

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

**“Sachês compósitos biodegradáveis à base de amido
visando o acondicionamento de nutrientes para aplicação
como fertilizantes.”**

Camila Rodrigues Sciena*

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

Orientador(a): Elaine Cristina Paris

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2020**



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 da candidata Camila Rodrigues Sciema, realizada em 31/07/2020.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris (EMBRAPA)

Prof. Dr. Fernando Andrés Londoño Badillo (UA)

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

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi (UNIFAL)

Profa. Dra. Adriana de Campos Pastre (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
e amigos.

*“Um relógio quebrado está certo duas
vezes por dia, meu amigo.”*

Miére, Lu.

AGRADECIMENTOS

À Dra Elaine Cristina Paris pela orientação, paciência, ensinamentos, confiança e amizade, que proporcionou uma ótima experiência e lição de vida.

Ao Dr. Leônidas Carrijo Azevedo Melo, professor da Universidade Federal de Lavras, e ao Me. Ivan Célio de Andrade Ribeiro pela realização dos ensaios em casa de vegetação.

À Dra Adriana Campos Pastre e ao Dr. Fernando Andres Londoño Badillo pelas ótimas sugestões, críticas construtivas e elogios durante o seminário, que possibilitaram uma melhor elaboração no seguinte trabalho.

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

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

Aos companheiros de trabalho, que sempre unidos, proporcionaram um ambiente descontraído e agradável, além do auxílio quando necessário: Aninha, Bárbara, Bruna, Jéssica, João Otávio, Laiza, Mariana, Marcelo e Tuany.

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

- ATR – *attenuated total reflection* – reflectância total atenuada
- ATP – adenosina trifosfato
- BET – Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller
- cm – centímetros
- d – dias
- DLS – *dynamic light scattering* – espalhamento dinâmico de luz
- DNA – ácido desoxirribonucleico
- DRX – difração de raios X
- 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
- FWHM – *full-width half-maximum* – largura à meia altura
- g – grama
- h – hora
- HAP – hidroxiapatita
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- MEV-FEG – microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão em campo
- min – minuto
- PEC – pectina
- RNA – ácido ribonucleico
- TGA – termogravimetria
- t – toneladas
- TPS – amido termoplástico
- UV – ultravioleta

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Reagentes utilizados durante a execução da tese.	25
TABELA 4.1: Valores de potencial zeta, tamanhos de aglomerados por DLS e área superficial por BET.	41
TABELA 4.2: Índices de amilose e amilopectina nos respectivos amidos e espessura para os filmes produzidos.	49
TABELA 4.3: Espessuras dos filmes das blendas de amido e pectina produzidos.	56

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Parcela do agronegócio no PIB brasileiro e sua divisão entre setor pecuário e agrícola. Dados: CEPEA ¹	1
FIGURA 1.2: Quantidade de fertilizante utilizado no Brasil e porcentagens de importação e produção nacional de fertilizantes. Dados: ANDA.....	2
FIGURA 1.3: Vista lateral da cela unitária da HAP: esferas verdes, azuis, lilás e vermelhas representam respectivamente O ²⁻ , P ⁵⁺ , Ca ²⁺ e H ⁺ . Fonte: SNYDERS <i>et al</i> ²²	4
FIGURA 1.4: Estrutura da clorofila indicando a presença do Mg no centro da molécula. Fonte: Próprio Autor.....	8
FIGURA 1.5: Estrutura química da a) amilopectina, b) amilose. Fonte: Próprio autor.....	14
FIGURA 1.6: Estrutura química da pectina. Fonte: próprio autor.....	15
FIGURA 1.7: Estrutura da zeólita tipo faujasita evidenciando a jaula interna com diâmetro de 7,4 Å. Adaptado de Ryo <i>et al.</i> ¹¹⁰	19
FIGURA 3.1: Fluxograma da sequência de experimentos seguidos no trabalho, sendo cada cor relacionada a uma etapa. Preto: sínteses de materiais cerâmicos e caracterizações. Azul: produção dos filmes de amido e caracterizações. Laranja: produção dos filmes de amido e pectina e caracterizações. Verde: produção de filmes compósitos, caracterizações e produção de sachês. Roxo: avaliação de solubilidades dentro e fora do sachê.....	23
FIGURA 3.2: Esquema de síntese das nanopartículas de hidroxiapatita (HAP) pelo método lento. Fonte: próprio autor.....	26
FIGURA 3.3: Esquema de síntese das nanopartículas de hidroxiapatita (HAP) pelo método rápido. Fonte: próprio autor.....	27
FIGURA 3.4: Representação esquemática da síntese de MgO por precipitação. Fonte: próprio autor.....	30
FIGURA 3.5: Quantidade dos biopolímeros amido e pectina utilizados para a produção de cada blenda. Fonte: próprio autor.	32
FIGURA 3.6: Porta amostras utilizados no ensaio de WVP, sendo a) Representação esquemática da imagem frontal e b) Secção transversal do porta amostras. Fonte: próprio autor.	36

FIGURA 4.1: Difratoograma de raios X das amostras de hidroxiapatita obtidas por meio da metodologia Lenta e Rápida.	39
FIGURA 4.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura à esquerda. Histogramas de variação do diâmetro das partículas à direita, com valor de diâmetro médio acima da figura.	40
FIGURA 4.3: Crescimento do Capim-marandu na presença de: sem fonte de fósforo (a e d), HAP Rápida (b), HAP Lenta (e) e Superfosfato Triplo (c e f).	42
FIGURA 4.4: Massa seca do Capim-marandu cultivado em diferentes dosagens.....	43
FIGURA 4.5: Difratoogramas para as amostras de MgO obtidas por precipitação e calcinadas por 2 h a diferentes temperaturas. Valores de FWHM presentes para as amostras calcinadas a partir de 400°C.	44
FIGURA 4.6: Espectros FT-Raman obtidos para as amostras obtidas por precipitação e calcinadas a diferentes temperaturas.	45
FIGURA 4.7: Imagens de microscopia eletrônica: a) MgO calcinado à 350°C, b) histograma do diâmetro médio de partículas produzidas à 350°C e c) MgO calcinado à 700°C.	46
FIGURA 4.8: Espectro FTIR para as amostras de MgO sintetizadas. .	46
FIGURA 4.9: Difratometria de raios X dos filmes de amido produzidos a partir dos amidos Amidex 4001, Amidex 3001, batata, maisena, mandioca e arroz.	48
FIGURA 4.10: Imagem da superfície e da fratura criogênica dos filmes de amido e os respectivos diâmetros.	49
FIGURA 4.11: Curvas de decomposição térmica dos filmes de amido em ar sintético.	51
FIGURA 4.12: Ensaio de solubilidade em água dos filmes de amido provenientes de a) arroz, b) mandioca, c) maisena, d) batata, e) Amidex 3001 e f) Amidex 4001.	52
FIGURA 4.13: Desenvolvimento de fungos durante o ensaio de solubilidade dos filmes de amido em água. Fungos presentes na amostra estão evidenciados pela seta vermelha.	53
FIGURA 4.14: Difratoograma das blends TPS : PEC utilizando Amidex 3001 (esquerda) e amido de batata (direita).	54

