forma iônica, e quanto mais tempo demorar para solubilizar o particulado, maior a probabilidade de lixiviação e complexação em formas não absorvíveis.

Na FIGURA 4.11, verifica-se que FAU apresentou quantidade similar observada de íons Cu^{2+} em água em torno de 8 mg L^{-1} , correspondendo a cerca de 45% da quantidade máxima disponível, comprovando assim uma maior eficiência extrativa da zeólita quando comparada em pH neutro (FIGURA 4.10). Entretanto, na liberação dos íons Cu^{2+} , em meio extrativo de ácido cítrico, não foi observado o processo de adsorção como verificado em água. Este resultado é devido aos íons Cu^{2+} liberados em contato ácido cítrico, que possibilitou a complexação com íons citrato presentes no meio aquoso. Desta maneira, pelos materiais obtidos, foi verificado que a liberação dos íons Cu^{2+} a partir das fontes de CuO foram superiores quando comparadas à FAU, sendo decorrente da menor presença do íon por grama de material. Para melhor elucidação do efeito do meio extrativo para disponibilização dos íons Cu^{2+} a partir da FAU e do CuO comercial e/ou nanoparticulado ao final de 8 dias, foram organizados os resultados de liberação em porcentagem na FIGURA 4.12.

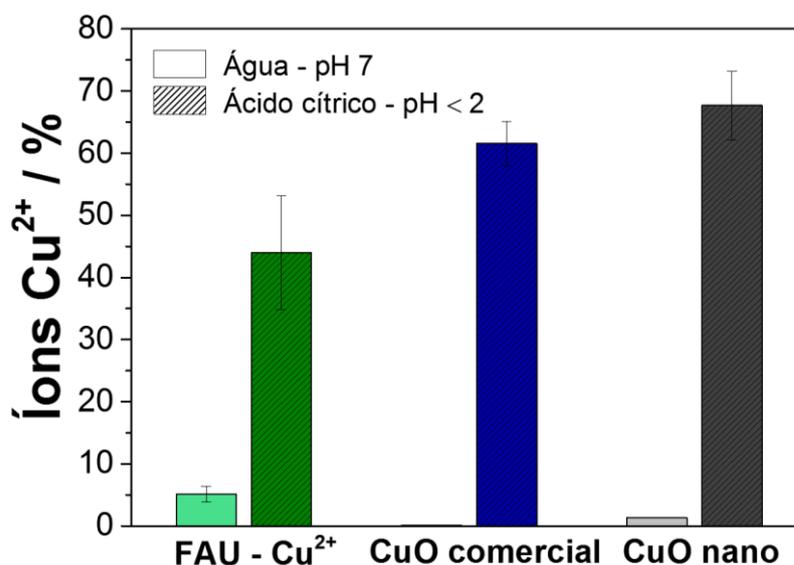


FIGURA 4.12: Comparação da porcentagem máxima liberada de íons Cu^{2+} em água e em meio extrativo de ácido cítrico 2% (m/m) no período de 8 dias.

A partir da FIGURA 4.12 é observado que todas os fertilizantes apresentam um comportamento superior de liberação em meio extrativo de ácido cítrico 2% (m/m) quando comparado ao meio aquoso neutro. Ademais, as fontes minerais possibilitaram a liberação de no mínimo 50% do nutriente cobre após 8 dias.

Uma vez conhecido o comportamento de liberação das partículas, buscou-se compreender como procederia a interação com as plantas. Para tal, foi utilizada uma concentração de 100 mg L^{-1} de partículas, as quais poderiam influenciar em nível microscópico e celular no desenvolvimento de sementes de agrião da terra. Os resultados da germinação estão apresentados na FIGURA 4.13.

Como observado pela FIGURA 4.13 é possível visualizar que as sementes na ausência de particulados apresentou um desenvolvimento normal, possibilitando a germinação após 4 dias e crescimento de raiz com um comprimento aproximado de 1 cm. Tal efeito, também foi verificado para as sementes expostas para FAU (Cu^{2+}), podendo indicar uma baixa toxicidade do material nas condições de 100 mg L^{-1} , devido a menor concentração de íons Cu^{2+} disponíveis. Entretanto, ao observar as raízes que foram submetidas por 1 h na presença de CuO tanto comercial quanto nanoparticulada, verificou-se que ambas apresentaram um tamanho inferior de raízes na faixa de 0,5 cm, indicando um menor grau de desenvolvimento radicular. Desta forma, indica-se que os óxidos apresentaram um efeito de nocividade superior ao encontrado para FAU.

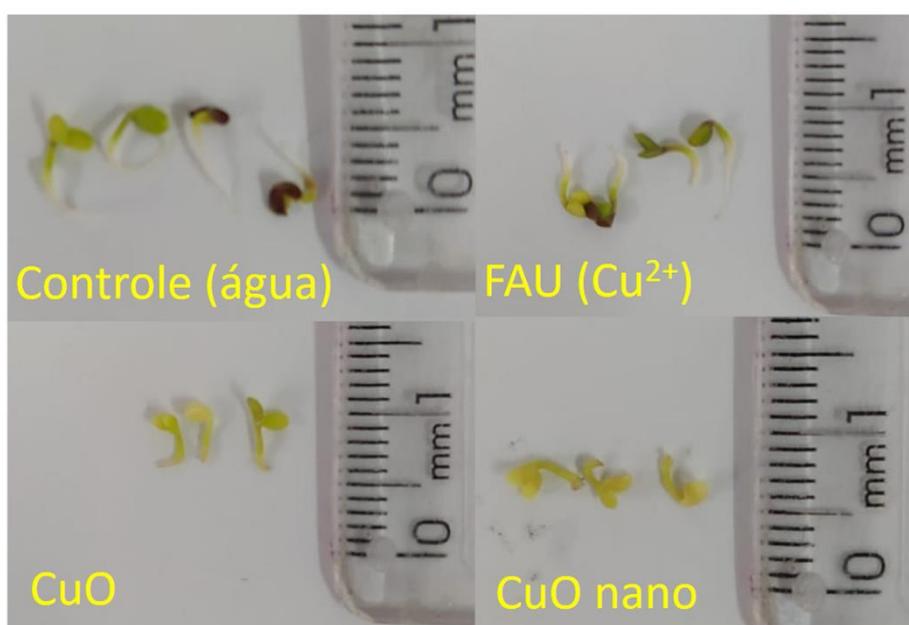


FIGURA 4.13: Citotoxicidade das partículas de FAU (Cu^{2+}), CuO comercial e nanoparticulado em sementes de agrião.

De modo a quantificar a nocividade, foi avaliado o nível de viabilidade destas sementes, ou seja, quantas sobreviveram e se desenvolveram após a exposição aos particulados, sendo apresentado pela TABELA 4.4. Os resultados indicam, que apesar do retardo no desenvolvimento da planta, a exposição de 1 h com 100 mg L^{-1} , não ocasionou a morte significativa das sementes, uma vez que o nível de viabilidade do desenvolvimento das raízes se manteve similar àquelas que não tiveram contato, acima de 90%. Contudo, é verificado que a presença dos particulados nesta concentração promoveu algum nível de toxicidade, evidenciado pelo baixo desenvolvimento comparado ao controle.

TABELA 4.4: Desenvolvimento de raízes de agrião expostas por partículas de cobre

	Viabilidade de raízes (%)	Diâmetro da raiz (mm)	
		Superior	Inferior
Controle	96 ± 3	215 ± 39	78 ± 31
FAU (Cu²⁺)	92 ± 2	212 ± 18	151 ± 70
CuO comercial	93 ± 3	215 ± 37	187 ± 41
CuO nano	91 ± 5	220 ± 40	216 ± 47

De forma a analisar microscopicamente as raízes, foi medido o diâmetro das mesmas, na parte superior e inferior, possibilitando avaliar o grau alongação, uma vez que quanto mais desenvolvida há consecutivamente uma diferença de espessura da parte superior (próxima a semente) e inferior das raízes. Nos resultados apresentados pela TABELA 4.4 e FIGURA 4.12 é possível observar que todos os materiais apresentam o diâmetro de espessura na faixa de 200 mm, entretanto com a presença das partículas o diâmetro das raízes na parte inferior torna-se cada vez mais equivalente a parte de cima, indicado pelo menor desenvolvimento radicular.

Por meio da FIGURA 4.14 é possível verificar que as raízes após 4 dias de germinação já apresentaram raízes radiculares, sendo estas mais evidenciadas nas sementes de controle, seguido pela FAU e CuO comercial. Este aparecimento das raízes radiculares é um indicativo do desenvolvimento adequado das raízes e a atividade metabólica ativa. Por meio das imagens de microscópico é claramente elucidado a diferença de espessura de raízes (superior/inferior) esperado para uma planta no tempo ideal de crescimento.

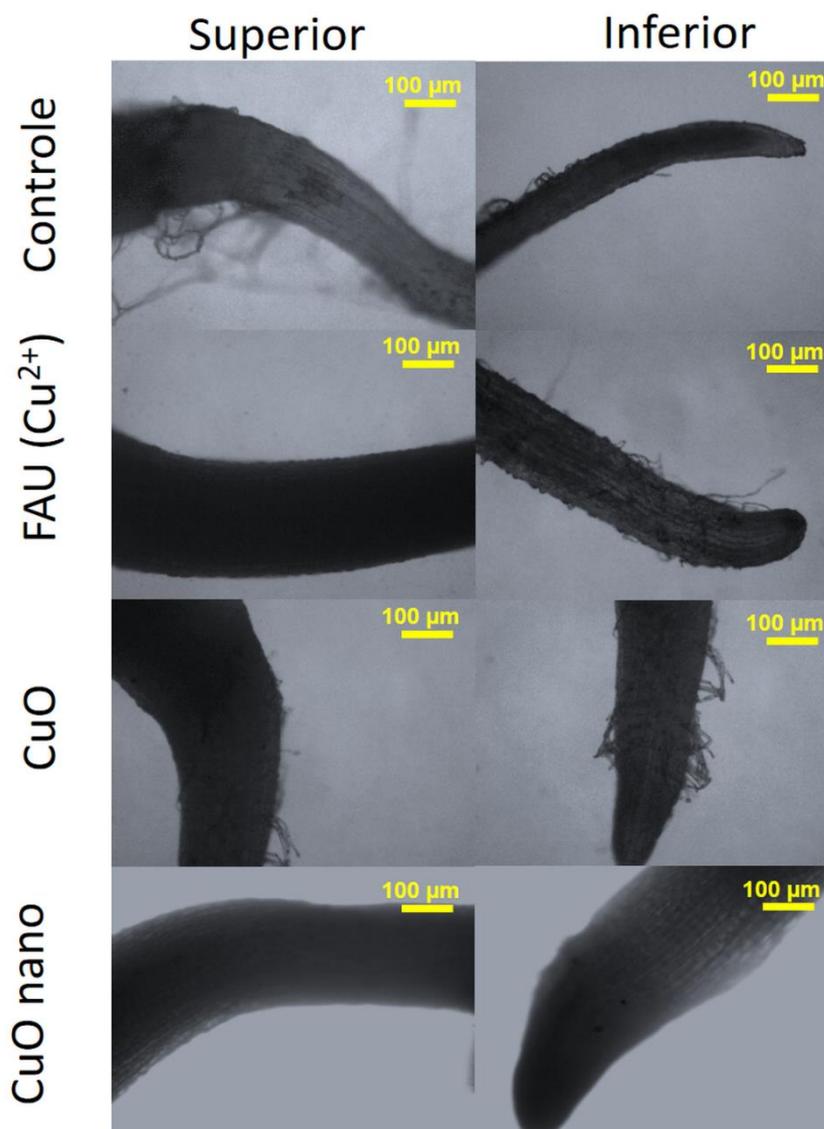


FIGURA 4.14: Imagens de microscopia ótica das raízes de agrião expostas a FAU (Cu^{2+}), CuO comercial e nanoparticulado após 1 h e na concentração de 100 mg L^{-1} .

Para o CuO nanoparticulado como já dito, foi observado o encurtamento do comprimento da raiz, e diâmetros similares ao longo de toda parte radicular, demonstrando o menor grau de desenvolvimento, e conseqüentemente, um nível de toxicidade. Resultado similar, foi encontrado na literatura^{118,119}, em que apesar de não afetar a germinação, suprimiu a elongação das raízes. Este resultado pode ser decorrente do acúmulo de partículas na superfície ocasionando stress oxidativo na planta. O maior grau de toxicidade encontrado para as fontes de cobre tanto comercial quanto nanopartículas é decorrente tanto da solubilização dos íons Cu^{2+} , quanto pela interação e adesão das partículas dos óxidos na superfície da planta. Perreault *et al.*¹²⁰

verificaram que tanto nanopartículas de CuO quanto o íon Cu^{2+} promoviam alterações nas atividades metabólicas as plantas de lentilha (48 h de exposição), atribuindo a desativação da fotossíntese, maior dissipação de energia térmica e diminuição de transporte de elétrons. Stampoulis, Sinha e White¹²¹ verificaram que a aplicação de nanopartículas de CuO na concentração de 1000 mg L^{-1} reduziu cerca de 90% da quantidade de biomassa em sementes de abobrinha, após exposição e incubação após 14 dias. Além disso, verificaram que a concentração máxima para crescimento das plantas era de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$. No trabalho desenvolvido por Sha e Belozerova¹²² verificaram um aumento do crescimento das raízes de alface em 40% e 90% quando aplicada concentrações de Cu de 130 e 600 mg Cu por kg^{-1} de planta. Desta forma, as nanopartículas de CuO tornam-se um atrativo em otimizar a produtividade e o desenvolvimento de plantas quando aplicados em concentração adequada.

No caso da zeólita FAU, o menor grau de toxicidade encontrado, em meio aquoso nestas concentrações pode ser decorrente da menor quantidade de íons Cu^{2+} presentes na troca iônica, bem como um menor efeito de nocividade na superfície das raízes, devido à alta dispersão em água. Che *et al.*¹²³ avaliaram a toxicidade de íons Cu^{2+} e CuO nanoparticulado em microalgas, e verificaram que o óxido foi tão nocivo quanto os íons livres. Os autores atribuíram esta toxicidade decorrente da liberação de íons Cu^{2+} pelo CuO, que podiam ocasionar alterações e a destruição da camada do cloroplasto, a qual contém os pigmentos para realização da fotossíntese, e a consecutiva conversão da energia solar em energia. Assim nos resultados observados pelas imagens de microscopia (FIGURA 4.14) e pelo menor desenvolvimento radicular (TABELA 4.4), o CuO tanto na forma comercial (micrométrica) quanto nanoparticulada apresentaram uma toxicidade superior comparada à FAU (100 mg L^{-1}), podendo ser atribuída tanto a menor quantidade presente comparada ao CuO, quanto a liberação dos íons Cu^{2+} , influenciando na toxicidade dos particulados na superfície das raízes. A citotoxicidade de um material em plantas depende de vários fatores como tipo, concentração e estabilidade (solubilização), a planta e a fase de crescimento que a mesma se encontra. Um dos principais mecanismos de ação encontra-se a formação de espécies oxidantes reativas (ROS), as quais podem promover danos ao DNA, proteínas, balanço iônico das células, degradação oxidativa de lipídios e das membranas, até a morte celular¹²⁴. Vale destacar que as nanopartículas possibilitaram uma maior disponibilização do

micronutriente quando comparado a forma comercial, podendo assim minimizar custos e quantidade de fertilizante aplicado para alcançar o efeito desejável.

Dessa maneira, o CuO nanoparticulado mostrou uma maior capacidade de liberação de íons Cu^{2+} quando comparado a forma micrométrica tanto em meio aquoso neutro como em meio extrativo. No entanto, os óxidos apresentaram uma maior toxicidade comparada a zeólita, mesmo liberando uma maior quantidade de íons Cu^{2+} em meio neutro, sendo atribuído este resultado a menor deposição da FAU na superfície da planta. Vale ressaltar, que a concentração de 100 mg L^{-1} utilizada no ensaio é superior a aplicada no solo (Cu^{2+} mg por hectare de solo), tendo o intuito de verificar o comportamento em uma faixa de toxicidade, possibilitando inferir uma comparação significativa. Assim, dentre os particulados o CuO foi que apresentou uma melhor resposta de aplicação como fertilizante, devido à maior capacidade extrativa de CuO, além da superior relação de gramas de Cu / gramas de fertilizante (comparada a FAU).

Uma vez compreendido o comportamento e as características de solubilidade, liberação de íons Cu^{2+} e toxicidade, visou-se a inserção das partículas em filmes de amido biodegradável de forma a permitir o maior controle na disponibilização e uso em solo.

4.2. Caracterização dos Filmes compósitos de amido

A seguir tem-se as caracterizações dos resultados referentes aos filmes de amido plastificados com diferentes concentrações de ureia, com posterior inserção dos materiais de reforço baseados na zeólita FAU e CuO, e modificados com ácido cítrico, possibilitando obter as matrizes dos sachês de amido.

4.2.1. Filmes de Amido (TPS)

Inicialmente, foram analisadas as espessuras e as características da superfície fraturada a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura por meio de uma fratura criogênica, sendo possível observar a seção transversal dos filmes na FIGURA 4.15.

Ao observar as imagens obtidas, pode-se concluir que não houve alteração da espessura dos filmes a partir da incorporação da ureia, mantendo-se constante. Além disso, não foi possível observar a presença de bolhas ou de grânulos de amido na superfície da fratura em nenhuma das formulações. Desta maneira, os filmes de 3% (m/m) até 28% (m/m) de plastificante apresentaram uma aparente constância da textura com a variação da quantidade de ureia.

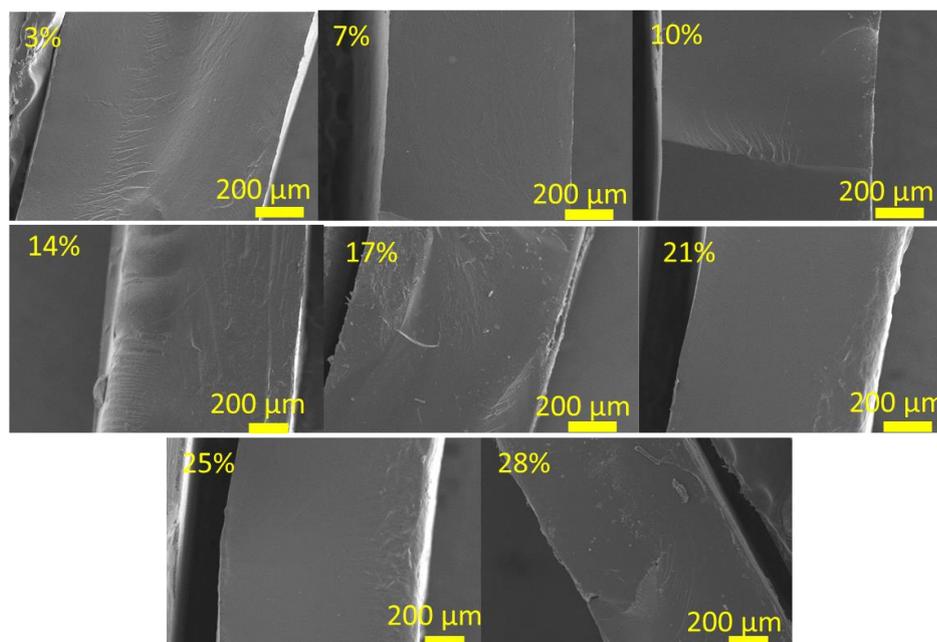


FIGURA 4.15: Imagens microscópicas (MEV) de fratura de filmes de amido com diferentes concentrações de ureia.

O resultado de homogeneidade e baixa granulação superficial observado é um indicativo que o processamento realizado de mistura e homogeneização, mesmo com diferentes concentrações de plastificante possibilitou a gelatinização e plastificação das unidades de amilose e amilopectina que formam o amido¹²⁵.

Sendo verificada a superfície dos filmes, foram avaliadas as alterações nas características estruturais a partir da análise de DRX. A FIGURA 4.16 ilustra os difratogramas para os filmes obtidos pelo processamento com diferentes concentrações de ureia. A partir dos difratogramas foi possível observar um halo amorfo e picos com 2θ localizados em $13,5^\circ$, $17,7^\circ$, $19,5^\circ$ e 22° característicos da semicristalinidade do amido¹²⁶. A ausência de picos adicionais e alterações estruturais com variação de ureia, indicam que pode ter ocorrido ou não uma

interação com o plastificante durante o processo de termoplastização. Entretanto, com o aumento da concentração da ureia é evidenciado uma maior definição do pico em 22° , podendo ser atribuído a um efeito caotrópico intrínseco deste plastificante, possibilitando um aumento da interação intramolecular¹²⁷.

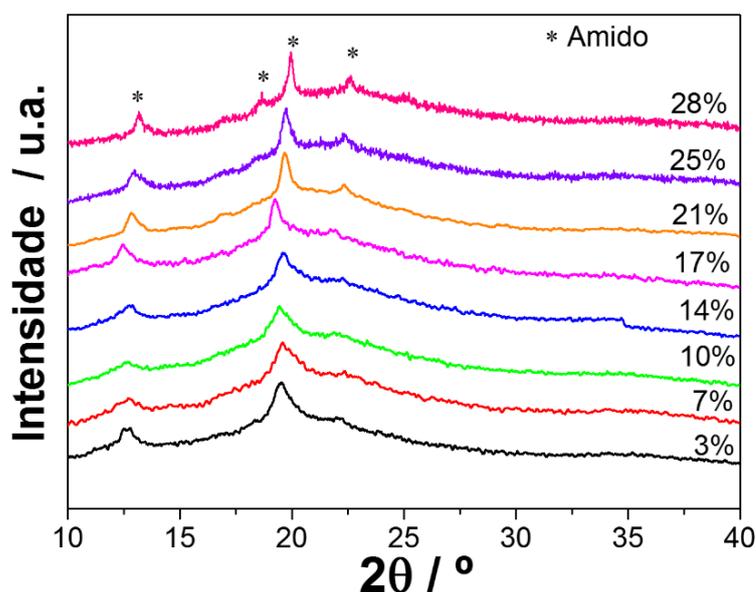


FIGURA 4.16: DRX dos filmes de amido plastificados com diferentes concentrações de ureia.

A fim de compreender a estrutura dos filmes, foi realizado também a análise de FTIR, de modo a complementar os resultados observados pelo difratograma de DRX. Na Figura 4.15 é possível verificar uma larga banda vibracional na região próxima a $927,8\text{ cm}^{-1}$ e 1023 cm^{-1} , atribuídas às vibrações das ligações C-O-C, presentes nas cadeias de glicose 1-4, e das ligações entre hidrogênio e oxigênio presentes nos anéis de glicose (C-O-H), respectivamente¹²⁸. Além disso, há uma banda em 1645 cm^{-1} e outra banda larga intensa em 3389 cm^{-1} atribuídas à presença de água e de grupos hidroxila (O-H). Já a presença de ureia é verificada na região de 1718 cm^{-1} , referente à vibração do grupo éster. É possível verificar que nesta região há um desdobramento da vibração com o aumento da concentração, além de um deslocamento para menor número de onda, indicando alterações de interação da matriz com o plastificante¹²⁹.

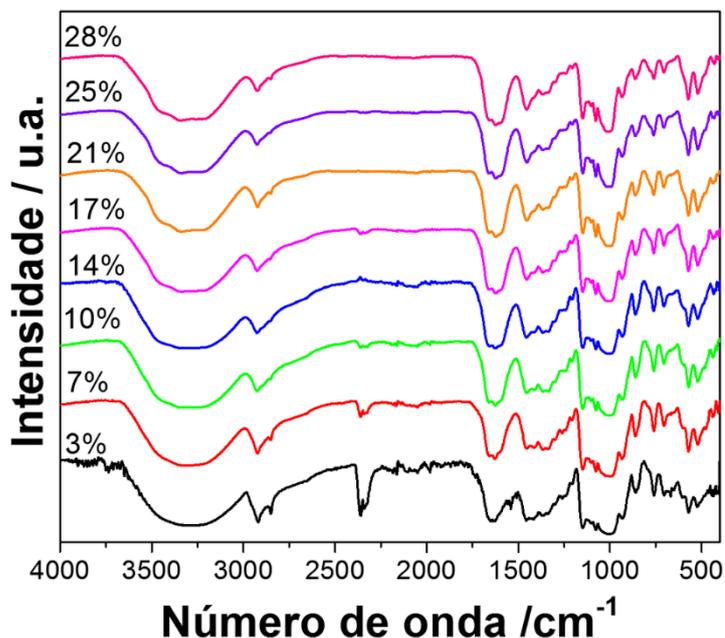


FIGURA 4.17: Espectros de FTIR dos filmes de amido com variação da concentração de ureia.

Além disso, é verificado para a ureia a vibração $991,4 \text{ cm}^{-1}$ referente a interação com amido, e três modos vibracionais localizados em 1659 cm^{-1} , 1626 cm^{-1} e 1453 cm^{-1} , relacionados aos estiramentos das ligações C-O, N-H e C-N, respectivamente. Na região entre em 3449 e 3339 cm^{-1} há bandas pertencentes a ureia, sendo associadas à ligação de hidrogênio (N-H), vibrações cada vez mais evidentes com o aumento da concentração do plastificante^{130,131}. Desta maneira, é possível que durante o processo de plastificação do amido com ureia, devido ao efeito caotrópico da mesma, possibilitou a formação de interações entre o plastificante e o amido. Ademais as duas vibrações localizadas a cerca de 2900 cm^{-1} , região vibracional da ligação CH presente nos anéis de glicose, diminui com o aumento da concentração de ureia, indicando que o plastificante caotrópico ocasionou alterações na mobilidade das cadeias poliméricas.

Ao analisar os efeitos da ureia nos filmes de amido, principalmente nas propriedades mecânicas, é possível verificar variações da resistência à tração e do módulo elástico, como observado pela FIGURA 4.18. Analisando os dados das concentrações de 3 a 28% (m/m) de plastificante, foi observado uma significativa queda das resistências à tração com o aumento de ureia de 20 MPa e decaindo para 0,89 MPa. Por sua vez, o módulo elástico aumentou nos filmes de 40% para 130%

com o aumento da concentração do plastificante. Comparando os presentes resultados com os obtidos por Pushpadass *et al.*¹³², em que os autores verificaram a diminuição da resistência à tração dos filmes com o aumento da concentração de ureia, sendo uma consequência da interação do plastificante com as cadeias de amido ocasionado pelo aumento do volume livre entre as cadeias de amido termoplástico. O aumento no módulo elástico, segundo Lourdin *et al.*¹³³, é uma característica típica e esperada com a elevação da porcentagem de plastificantes nos filmes de amido, uma vez que possui um sistema plastificante de polímero dúctil.

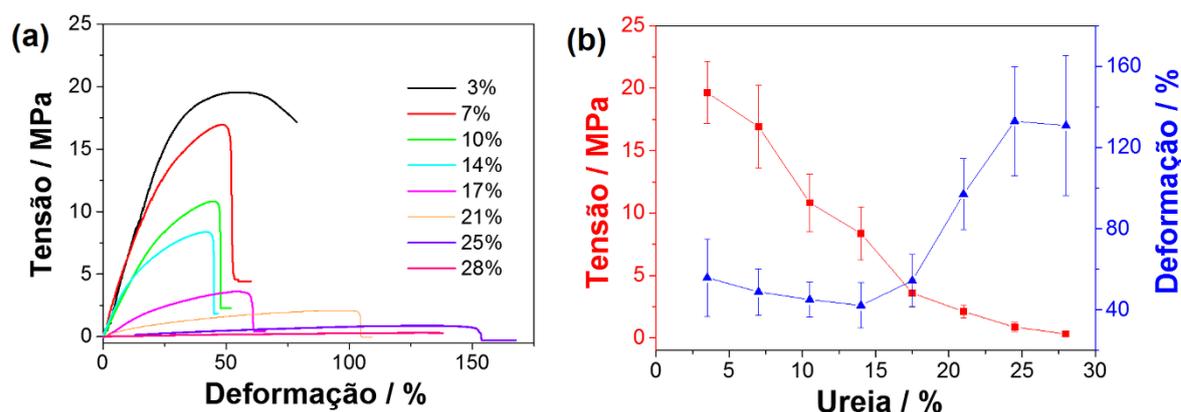


FIGURA 4.18: Resistência à tração dos filmes de amido com ureia (a) e variação das propriedades mecânicas com concentração do plastificante (b).

Esta diminuição da resistência à tração e o aumento da deformação com variação da concentração de 3 a 28% (m/m) é decorrente da interação do plastificante ureia com as cadeias poliméricas de amido e a respectiva capacidade de plastificação. Entretanto, em concentrações maiores, é verificado que não há um crescente aumento da deformação. Segundo os autores Wang, Cheng e Zhu¹³⁴ este resultado em concentrações altas de ureia é devido a supersaturação de plastificante que pode levar a separação de fase no filme. Desta forma, ao comparar os resultados observados pela FIGURA 4.16, foi escolhido o filme contendo 25% (m/m) de ureia, uma vez que ele apresentou o máximo de deformação, similar ao encontrado para concentração superior de 28% (m/m).

De modo a compreender o comportamento dos filmes em meio aquoso, foram submersos filmes 2x2 cm em água destilada e observados os efeitos ao longo de 15 dias (FIGURA 4.19). Nos resultados foi possível observar que os filmes a partir da concentração de 10% (m/m) de ureia apresentaram-se bastante estáveis, ocorrendo o inchamento sem o rompimento do filme.

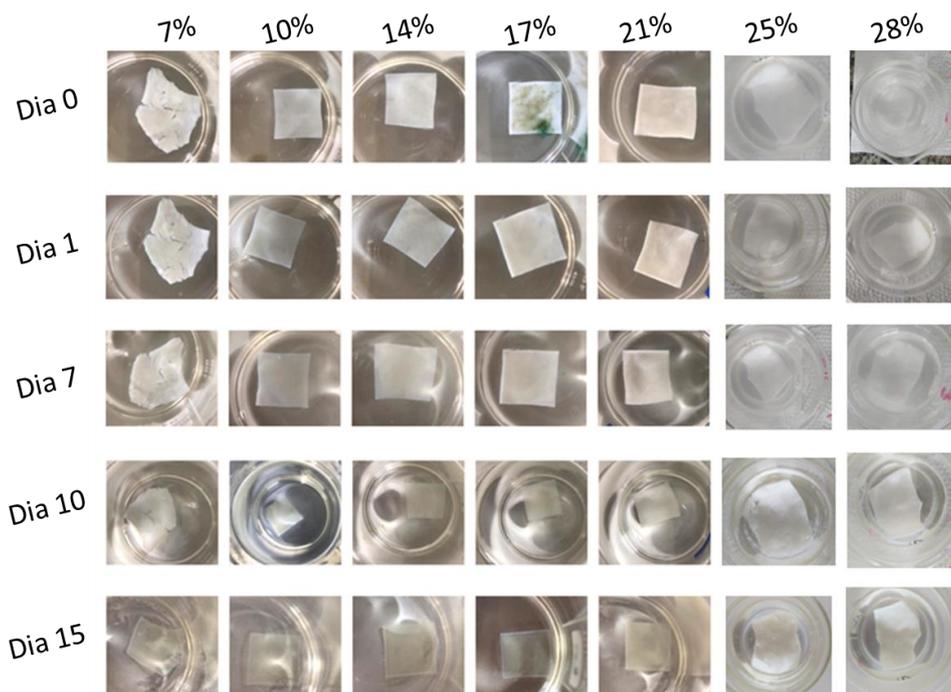


FIGURA 4.19: Comportamento de solubilidade dos filmes de amido após 15 dias de exposição em meio aquoso neutro.

Este inchamento e degradação da estrutura dos filmes é decorrente da alta hidrofiliabilidade do amido e baixa plastificação, tornando-o susceptível a adsorção de água. Contudo, os filmes obtidos em concentrações superiores de 10% $m\ m^{-1}$ apresentaram uma aparente estabilidade em água, uma vez que não foi evidenciado o rompimento do filme. Desta forma, indica-se que o processamento possibilitou uma boa interação da cadeia polimérica e o plastificante durante o processo de termoplastificação.

Uma vez compreendidas as características iniciais dos filmes de amido plastificados com ureia, foi escolhido o material contendo 25% (m/m) de plastificante para realização da etapa de adição de ácido cítrico e dos materiais de reforço, com o intuito de promover as propriedades dos filmes que compõem os sachês.

4.2.2. Filmes de Amido com ácido cítrico e reforçados com CuO e FAU

Após a obtenção da matriz base de amido com ureia (25% m/m), iniciou-se o processo de inserção de reforço cerâmico e modificação com ácido cítrico. Devido à grande variedade de filmes processados realizou-se o uso de

nomenclaturas para melhor exposição dos resultados, como apresentado pela TABELA 4.5.

TABELA 4.5: Tabela de nomenclatura dos filmes compósitos obtidos a partir da composição do material de reforço e presença/ausência de ácido cítrico.

Nomeclatura	Material de reforço	Concentração (%)	Ácido cítrico
Puro	-	-	-
AC	-	-	X
FAU1	FAU	1	-
FAU3	FAU	3	-
FAU5	FAU	5	-
ACFAU3	FAU	3	X
CuO1	CuO comercial	1	-
CuO3	CuO comercial	3	-
CuO5	CuO comercial	5	-
CuOnano1	CuO nanoparticulado	1	-
ACCuOnano1	CuO nanoparticulado	1	X

Obs.: X – presença de ácido cítrico 3% (m/m)

A partir da inserção de materiais de reforço e da modificação com ácido cítrico na matriz dos filmes de amido, visou o melhor desempenho nas propriedades de barreira, bem como o aumento da resistência à tração. Inicialmente, foi avaliado o efeito de barreira de permeabilidade à passagem de vapor de água por meio da análise de WVP. Pelos resultados apresentados na FIGURA 4.20, é possível verificar que a presença da inserção dos particulados de cobre em sua maioria possibilitaram um filme menos susceptível a passagem do vapor de água. No caso da FAU é verificado que o menor valor de WVP encontrado foi para a concentração de 3% (m/m), ou seja, com o melhor desempenho de barreira, diminuindo o valor encontrado para o filme puro de $2,27 \cdot 10^{-5} \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para $2,15 \cdot 10^{-5} \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

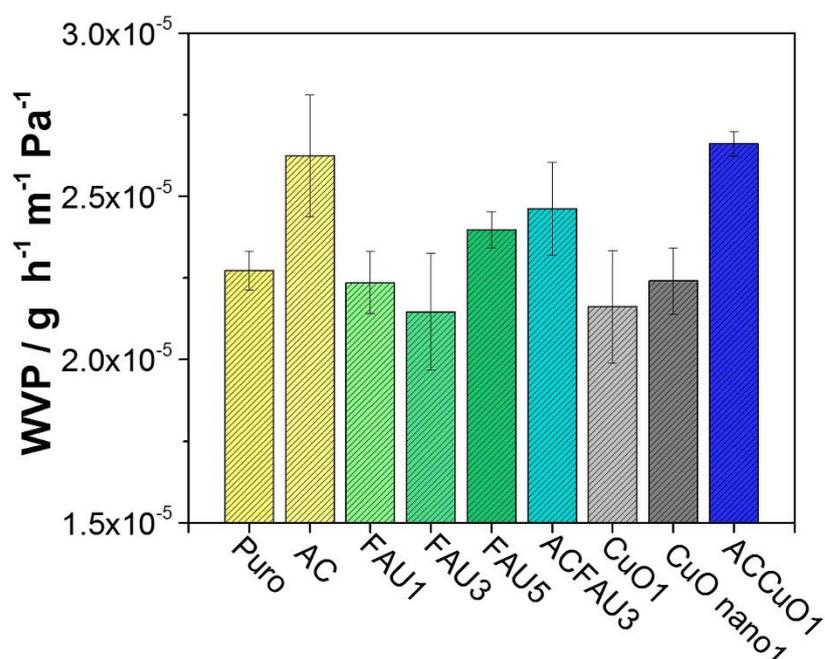


FIGURA 4.20: Resistência à permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido com diferentes reforços cerâmicos.