FIGURA 4.15: Imagens de microscopia eletrônica da superfície de fratura das blendas TPS : PEC. Amido 3001 (superior), amido de batata (meio) e pectina pura (inferior).	55
FIGURA 4.16: Curvas de TG e dTG dos filmes: a) 100 TPS – 3001, b) 100 TPS – batata, c) 75 TPS : 25 PEC – 3001 d) 75 TPS : 25 PEC – batata, e) 50 TPS: 50 PEC – 3001, f) 50 TPS: 50 PEC – batata, g) 25 TPS: 75 PEC – 3001, h) 25 TPS: 75 PEC – batata, i) 100 PEC e j) curvas de TG unificadas.	57
FIGURA 4.17: Ensaio de biodegradação das blendas TPS : PEC produzidas a partir de diferentes tipos de amido: Amidex 3001 (esquerda) e amido de batata (direita).	58
FIGURA 4.18: Espectro na região do Infravermelho com transformada de Fourier dos filmes com diferentes concentrações de TPS : PEC.	59
FIGURA 4.19: Imagem dos filmes das blendas de Amidex 3001 e pectina produzidos.	60
FIGURA 4.20: Ensaio de tração dos filmes de amido 3001 e pectina produzidos.	60
FIGURA 4.21: Ensaio bactericida dos filmes das blendas de amido e pectina na presença da bactéria <i>Escherichia coli</i> (esquerda) e <i>Staphylococcus aureus</i> (direita).	61
FIGURA 4.22: a) Difratoograma da zeólita faujasita sintetizada no hidrotermal à 100°C por 2 h. b) Microscopia eletrônica de varredura da amostra de zeólita.	62
FIGURA 4.23: Difractometria de raios X para os filmes compósitos produzidos, variando de 0 a 5% de inserção de faujasita na matriz polimérica.	63
FIGURA 4.24: Ensaio de WVP para as amostras de filmes compósitos, variando de 0 a 5 % (m/m) a inserção da matriz polimérica inserida, e do amido termoplastico puro.	64
FIGURA 4.25: Ensaio de tração dos filmes compósitos produzidos. ...	65
FIGURA 4.26: Liberação de íons fósforo a partir da solubilização das diferentes sínteses de hidroxiapatita, Rápida e Lenta. Gráfico <i>in set</i> com tempos iniciais de liberação.	66
FIGURA 4.27: Liberação de íons magnésio a partir da solubilização das amostras de MgO comercial, MgO calcinada a 600°C e a 350°C.	67

FIGURA 4.28: a) Tamanhos de sachês testados: 2x2 (esquerda), 3x3 (meio) e 4x4 cm (direita). b) sachês preparados. Sem a adição do material nanoparticulado em seu interior (primeiro da esquerda para a direita) e com material para liberação (todos os outros).....	68
FIGURA 4.29: Imagem da ruptura do filme submerso em água.	68
FIGURA 4.30: Liberação de fósforo a partir da utilização dos diferentes sachês.....	70
FIGURA 4.31: Liberação de magnésio a partir da utilização dos diferentes sachês.	71
FIGURA 4.32: Liberação secundária de manganês a partir da utilização do sachê compósito.	71
FIGURA 4.33: Ensaio de prateleira de uva Thompson utilizando os filmes 50 TPS : 50 PEC (meio) e 75 TPS : 25 PEC (direita). Uva sem embalagem para comparação à esquerda.....	73

RESUMO

SACHÊS COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO VISANDO O ACONDICIONAMENTO DE NUTRIENTES PARA APLICAÇÃO COMO FERTILIZANTES. O sistema agrário brasileiro é responsável por grande parte do PIB nacional, mesmo tendo a produção agrícola dependente do comércio exterior. Além disso, muitos produtores priorizam a utilização de fertilizantes do tipo NPK para manutenção do solo, negligenciando outros nutrientes como magnésio e manganês, os quais apresentam sinergia com o fósforo. Outra problemática está nos processos de lixiviação desses nutrientes, acarretando em perdas econômicas e ambientais. A fim de minimizar esse desperdício, o presente trabalho tem por objetivo a produção de filmes compósitos biodegradáveis para a liberação dos nutrientes P, Mg e Mn. Assim, foram sintetizadas nanopartículas de hidroxiapatita (HAP) e óxido de magnésio (MgO) pelo método de precipitação. Para a HAP variou-se a velocidade de obtenção. Já para a síntese do MgO foi variada a temperatura do tratamento térmico utilizado após a sua precipitação. A HAP obtida pela síntese rápida apresentou solubilização semelhante à lenta. Comportamento similar foi verificado para a amostra de MgO com tratamento térmico à 350°C por 2 h, em relação às temperaturas mais elevadas. Para produção dos filmes compósitos termoplásticos à base amido, fontes distintas (batata, arroz, mandioca e milho) foram processadas em uma câmara de mistura acoplada a um reômetro de torque. Após analisar a solubilidade dos filmes em água, os de milho e batata foram selecionados para a produção das blendas de amido e pectina. O ensaio de biodegradação evidenciou maiores taxas de degradações na blenda composta por amido de milho e nas composições com teores elevados de pectina, as quais também apresentaram aumento na atividade antimicrobiana. Assim, a blenda 75% de amido de milho e 25% pectina (m/m) foi selecionada para incorporação de zeólita FAU modificada com manganês, que variou de 1 a 5% (m/m) e não acarretou em alterações na permeabilidade ao vapor de água, mas sim nas propriedades mecânicas. A presença de FAU ocasionou a queda da tensão, porém, foi responsável pelo aumento na deformação quando adicionado 3% (m/m) das partículas. Foram produzidos sachês compostos de 100 TPS, 75 TPS: 25 PEC e 75 TPS : 25 PEC : 3% FAU para condicionamento das nanopartículas de HAP e MgO. Conclui-se que os filmes compostos por amido e pectina auxiliaram no processo de disponibilização do fósforo e do magnésio. Já os filmes compósitos foram efetivos na liberação lenta dos íons de interesse.

ABSTRACT

BIODEGRADABLE COMPOSITE SACHETS BASED ON STARCH DESIGNED FOR NUTRIENT PACKAGING FOR APPLICATION AS FERTILIZERS. The Brazilian agrarian system is responsible for a large part of the national GDP, even though agricultural production is dependent on foreign trade. In addition, many producers prioritize the use of NPK-type fertilizers for soil maintenance, neglecting other nutrients such as magnesium and manganese, which have synergy with phosphorus. Another problem is in the process of leaching of these nutrients, resulting in economic and environmental losses. In order to minimize this waste, the present work aims to produce biodegradable composite films for the release of nutrients P, Mg and Mn. In this way, nanoparticles of hydroxyapatite (HAP) and magnesium oxide (MgO) were synthesized by the precipitation method. For HAP, the obtaining speed was varied. For the synthesis of MgO, the temperature of the heat treatment used after its precipitation was varied. The HAP obtained by rapid synthesis showed solubilization similar to the slow one. The same behavior was observed for the MgO sample with heat treatment at 350 ° C for 2 h, in relation to the higher temperatures. For the production of starch-based thermoplastic composite films, different sources (potato, rice, cassava and corn) were processed in a mixing chamber coupled to a torque rheometer. After analyzing the solubility of the films in water, corn and potato films were selected for the production of starch and pectin blends. The biodegradation test showed higher rates of degradation in the blend composed of corn starch and in compositions with high levels of pectin, which also showed an increase in antimicrobial activity. For this reason, the blend of 75% corn starch and 25% pectin (m/m) was selected for incorporation of FAU zeolite modified with manganese, which varied from 1 to 5% (m/m) and did not result in changes in permeability to water vapor, but did in the mechanical properties. The presence of FAU caused the stress drop, however, it was responsible for the increase in deformation when 3% (m/m) of the particles were added. Sachets composed of 100 TPS, 75 TPS: 25 PEC and 75 TPS: 25 PEC: 3% FAU were produced for packaging the HAP and MgO nanoparticles. It is concluded that the films composed of starch and pectin helped in the process of making phosphorus and magnesium available. Composite films were effective for slow release of the ions of interest.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Fertilizantes Minerais.....	2
1.1.1	Fertilizantes fosfatados.....	3
1.1.1.1.	Apatitas.....	4
1.1.1.2.	Métodos de síntese.....	5
1.1.2.	Fertilizantes Magnesianos.....	7
1.1.2.1.	Métodos de síntese.....	9
1.1.3.	Solubilidade das partículas.....	10
1.2.	Sistemas de acondicionamento.....	12
1.2.1.	Amido.....	13
1.2.2.	Pectina.....	14
1.2.3.	Blendas de Amido e Pectina.....	16
1.2.4.	Zeólita Faujasita.....	18
2.	OBJETIVOS.....	22
2.1.	Objetivo Geral.....	22
2.2.	Objetivos Específicos.....	22
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1.	Sequência Metodológica.....	23
3.2.	Síntese de HAP.....	25
3.2.1.	Hidroxiapatita Lenta.....	26
3.2.2.	Hidroxiapatita Rápida.....	27
3.2.3.	Ensaio em Casa de Vegetação.....	28
3.3.	Síntese de MgO.....	29
3.4.	Processamento e Produção dos Filmes.....	31
3.4.1.	Filmes de Amido.....	31
3.4.2.	Filmes de Amido : Pectina.....	32
3.4.2.1.	Ensaio de Biodegradação.....	33
3.4.2.2.	Ensaio Disco-difusão.....	33
3.4.2.3.	Ensaio de Revestimento.....	34

3.4.3. Filmes Compósitos TPS : PEC : FAU.....	34
3.4.3.1. Síntese de Zeólita Faujasita (FAU)	34
3.4.3.2. Produção dos Filmes Compósitos	35
3.5. Produção dos Sachês.....	36
3.6. Ensaio de Solubilização e Liberação dos Íons Fósforo e Magnésio	37
3.6.1. Ensaio de Solubilidade das Nanopartículas de MgO e HAP	37
3.6.2. Ensaio de Liberação dos Sachês	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. Caracterização das Nanopartículas.....	39
4.1.1. Caracterização das nanopartículas de hidroxiapatita.....	39
4.1.2. Caracterização das nanopartículas de MgO.	43
4.2. Caracterização dos Filmes	47
4.2.1. Filmes de Amido (TPS)	47
4.2.2. Filmes de Amido e Pectina (TPS : PEC).....	54
4.2.3. Filmes compósitos.....	62
4.2.3.1. Zeólita FAU	62
4.2.3.2. Filmes Compósitos.....	63
4.3. Ensaio de Solubilidade e Liberações	65
4.3.1. Nanopartículas Soltas	65
4.3.2. Nanopartículas Acondicionadas no Sachê	67
4.4. Ensaio de Prateleira de Fruta	72
5. CONCLUSÕES.....	74
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, o sistema agrário é responsável por uma grande parte da economia. A FIGURA 1.1 ilustra as proporções da agropecuária no produto interno bruto (PIB) e evidencia a importância desse setor.

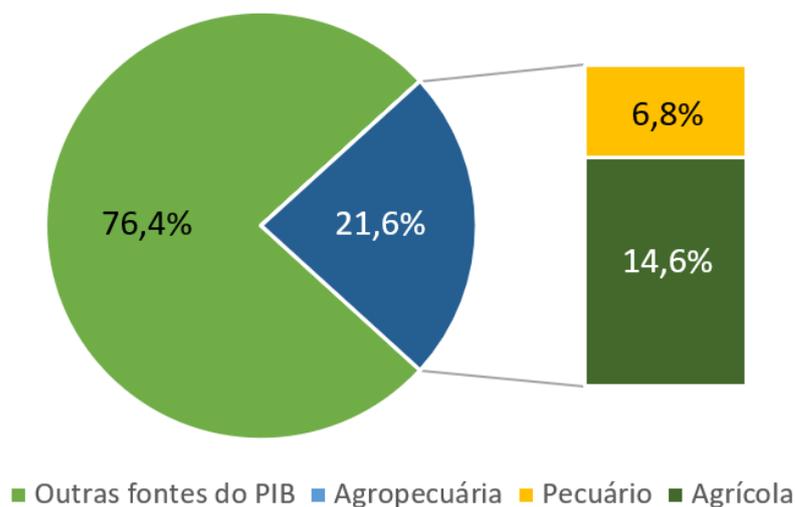


FIGURA 1.1: Parcela do agronegócio no PIB brasileiro e sua divisão entre setor pecuário e agrícola. Dados: CEPEA¹.

De acordo com o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA)¹, em 2019 a agropecuária foi responsável por 21,4% dos rendimentos do PIB brasileiro, sendo 14,6% referente somente ao setor agrícola. Entretanto, a produção de *commodities* agrícolas depende intensamente da utilização de insumos agrícolas, como os fertilizantes. Isto se deve à presença de solos pouco férteis devido à ocorrência natural ou causado pelo uso desordenado².

O decreto nacional nº 86.955/82 de 18 de fevereiro de 1982 define fertilizante como qualquer substância mineral ou orgânica, natural ou sintética fornecedora de um ou mais nutrientes para as plantas³. Esses compostos apresentam a função de repor todos os nutrientes necessários ao solo, favorecendo a produção e desenvolvimento do organismo vegetal.

Uma ocorrência que gera preocupações para o setor agrário, e prejuízos para a economia brasileira, é a dependência do país na importação dos fertilizantes para a manutenção do solo nacional.

Segundo os dados reportados pela Associação Nacional de Distribuição de Adubos (ANDA), cerca de 80% do fertilizante empregado nas culturas agrícolas brasileiras é obtido por importação⁴. Isso pode ser observado na FIGURA 1.2, a qual evidencia que a produção nacional de fertilizantes apresenta uma queda, auxiliando o aumento da taxa de importação.



FIGURA 1.2: Quantidade de fertilizante utilizado no Brasil e porcentagens de importação e produção nacional de fertilizantes. Dados: ANDA.

1.1 Fertilizantes Minerais

Os fertilizantes minerais são compostos que, quando adicionados ao solo, repõem os nutrientes que são essenciais para o crescimento e desenvolvimento das lavouras. Para ser considerado um nutriente essencial, deve obedecer a três regras⁵:

- 1° - O organismo vegetal não pode ser capaz de completar seu ciclo de vida na sua ausência.
- 2° - Esse nutriente não pode ser substituível por qualquer outro elemento químico.
- 3° - O nutriente deve fazer parte dos processos metabólicos da planta.

É possível dividi-los em duas classes: macro e micronutrientes. Essa divisão ocorre de modo quantitativo, ou seja, os nutrientes consumidos em maior quantidade são os macronutrientes (N, P, K, S, Mg e Ca), enquanto os que são absorvidos em menor quantidade são os micronutrientes (Fe, Mn, Zn, Co, Cu, B, Mo,

Cl e Ni)⁶. Embora exista diferença na quantidade consumida, ambos apresentam mesmo grau de importância no crescimento dos vegetais.

Apesar da grande quantidade de nutrientes essenciais, na agricultura são utilizados majoritariamente fertilizantes baseados em nitrogênio, fósforo e potássio (NPK), o que pode acarretar na deficiência de micronutrientes, afetando o desenvolvimento das culturas. Além disso, é necessário ressaltar que muitos nutrientes interferem na assimilação de outros nutrientes pelo organismo vegetal, seja de modo favorável ou prejudicial, sendo esses processos denominados antagônicos e sinérgicos, respectivamente⁷.

1.1.1 Fertilizantes fosfatados

Os fertilizantes fosfatados são encarregados de repor fósforo ao solo, o qual apresenta-se deficiente em grande parte do território brasileiro⁸. Sua absorção ocorre majoritariamente pelas formas iônicas fosfato primário (H_2PO_4^-) e fosfato secundário (HPO_4^{2-})⁹. O fósforo está atrelado ao desenvolvimento de raízes¹⁰ e faz parte dos processos de respiração celular e fontes de energia, já que está presente nas moléculas adenosina difosfato (ADP) e trifosfato (ATP)⁹. Além disso, ele também é componente das moléculas de ácido ribonucleico (RNA) e ácido desoxirribonucleico (DNA), responsáveis pela transferência dos códigos genéticos das plantas de uma geração para outra⁹.