Ao aumentar a concentração de 3% para 5% (m/m) de FAU, houve um aumento do valor de WVP de $2,15 \cdot 10^{-5} \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, este valor superior indica que com o aumento da presença da zeólita nesta concentração houve uma saturação da capacidade de sorção de água pela FAU, o que ocasionou a difusão do vapor de água pela matriz de amido. Segundo Weiss *et al.*¹³⁵, quando há uma carga de reforço presente na matriz polimérica, a mesma ocasiona a formação de um caminho tortuoso para a difusão do vapor de água, dificultando a passagem pela matriz do filme.

Para os materiais de reforço baseados em CuO, tanto comercial quanto na forma nanoparticulada (1% m/m), verificou-se uma similar diminuição encontrada para a FAU 3% (m/m) dos valores de WVP correspondentes à $2,16 \cdot 10^{-5} \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ e $2,24 \cdot 10^{-5} \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, respectivamente. Todavia, pode-se observar na FIGURA 4.20, que não houve uma variação significativa do material puro e na presença dos reforços cerâmicos, independente do material utilizado e da concentração adicionada à matriz de amido. Uma possível explicação é decorrente do processamento aplicado, uma vez que a termoplastização favorece uma grande perda de água, levando a desidratação do amido. Fakhouri *et al.*¹³⁶ verificaram que dependendo do

método aplicado para obtenção das blendas de amido e gelatina, o mesmo promovia a obtenção de filmes com diferentes graus de permeabilidade ao vapor de água. Dentre os métodos avaliados o de *casting* foi o que possibilitou o menor valor de WVP em torno de $2,5 \text{ g mm m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$, quando comparado com os métodos de prensagem ($6 \text{ g mm m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$), extrusão à quente ($10 \text{ g mm m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$) e termoprensagem ($23 \text{ g mm m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$). Estes maiores valores, indicam que processos em que haja uma maior perda de água, favorecem uma sensibilidade superior à interação com a água do ambiente.

Além disso, o transporte de vapor de água está conectado aos outros parâmetros tais como a fonte de amido utilizada, o tipo e quantidade de plastificante, bem como as condições de processamento e armazenamento¹³⁷. Bourtom et al.¹³⁸ verificaram que dependendo do plastificante e da respectiva concentração em blendas de amido de arroz com quitosana houve uma variação dos valores de WVP. Os autores verificaram que com o aumento da concentração de 20 a 60% de plastificante, e que o uso de glicerol, ao invés de sorbitol e polietilenoglicol, houve um aumento significativo do WVP de cerca de $5 \text{ g mm m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ para $30 \text{ g mm m}^{-2} \text{ dia}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$. Os autores atribuíram este resultado às alterações da rede polimérica, tornando-a menos densa, ou seja, com maior volume livre, dando mobilidade para as cadeias adsorverem/dessorverem as moléculas de água. No caso do plastificante ureia, há o favorecimento de fortes interações de ligações de hidrogênio com as hidroxilas das cadeias do amido, tornando a passagem da água mais susceptível. Tal fator quando associado à elevada concentração usada de 25% (m/m) e em um armazenamento em ambiente aberto, podem ter contribuído para menor eficiência da barreira verificada com adição dos materiais de reforço no presente trabalho.

Pela FIGURA 4.20 é possível verificar que a presença de ácido cítrico como aditivo 3% (m/m) na formulação promoveu a maior permeabilidade à passagem de vapor de água, com um aumento de até 15%. Este resultado pode ser decorrente da baixa quantidade de ácido cítrico e do tempo de processamento aplicado, os quais não possibilitaram a esterificação do filme. Neste caso, o ácido cítrico atuou como um aditivo entre as cadeias poliméricas do amido, aumentando o grau de hidratação e possibilitando a maior permeabilidade das moléculas de vapor de água. Tal resultado, corrobora com o encontrado na literatura¹³⁹, em que o processo de *crosslinking* ou esterificação do amido é altamente dependente de vários parâmetros como temperatura e pH, para que ocorra a interação do ácido cítrico com as hidroxilas

presentes na cadeia de glicose do polímero^{140,141}. Assim, o processamento realizado a 110°C, com 3% (m/m) de ácido cítrico e durante 4 minutos neste processamento, pode não ter sido suficiente para favorecer a completa esterificação do amido, tornando a matriz parcialmente susceptível a passagem de vapor de água.

Posteriormente, a fim de compreender os efeitos nas propriedades das matrizes de amido com a inserção de materiais de reforço, foi realizado o ensaio mecânico de resistência à tração, como apresentado pela FIGURA 4.21 e TABELA 4.6. Nos resultados foi verificado que a inserção da FAU promoveu um aumento significativo do aumento da resistência à tração de $0,87 \pm 0,40$ MPa para $1,85 \pm 0,09$ MPa, com 3% (m/m) de material de reforço, sendo este valor superior em cerca de 113%. Para concentração de 5% de zeólita, foi observado um declínio da resposta mecânica comparada com o filme 3% (m/m), indicando que o aumento da concentração da FAU pode estar iniciando um aumento da aglomeração de partículas e fragilização do filme. Tal resultado, corrobora com o observado na propriedade de barreira ao vapor de água (WVP), apresentado anteriormente (FIGURA 4.20), indicando que esta concentração possibilitou uma menor dispersão e homogeneidade na matriz do filme.

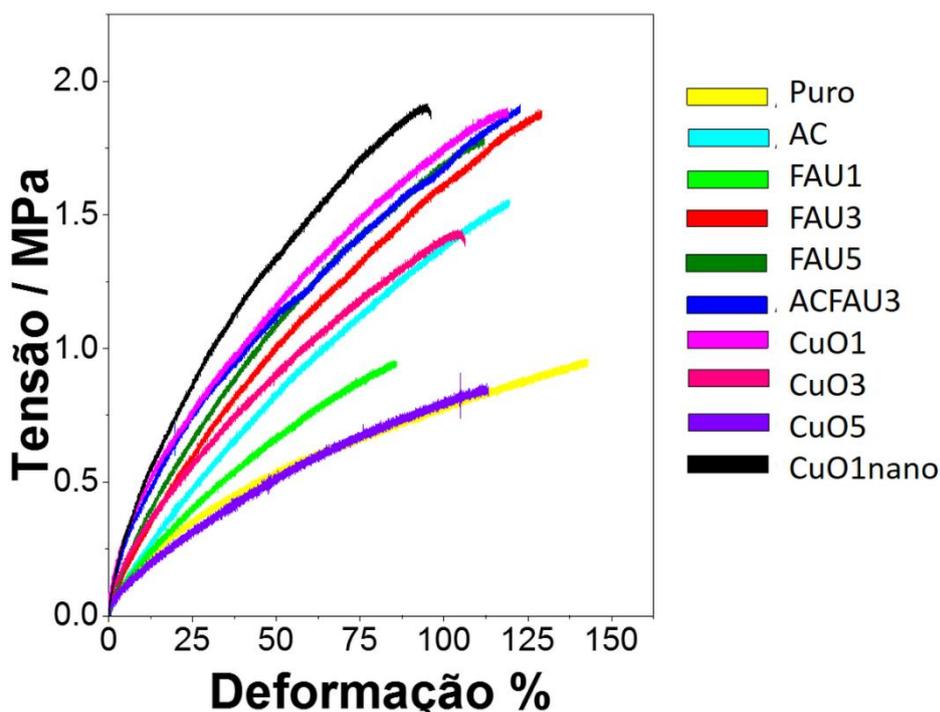


FIGURA 4.21: Resistência à tração dos filmes de amido com diferentes reforços cerâmicos.

TABELA 4.6: Resposta mecânica dos filmes de amido com FAU e CuO

Filme	Resistência a Tensão (Mpa)	Elongação (%)
Puro	0,87 ±0,40	133 ±7
AC	1,55 ±0,22	135 ±27
FAU1	1,10 ±0,31	92 ±34
FAU3	1,85 ±0,09	125 ±19
FAU5	1,70 ±0,13	114 ±13
ACFAU3	1,95 ±0,14	134 ±14
CuO1	1,77 ±0,26	123 ±16
CuO3	1,32 ±0,14	102 ±10
CuO5	1,04 ±0,24	105 ±25
CuOnano1	1,92 ±0,09	105 ±19

Para o filme de FAU 3% (m/m) na presença de ácido cítrico, foi observado um aumento da resistência à tração ($1,95 \pm 0,14$ MPa) em cerca de 5,4%, quando comparado ao filme sem o aditivo. Esta menor sensibilidade entre os filmes pode ter sido decorrente da baixa eficiência do processo realizado para esterificação ou *crosslinking* com as cadeias poliméricas de amido durante o processo de termoplastização. Reddy e Yang¹⁴² verificaram o efeito da concentração do ácido cítrico e do intervalo de processamento entre 1 a 10 minutos nas propriedades dos filmes de amido obtidos por *casting*. Os autores verificaram que o melhor tempo para esterificação foi de 6 minutos aumentando a tração em cerca de 5 MPa para 25 MPa, na presença de 5% (m/m) de ácido cítrico. Assim, as condições e a forma de processamento podem inferir significativamente na eficiência da modificação do amido, de modo a promover diferentes graus nas respostas de barreira à permeabilidade, assim como nas propriedades mecânicas.

A fim de verificar a escolha da melhor condição de reforço nas partículas de CuO, foi realizado o ensaio mecânico semelhante para a FAU nas concentrações de 1 a 5% (m/m). É possível observar o aumento da resistência à tração dos filmes quando reforçados com CuO comercial, aumentando os valores do amido puro de 0,87 MPa para um máximo de $1,77 \pm 0,26$ MPa com 1%(m/m) do reforço. Ao aumentar para concentrações superiores de 3% ($1,32 \pm 0,14$ MPa) e 5% ($1,04 \pm 0,24$ MPa), é possível observar uma diminuição do efeito a resistência à tração. Esta diminuição

com o aumento da concentração, pode ser decorrente do efeito do tamanho das partículas e menor estabilidade de dispersão, como observado pelos menores valores de potencial zeta quando comparado à FAU, que pode contribuir para uma maior aglomeração das partículas no filme, ocasionando maiores pontos de fragilidade. Assim, a melhor concentração encontrada foi para o filme reforçado com CuO comercial com um 1% (m/m).

A fim de verificar o efeito do tamanho das nanopartículas, foi obtido um filme com 1% de CuO como material de reforço na forma nanoparticulada. Nos resultados apresentados na TABELA 4.5 é possível observar que o material apresentou um maior valor de resistência à tração, com valor de $1,92 \pm 0,09$ MPa, sendo superior ao filme com o CuO comercial ($1,77 \pm 0,26$ MPa) na mesma concentração. Segundo Sun *et al.*¹⁴³ esta elevação é explicada pela melhor dispersão da carga nanométrica na matriz polimérica, possibilitando uma maior interação entre a cerâmica e as cadeias do polímero, o qual favoreceu uma maior transferência de energia.

Assim, o material nanoparticulado, mostrou um desempenho superior quando comparado à forma micrométrica, devido as melhores características de estabilidade em dispersão, minimizando os efeitos de aglomeração que ocasiona fragilidade ao filme. Além disso, o CuO nanoparticulado com 1% (m/m), mostrou-se equivalente quando comparado à FAU na concentração de 3% (m/m). Apesar da melhor estabilidade em dispersão da FAU, a qual favorece um processamento mais homogêneo, por apresentar um tamanho superior de 0,5 a 1 μm , este material tem o seu efeito minimizado quando comparado ao CuO nanoparticulado (< 25 nm).

Desta forma, foi possível evidenciar dois parâmetros característicos do material de reforço que podem influenciar no processamento e na eficácia ao serem inseridos à matriz de filmes, sendo o tamanho e a estabilidade em dispersão fatores importantes para que haja uma inserção homogênea, gerando um menor grau de fragilização. Com isto, é possível selecionar cargas cerâmicas mais atrativas que consigam interagir com as cadeias poliméricas e possibilitem uma resposta positiva nas propriedades mecânicas.

Em seguida, após a verificação das propriedades de barreira e de resistência à tração, foram selecionados os filmes contendo 3% (m/m) FAU e 1% (m/m) CuO para dar continuidade aos estudos sobre os efeitos da adição de materiais de reforço.

De forma a compreender os efeitos nas alterações de coloração nos filmes de amido com a inserção das partículas de CuO e FAU, foi realizada a análise colorimétrica como observada pela FIGURA 4.22 e TABELA 4.7. Por meio dos resultados visuais é possível verificar que a inserção de partículas ocasionou tanto alterações da cor quanto opacidade dos filmes. Para o filme puro de amido foi observado uma variação de coloração com fundo branco (ΔE) com valor de $25,8 \pm 5,2$, com um alto índice de brancura de $73,8 \pm 5,2$. É possível verificar que os filmes que mais sofreram alterações na coloração e opacidade foram os contendo CuO, aumentando a opacidade do filme com o aumento da concentração da cerâmica de 1 (m/m) a 5% (m/m). Os valores de ΔE e WI encontrados para os filmes com CuO 5% (m/m) com partículas comerciais foram similares ao filme de CuO nanoparticulado com apenas 1% (m/m). A maior sensibilidade de alteração de coloração para o filme nanoparticulado comparada a forma micrométrica é decorrente da maior dispersão e homogeneidade das partículas na matriz do filme, possibilitando uma melhor interação entre as cadeias poliméricas do amido, diminuindo a passagem da luz.



FIGURA 4.22: Imagens dos filmes compósitos de amido com inserção de CuO comercial ou nanoparticulado, e com adição de FAU.

TABELA 4.7: Resposta Índices L*a*b de cromaticidade dos filmes de amido.

Amostras	L	a	B	ΔE	WI
Puro	75 \pm 5	0,03 \pm 0,07	6,3 \pm 0,9	25,8 \pm 5,2	73,8 \pm 5,2
FAU3	79 \pm 1	-8,7 \pm 0,3	4,4 \pm 0,5	22,4 \pm 1,0	77,0 \pm 0,9
ACFAU3	54 \pm 4	-19,4 \pm 0,8	4,8 \pm 1,2	49,8 \pm 3,7	49,7 \pm 3,6
CuO1	59 \pm 1	-0,89 \pm 0,05	9,7 \pm 0,1	41,4 \pm 1,3	58,3 \pm 1,3
CuO3	30 \pm 1	0,1 \pm 0,1	3,5 \pm 0,9	69,7 \pm 1,2	30,3 \pm 1,2
CuO5	27 \pm 2	-0,03 \pm 0,07	2,19 \pm 0,04	72,9 \pm 1,8	27,1 \pm 1,8
CuOnano1	28,1 \pm 0,1	2,3 \pm 0,1	4,52 \pm 0,02	72,1 \pm 0,1	27,8 \pm 0,1
ACCuOnano1	81,2 \pm 0,9	-23,5 \pm 1,7	-7,4 \pm 0,9	30,7 \pm 2,1	69,1 \pm 2,0

Para o CuO nanoparticulado é visualmente observado que na presença de ácido cítrico há a alteração da coloração do filme de cor preta e com alta opacidade (WI = 27,8 \pm 0,1) para azul e translúcido (WI = 69,1 \pm 2,0). Por meio da análise colorimétrica foi possível confirmar que o ácido cítrico durante o processamento de termoplastificação favoreceu a interação com as partículas de reforço, solubilizando o CuO e liberando íons Cu²⁺, os quais apresentam coloração azul. De forma menos sensível foi observado resultado parecido para a FAU contendo Cu²⁺ com a alteração de cor esverdeada para um tom mais azul, indicando que o ácido cítrico pode ter complexado o íon cobre da FAU durante o processamento.

Para melhor compreensão das alterações estruturais presentes nos filmes compósitos, foi realizada a análise estrutural de DRX apresentado pela FIGURA 4.23. Nos difratogramas é possível notar a presença do halo amorfo com os picos típicos da semicristalinidade do amido, já previamente discutidos (FIGURA 4.16). Para ambos os compósitos de CuO 1% (m/m) nanoparticulado e FAU 3% (m/m) é possível verificar a presença dos picos mais intensos típicos de cada material de reforço. O filme contendo CuO apresenta um significativo aumento da cristalinidade por meio da maior definição do pico em 2 θ em 22°. Tal resultado pode ser decorrente, já que a análise de DRX realizada para este filme decorreu após 6 meses de armazenamento, podendo apresentar alterações estruturais devido ao processo de retrogradação do amido¹⁴⁴. Além disso, no filme reforçado com CuO contendo ácido cítrico foi verificado o desaparecimento dos picos localizados em 35,7° e 38,8° típicos do óxido, confirmando a solubilização do nanoparticulado. Resultado este que corrobora com o apresentado na FIGURA 4.22, por meio da alteração da coloração preta para azul (íons Cu²⁺).