Por outro lado, esse elemento é o macronutriente primário mais inacessível¹¹ devido a presença de ferro e alumínio no solo, os quais complexam com o fósforo tornando-o indisponível para as plantas¹². Essa deficiência é responsável por grande parte da limitação agrícola¹³ e pode ser observada pela má formação do sistema radicular do organismo vegetal, além da menor taxa de brotação e formação de sementes. Apesar de sua importância, a superdosagem desse nutriente também pode acarretar em inconvenientes para a produção agrícola. Altos teores de fósforo inibem a absorção do micronutriente Zn, além de acarretar em processos de eutrofização de rios e lagos próximos à plantação¹⁴.

Dentre as formas mais comuns de fertilizantes fosfatados encontra-se o grupo superfosfato triplo, devido sua alta solubilidade. A produção dos fertilizantes baseados em fósforo se dá pela reação entre rochas fosfáticas com ácidos, a fim de tornar o nutriente solúvel. No Brasil, a rota de produção mais utilizada é pela utilização

de ácido sulfúrico (H_2SO_4), sendo um processo de alto custo e lento¹². Além disso, o subproduto dessa rota sintética é o fosfogesso, causador de grande impacto ambiental devido à sua inutilização e estocagem em locais inadequados, como o oceano, causando prejuízos para a vida aquática¹⁵. A produção mundial desse subproduto chega a 280 bilhões de toneladas ao ano.

1.1.1.1. Apatitas

A fim de preservar o meio ambiente, as rochas fosfáticas podem ser utilizadas como fertilizante verde, acarretando em menores prejuízos ambientais¹⁶. O fósforo está presente em grandes quantidades na crosta terrestre. Seus minérios apresentam na agricultura a principal aplicação, sendo o grupo das apatitas o mais importante, tendo $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ como fórmula geral, onde X pode ser o elemento flúor (F), cloro (Cl) ou o grupo hidroxila (OH). Esses compostos apresentam forma estrutural monoclinica ou hexagonal¹⁷⁻¹⁹. As maiores jazidas naturais desse mineral encontram-se na Rússia, África, Estados Unidos e Brasil²⁰. Em relação às jazidas brasileiras, as maiores concentrações encontram-se em Minas gerais, Goiás e São Paulo²¹.

A apatita formada pelo grupo hidroxila é conhecida como hidroxiapatita (HAP) e sua fórmula molecular é representada por $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. A FIGURA 1.3 ilustra a estrutura hexagonal da HAP, a qual é um material cerâmico de baixa solubilidade e apresenta biocompatibilidade com os organismos vivos, sendo essa característica muito importante para suas diversas aplicações.

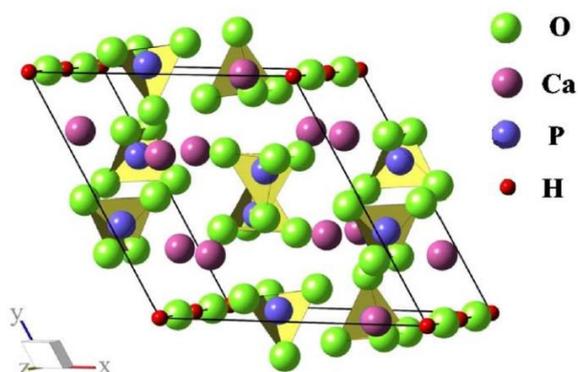


FIGURA 1.3: Vista lateral da célula unitária da HAP: esferas verdes, azuis, lilás e vermelhas representam respectivamente O^{2-} , P^{5+} , Ca^{2+} e H^+ . Fonte: SNYDERS *et al* 22.

As propriedades da hidroxiapatita estão relacionadas com características como estequiometria, tipo de estrutura, cristalinidade, pureza e

diâmetro de partículas. De modo geral, a proporção de Ca/P é de 1,67 na estrutura hexagonal^{23,24}.

A HAP é aplicada de modo amplo na recuperação de tecidos ósseos, devido a osteocondutividade, favorecendo a reconstituição dos ossos onde empregada. Apresenta também, bioatividade, auxiliando nas ligações químicas entre sua estrutura e o tecido ósseo, possibilitando a multiplicação de células²⁵⁻²⁷. Apesar desses benefícios, sua estrutura é frágil, impossibilitando utilizá-las na reconstituição de ossos que sustentem grande massa²⁸. Já a sua utilização em ossos que não são responsáveis por sustentar grande peso corporal é recorrente, principalmente em regiões maxilo-faciais e implantes dentários. Kobatake *et al*²⁹ observaram que a utilização de implantes femorais recobertos com HAP dopada com prata acarretaram em níveis menores de infecção por *Staphylococcus aureus* após duas semanas da cirurgia. Venugopal *et al*³⁰ constataram que a HAP auxilia na regeneração de ossos traumatizados por meio da utilização de nanofibras poliméricas incorporadas com hidroxiapatita, aprimorando a mineralização dos osteoblastos, que são células encarregadas pela produção de matriz óssea no organismo.

O cálcio presente na estrutura da HAP pode ser substituído por outros elementos químicos, principalmente metais como zinco, cobre e cobalto. Os grupos hidroxilas e fosfatos também podem ser trocados durante o processo de síntese, principalmente por carbonatos, que podem acarretar em variações de tamanhos de cristalitos, cristalinidade e solubilidade³¹. Essas substituições podem desestabilizar estruturalmente o material, alterando os parâmetros de rede da cela unitária¹⁹. Assim, faz-se necessário métodos de síntese que controlem substituições por impurezas, fazendo com que a razão Ca/P seja alcançada^{19,25,32,33}.

1.1.1.2. Métodos de síntese

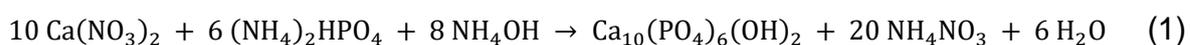
Utilizando diferentes métodos de síntese pode-se obter materiais com as características desejadas, como grau de cristalinidade, estequiometria e morfologia³². Isso porquê pequenas alterações de temperatura, pH do meio e tempo de gotejamento interferem nas propriedades das apatitas obtidas^{19,33}. Para a HAP há uma grande variedade de sínteses, como método sol-gel, hidrotermal, coprecipitação e sonoquímica³⁴.

Pela utilização do processo sonoquímico, KIN e SAITO³⁵ sintetizaram HAP monofásica reagindo ácido fosfórico (H₃PO₄) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) em quantidades estequiométricas e, então, submeteram à homogeneização com auxílio de ultrassom em diferentes períodos de tempo (5 a 120 minutos), controlando o pH e a temperatura. Já na técnica sol-gel são utilizados alcoóxidos e/ou sais dos respectivos ânions e cátions, que correspondem à fase final inorgânica esperada. Todos os materiais são solubilizados em água e/ou álcoois, formando um gel homogêneo que resulta de uma reação de condensação^{19,36}. LIU *et al.*³⁷ obtiveram HAP a partir deste método utilizando trietilfosfito e nitrato de cálcio. Esses foram solubilizados em água e etanol. Após cinco dias foi realizada a remoção do solvente a 60°C, formando um gel branco, o qual foi submetido a tratamento térmico a 350°C. Com o aumento do tempo de calcinação foi possível observar o crescimento das partículas de HAP com maior intensidade³⁷.