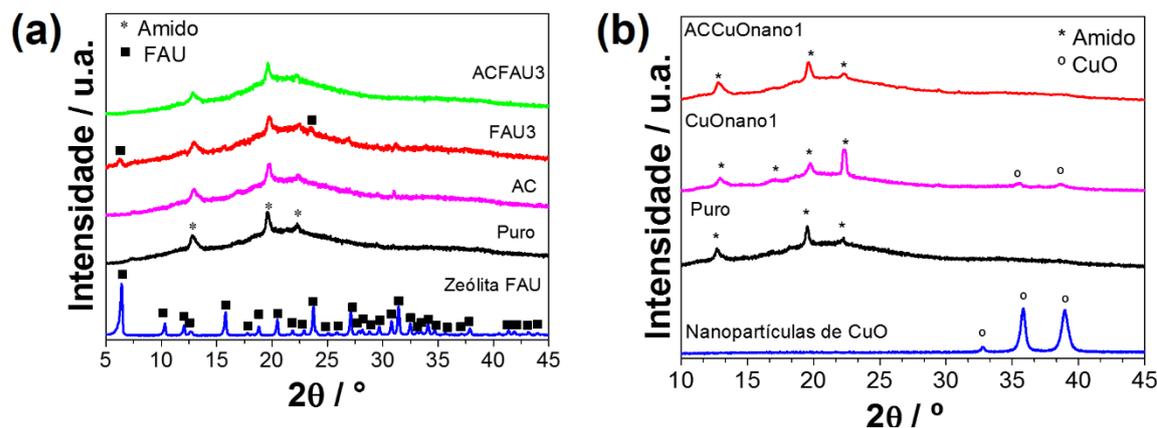


FIGURA 4.23: Difração de raios X dos filmes compósitos com FAU (a) e CuO nanoparticulado (b).

De modo a aprofundar a compreensão dos efeitos estruturais que possam ter sido ocasionados nos filmes de amido com a adição de ácido cítrico e dos materiais de reforço FAU e CuO foi realizado a análise de FTIR, como apresentado pela FIGURA 4.24. Por meio dos espectros de FTIR não foi possível evidenciar a inserção das partículas de CuO (1%*m/m*) e FAU 3 (*m/m*), bem como o ácido cítrico ocasionaram alterações na matriz de amido. O CuO apresenta bandas vibracionais típicas na região de 500 a 400 cm^{-1} , atribuídas a ligação Cu-O, comumente encontradas para as ligações metal com oxigênio (M-O)¹⁴⁵, como apresentada na FIGURA 4.24b. Para a FAU FIGURA 4.24a há o aparecimento de bandas vibracionais localizadas na região de 3700-3100 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} devido à presença de ânions OH^- e a vibração de moléculas de água de hidratação, respectivamente. Além disso, há a presença de outras vibrações como as bandas localizadas em 450-430 cm^{-1} e em 570-560 cm^{-1} associadas as flexões dos tetraedros internos de TO_4 (T = Si, Al) próximos aos anéis duplos externos. Ainda nesses espectros há a presença de bandas em 690-680 cm^{-1} em 780-770 cm^{-1} decorrentes do estiramento simétrico das ligações externas de anéis de 4 membros. Já as bandas em 990-970 cm^{-1} são devido ao estiramento assimétrico dos tetraedros internos. Enquanto em 620-610 cm^{-1} há o aparecimento da vibração do anel de 6 membros, sendo em 740 cm^{-1} ocasionado pelo estiramento simétrico de T-O¹¹⁶. Tal resultado, pode ser atribuído a baixa concentração presente no filme dos materiais de reforço, associada à elevada intensidade das bandas vibracionais do amido mascarando a presença do CuO e FAU. Ademais os particulados, podem estar mais internamente, sendo menos sensíveis a análise de superfície.

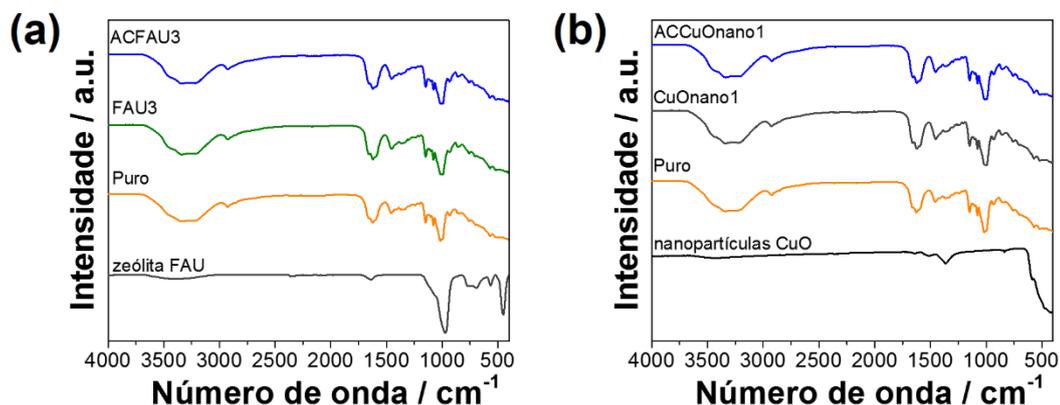


FIGURA 4.24: Caracterização estrutural por FTIR dos filmes compósitos de amido com FAU (a) e CuO nanoparticulado (b).

Em relação a presença da esterificação ou *crosslinking* do ácido cítrico 3% (m/m) entre as cadeias poliméricas de amido, não foi verificado a presença de uma banda em 1720 cm^{-1} associado ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ vinda do ácido cítrico ¹⁴⁶. Dessa maneira, não foi possível indicar a modificação e interação do ácido cítrico com a superfície das hidroxilas do amido.

A fim de verificar possíveis alterações nas características térmicas dos filmes de amido a partir da inserção das cargas de reforço e do ácido cítrico foram realizados ensaios térmicos a partir da técnica de Calorimetria Exploratória de Varredura Diferencial (DSC) apresentado pela FIGURA 4.25 e TABELA 4.8. É possível observar mais evidentemente dois eventos térmicos nas curvas obtidas, sendo referentes a respectivamente temperatura de gelatinização do amido e a temperatura de fusão cristalina do filme (T_m)¹³⁵. A temperatura vítrea (T_g), evento de maior dificuldade de visualização para filmes de amido. As variações dos valores encontrados, como apresentado pela Tabela 4.8 decorrem da presença do plastificante ureia, do reforço cerâmico e da presença de ácido cítrico, uma vez que competem com moléculas de água pela interação com o amido, fazendo assim o aumento da temperatura de mobilidade das cadeias¹³².

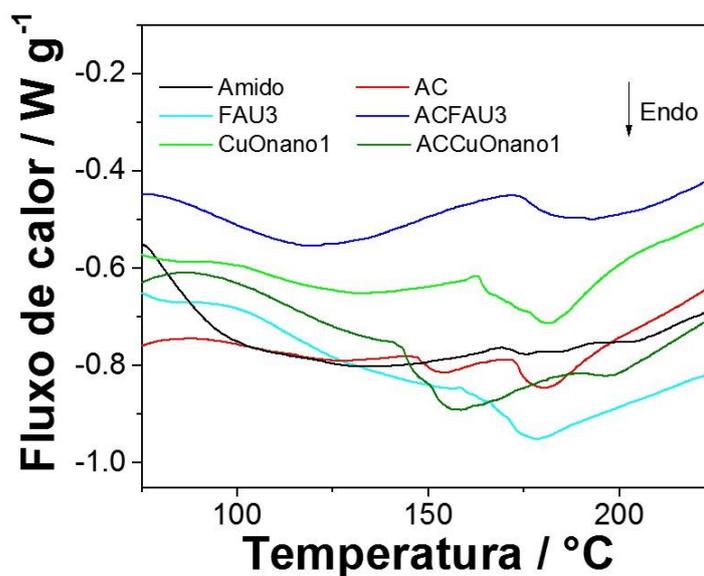


FIGURA 4.25: Análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos filmes de amido.

TABELA 4.8: Resultados da análise térmica de DSC obtidos para os filmes de amido

Filme	T _{gel} (°C)	T _m (°C)
Amido	130	184
AC	154	180
FAU3	133	178
ACFAU3	121	193
CuO1nano	130	181
ACCuO1nano	157	197

O aumento da temperatura de T_{gel} observado para os filmes contendo ácido cítrico pode ser decorrente devido que a presença do aditivo ocasiona uma maior dificuldade de difusão da água até os grânulos de amido, sendo necessário maior energia para que haja a gelatinização, e ao efeito competitivo do aditivo com a ureia e o amido¹⁴⁷. Para o filme contendo FAU na presença do ácido cítrico, o menor valor de T_{gel} em 121°C, devido que os íons Cu^{2+} solubilizados da zeólita podem ter complexado com o ácido cítrico, diminuindo os efeitos do agente caotrópico. Tal resultado observado é corroborado com Cervantes-Ramirez *et al.*¹⁴⁷ onde os autores verificaram que a inserção de ácidos orgânicos em filmes de amido ocasionaram o aumento da faixa de temperatura de gelatinização do amido. Adicionalmente, tais eventos podem ser associados a presença do ácido cítrico, que provoca um menor

grau de organização dos filmes ocasionado pelo agente¹⁴³. Adicionalmente, a inserção do ácido cítrico com o CuO nanoparticulado e FAU favoreceu o aumento da temperatura de fusão da região de 180°C para 193°C e 197°C, respectivamente. Assim, a inserção dos materiais particulados com o ácido cítrico atuaram de forma sinérgica sob a matriz polimérica interferindo no arranjo e organização das cadeias poliméricas.

De forma a compreender as possíveis interações da matriz polimérica de amido com os particulados e o ácido cítrico, realizou-se então a análise de reologia a partir de um reômetro de placas como apresentado pela FIGURA 4.26. Nos resultados foi possível observar que ao inserir tanto as cargas de reforço quanto o ácido cítrico, ambos promoveram o aumento da viscosidade, indicando uma possível interação entre as cadeias de amido. Inicialmente, para o reforço baseado no CuO é verificado que a forma nanoparticulada mostrou um resultado superior de viscosidade (FIGURA 4.26a) comparada a forma comercial (FIGURA 4.26b), que apresentou viscosidade similar ao amido puro. Este significativo aumento da forma nanoparticulada, é devido à maior facilidade de intercalação das partículas entre as cadeias poliméricas, permitindo uma maior intercalação de forma homogênea com a matriz do polímero.

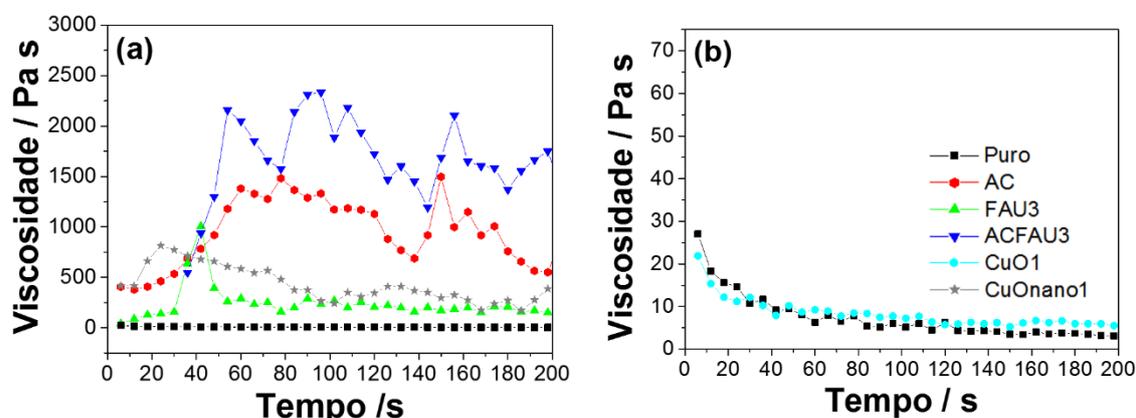


FIGURA 4.26: Comportamento reológico dos filmes a partir do ensaio em reômetro com geometria de placas (tempo de 200 s, torque 160 rpm, 110°C).

A composição da pré-mistura contendo a zeólita FAU apresentou um aumento da viscosidade quando comparada com o amido puro. Apesar da maior concentração de carga de reforço de 3% (m/m) da FAU, a mesma apresentou similaridade quando na presença de 1% (m/m) de CuO nanoparticulado. Este menor impacto na viscosidade da mistura contendo a zeólita em comparação ao óxido

nanoparticulado, pode ser decorrente devido ao maior tamanho da FAU, em torno de 0,5 a 1 μm , como apresentado pela microscopia eletrônica de varredura (FIGURA 4.6). Com o maior tamanho, as partículas tem uma maior facilidade de aglomeração e menor possibilidade de interação homogênea entre as cadeias do amido, diminuindo a viscosidade esperada com o aumento da concentração.

Em relação a adição de ácido cítrico 3%(m/m), foi verificado que o aditivo possibilitou um significativo aumento da viscosidade da mistura em comparação com a ausência na formulação. Tal efeito de aumento na viscosidade foi intensificado quando a mistura apresentava em conjunto o ácido cítrico e a FAU, indicando um efeito sinérgico de lamelar as cadeias. O ácido cítrico possibilita além de ficar entre as cadeias poliméricas, a formação de interações intermoleculares com o amido por meio de pontes de hidrogênio, possibilitando uma forte ligação com a matriz¹⁴⁸. Desta maneira, a inserção das cargas de reforço nanoparticulada de CuO e da FAU, bem como o ácido cítrico possibilitaram um aumento da viscosidade e consecutivamente o aumento do volume livre da matriz polimérica processada. Tal aumento do volume livre, pode ter contribuído nas alterações estruturais do amido, bem como a mobilidade das cadeias, nas propriedades térmicas observadas pelo DSC (FIGURA 4.25) e nas propriedades mecânicas (FIGURA 4.21).

Vale ressaltar que o comportamento randômico observado na análise do reômetro com uso de geometria placa – placa (FIGURA 4.26) pode ser atribuído já que foram utilizadas as condições de processamento realizada no reômetro do tipo Haake acoplado com misturador com dupla rosca, sendo assim um sistema distinto para plastificação. Desta forma, o resultado obtido indicou de modo geral o possível comportamento reológico ocasionado pela inserção das cargas de reforço e do ácido cítrico na matriz de amido durante o processamento. Ademais, o material final obtido neste reômetro não apresentou as características observadas nos filmes de amido termoplastificado ao final do processamento no Haake.

De modo a verificar efeitos nas propriedades óticas do compósito foi realizado a análise de reflectância difusa (DRS). Para tal, foi realizado o comparativo entre as amostras de amido puro, FAU (3 % m/m) e com CuO comercial ou nanoparticulado (1% m/m), como apresentados pela FIGURA 4.27.

Quando analisados os espectros de absorbância dos filmes de amido puro e reforçados com CuO comercial e FAU, é possível observar que apenas o filme com CuO nanoparticulado apresentou uma capacidade de absorbância da radiação,

abrangendo da região do ultravioleta até o visível (200 a 800 nm). Este resultado pode ser decorrente do elevado grau de opacidade que o filme de CuO 1% nanoparticulado apresenta, como evidenciado pela significativa alteração dos parâmetros de colorimetria (FIGURA 4.22). Desta forma, esta matriz reforçada mesmo com baixa concentração possibilitou uma alta atividade perante a incidência de radiação UV-vis devido ao elevado grau de barreira à passagem de luz. Este resultado obtido apresenta uma característica bastante desejável, uma vez que pode minimizar a degradação tanto da matriz polimérica e dos componentes presentes no filme quanto dos ativos acondicionados internamente, possibilitando assim um aumento de tempo útil de prateleira.

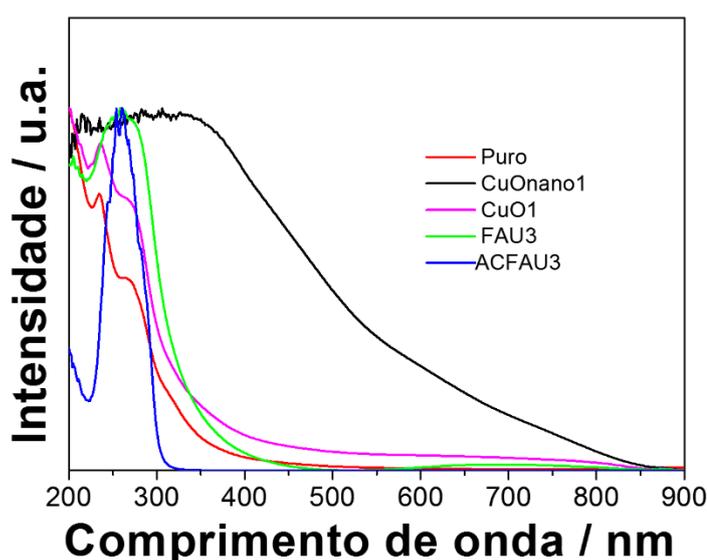


FIGURA 4.27: Análise de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) dos filmes de amido reforçados com cobre.

Vale ressaltar, que o filme contendo CuO comercial em concentração equivalente, não apresentou resposta similar diante absorção de radiação, uma vez que o tamanho micrométrico pode não ter favorecido uma equivalente dispersão e interação homogênea com a matriz para uma melhor dispersão da luz. Isto pode ser decorrente que carga cerâmica nanoparticulada presente na matriz polimérica apresenta menores tamanhos de partícula e conseqüente maior área de superfície, o que possibilitou uma maior área de contato. O resultado obtido no presente trabalho mostrou-se superior ao verificado por Peighambardoust *et al.*⁴⁹ onde os autores avaliaram o uso individual e combinado de prata (Ag), ZnO e CuO como reforço em filmes de amido obtidos pelo método de *casting*. Como resultados, os filmes contendo de 1 a 5% de CuO não evidenciaram capacidade absorptiva de radiação do visível,

decorrentes da transparência do filme. Além disso, os melhores resultados foram obtidos para os reforçados com Ag, com uma estreita faixa de absorbância na região de 300 – 400 nm. Com isso, o material obtido apresentou um resultado final com maior capacidade de absorbância, o que se resulta em um maior tempo de durabilidade do material, uma vez que é atenuada a sua degradação por radiação. Ademais, demonstra a possibilidade de aplicação do material como filtro de luz na região do ultravioleta e visível, podendo ser empregado para a proteção em amplo espectro de radiação.

Posteriormente, foi avaliada a atividade antimicrobiana dos filmes de amido com os reforços de cobre, de modo a inferir a possível resistência a proliferação de microrganismos que ocasiona a degradação da matriz polimérica. Para isto, foi realizado o ensaio antifúngico por meio da análise de disco de difusão usando o fungo *Alternaria alternata*, comumente encontrado em alimentos ricos em carboidratos, como milho e batata. Os resultados podem ser observados na FIGURA 4.28, sendo possível verificar que a presença de CuO ou dos íons Cu^{2+} presentes na FAU, possibilitaram o aparecimento de uma atividade fungistática, inexistente para filme puro.

Ao avaliar o crescimento do fungo ao longo de 14 dias, é observado que mesmo apresentou um crescimento micelar crescente (coloração branca), indicando o desenvolvimento do microrganismo com o tempo. Além disso, é também verificada a fase de germinação de conídios ou esporulação (coloração preta), etapa de reprodução. Nos 14 dias avaliados para o controle positivo (fungo sem filmes) é possível observar que as condições de crescimento (meio de cultura nutricional e temperatura), possibilitaram um adequado crescimento do fungo. Resultado similar foi observado para o controle negativo (filme puro), indicando que a presença do filme de amido puro sob o fungo não inibiu o crescimento do mesmo por abafamento (menor disponibilidade de oxigênio), demonstrando a susceptibilidade de desenvolvimento do fungo *Alternaria alternata* na presença do filme de amido.

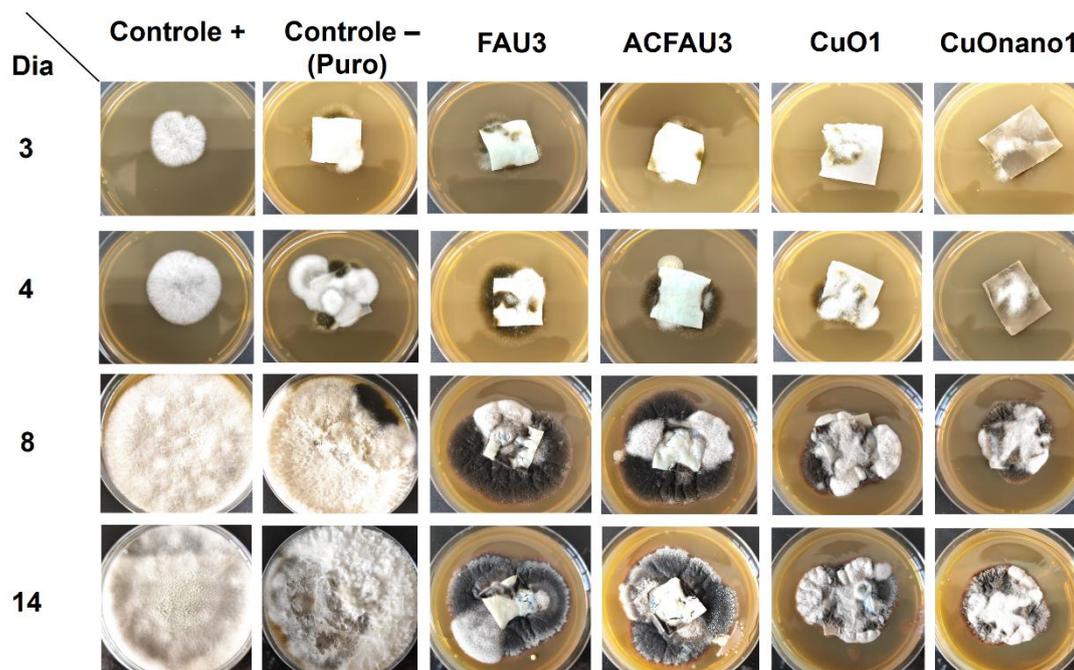


FIGURA 4.28: Crescimento micelar do fungo *Alternaria alternata* na ausência e presença dos filmes de amido reforçados com cobre.

Já os filmes contendo os reforços cerâmicos, é observável que tanto a FAU contendo íons Cu^{2+} , quanto o CuO na forma comercial micrométrica e nanoparticulada, possibilitaram o retardo do desenvolvimento do fungo, verificado pelo menor tamanho do diâmetro micelar, quando comparado com os controles negativo (na presença filme puro) e positivo (fungo livre). Os valores dos halos de crescimento ao longo do tempo podem ser verificados por meio da FIGURA 4.29. Uma vez que os fungos na presença dos filmes com cobre apresentam um retardo no crescimento micelar, é evidenciado o aparecimento de uma atividade fungistática previamente não existente, ou seja, apresentaram níveis de toxicidade que possibilitaram a morte parcial e/ou menor desenvolvimento dos microrganismos.

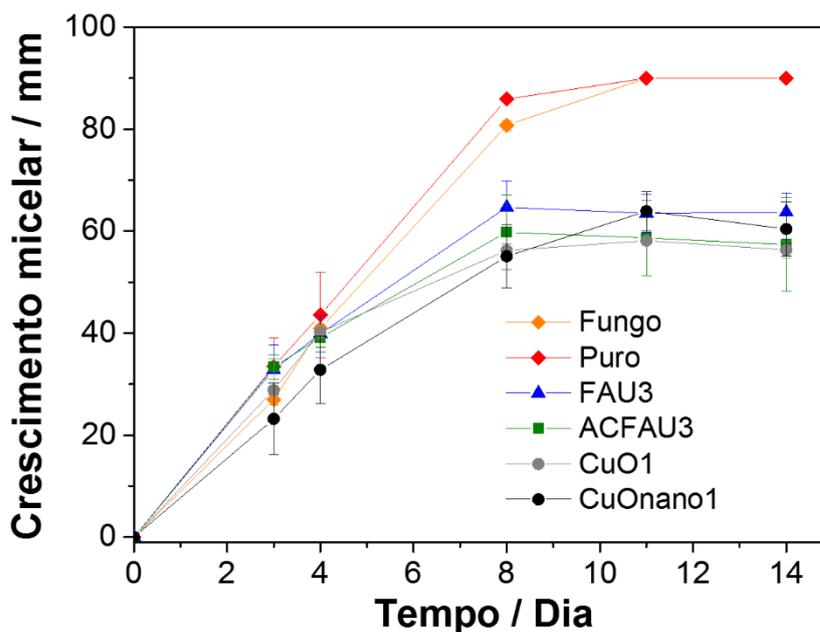


FIGURA 4.29: Comportamento fungioestático dos filmes de amido ao longo dos 14 dias de crescimento do fungo *Alternaria alternata*.

Por meio da FIGURA 4.29, é verificado que no décimo e primeiro dia os controles negativo e positivo alcançaram o diâmetro máximo possível da placa de Petri. Já para os filmes com FAU e CuO é observado curvas de crescimento mais acentuadas quando comparadas aos controles até o oitavo dia, demonstrando o menor grau de desenvolvido do fungo *Alternaria alternata*. A partir da compreensão da sensibilidade do fungo diante dos filmes com os ativos, e observando o comportamento da curva de crescimento micelar, os filmes contendo CuO nanoparticulado todos os filmes apresentando valores dentro da mesma faixa de desvio. No caso do CuO nanoparticulado comparado ao comercial, sua maior atividade pode ser associada a maior disponibilização de íons Cu^{2+} em conjunto a maior penetração e reatividade das partículas nas células do fungo. Para o filme de FAU na presença do ácido cítrico, um discreto valor fungioestático em relação ao material ausente do ácido, pode ser devido a maior disponibilidade de íons Cu^{2+} livres na matriz do filme de amido, como já evidenciado por meio da alteração da coloração dos filmes (FIGURA 4.22). O menor efeito verificado para o filme contendo 3% (m/m) de FAU comparado ao CuO 1% (m/m) pode ser devido a uma menor concentração de íons Cu^{2+} presentes, o que minimizaria a atividade antimicrobiana. Contudo, vale ressaltar que não foi verificado diferenças significativas entre os filmes contendo a

FAU com íons Cu^{2+} na concentração de 3% (m/m), e do CuO com 1% (m/m) tanto na forma comercial ou quanto na forma nanoparticulada.

Após o oitavo dia, o fungo apresentou um platô constante até o 14º dia analisado para os filmes contendo cobre, com valores de diâmetro micelar similares em torno de 60 cm. Esta estabilização é um indício de que os filmes com material antimicrobiano possibilitaram a inibição no crescimento do fungo e a respectiva proliferação. Ao comparar o valor máximo do diâmetro alcançado no dia 11 (tamanho da placa), é possível verificar que os filmes contendo FAU ou CuO apresentaram uma diminuição em cerca de 33%, sendo um valor bastante expressivo, já que o amido é bastante susceptível ao ataque do microrganismo. Devido à limitação do tamanho da placa, o valor encontrado do diâmetro micelar ficou abaixo do IC_{50} , capacidade mínima para diminuir pelo menos 50% do diâmetro micelar de crescimento do fungo no período analisado. Para um melhor desempenho do filme num mesmo período contendo CuO e FAU de Cu^{2+} , necessitaria possivelmente uma maior concentração dos agentes antimicrobianos para alcançar este valor mínimo. No caso da FAU este valor poderia também ser melhorado, aumentando a eficiência da troca iônica e possibilitando a maior inserção de íons Cu^{2+} .

A atividade antimicrobiana advinda dos íons Cu^{2+} é devido que os mesmos ocasionam modificações da semi-permeabilidade (balanço osmótico) e desnaturação de proteínas enzimáticas na membrana celular¹⁴⁹. Internamente nas células dos fungos, os íons Cu^{2+} podem levar a produção de radicais oxidantes altamente reativos (*Reactive Oxidative Species* - ROS), ocasionando alterações estruturais de lipídios, proteínas, DNA e de ácidos nucleicos. Dentre as consequências podem levar a diminuição da taxa de crescimento micelar e esporulação dos fungos, e até a morte¹⁵⁰. A eficiência da atividade antimicrobiana está diretamente ligada a concentração e o material antimicrobiano aplicado, influenciando na aderência e na acumulação dos íons na superfície dos fungos e consecutivamente nas atividades metabólicas¹⁵¹. Malandrakis *et al.*¹⁵² avaliaram o efeito antifúngico para *Alternaria alternata* em diferentes particulados à base de cobre de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ com 25 nm de diâmetro. Os autores observaram que os materiais apresentaram valor similar de EC_{50} entre 200 a 300 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Além disso, estes antimicrobianos foram testados em outros fungos, em que apresentaram distintos graus de toxicidade, dependendo do microrganismo alvo. Vale destacar, que as nanopartículas de CuO tiveram uma maior ação diante das outras fontes de cobre.

Este resultado é decorrente do CuO nanoparticulado por atuar tanto na liberação de íons Cu^{2+} , bem como agir na superfície das membranas celulares, a partir da adesão das partículas. Ademais, cada microrganismo apresenta distinta sensibilidade a diferentes agentes antimicrobianos, devido à complexidade dos possíveis mecanismos de ação.

Dessa maneira, o tempo de ação dos agentes antimicrobianos nos filmes podem ser decorrentes da baixa concentração dos ativos presentes em filmes de amido e uma elevada resistência do fungo *Alternaria alternata*. Além disso, os filmes de amido obtidos a partir do processamento realizado, apresentaram uma alta facilidade de hidratação, o qual pode ter favorecido a permeação e difusão do fungo, permitindo o crescimento microbiano. Em comparação com a literatura^{153,154} de filmes de amido, é comumente encontrado óleos essenciais como agentes antimicrobianos nesta matriz polimérica. Sapper *et al.*¹⁵⁴ obtiveram uma blenda via *casting* de amido com goma de gelana, um polissacarídeo aniônico isolado da bactéria *Sphingomonas elodea* com alta solubilidade em água, e avaliaram o óleo essencial extraído do tomilho como agente antifúngico para *Alternaria alternata*. Nos resultados, os autores observaram que para ter desempenho superior ao obtido no presente trabalho foi necessário a incorporação de 0,5 g do óleo por g^{-1} dos sólidos totais (polímeros), sendo este valor intensificado quando encapsulado em lectina. Dessa forma, o presente filme mostrou-se uma alternativa de menor gasto energético para obtenção com agente ativo em baixa concentração e com desempenho mais fácil de ser almejado. Vale ressaltar, que não é encontrado na literatura até presente momento filmes antimicrobianos para o fungo *Alternaria alternata* mesmo em diferentes matrizes poliméricas contendo CuO ou FAU. Devido ao complexo mecanismo de ação, torna-se difícil a comparação com outros agentes antimicrobianos sob outros diferentes fungos, devido à complexidade dos mecanismos e a sensibilidade diante dos microrganismos¹⁵⁵.

Assim, os filmes de amido contendo FAU e CuO como materiais de reforço, possibilitaram uma maior compreensão tanto dos efeitos nas propriedades de barreira, mecânica, proteção contra radiação ultravioleta-visível quanto da atividade antimicrobiana (fungo *Alternaria alternata*). Com os resultados, foi observado que houve um significativo aumento das características do filme de amido, tornando-o um material mais atrativo e competitivo comercialmente, com possível maior tempo útil de prateleira.

A partir das análises realizadas, foram feitos os sachês de amido de FAU 3% (m/m) com e sem ácido cítrico, a fim de verificar o efeito do aditivo na liberação dos nutrientes ureia, Cu^{2+} presentes na matriz de amido e do KCl acondicionado. De modo comparativo, foi selecionado o filme contendo CuO nanoparticulado, uma vez que este apresentou uma maior solubilidade comparada a forma comercial, apresentando maior interesse para aplicação em fertilização (FIGURA 4.9). Assim, os sachês obtidos ao final do processamento podem ser visualizados na FIGURA 4.30, em que prosseguiram para o ensaio de liberação em água com pH neutro.

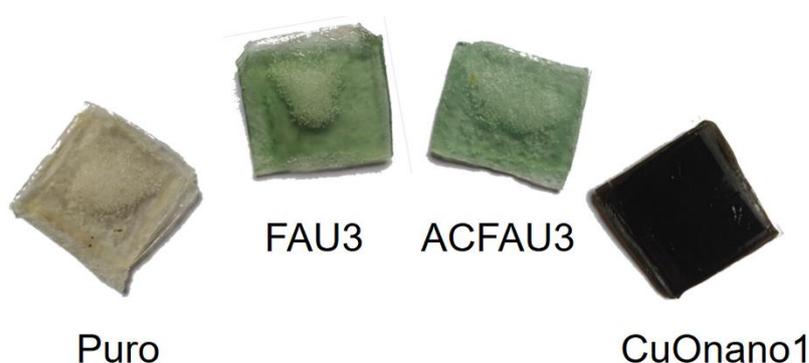


FIGURA 4.30: Imagens dos sachês de amido biodegradáveis para fertilização contendo K^+ , ureia, Cu^{2+} .

Inicialmente foi verificado o comportamento de liberação da ureia presente na matriz dos sachês de amido, uma vez que é o fertilizante mais usual de estudo encontrado para este biopolímero. Nos resultados, foi possível observar que desde o primeiro dia o amido liberou uma quantidade máxima de ureia com valor correspondente de 300 mg L^{-1} (FIGURA 4.31). Ao longo do período avaliado, foi verificada uma diminuição discreta da concentração de ureia encontrada, alcançando o valor mínimo de cerca 175 mg L^{-1} . Tal resultado é decorrente da execução contínua do experimento, o que pode ter levado à perda da ureia liberada em água, devido a volatilização e até mesmo por degradação oxidativa pela luz formando amônia. Entre os filmes contendo CuO nanoparticulado e FAU não foi observado significativa diferença da liberação da ureia, mesmo para o filme contendo ácido cítrico, o qual poderia favorecer uma maior retenção de tempo para a liberação de ureia. Ariyanti, Zakaria e Azmi¹⁵⁶ realizaram a incorporação de 10% (m/m) de lignina (polímero mais hidrofóbico) em amido de tapioca modificado com borato para liberação de ureia. Nos

resultados os autores verificaram que as modificações realizadas permitiram um retardamento da liberação comparado ao filme puro somente nas primeiras 2 h, entretanto, ambos aos filmes liberaram um máximo de 80% após o período inicial, mantendo-se similares e constante ao longo na análise. Giroto *et al.*¹⁵ avaliaram o uso de amido extrusado com ureia em presença de hidroxiapatita para liberação de nitrogênio e fósforo, sendo verificado um platô máximo de liberação após 10 h em água. Além disso, no ensaio no solo foi observado que ao longo de 21 dias houve uma crescente perda da ureia devido a volatilização da mesma. Em outro trabalho desenvolvido por Giroto *et al.*¹⁵⁷ os autores verificaram que o uso de melanina com ureia 2:1 (m/m) e os efeitos dos parâmetros de processamento na liberação de ureia. Nos resultados, foi verificado que a presença da melanina possibilitou um retardamento da liberação apresentando um comportamento lento. Ademais, verificaram que quanto maior foi a energia aplicada para homogeneização durante o processamento (80 e 120 rpm), mais facilmente a ureia foi liberada da matriz de amido. Segundo os autores, isto pode ser devido à maior energia envolvida durante o processamento, possibilitando a maior formação de vapores e que ocasionaram uma maior porosidade no material, favorecendo uma maior facilidade de liberação.