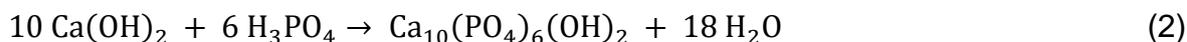
NAKAHIRA *et al.*³⁸ obtiveram HAP com alto grau de cristalinidade a partir da hidrólise de α-tricálcio fosfato em solução alcoólica em pH 11, resultando em formatos de fitas e fibras sem secundárias concorrentes. Já NEIRA *et al.*³⁹ sintetizaram HAP pelo método hidrotermal, utilizando nitrato de cálcio tetrahidratado, fosfato de amônio e ureia como precursores. A partir dos resultados obtidos, notou-se que a elevação do pH da solução durante o tratamento hidrotérmico à 90°C acarretou na formação de HAP com estrutura hexagonal.

A partir da utilização do método de coprecipitação, MOBASHERPOUR *et al.*³² obtiveram nanopartículas de HAP a partir de soluções de nitrato de cálcio e fosfato de amônio. Vale ressaltar que houve tratamento térmico do material obtido e que o pH do meio foi ajustado com hidróxido de amônio (NH₄OH). Foi observado que o aumento da temperatura utilizada no tratamento térmico acarretou no crescimento das nanopartículas. Este é um dos processos de síntese de nanopartículas de HAP mais utilizados, devido à sua simplicidade de execução, envolvendo reações em meio aquoso a partir dos precursores de fósforo e cálcio, com temperatura e pH controlados. De acordo com a literatura, duas rotas de síntese são utilizadas com mais frequência:

Rota 1: mistura de hidrogenofosfato de diamônio ((NH₄)₂HPO₄) com nitrato de cálcio (Ca(NO₃)₂), utilizando o hidróxido de amônio para a manutenção do pH do meio, seguido de lavagem do mesmo até pH neutro⁴⁰⁻⁴²:



Rota 2: ácido fosfórico (H_3PO_4) reagindo com hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) conforme a reação⁴⁰:



Nessas sínteses, os núcleos passam por processos de recristalização até a formação do sólido estável. Dessa forma, para a precipitação do material é necessário que se realize o processo de nucleação, que ocorre somente em soluções supersaturadas^{43,44}. Assim, a velocidade de inserção dos reagentes está relacionada à cinética da reação, influenciando na taxa de nucleação e crescimento dos cristais. BURDA et al.⁴³ explica que, se gotejamento de fosfato de amônio na solução de nitrato de cálcio for maior que o tempo de nucleação, ocorrerá o crescimento de partículas. Já com o gotejamento rápido, há uma maior quantidade de núcleos formados, diminuindo o processo de crescimento^{45,46}. Na literatura, não foram encontradas sínteses de HAP coprecipitadas sem a utilização de gotejamento dos reagentes.

1.1.2. Fertilizantes Magnesianos

Um meio de aumentar a absorção dos fertilizantes fosfatados se dá por meio do uso do macronutriente magnésio, cuja absorção no organismo vegetal ocorre na forma iônica (Mg^{2+}). Esse sinergismo com o fósforo ocorre devido a participação do Mg em várias enzimas e processos de transferência de fosfato nas plantas⁴⁷. Seu principal papel está relacionado à respiração celular, sendo constituinte principal da molécula de clorofila, ilustrada na FIGURA 1.4. Entretanto, apresenta outras funções como participante na síntese de ácidos nucleicos e ativador enzimático^{48,49}. Devido sua alta mobilidade, a deficiência será evidente em folhas velhas do organismo, que apresentarão clorose internervural, ou seja, a não formação de novas moléculas de clorofila, impedindo a respiração do organismo⁵⁰. Esse sintoma é notado visualmente pelo amarelecimento entre as nervuras das folhas.

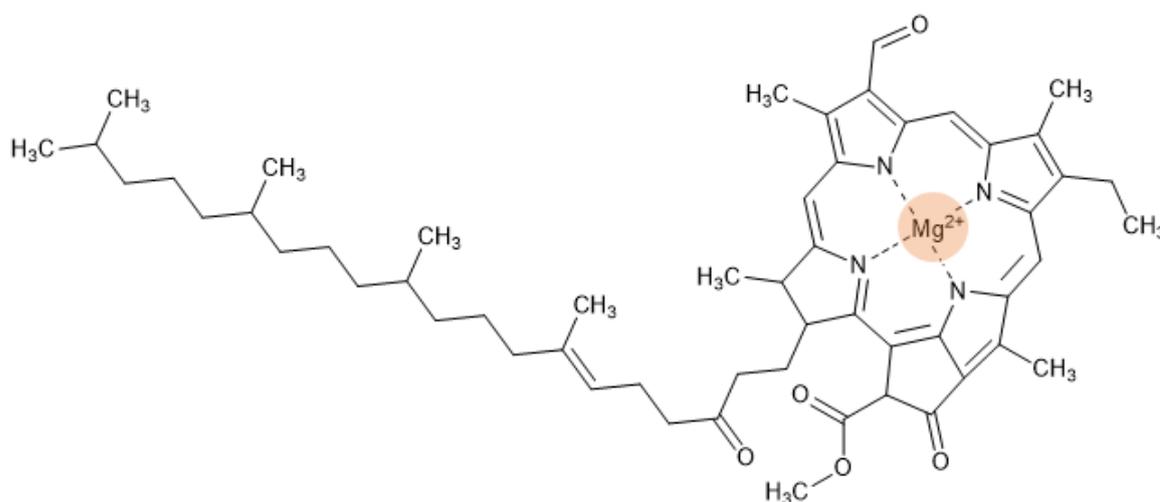


FIGURA 1.4: Estrutura da clorofila indicando a presença do Mg no centro da molécula.
Fonte: Próprio Autor

Na agricultura, o magnésio é um macronutriente negligenciado por estar normalmente presente nos calcários utilizados na calagem dos solos. Entretanto, esse nutriente apresenta grande mobilidade no solo, deslocando-se com facilidade, e devido à isso, é um dos principais íons que sofre o processo de lixiviação⁵¹.

O mineral periclase, formado tipicamente por óxido de magnésio (MgO) apresenta baixa solubilidade e suas reservas podem ser encontradas somente fora do país. Já a magnesita, minério composto por carbonato de magnésio (MgCO₃) tem suas reservas localizadas principalmente na Bahia e Ceará, apresentando cerca de 7% do montante mundial. A magnesita é utilizada em diferentes seções industriais, como na produção de refratários para a produção de aço, cimentos, fertilizantes e alimentação animal⁵². Apesar da ausência de periclase no território nacional, o estudo do óxido de magnésio é válido devido à sua maior porcentagem em massa de magnésio (60%) comparado à porcentagem na molécula de carbonato de magnésio (29%). Assim, uma menor massa de MgO terá magnésio em quantidade equivalente a uma massa maior de MgCO₃, poupando gastos com estocagem, armazenamento e transportes. A partir da magnesita é possível obter MgO pela decomposição térmica do composto como mostrado em 3:



1.1.2.1. Métodos de síntese

Além da produção pela decomposição térmica do carbonato de magnésio, algumas rotas sintéticas podem ser utilizadas para a obtenção dessa substância com características como cristalinidade, morfologia e diâmetro médio de partículas controlados. Na literatura foram encontrados diversos métodos para obtenção de nanopartículas de MgO com diversas formas. ALTMAN *et al.*⁵³ sintetizaram óxido de magnésio nanoparticulado a partir da combustão do metal sob atmosfera de propano obtendo cubos de tamanhos variados sendo o diâmetro médio de 30 nm.

Após a reação entre sulfato heptahidratado de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) seguido de refluxo durante 12 horas, MAGESHWARI *et al.*⁵⁴ obtiveram partículas de MgO em flocos. Já na síntese assistida por micro-ondas, MAKHLUF *et al.*⁵⁵ obtiveram aglomerados de nanopartículas de MgO após a decomposição de acetato de magnésio ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) seguida de calcinação a 600°C. Pela mesma metodologia, com variações de parâmetros como solvente e temperatura de calcinação BHATTE *et al.*⁵⁶ sintetizaram fitas compostas por nanopartículas de MgO de tamanho médio de 35 nm.