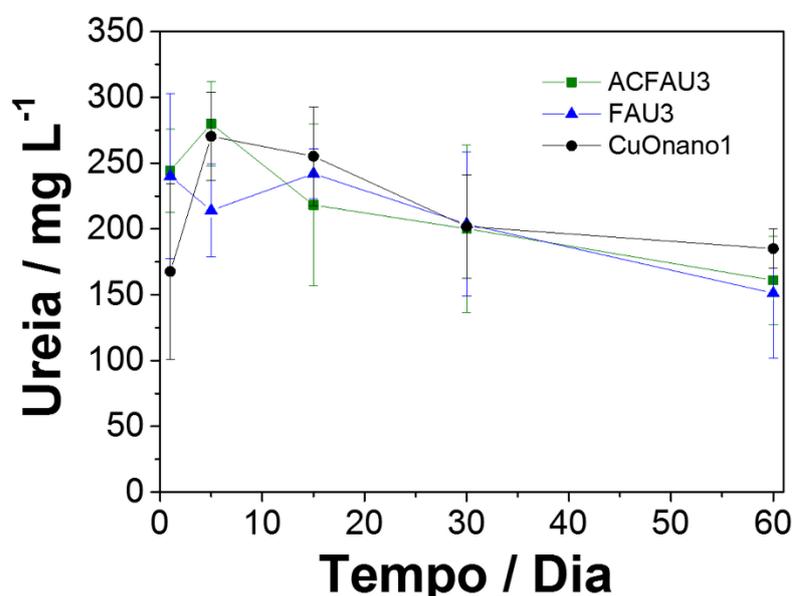


FIGURA 4.31: Liberação de ureia presentes na matriz dos sachês de amido 2x2 cm (massa $0,65 \pm 0,07$ g) após 60 dias em água.

Assim, ao comparar os resultados do presente trabalho com o observado pela literatura citada, a forma de processamento realizado e as condições de trabalho

de 110°C com 160 rpm podem ter contribuído para a formação de uma matriz que favoreceu uma rápida liberação de ureia. Associado ao processamento, a alta afinidade do filme de amido obtido mesmo na presença dos materiais de reforço FAU e CuO, e do ácido cítrico, os quais não possibilitaram significativa propriedade de barreira à permeabilidade da água, já evidenciado nos resultados de WVP (FIGURA 4.20). Assim, os filmes obtidos por meio do processamento realizado apresentaram-se altamente hidratáveis, o que podem ter levado a alta e rápida liberação de ureia.

Para o fertilizante cobre (íons Cu^{2+}) foi observado pela FIGURA 4.32 um superior comportamento de liberação no filme de FAU na presença de ácido cítrico, liberando 7 mg L^{-1} logo no início do ensaio, e mantendo-se constante ao longo do tempo. Para os filmes contendo FAU 3% (m/m) na ausência de ácido cítrico e CuO nanoparticulado com 1% (m/m), não foi verificado valores de liberação significativo ao longo do período de 60 dias analisados.

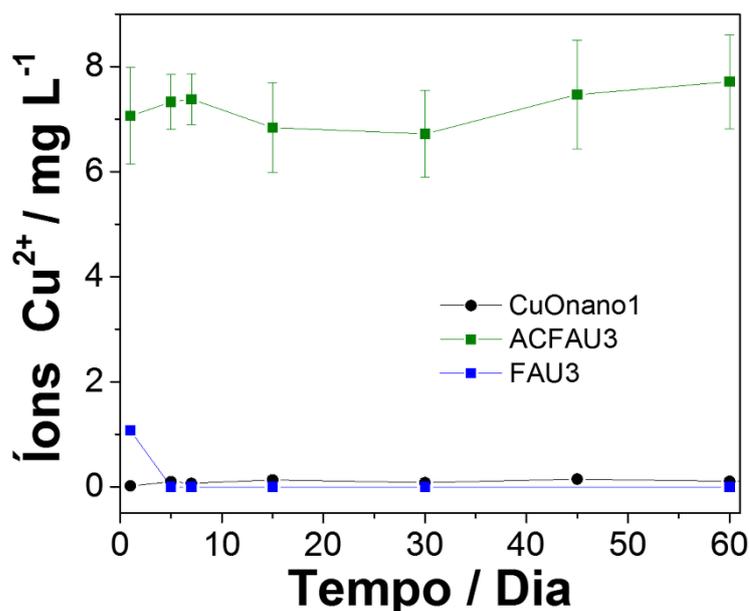


FIGURA 4.32: Liberação de íons Cu^{2+} presente na matriz dos sachês de amido 2x2 cm ($0,65 \pm 0,07 \text{ g}$) após 60 dias em água.

Para os filmes contendo CuO nanoparticulado e FAU sem ácido cítrico, pode ser atribuído ao efeito já observado para as partículas livres, onde as fontes de cobre apresentaram um menor comportamento liberação em meio aquoso com ($\text{pH} = 7$) (FIGURA 4.10). Assim, os resultados observados nestes filmes mostraram as propriedades de baixa liberação do CuO mesmo na forma nanoparticulada, quanto

para FAU que pode liberar e adsorver os íons Cu^{2+} quanto em meio neutro. Além disso, a presença do ácido cítrico pode ter favorecido uma maior degradação da matriz e liberando os íons Cu^{2+} da FAU que já poderiam estar disponíveis no filme, como foi demonstrado pela alteração de cor dos filmes (com e sem ácido cítrico FIGURA 4.20). A fim de compreender melhor a forma de liberação ocorrida para os íons Cu^{2+} , foi observado visualmente os sachês ao longo do período de análise dos 60 dias, como apresentado na FIGURA 4.33.

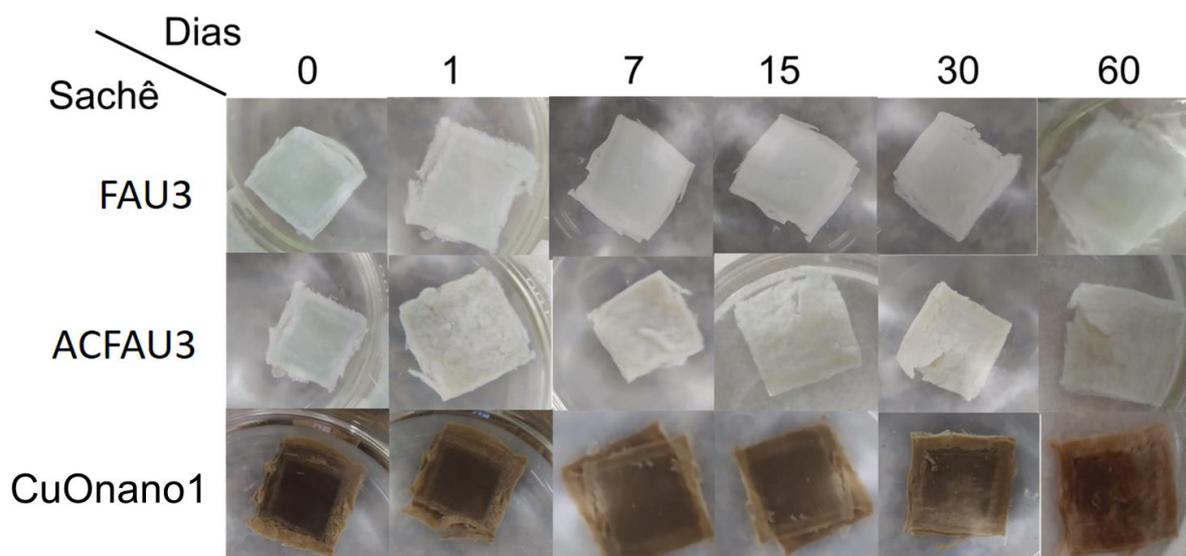


FIGURA 4.33: Comportamento de degradação dos sachês de amido após 60 dias de exposição em meio aquoso neutro.

Ao analisar visualmente os filmes é possível verificar que todos filmes mesmo após 60 dias mantiveram uma elevada manutenção da estrutura, não rompendo ou desfazendo em água de forma significativa. Os filmes contendo FAU sem ácido cítrico e CuO , apresentaram ao final do período, coloração similar observada ao tempo inicial, indicando que apesar da liberação de ureia, o processamento obtido manteve as partículas aprisionadas entre as cadeias do amido, o que pode ter auxiliado na estabilidade do filme. Assim, nas condições de liberação em água e pH neutro, o meio externo não favoreceu um maior grau de degradação dos filmes, e a consecutiva liberação do micronutriente.

Entretanto, para o filme contendo FAU na presença de ácido cítrico é observado que no período inicial entre o dia 0 e 1 há uma visível alteração da característica de superfície do sachê. Inicialmente, o sachê apresentava uma superfície lisa e coloração azulada, o qual após um dia já constava uma cor mais opaca e altamente rugosa. Esta perda da coloração é um indicativo da liberação de

íons Cu^{2+} que estavam dispersos na matriz de amido com ácido cítrico, possibilitando a maior facilidade de liberação ao meio externo. A presença do ácido cítrico no filme de amido obtido, possibilitou um maior grau de degradação indicado pelo aparecimento de ranhuras e regiões de ruptura. Este resultado é mais um indício que o ácido cítrico não modificou a superfície do amido ou possibilitou a formação de *crosslinking*, uma vez que era esperado que tais modificações possibilitassem a maior resistência do filme. A ausência de um maior grau de degradação devido ao ácido cítrico, pode ser devido à baixa concentração utilizada de 3% (m/m), e a alta quantidade de plastificante presente na formulação. A presença da ureia com 25% (m/m) pode assim ter favorecido a manutenção da estrutura do filme de amido, devido à formação das fortes ligações de hidrogênio entre ureia as hidroxilas das unidades de glicose. Apesar do inchamento e interação com o meio externo aquoso, o qual permitiu a permeação de água, o filme de amido obtido mostrou-se bastante estável por longo período de 60 dias, mesmo em condições de alta umidade. Este resultado pode estar associado ao tipo de processamento realizado, uma vez que os filmes obtidos podem ter um elevado grau de desidratação como evidenciado pelos resultados de WVP, possibilitando um maior grau de inchamento e consecutivo resistência a ruptura.

Compreendido as características dos filmes de amido termoplásticos obtidos pelo processo realizado e da liberação dos nutrientes ureia e íons Cu^{2+} presentes na matriz do amido, realizou-se a análise dos íons K^+ liberados a partir do KCl acondicionado internamente nos sachês. Por meio das curvas apresentadas pela FIGURA 4.34, é observado que o KCl teve uma rápida liberação de íons K^+ em todos os sachês, em cerca de 90% desde o período inicial. A larga faixa de desvios e variação dos valores observados nas curvas é devido às diluições realizadas da concentração inicial para atender a faixa de leitura do FAAS.

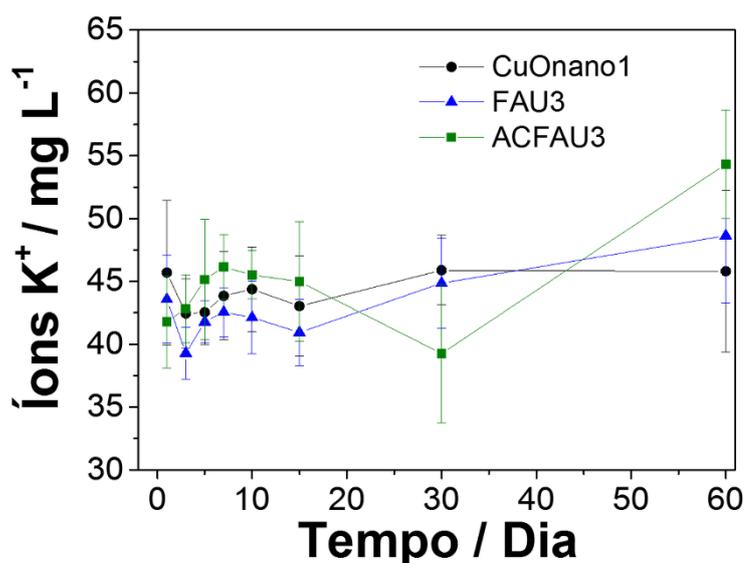


FIGURA 4.34: Liberação de íons K^+ a partir de KCl acondicionado em sachês de amido 2x2 cm ($0,65 \pm 0,07$ g) após 60 dias em água.

O resultado observado para os íons K^+ encontra-se de acordo com o observado para ureia nas matrizes de amido, o qual possibilitou uma liberação rápida do fertilizante. Uma vez que o filme apresentou uma elevada penetração pelo meio externo água por meio dos filmes que compõem o sachê, e devido à alta sensibilidade à água, a região das bordas podem ter rompido e auxiliado na ruptura dos sachês e na liberação do macronutriente solúvel acondicionado. Vale destacar que a grande vantagem do sachê é minimizar o manuseio direto com os fertilizantes, diminuindo as perdas e o uso de quantidade excessiva para o fornecimento do nutriente para planta. Assim, o acondicionamento interno nos sachês permite que o insumo seja preservado e esteja disponível para ser aplicado nas raízes das plantas no solo. O resultado obtido no presente trabalho de alta liberação do macronutriente potássio, mostrou-se similar ao desenvolvido por Sciena *et al.*²⁰, em que os autores realizaram a liberação de íons fósforo a partir da hidroxiapatita nanoparticulada, uma forma mais solúvel do sal em uma matriz de TPS:PEC com caráter ácido, intensificando a disponibilidade do fertilizante. A rápida solubilidade é desejável uma vez que permite que a planta consiga adquirir o nutriente na forma de íons solúveis e diminui as perdas por lixiviação e a formação de formas não absorvíveis no solo.

Conhecendo a massa do sachê empregado, foi possível estimar a quantidade mínima de cada nutriente liberado nos sachês (2x2 cm) utilizados, sendo os resultados apresentados pela TABELA 4.9. Por meio dos resultados foi verificado que todos os sachês possibilitaram uma liberação de potássio em torno de 40 a 45 mg K⁺ g⁻¹ do sachê. Vale ressaltar que a quantidade de fertilizante acondicionada pode ser modulada a fim de melhor atender à necessidade nutricional de cada plantio. Além disso, o sachê pode ser moldado com maior ou menor espessura ou dimensão de modo a possibilitar uma melhor relação dos nutrientes K⁺ e ureia (macronutrientes). Dentre os fertilizantes, a fonte de ureia (45% N) foi o fertilizante com maior disponibilidade nos sachês moldados para avaliação na faixa de 180 a 250 mg ureia g⁻¹ sachê.

TABELA 4.9: Quantidade de nutriente (mg) liberado em água – pH 7 por massa de sachê (g) utilizado.

Sachê	K ⁺ (mg g ⁻¹)	Ureia (mg g ⁻¹)	Cu ²⁺ (mg g ⁻¹)
FAU3	44,3 ±3,1	186 ±10	0,5 ±0,1
ACFAU3	41,1 ±2,8	235 ±16	6,0 ±0,4
CuOnano1	42 ±0,7	208 ±17	0,1 ±0,1

Para o íon Cu²⁺, foi evidenciado que o melhor sachê para disponibilização do nutriente foi o contendo FAU na presença de ácido cítrico, ambos na concentração de 3% (m/m), com valor de 6,0 ± 0,4 mg Cu²⁺ g⁻¹ sachê. Desta forma, foi possível estimar a quantidade de nutrientes mínimas disponíveis, uma vez que no ensaio de liberação em água realizado, o sachê mostrou uma elevada estabilidade (FIGURA 4.33), sendo necessário ensaios em solo e em meio que possibilitem a máxima extração nutricional.

Portanto, todos os filmes de amido termoplastificados com ureia que compõem os sachês possibilitaram a liberação dos macronutrientes nitrogênio (matriz) e de potássio (internamente). Para o fornecimento de cobre, vale destacar que o ensaio foi realizado em água e pH neutro para todos os filmes, em que pelos resultados das partículas livres já indicavam uma baixa disponibilidade. Como as partículas mostraram uma menor disponibilização em água, a matriz de filme contendo FAU (Cu²⁺) na presença de ácido cítrico foi o que possibilitou a melhor eficiência de entrega do micronutriente, devido ao íon estar na forma livre e a matriz mais favorável

ao rompimento. Contudo, o fornecimento de íons Cu^{2+} a partir das nanopartículas de CuO e FAU sem ácido cítrico pode ocorrer em condições de pH e meio microbiológico ativo, os quais favorecem a degradação do filme de amido e da solubilização do óxido (CuO) ou a troca iônica com meio externo (FAU).