Foi encontrada, também, rota de síntese via hidrotermal. DING *et al.*⁵⁷ sintetizaram nanopartículas de MgO a partir do tratamento hidrotermal de diferentes precursores de magnésio, em diferentes solventes, seguido de tratamento térmico convencional. As amostras obtidas a partir dos sais sulfato de magnésio (MgSO_4) e nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) resultaram em partículas com forma de agulhas e arredondadas, respectivamente.

Pelo método de precipitação por via úmida seguida de calcinação, CHEN *et al.*⁵⁸ sintetizaram óxido de magnésio no formato de bastonetes com diâmetro médio variando de 8 a 10 nm. Já, utilizando síntese sonoquímica, STENGL *et al.*⁵⁹ obtiveram nanopartículas do óxido em formatos arredondados não definidos.

Os métodos de obtenção de nanopartículas de MgO são bem definidos na literatura, como pode ser observado acima. Entretanto, não foi encontrado em bancos de dados como *Web of Science*, trabalhos que evidenciem o efeito do tamanho na solubilidade do MgO.

1.1.3. Solubilidade das partículas

Uma vez que é necessária a solubilização dos fertilizantes para a disponibilização dos íons, estudos que envolvam a elevação da absorção dos nutrientes pela planta a partir do aumento da solubilidade necessárias, o que é aplicado à hidroxiapatita e ao óxido de magnésio, que apresentam baixa solubilidade. Além disso, os íons Mg^{2+} e fosfato seguem até o sistema radicular das plantas através de fluxo de massa, intensificando a deficiência desses nutrientes em períodos de estiagem e calor intenso⁶⁰. Assim, é necessita-se a utilização de meios que acarretem no aumento de solubilidade dessas substâncias .

Um fator que está diretamente relacionado à solubilidade é o tamanho de partículas. Os compostos nanoparticulados, por exemplo, apresentam maior tendência a solubilizar quando comparados às partículas micrométricas. MAYO *et al.*⁶¹ explicam que isso pode estar relacionado à maior área superficial das nanopartículas, resultando na maior reatividade das mesmas. Dessa forma, a solubilidade dos compostos nanoparticulados pode apresentar maior valor comparada às partículas micrométricas. Por meio da Equação 4, Ostwald-Freundlich constataram matematicamente a relação entre o tamanho de partículas e a solubilidade⁶².

$$S_d = S_0 \cdot e^{\frac{\gamma V_m}{RTd}} \quad (4)$$

em que, S_d é a solubilidade da partícula, S_0 é a solubilidade da partícula no equilíbrio, R é a constante universal dos gases, V_m é o volume molar do soluto, T é a temperatura absoluta, γ a tensão superficial e d é o diâmetro de partícula⁶². Assim, quanto menor o diâmetro de partícula, maior o valor que e será elevado, obtendo-se assim, uma maior área superficial. O contrário também pode ser observado, ou seja, quanto maior o diâmetro de partícula, menor o valor que e será elevado, obtendo-se valores inferiores de área superficial.

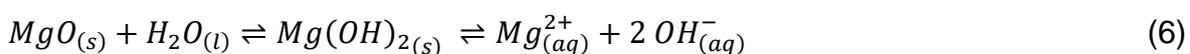
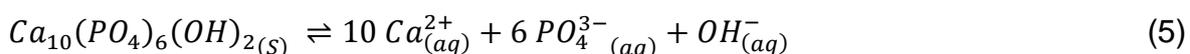
SHELLIS *et al.*⁶³ compararam a solubilidade de carbonatoapatitas sintetizadas por diferentes métodos, os quais acarretaram em partículas de tamanhos diferentes. As obtidas por hidrólise apresentaram uma grande faixa de distribuição de tamanho, sendo que a presença de partículas grandes foi responsável pela menor solubilidade comparada àquelas obtidas por precipitação. Assim, maiores cristais acarretaram em menores solubilidades do material. Já na pesquisa de XIN *et al.*⁶⁴ foi

constatado que menores partículas de MgO apresentaram maior reatividade e solubilidade.

Apesar de muitos estudos sobre as nanopartículas estarem em desenvolvimento, até o momento não foi completamente esclarecido o comportamento desses nanomateriais em solução aquosa. Ainda existem divergências diversas em relação aos produto de solubilidade (K_{ps}) definido para essas substâncias⁶⁵. CLARK⁶⁶ e MORENO *et al.*⁶⁷ demonstraram algumas funções termodinâmicas que possibilitaram o cálculo do K_{ps} da HAP com melhor confiabilidade.

Entretanto, outros parâmetros (além do tamanho) podem afetar a solubilidade das nanopartículas, como a estequiometria do composto, a variação do pH do meio, o tipo de estrutura sintetizada, a cristalinidade e, também, a morfologia obtida⁶⁸. A utilização de proteínas, enzimas, aminoácidos e outros compostos orgânicos também pode acarretar em variação da solubilidade⁶⁷. FEDOROCKOVÁ *et al.*⁶⁹ verificaram a solubilidade do MgO com a variação do pH e temperatura do meio. A partir dos resultados obtidos, eles observaram que a solubilidade aumentou com o aumento da temperatura e, também, com a diminuição do pH, já que a partícula apresenta características básicas. Adicionalmente, KLEIN *et al.*⁷⁰ estudaram a solubilidade de amostras de fosfatos de cálcio, variando o pH de 6,2 até 7,2, observando a maior solubilidade em meios mais ácidos.

Em geral, a HAP e o MgO são apontados como solúveis em soluções ácidas, pouco solúveis em soluções aquosas e insolúveis em soluções básicas. Isso pode ser explicado pela teoria de deslocamento de equilíbrio de Le Chatelier. Nas Equações 5 e 6 tem-se as dissoluções das amostras de hidroxiapatita e óxido de magnésio. Ambas apresentam caráter básico por liberarem ânions hidroxila. Desse modo, a diminuição de pH acarreta no aumento da concentração de íons H^+ na solução, os quais reagem com o OH^- . Isso faz com que ocorra o deslocamento do equilíbrio no sentido de solubilização das partículas.



Frente a essas considerações, ressalta-se que as características do material, como estequiometria, tamanho de partículas e cristalinidade relacionam-se

intimamente à solubilidade do mesmo. Entretanto, pode-se afirmar também que nanopartículas, por apresentarem menores tamanhos e maior solubilidade, são mais propensas a serem lixiviadas. Assim, faz-se necessário a utilização de técnicas de acondicionamento desses materiais, como sistemas de liberação lenta/controlada, a fim de atenuar possíveis processos de lixiviação. Além disso, esses sistemas tendem a liberar gradativamente os nutrientes ao solo, fazendo com que sua deficiência seja atenuada.⁷¹.

1.2. Sistemas de acondicionamento

A utilização de sistemas de acondicionamento visando a liberação controlada de fertilizantes é uma possibilidade que pode acarretar na melhora da disponibilidade de nutrientes para as plantas. Sua utilização pode, também, reduzir as ameaças ambientais e resultar no aumento da produção agrícola⁷². Um recurso que pode ser utilizado para essa finalidade é a utilização de polímeros como revestimento, ou encapsulamento dos fertilizantes. Muitos desses polímeros apresentam a capacidade de retenção de água e depois do processo de degradação, resultam na liberação do nutriente, auxiliando na nutrição das plantas. Esta retenção aquosa pode reduzir gastos com irrigação e, também, minimizar os possíveis impactos ambientais causados pela lixiviação de fertilizantes, atenuando processos de contaminação do ambiente originado pelo acúmulo de fósforo e magnésio nas águas⁷³.

Nesses sistemas é possível variar composições ou espessura do revestimento polimérico, de modo com que se obtenha o controle do processo de difusão dos nutrientes. Além disso, os processos de biodegradação dos biopolímeros facilitam a liberação de nutrientes⁷⁴. Dessa forma, variando as formulações, é possível alterar tempos de degradação e, conseqüentemente, de liberação dos nutrientes. Tal maleabilidade é vantajosa por possibilitarem a produção de um biopolímeros específico para cada tipo de cultura, atendendo a necessidade de cada uma, bastando alterar alguns parâmetros durante a produção. É utilizada, geralmente, a mistura de polímeros de baixa e elevada permeabilidade⁷².

Polímeros são compostos sintéticos ou naturais formados pela polimerização de monômeros até a produção de macromoléculas, sendo a massa molar dependente do grau polimerização. Após sua formação, os polímeros exibem propriedades físico-químicas distintas dos monômeros iniciais. Tecnicamente, eles são compostos que apresentam grande versatilidade e, devido a isso, são

aplicados em diversas áreas. Os grupos de polímeros que vem aumentando o interesse do setor industrial são aqueles derivados de fontes renováveis. Isso está relacionado à crescente preocupação da sociedade com o meio ambiente e, também, com o desenvolvimento sustentável⁷⁵. Chamados de biopolímeros, eles são provenientes de fontes naturais animais, como aracnídeos, artrópodes e mamíferos, e também de fontes vegetais como, batata, cana de açúcar e milho. Esses materiais apresentam elevada taxa de biodegradabilidade, já que são fontes de alimentação de microrganismos, como fungos, bactérias e algas⁷⁶.

1.2.1. Amido

Entre os biopolímeros, o amido vem sendo largamente aplicado no desenvolvimento de materiais devido à sua produção em grandes quantidades, além de ser um produto natural, apresentar baixo custo e ser renovável^{75,77}.

O amido é um polissacarídeo e suas cadeias são formadas por amilopectina e amilose^{75,77}. A amilopectina, FIGURA 1.5a, é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas em α -1,4 e α -1,6, o que resulta cadeias carbônicas ramificadas. Sua massa molar é cerca de 10^6 a 10^9 g mol⁻¹. Já a amilose é composta por unidades de glicose unidas em somente α -1,4, gerando cadeias lineares, a qual está representada na FIGURA 1.5b⁷⁸. Sua massa molar é menor que a da amilopectina, apresentando valores de 10^5 a 10^6 g mol⁻¹. Dependendo da origem botânica na obtenção do amido e até mesmo do grau de maturação das plantas, as proporções entre amilopectina e amilose podem variar^{79,80}. A cristalinidade do grânulo de amido está associada à presença de estruturas dupla hélice de amilopectina, sendo que essa característica varia dentro da própria macromolécula, criando zonas de alta e baixa cristalinidade^{81,82}.

Nas áreas de alta cristalinidade, as ramificações da amilopectina estão agrupadas. Esses agrupamentos interagem com as moléculas de amilose e se organizam de maneira helicoidal, formando subsequentemente estruturas com formas cristalinas que podem ser divididas em tipo A, B e C. A estrutura tipo A contém as hélices formadas pelos monômeros de glicose apresentam-se intensamente empacotadas. Já no tipo B há espaço para as moléculas de água, pois o empacotamento apresenta-se mais aberto e menos denso. A estrutura C se dá pela combinação das estruturas do tipo A e B^{81,83}.

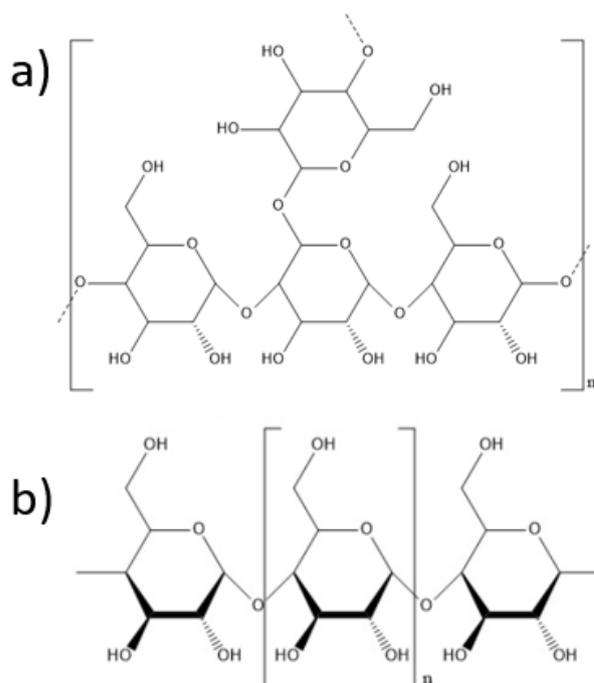


FIGURA 1.5: Estrutura química da a) amilopectina, b) amilose. Fonte: Próprio autor.

O amido *in natura* não apresenta nenhum tipo de característica termoplástica. Entretanto, é possível fazer com que esse composto obtenha essas qualidades a partir de processos de cisalhamento, aumento de temperatura e adição de materiais plastificantes⁸⁴. Um método de produção do amido termoplástico (TPS) é o aquecimento do amido a temperaturas entre 90 e 180°C na presença de água ou glicerol. Durante o processamento, os plastificantes e a água estabelecem ligações hidrogênio com o amido, estabilizando o material na forma fundida⁸⁵.

CORRADINI *et al.*⁷⁷ obtiveram TPS por meio do processamento de amido de milho contendo teores de amilopectina entre 72 e 100%. O teste foi realizado em um misturador de câmara interna a 160°C utilizando glicerol como plastificante. A partir dos dados obtidos foi observado que a razão entre amilose e amilopectina é determinante da cristalinidade do material, afetando as propriedades mecânicas do mesmo⁷⁷.

1.2.2. Pectina

Outro polímero biodegradável, também obtido a partir de fontes renováveis é a pectina (PEC). Sua estrutura química está representada na FIGURA 1.6 abaixo. A PEC é composta por polissacarídeos que podem ser extraídos da casca

de frutas cítricas, beterraba, bagaços da maçã e até mesmo tomate⁸⁶. Suas cadeias são constituídas por ácidos galacturônico com ligações do tipo α -1,4⁸⁷.

Assim como o amido, as propriedades da PEC variam de acordo com a fonte de extração. PEC obtida a partir da maçã apresenta massa molar de 9 até $13 \cdot 10^4$ g mol⁻¹, apresentam flavonóides em sua composição, sua aparência é marrom amarelada e sabor frutado. Já a pectina obtida a partir de cítricos apresenta massa molar entre 6 e $9 \cdot 10^4$ g mol⁻¹. Sua estrutura apresenta menor quantidade de flavonóides comparada a obtida a partir da maçã. A coloração é amarelada a branca, apresentando sabor entre neutro a amargo⁸⁸. A extração desse polímero ocorre em condições ácidas. Primeiramente a pectina é precipitada e, posteriormente, transformada em pó de características padronizadas^{89,90}.

Este polímero apresenta propriedades hidrofílicas, gelificando soluções, as quais estão relacionadas aos diferentes tamanhos de cadeias dos ácidos poligalacturônicos e, também, ao grau de esterificação dos grupos carboxílicos presentes na cadeia, ou seja, o grau de metilesterificação (GM) do polímero⁸⁸. Pectinas com GM igual ou superior a 50% são denominadas HM (*high-methoxyl*). Já as pectinas contendo porcentagens menores são caracterizadas por LM (*low-methoxyl*)^{90,91}. Essa propriedade faz com que este composto possa ser utilizado como agente gelificante e estabilizante^{89,90}.