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que:

- Método de injeção a quente possibilitou a obtenção de nanopartículas de CuO (diâmetro inferior a 20 nm), apresentando uma alta área de superfície e reatividade;
- Nanopartículas de CuO mostraram superior solubilidade em cerca de 10 vezes em comparação a forma comercial em meio neutro;
- Na otimização da síntese da FAU (0,5 µL a 1 µL) foi possível obter a fase pura, com alta estabilidade em meio aquoso e área de superfície, a partir do tratamento hidrotérmico com mínimo de 2 h à temperatura de 100°C;
- A FAU possibilitou a troca iônica com íons Cu²⁺ com inserção de 160 mg Cu²⁺ g⁻¹ de zeólita;
- Em comparação a citotoxicidade, a FAU foi o material que apresentou menor efeito nocivo na germinação de sementes de agrião da terra;
- Filmes de amido termoplásticos com 25% de ureia na formulação possibilitaram o maior grau de plastificação na faixa de 3 a 28% (m/m), com o maior grau de deformação mecânica;
- Os filmes reforçados com FAU 3%(m/m) e CuO 1% (m/m) possibilitaram o maior ganho de resistência à tração;
- A presença de CuO 1% (m/m) nanoparticulada mostrou-se superior quando comparada a forma micrométrica, possibilitando uma maior opacidade e capacidade de absorção de radiação ultravioleta-visível;
- Ácido cítrico (3% m/m) apesar das condições do processamento não ter favorecido um ganho de resistência de barreira à permeabilidade de água, possibilitou um aumento da resistência mecânica;
- Todas matrizes de amido reforçados com cobre apresentaram atividade fungistática para o fungo *Alternaria alternata*;
- Sachês de amido possibilitaram a rápida liberação de íons K⁺ (KCl acondicionado) e uma alta disponibilização de nitrogênio a partir da ureia presente na matriz polimérica;

- A presença do ácido cítrico na formulação possibilitou a estabilização dos íons Cu^{2+} livres na matriz auxiliando na liberação do micronutriente.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Microscopia de Transmissão (TEM) para as partículas de CuO nanoparticuladas e microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de alta resolução (MEV-FEG) para a forma comercial;
- Análise de CHN para quantificação de nitrogênio presente na matriz de amido;
- Quantificação de ácido cítrico presente por meio de titulometria;
- Avaliação da eficiência dos sachês em casa de vegetação variando o tipo de solo empregado, como calcáreo, humoso, argiloso e arenoso.
- Análise e comparação da diferença nos processos de lixiviação em solo a partir de sistemas com nanopartículas sem acondicionamento e sistemas utilizando sachês.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. “Panorama do Agro.” CNA. Published 2020. https://www.cnabrazil.org.br/cna/panorama-do-agro#_ftn1
2. “BALANÇA COMERCIAL DO AGRONEGÓCIO – AGOSTO/2020.” MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Published 2020. <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/exportacoes-do-agronegocio-somam-quase-us-9-bilhoes-em-agosto/NotaaimpresaAgosto2020.pdf>
3. REETZ, H.F. *Fertilizantes e Seu Uso Eficiente.*; 2017. www.anda.org.br,
4. ADISA, I.O., PULLAGURALA, V.L.R., PERALTA-VIDEA, J.R., ET AL. “Recent advances in nano-enabled fertilizers and pesticides: A critical review of mechanisms of action.” *Environ. Sci. Nano.* 6(7):2002, 2019.
5. DIAS, J.S. “Nutrientes Do que as plantas precisam ?” UNIFERTIL Univers. Fertil. S.A. (Quadro 1):1, 2012. <http://www.unifertil.com.br/admin/files/rc20121011151121.pdf>
6. “PRINCIPAIS INDICADORES DO SETOR DE FERTILIZANTES.” ANDA. Published 2020. https://anda.org.br/wp-content/uploads/2020/11/Principais_Indicadores_2020.pdf
7. ZOCA, S.M., PENN, C.J., ROSOLEM, C.A., ALVES, A.R., NETO, L.O., MARTINS, M.M. “Coffee processing residues as a soil potassium amendment.” *Int. J. Recycl. Org. Waste Agric.* 3(4):155, 2014.
8. VIEIRA, C. “O Agronegócio Brasileiro e o Mercado de Fertilizantes.” Published online 2013/2013.
9. MELFI, A.J., MISI, A., CAMPOS, D. DE A., CORDANI, U.G. *Recursos Minerais No Brasil: Problemas e Desafios.*; 2016.
10. MEENA, V.S., MAURYA, B.R., VERMA, J.P., MEENA, R.S. “Potassium solubilizing microorganisms for sustainable agriculture.” *Potassium Solubilizing Microorg. Sustain. Agric.* Published online 2016:1, 2016.
11. MANAGEMENT, N. “Potassium for crop production.” (Revised)2015. <http://www.extension.umn.edu/agriculture/nutrientmanagement/potassium/potassiumforcropproduction/>
12. CHEN, J., LÜ, S., ZHANG, Z., ET AL. “Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment.” *Sci. Total Environ.* 613-614:829, 2018.
13. DUHAN, J.S., KUMAR, R., KUMAR, N., KAUR, P., NEHRA, K., DUHAN, S. “Nanotechnology: The new perspective in precision agriculture.” *Biotechnol. Reports.* 15(May):11, 2017.
14. ASHFAQ, M., TALREJA, N., CHUAHAN, D., SRITURAVANICH, W. “Polymeric Nanocomposite-Based Agriculture Delivery System: Emerging Technology for Agriculture.” *Genet. Eng. - A Glimpse Tech. Appl.* Published online 2020:1, 2020.
15. GIROTO, A.S., GUIMARÃES, G.G.F., FOSCHINI, M., RIBEIRO, C. “Role of Slow-Release Nanocomposite Fertilizers on Nitrogen and Phosphate Availability in

- Soil." *Sci. Rep.* 7(October 2016)2017.
16. AN, D., LIU, B., YANG, L., WANG, T.J., KAN, C. "Fabrication of graphene oxide/polymer latex composite film coated on KNO₃ fertilizer to extend its release duration." *Chem. Eng. J.* 311:318, 2017.
 17. KAMPEERAPAPPUN, P., PHANOMKATE, N. "Slow release fertilizer from core-shell electrospun fibers." *Chiang Mai J. Sci.* 40(4):775, 2013.
 18. NOPPAKUNDILOGRAT, S., PHEATCHARAT, N., KIATKAMJORNWONG, S. "Multilayer-coated NPK compound fertilizer hydrogel with controlled nutrient release and water absorbency." *J. Appl. Polym. Sci.* 132(2):1, 2015.
 19. YUVARAJ, M., SUBRAMANIAN, K.S. "Controlled-release fertilizer of zinc encapsulated by a manganese hollow core shell." *Soil Sci. Plant Nutr.* 61(2):319, 2014.
 20. SCIENA, C.R., DOS SANTOS, M.F., MOREIRA, F.K.V., ET AL. "Starch:Pectin Acidic Sachets Developm1. Sciena, C.R., dos Santos, M.F., Moreira, F.K.V., et al. 'Starch:Pectin Acidic Sachets Development for Hydroxyapatite Nanoparticles Storage to Improve Phosphorus Release.' *J. Polym. Environ.* 27(4):794, 2019.ent for H." *J. Polym. Environ.* 27(4):794, 2019.
 21. CORRADINI, E., LOTTI, C., MEDEIROS, E.S. DE, CARVALHO, A.J.F., CURVELO, A. A. S., MATTOSO, L.H.C. "Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose." *Polímeros.* 15:268, 2005.
 22. WANG, S., COPELAND, L. "Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: A review." *Food Funct.* 4(11):1564, 2013.
 23. MATIGNON, A., TECANTE, A. "Starch retrogradation: From starch components to cereal products." *Food Hydrocoll.* 68:43, 2017.
 24. ORTEGA-TORO, R., COLLAZO-BIGLIARDI, S., TALENS, P., CHIRALT, A. "Thermoplastic starch : improving their barrier properties Almidón termoplástico : mejorando sus propiedades de barrera." 342016.
 25. JIMÉNEZ, A., FABRA, M.J., TALENS, P., CHIRALT, A. "Edible and Biodegradable Starch Films: A Review." *Food Bioprocess Technol.* 5(6):2058, 2012.
 26. FU, Z., CHEN, J., LUO, S.J., LIU, C.M., LIU, W. "Effect of food additives on starch retrogradation: A review." *Starch/Staerke.* 67(1-2):69, 2015.
 27. WANG, S., LI, C., COPELAND, L., NIU, Q., WANG, S. "Starch Retrogradation: A Comprehensive Review." *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 14(5):568, 2015.
 28. SOUZA, J.D.L., CHIAREGATO, C.G., FAEZ, R. "Green Composite Based on PHB and Montmorillonite for KNO₃ and NPK Delivery System." *J. Polym. Environ.* 0(0):1, 2017.
 29. CHATTERJEE, B., KULSHRESTHA, N., GUPTA, P.N. "Electrical properties of starch-PVA biodegradable polymer blend." *Phys. Scr.* 90(2):25805, 2015.
 30. SHI, R., ZHANG, Z., LIU, Q., ET AL. "Characterization of citric acid/glycerol coplasticized thermoplastic starch prepared by melt blending." *Carbohydr. Polym.* 69(4):748, 2007.
 31. HONG, J., ZENG, X.-A., BRENNAN, C., BRENNAN, M., HAN, Z. "Recent Advances in

- Techniques for Starch Esters and the Applications: A Review." *Foods*. 5(4):50, 2016.
32. TIAN, S., CHEN, Y., CHEN, Z., YANG, Y., WANG, Y. "Preparation and Characteristics of Starch Esters and Its Effects on Dough Physicochemical Properties." *J. Food Qual.* 20182018.
 33. ZHOU, J., TONG, J., SU, X., REN, L. "Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid." *Int. J. Biol. Macromol.* 91:186, 2016.
 34. SHAH, U., NAQASH, F., GANI, A., MASOODI, F.A. "Art and Science behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review." *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 15(3):568, 2016.
 35. CYRAS, V.P., ZENKLUSEN, M.C.T., VAZQUEZ, A. "Relationship between structure and properties of modified potato starch biodegradable films." *J. Appl. Polym. Sci.* 101(6):4313, 2006.
 36. RUHUL AMIN, M., ANANNYA, F.R., MAHMUD, M.A., RAIAN, S. "Esterification of starch in search of a biodegradable thermoplastic material." *J. Polym. Res.* 27(1)2019.
 37. LIU, P., SUN, S., HOU, H., DONG, H. "Effects of fatty acids with different degree of unsaturation on properties of sweet potato starch-based films." *Food Hydrocoll.* 61:351, 2016.
 38. HONG, J., LI, C., AN, D., ET AL. "Differences in the rheological properties of esterified total, A-type, and B-type wheat starches and their effects on the quality of noodles." *J. Food Process. Preserv.* 44(3):1, 2020.
 39. XU, J., ANDREWS, T.D., SHI, Y.C. "Recent Advances in the Preparation and Characterization of Intermediately to Highly Esterified and Etherified Starches: A Review." *Starch/Staerke.* 72(3-4)2020.
 40. GOLACHOWSKI, A., DROŹDZ, W., GOLACHOWSKA, M., KAPELKO-ZEBERSKA, M., RASZEWSKI, B. "Production and properties of starch citrates—Current research." *Foods*. 9(9):1, 2020.
 41. BERGEL, B.F., DIAS OSORIO, S., DA LUZ, L.M., SANTANA, R.M.C. "Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch." *Carbohydr. Polym.* 200:106, 2018.
 42. PRACHAYAWARAKORN, J., TAMSEEKHRAM, J. "Chemical modification of biodegradable cassava starch films by natural mono-, di- and tri-carboxylic acids." *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 41(2):355, 2019.
 43. MENZEL, C., OLSSON, E., PLIVELIC, T.S., ET AL. "Molecular structure of citric acid cross-linked starch films." *Carbohydr. Polym.* 96(1):270, 2013.
 44. THESSRIMUANG, N., PRACHAYAWARAKORN, J. "Characterization and Properties of High Amylose Mung Bean Starch Biodegradable Films Cross-linked with Malic Acid or Succinic Acid." *J. Polym. Environ.* 27(2):234, 2019.
 45. DAI, L., ZHANG, J., CHENG, F. "Effects of starches from different botanical sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films." *Int. J. Biol. Macromol.* 132:897, 2019.
 46. WILPISZEWSKA, K., ANTOSIK, A.K., SPYCHAJ, T. "Novel hydrophilic carboxymethyl starch/montmorillonite nanocomposite films." *Carbohydr. Polym.* 128:82, 2015.

47. FU, S., SUN, Z., HUANG, P., LI, Y., HU, N. "Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review." *Nano Mater. Sci.* 1(1):2, 2019.
48. ARORA, A., PADUA, G.W. "Review: Nanocomposites in food packaging." *J. Food Sci.* 75(1)2010.
49. PEIGHAMBARDOUST, S.J., PEIGHAMBARDOUST, S.H., MOHAMMADZADEH POURNASIR, N., PAKDEL, P. "Properties of active starch-based films incorporating a combination of Ag, ZnO and CuO nanoparticles for potential use in food packaging applications." *Food Packag. Shelf Life.* 22(September):100420, 2019.
50. FOLLAIN, N., CRÉTOIS, R., LEBRUN, L., MARAIS, S. "Water sorption behaviour of two series of PHA/montmorillonite films and determination of the mean water cluster size." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18(30):20345, 2016.
51. BELIBI, P.C., DAOU, T.J., NDJAKA, J.M.B., ET AL. "Tensile and water barrier properties of cassava starch composite films reinforced by synthetic zeolite and beidellite." *J. Food Eng.* 115(3):339, 2013.
52. HORST, C., PAGNO, C.H., FLORES, S.H., COSTA, T.M.H. "Hybrid starch/silica films with improved mechanical properties." *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 95(1):52, 2020.
53. AREZOO, E., MOHAMMADREZA, E., MARYAM, M., ABDORREZA, M.N. "The synergistic effects of cinnamon essential oil and nano TiO₂ on antimicrobial and functional properties of sago starch films." *Int. J. Biol. Macromol.* 157:743, 2020.
54. SHARMA, B., MALIK, P., JAIN, P. "Biopolymer reinforced nanocomposites: A comprehensive review." *Mater. Today Commun.* 16(July):353, 2018.
55. THAKUR, V.K., KESSLER, M.R. "Self-healing polymer nanocomposite materials: A review." *Polymer (Guildf).* 69:369, 2015.
56. QUIRINO, M.R., LUCENA, G.L., MEDEIROS, J.A., SANTOS, I.M.G. DOS, OLIVEIRA, M.J.C. DE. "CuO Rapid Synthesis with Different Morphologies by the Microwave Hydrothermal Method." *Mater. Res.* 21(6)2018.
57. KARIMIYAN, A., NAJAFZADEH, H., GHORBANPOUR, M., HEKMATI-MOGHADDAM, S.H. "Antifungal Effect of Magnesium Oxide, Zinc Oxide, Silicon Oxide and Copper Oxide Nanoparticles Against *Candida albicans*." *Zahedan J. Res. Med. Sci.* 17(10):2, 2015.
58. MAGESHWARI, K., SATHYAMOORTHY, R. "Flower-shaped CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity." *J. Mater. Sci. Technol.* 29(10):909, 2013.
59. NEMATI, A., SHADPOUR, S., KHALAFBEYGI, H., ASHRAF, S., BARKHI, M., SOUDI, M.R. "Efficiency of hydrothermal synthesis of nano/microsized copper and study on in Vitro antifungal activity." *Mater. Manuf. Process.* 30(1):63, 2015.
60. KANHED, P., BIRLA, S., GAIKWAD, S., ET AL. "In vitro antifungal efficacy of copper nanoparticles against selected crop pathogenic fungi." *Mater. Lett.* 115:13, 2014.
61. SHANKAR, S., WANG, L.F., RHIM, J.W. "Preparation and properties of carbohydrate-based composite films incorporated with CuO nanoparticles." *Carbohydr. Polym.* 169:264, 2017.
62. MARGENOT, A.J., RIPPNER, D.A., DUMLAO, M.R., ET AL. "Copper oxide nanoparticle effects on root growth and hydraulic conductivity of two vegetable crops." *Plant Soil.* 431(1-2):333, 2018.

63. MALLAKPOUR, S., MANSOURZADEH, S. "Sonochemical synthesis of PVA/PVP blend nanocomposite containing modified CuO nanoparticles with vitamin B1 and their antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*." *Ultrason. Sonochem.* 43(September 2017):91, 2018.
64. NOURI, A., YARAKI, M.T., GHORBANPOUR, M., AGARWAL, S., GUPTA, V.K. "Enhanced Antibacterial effect of chitosan film using Montmorillonite/CuO nanocomposite." *Int. J. Biol. Macromol.* 109:1219, 2018.
65. BESSA, R.A., DE OLIVEIRA, L.H., ARRAES, D.D., ET AL. "Starch and starch/zeolite films used in coating and conservation of guava fruit (*Psidium guajava*)." *Rev. Virtual Quim.* 7(6):2190, 2015.
66. CHAOUATI, N., SOUALAH, A., CHATER, M. "Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites y modified by silylation." *Comptes Rendus Chim.* 16(3):222, 2013.
67. GE, J.C., YOON, S.K., CHOI, N.J. "Application of Fly Ash as an adsorbent for removal of air and water pollutants." *Appl. Sci.* 8(7)2018.
68. PARIS, E.C., MALAFATTI, J.O.D., MUSETTI, H.C., MANZOLI, A., ZENATTI, A., ESCOTE, M.T. "Faujasite zeolite decorated with cobalt ferrite nanoparticles for improving removal and reuse in Pb²⁺ ions adsorption." *Sci. Total Environ.* Published online 2019:135577, 2019.
69. PASQUINO, R., DI DOMENICO, M., IZZO, F., ET AL. "Rheology-sensitive response of zeolite-supported anti-inflammatory drug systems." *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 146:938, 2016.
70. MASCARENHAS, B.C., TAVARES, F.A., PARIS, E.C. "Functionalized faujasite zeolite immobilized on poly(lactic acid) composite fibers to remove dyes from aqueous media." *J. Appl. Polym. Sci.* 137(15):1, 2020.
71. LUTZ, W. "Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited." *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014:1, 2014.
72. YUVARAJ, M., SUBRAMANIAN, K.S. "Development of slow release Zn fertilizer using nano-zeolite as carrier." *J. Plant Nutr.* 41(3):311, 2018.
73. PASKOVIĆ, I., PECINA, M., BRONIĆ, J., ET AL. "Synthetic Zeolite A as Zinc and Manganese Fertilizer in Calcareous Soil." *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 49(9):1072, 2018.
74. DUBEY, A., MAILAPALLI, D.R. "Zeolite coated urea fertilizer using different binders: Fabrication, material properties and nitrogen release studies." *Environ. Technol. Innov.* 16:100452, 2019.
75. LI, J., ZHUANG, X., FONT, O., ET AL. "Synthesis of merlinoite from Chinese coal fly ashes and its potential utilization as slow release K-fertilizer." *J. Hazard. Mater.* 265:242, 2014.
76. DEMIRCI, S., USTAOĞLU, Z., YILMAZER, G.A., SAHIN, F., BAÇ, N. "Antimicrobial properties of zeolite-X and zeolite-A ion-exchanged with silver, copper, and zinc against a broad range of microorganisms." *Appl. Biochem. Biotechnol.* 172(3):1652, 2014.
77. COOKE, M.V., FIRPO, G., RUIZ PEREYRA, E.N., ET AL. "Catalytic thermal decomposition of the fungicide chlorothalonil and derivatives over different

- modified zeolites and metal surfaces." *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 144(January)2019.
78. SAVI, G.D., CARDOSO, W.A., FURTADO, B.G., ET AL. "New ion-exchanged zeolite derivatives: Antifungal and antimycotoxin properties against *Aspergillus flavus* and aflatoxin B1." *Mater. Res. Express*. 4(8)2017.
 79. CERRILLO, J.L., PALOMARES, A.E., REY, F., ET AL. "Functional Ag-Exchanged Zeolites as Biocide Agents." *ChemistrySelect*. 3(17):4676, 2018.
 80. CUI, J., YEASMIN, R., SHAO, Y., ZHANG, H., ZHANG, H., ZHU, J. "Fabrication of Ag⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ Ternary Ion-Exchanged Zeolite as an Antimicrobial Agent in Powder Coating." *Ind. Eng. Chem. Res*. 59(2):751, 2020.
 81. SOUZA, A.F., BEHRENSCHEN, L., SOUZA, S.J., YAMASHITA, F., LEIMANN, F. V., SHIRAI, M.A. "Production and characterization of starch composite films with silver loaded zeolite." *Int. Food Res. J*. 25(3):1309, 2018.
 82. CERRILLO, J.L., PALOMARES, A.E., REY, F., VALENCIA, S., PALOU, L., PÉREZ-GAGO, M.B. "Ag-zeolites as fungicidal material: Control of citrus green mold caused by *Penicillium digitatum*." *Microporous Mesoporous Mater*. 254:69, 2017.
 83. QIAO, D., LIU, H., YU, L., ET AL. "Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer." *Carbohydr. Polym*. 147:146, 2016.
 84. ZHAO, F.C., WU, A. BIN, ZHANG, L.Y., ET AL. "Preparation of Slow-Released Films Based on the Natural Rubber Latex Modified by Cassava Starch." *Mater. Sci. Forum*. 848:152, 2016.
 85. ZHONG, K., LIN, Z.T., ZHENG, X.L., ET AL. "Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers." *Carbohydr. Polym*. 92(2):1367, 2013.
 86. RASHIDZADEH, A., OLAD, A. "Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite." *Carbohydr. Polym*. 114:269, 2014.
 87. 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." *J. Mater. Sci*. 53(10):7150, 2018.
 88. ZHU, J., LI, D., CHEN, H., YANG, X., LU, L., WANG, X. "Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method." *Mater. Lett*. 58(26):3324, 2004.
 89. REINOSO, D., ADROVER, M., PEDERNERA, M. "Green synthesis of nanocrystalline faujasite zeolite." *Ultrason. Sonochem*. 42(November 2017):303, 2018.
 90. PERU, D.A., COLLINS, R.J. "Comparison of cold digestion methods for elemental analysis of a Y-type zeolite by inductively coupled plasma (ICP) spectrometry." *Fresenius. J. Anal. Chem*. 346(10-11):909, 1993.
 91. PIGNATELLI, S., BROCCOLI, A., RENZI, M. "Physiological responses of garden cress (*L. sativum*) to different types of microplastics." *Sci. Total Environ*. 727:138609, 2020.
 92. MOREIRA, F.K.V., MARCONCINI, J.M., MATTOSO, L.H.C. "Analysis of the influence of composition and processing parameters on the mechanical properties of

- biodegradable starch/pectin blends." *Polym. Bull.* 69(5):561, 2012.
93. RYCHTER, P., KOT, M., BAJER, K., ROGACZ, D., ŠIŠKOVÁ, A., KAPUŠŇIAK, J. "Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth." *Carbohydr. Polym.* 137:127, 2016.
 94. BABAEI-GHAZVINI, A., SHAHABI-GHAHFARROKHI, I., GOUDARZI, V. "Preparation of UV-protective starch/kefiran/ZnO nanocomposite as a packaging film: Characterization." *Food Packag. Shelf Life.* 16(January):103, 2018.
 95. PUJOL, I., GUARRO, J., LLOP, C., SOLER, L., FERNÁNDEZ-BALLART, J. "Comparison study of broth macrodilution and microdilution antifungal susceptibility tests for the filamentous fungi." *Antimicrob. Agents Chemother.* 40(9):2106, 1996.
 96. GUARRO, J., SOLER, L., RINALDI, M.G. "Pathogenicity and antifungal susceptibility of *Chaetomium* species." *Eur. J. Clin. Microbiol. Infect. Dis.* 14(7):613, 1995.
 97. WITH, T.K., PETERSEN, T.D., PETERSEN, B. "A simple spectrophotometric method for the determination of urea in blood and urine." *J. Clin. Pathol.* 14(3):202, 1961.
 98. WU, R., MA, Z., GU, Z., YANG, Y. "Preparation and characterization of CuO nanoparticles with different morphology through a simple quick-precipitation method in DMAC-water mixed solvent." *J. Alloys Compd.* 504(1):45, 2010.
 99. SAGADEVAN, S., PAL, K., CHOWDHURY, Z.Z. "Fabrication of CuO nanoparticles for structural, optical and dielectric analysis using chemical precipitation method." *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28(17):12591, 2017.
 100. ZHU, J., BI, H., WANG, Y., WANG, X., YANG, X., LU, L. "CuO nanocrystals with controllable shapes grown from solution without any surfactants." *Mater. Chem. Phys.* 109(1):34, 2008.
 101. ABBASI, M.A., KHAN, Y., HUSSAIN, S., NUR, O., WILLANDER, M. "Anions effect on the low temperature growth of ZnO nanostructures." *Vacuum.* 86(12):1998, 2012.
 102. EL-TRASS, A., ELSHAMY, H., EL-MEHASSEB, I., EL-KEMARY, M. "CuO nanoparticles: Synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids." *Appl. Surf. Sci.* 258(7):2997, 2012.
 103. CLOGSTON, J.D., PATRI, A.K. "Zeta potential measurement." *Methods Mol. Biol.* 697:63, 2011.
 104. BELKHAIR, S., KINNINMONTH, M., FISHER, L., ET AL. "Silver zeolite-loaded silicone elastomers: A multidisciplinary approach to synthesis and antimicrobial assessment." *RSC Adv.* 5(51):40932, 2015.
 105. CHATTERJEE, M., GANGULI, D., SAHA, P. "The faujasite family of molecular sieve zeolites: Part i—synthesis and characterization." *Trans. Indian Ceram. Soc.* 34(5):87, 1975.
 106. BARRER, R.M. "Zeolites and their synthesis." *Zeolites.* 1(3):130, 1981.
 107. MOHD NAZIR, L.S., YEONG, Y.F., CHEW, T.L. "Controlled growth of Faujasite zeolite with NaX topology by manipulating solution aging and Na₂O/Al₂O₃ ratios." *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 600(January):124803, 2020.

108. CHAVES, T.F., PASTORE, H.O., CARDOSO, D. "A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals." *Microporous Mesoporous Mater.* 161:67, 2012.
109. ZHANG, J., CHU, Y., LIU, X., ET AL. "Interzeolite transformation from FAU to CHA and MFI zeolites monitored by UV Raman spectroscopy." *Chinese J. Catal.* 40(12):1854, 2019.
110. BRÉMARD, C., BOUGEARD, D. "Raman Scattering in Zeolites and molecular sieves." *Adv. Mater.* 7(1):10, 1995.
111. ZHU, D., WANG, L., FAN, D., ET AL. "A Bottom-Up Strategy for the Synthesis of Highly Siliceous Faujasite-Type Zeolite." *Adv. Mater.* 32(26):1, 2020.
112. HUANG, Y., WANG, K., DONG, D., ET AL. "Synthesis of hierarchical porous zeolite NaY particles with controllable particle sizes." *Microporous Mesoporous Mater.* 127(3):167, 2010.
113. CAO, J. LIN, LIU, X.W., FU, R., TAN, Z. YANG. "Magnetic P zeolites: Synthesis, characterization and the behavior in potassium extraction from seawater." *Sep. Purif. Technol.* 63(1):92, 2008.
114. GARCIA, A.L.L., LÓPEZ, C.M., GARCÍA, L. V., CASANOVA, J., GOLDWASSER, M.R. "Improvements in the synthesis of zeolites with low si/al ratio from venezuelan sodium silicate for an environmentally friendly process." *Ing. e Investig.* 36(1):62, 2016.
115. HU, Y., LIU, C., ZHANG, Y., REN, N., TANG, Y. "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanozeolites with controllable size." *Microporous Mesoporous Mater.* 119(1-3):306, 2009.
116. KRÓL, M., MOZGAWA, W., JASTRZBSKI, W., BARCZYK, K. "Application of IR spectra in the studies of zeolites from D4R and D6R structural groups." *Microporous Mesoporous Mater.* 156:181, 2012.
117. JOURNAL, B., CHUMEE, J., GRIDANURAK, N., NERAMITTAGAPONG, S., WITTAYAKUN, J. "CHARACTERIZATION OF AIMCM-41 SYNTHESIZED WITH RICE HUSK SILICA AND UTILIZATION AS SUPPORTS FOR PLATINUM- IRON CATALYSTS." 26(02):367, 2009.
118. GALLO, A., MANFRA, L., BONI, R., ROTINI, A., MIGLIORE, L., TOSTI, E. "Cytotoxicity and genotoxicity of CuO nanoparticles in sea urchin spermatozoa through oxidative stress." *Environ. Int.* 118(January):325, 2018.
119. WANG, Z., XIE, X., ZHAO, J., ET AL. "Xylem- and phloem-based transport of CuO nanoparticles in maize (*Zea mays* L.)." *Environ. Sci. Technol.* 46(8):4434, 2012.
120. PERREAULT, F., SAMADANI, M., DEWEZ, D. "Effect of soluble copper released from copper oxide nanoparticles solubilisation on growth and photosynthetic processes of *Lemna gibba* L." *Nanotoxicology.* 8(4):374, 2014.
121. STAMPOULIS, D., SINHA, S.K., WHITE, J.C. "Assay-dependent phytotoxicity of nanoparticles to plants." *Environ. Sci. Technol.* 43(24):9473, 2009.
122. SHAH, V., BELOZEROVA, I. "Influence of metal nanoparticles on the soil microbial community and germination of lettuce seeds." *Water. Air. Soil Pollut.* 197(1-4):143, 2009.
123. CHE, X., DING, R., LI, Y., ZHANG, Z., GAO, H., WANG, W. "Mechanism of long-term

- toxicity of CuO NPs to microalgae." *Nanotoxicology*. 12(8):923, 2018.
124. YANGA, J., CAO, W., RUI, Y. "Interactions between nanoparticles and plants: Phytotoxicity and defense mechanisms." *J. Plant Interact.* 12(1):158, 2017.
 125. LUO, X., LI, J., LIN, X. "Effect of gelatinization and additives on morphology and thermal behavior of corn starch/PVA blend films." *Carbohydr. Polym.* 90(4):1595, 2012.
 126. IBRAHIM, M.I.J., SAPUAN, S.M., ZAINUDIN, E.S., ZUHRI, M.Y.M. "Physical, thermal, morphological, and tensile properties of cornstarch-based films as affected by different plasticizers." *Int. J. Food Prop.* 22(1):925, 2019.
 127. MENDES, J.F., PASCHOALIN, R.T., CARMONA, V.B., ET AL. "Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion." *Carbohydr. Polym.* 137:452, 2016.
 128. SCHMITT, H., GUIDEZ, A., PRASHANTHA, K., SOULESTIN, J., LACRAMPE, M.F., KRAWCZAK, P. "Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch." *Carbohydr. Polym.* 115:364, 2015.
 129. MA, X., YU, J. "The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch." *Carbohydr. Polym.* 57(2):197, 2004.
 130. SAVADEKAR, N.R., KARANDE, V.S., VIGNESHWARAN, N., KADAM, P.G., MHASKE, S.T. "Preparation of cotton linter nanowhiskers by high-pressure homogenization process and its application in thermoplastic starch." *Appl. Nanosci.* 5(3):281, 2015.
 131. COSTA, S.F. DA, ANDRADE, Â.G.L. DA L. DE, MEIER, M.M., PEZZIN, S.H. "Modificação do diâmetro de microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) pelo uso de octanol." *Matéria (Rio Janeiro)*. 23(4)2018.
 132. PUSHPADASS, H.A., MARX, D.B., HANNA, M.A. "Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films." *Starch/Staerke*. 60(10):527, 2008.
 133. LOURDIN, D., BIZOT, H., COLONNA, P. "'Anti-plasticization' in starch-glycerol films?" *J. Appl. Polym. Sci.* 63(8):1047, 1997.
 134. WANG, J.L., CHENG, F., ZHU, P.X. "Structure and properties of urea-plasticized starch films with different urea contents." *Carbohydr. Polym.* 101(1):1109, 2014.
 135. WEISS, J., TAKHISTOV, P., MCCLEMENTS, D.J. "Functional materials in food nanotechnology." *J. Food Sci.* 71(9):107, 2006.
 136. FAKHOURI, F.M., COSTA, D., YAMASHITA, F., ET AL. "Comparative study of processing methods for starch/gelatin films." *Carbohydr. Polym.* 95(2):681, 2013.
 137. CHIVRAC, F., ANGELLIER-COUSSY, H., GUILLARD, V., POLLET, E., AVÉROUS, L. "How does water diffuse in starch/montmorillonite nano-biocomposite materials?" *Carbohydr. Polym.* 82(1):128, 2010.
 138. BOURTOOM, T., CHINNAN, M.S., GONZÁLEZ, A., ET AL. "Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film." *Carbohydr. Polym.* 98(3):1633, 2013.
 139. OLSSON, E., HEDENQVIST, M.S., JOHANSSON, C., JÄRNSTRÖM, L. "Influence of citric

- acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films." *Carbohydr. Polym.* 94(2):765, 2013.
140. MENZEL, C., OLSSON, E., PLIVELIC, T.S., ET AL. "Molecular structure of citric acid cross-linked starch films." *Carbohydr. Polym.* 96(1):270, 2013.
 141. OLSSON, E., MENZEL, C., JOHANSSON, C., ANDERSSON, R., KOCH, K., JÄRNSTRÖM, L. "The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid." *Carbohydr. Polym.* 98(2):1505, 2013.
 142. REDDY, N., YANG, Y. "Citric acid cross-linking of starch films." *Food Chem.* 118(3):702, 2010.
 143. SUN, Q., XI, T., LI, Y., XIONG, L. "Characterization of corn starch films reinforced with CaCO₃ nanoparticles." *PLoS One.* 9(9):1, 2014.
 144. LIU, H., XIE, F., YU, L., CHEN, L., LI, L. "Thermal processing of starch-based polymers." *Prog. Polym. Sci.* 34(12):1348, 2009.
 145. YANG, C., SU, X., WANG, J., CAO, X., WANG, S., ZHANG, L. "Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of varied-shaped CuO nanoparticles and their gas sensing properties." *Sensors Actuators, B Chem.* 185:159, 2013.
 146. SELIGRA, P.G., MEDINA JARAMILLO, C., FAMÁ, L., GOYANES, S. "Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent." *Carbohydr. Polym.* 138:66, 2016.
 147. CERVANTES-RAMÍREZ, J.E., CABRERA-RAMIREZ, A.H., MORALES-SÁNCHEZ, E., ET AL. "Amylose-lipid complex formation from extruded maize starch mixed with fatty acids." *Carbohydr. Polym.* 246(June):116555, 2020.
 148. LÓPEZ, O. V., ZARITZKY, N.E., GARCÍA, M.A. "Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity." *J. Food Eng.* 100(1):160, 2010.
 149. LA TORRE, A., IOVINO, V., CARADONIA, F. "Copper in plant protection: current situation and prospects." *Phytopathol. Mediterr.* 54(2):201, 2015.
 150. SHOAB, A., AKHTAR, S., AKHTAR, N. "Copper tolerance, protein and catalytic activity in phytopathogenic fungus *alternaria alternata*." *Glob. Nest J.* 17(4):664, 2015.
 151. WANI, A.H., SHAH, M.A. "A unique and profound effect of MgO and ZnO nanoparticles on some plant pathogenic fungi." *J. Appl. Pharm. Sci.* 2(3):40, 2012.
 152. MALANDRAKIS, A.A., KAVROULAKIS, N., CHRYSIKOPOULOS, C. V. "Use of copper, silver and zinc nanoparticles against foliar and soil-borne plant pathogens." *Sci. Total Environ.* 670:292, 2019.
 153. KOWALCZYK, D., KORDOWSKA-WIATER, M., NOWAK, J., BARANIAK, B. "Characterization of films based on chitosan lactate and its blends with oxidized starch and gelatin." *Int. J. Biol. Macromol.* 77:350, 2015.
 154. SAPPER, M., WILCASO, P., SANTAMARINA, M.P., ROSELLÓ, J., CHIRALT, A. "Antifungal and functional properties of starch-gellan films containing thyme (*Thymus zygis*) essential oil." *Food Control.* 92:505, 2018.
 155. AZIZI-LALABADI, M., ALIZADEH-SANI, M., KHEZERLOU, A., ET AL. "Nanoparticles and

- Zeolites: Antibacterial Effects and their Mechanism against Pathogens." *Curr. Pharm. Biotechnol.* 20(13):1074, 2019.
156. ARIYANTI, S., MAN, Z., AZMI, B.M. "Improvement of Hydrophobicity of Urea Modified Tapioca Starch Film with Lignin for Slow Release Fertilizer." *Adv. Mater. Res.* 626:350, 2012.
157. GIROTO, A.S., GUIMARÃES, G.G., COLNAGO, L.A., KLAMCZYNSKI, A., GLENN, G., RIBEIRO, C. "Controlled release of nitrogen using urea-melamine-starch composites." *J. Clean. Prod.* 217:448, 2019.