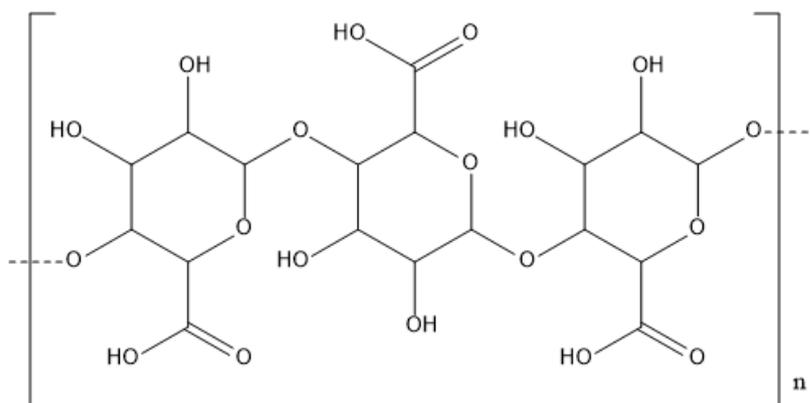


FIGURA 1.6: Estrutura química da pectina. Fonte: próprio autor.

Por ser altamente solúvel em água e biodegradável, a PEC apresenta extensa aplicabilidade⁹². MARINIELLO *et al.*⁹³ obtiveram filmes homogêneos a fim de utilizar no revestimento de fármacos ou, até mesmo, como filme comestível para recobrimento de alimentos. Para isso, foram processados pectina, farinha de soja e enzimas capazes de fazer ligações isopeptídicas entre as cadeias destes polímeros.

Nos filmes produzidos, foi observado que a adição das enzimas diminuiu a ductilidade e aumentou a resistência a tração.

1.2.3. Blendas de Amido e Pectina

Com a finalidade de melhorar as propriedades dos materiais poliméricos é possível processar diversos polímeros juntos, em condições adequadas, dando origem às chamadas blendas poliméricas. Elas vêm sendo utilizadas de modo amplo na indústria como excipientes para alimentos, ou até mesmo na área de dispositivos médicos, detergentes, fertilizantes, inseticidas, entre outras aplicações⁹².

Define-se blendas poliméricas como a mistura de dois ou mais polímeros que sejam macroscopicamente homogêneas⁷⁵. A mistura dos componentes podem ser miscível ou imiscível^{94,95}. No primeiro caso, o material formado apresenta uma única temperatura de transição vítrea, já no segundo apresenta duas ou mais, variando de acordo com a quantidade de polímeros distintos que compõem o material^{94,96}. As misturas entre polímeros são majoritariamente imiscíveis e precisam ser submetidas a processos de compatibilização, a fim de otimizar a adesão entre as fases sólidas, estabilizar a morfologia e reduzir possíveis tensões interfaciais presentes⁹⁷. Esses obstáculos podem ser solucionados com a adição de agentes de compatibilização ou, até mesmo, por meio de processamento reativo⁹⁵. Assim, a compatibilização é resultado da mistura de diversos polímeros escolhidos de acordo com as características finais desejadas⁹⁵.

Durante o processamento das blendas é possível fazer a introdução de aditivos, os quais podem acarretar em alterações de características como elasticidade e processabilidade. O uso de plastificantes, que apresentem massa molar inferior comparado ao polímero, pode gerar um material de processamento fácil, aparentemente homogêneo e mais flexível⁷⁵. Para a produção de uma blenda, inicialmente alguns critérios devem ser estabelecidos, como processabilidade e custo. Desse modo é possível obter materiais com as propriedades ideais e desejadas. Misturar amido, pectina e glicerol representa uma estratégia promissora para obtenção de uma blenda com propriedades mecânicas plausíveis para a utilização como filmes biodegradáveis, comestíveis e, também, como barreira de oxigênio^{75,92}.

Na preparação das blendas há a incorporação dos componentes poliméricos de modo a alcançar o estado de mistura almejado. Elas são utilizadas

principalmente no estado fundido, facilitando a conformação e a moldagem do material^{98,99}. A combinação dos polímeros é realizada frequentemente em equipamentos de processamento de polímeros como misturadores de cilindros, extrusoras e misturadores de câmara interna^{77,98,99}.

Existem diversos métodos utilizados para produção de blendas poliméricas, entretanto, a técnica mais empregada no processamento de polímeros é mistura dos compostos derretidos (*melt blending*), a qual ocorre majoritariamente a partir de diferentes técnicas de extrusão, por apresentar processamento contínuo, eficiente e rápido¹⁰⁰. Esse método se baseia no derretimento do material por aquecimento e pelo próprio cisalhamento do material. Assim, o material é submetido à compressão no orifício matriz conferindo-lhe um formato final¹⁰¹. FISHMAN *et al.*⁹² extrudaram amido, pectina e glicerol, diversificando as composições com a finalidade de avaliar as propriedades mecânicas das amostras. No estudo foi observado que a massa de água pode ser uma aliada no controle do grau de gelatinização do amido. Foi verificado, também, que a temperatura de transição vítrea da blenda produzida foi de 50°C, o que pode indicar flexibilidade do material à temperatura ambiente⁹².

Já um reômetro de torque acoplado a um misturador em câmara interna pode ser utilizado para a homogeneização de baixas quantidades de material. A partir desse equipamento é possível reproduzir em pequenas proporções o comportamento de equipamentos de escala industrial, permitindo avaliar as características reológicas de modo assertivo, próximo das condições reais do processamento¹⁰². O comportamento reológico desse tipo de método, que pode ser acompanhado no equipamento durante o processo, pode ser influenciado pela quantidade de plastificante, além da temperatura e velocidade de rotação de processamento⁷⁷.

Além dessas mencionadas, há diversas outras técnicas para produção de blendas poliméricas. A escolha da metodologia está vinculada às propriedades finais desejadas como forma do produto, demanda de produção e equipamentos disponíveis. Assim, os diferentes tipos de produção resultam em materiais com aplicabilidades distintas. Enfim, os métodos de obtenção e processamento são de grande importância para melhor aproveitamento do composto e para garantir a efetividade do sistema.

A limitação na utilização dessas blendas biodegradáveis de amido e pectina se dá pela sensibilidade ao ambiente úmido. A água é responsável por acelerar o processo de degradação polimérica¹⁰³. É possível encontrar pesquisas que visam a

modificação e aprimoramento deste tipo de blenda, possibilitando novas aplicações para estes materiais⁷⁶. Belibi *et al.*¹⁰⁴ utilizaram reforço de beta-zeólita e argila beidelita em filmes de amido em glicerol, no qual aumentou a permeabilidade ao vapor de água de 6 para 21%. Além disso, a resistência mecânica do filme reforçado aumentou de 1,5 para 2,5 MPa.

A utilização de compostos cerâmicos, como a zeólita faujasita, para reforço cerâmico da matriz polimérica de amido termoplástico resulta em um compósito com maior resistência térmica, física e menor hidrofiliçidade comparado à blenda pura^{105,106}. Desse modo, a utilização de compósitos biodegradáveis para acondicionamento de fertilizantes para possível liberação controlada vem sendo investigada, pois além de aprimorar características como ductilidade e minimizar a sensibilidade à umidade, pode acarretar em redução custos e possibilitar a diminuição de impactos ambientais. Calabria *et al.*¹⁰⁷ produziram um compósito baseado em proteína de soja e poliácido láctico plastificados com triacetina, incorporando fertilizante NPK como carga cerâmica à matriz polimérica. Nos resultados obtidos, observaram que baixos valores de NPK foram observados inicialmente, os quais aumentaram lentamente com o decorrer dos dias de ensaio.

É necessário ressaltar que não foram encontrados estudos na literatura sobre filmes compósitos de TPS : PEC reforçados com zeólita.

1.2.4. Zeólita Faujasita

A zeólita faujasita (FAU) são aluminossilicatos cristalinos hidratados, estruturados por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 (interligados por átomos de oxigênio) com contra íons catiônicos de metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos¹⁰⁸. As cavidades da estrutura em “gaiola” conferem às zeólitas altos valores de área superficial (internas e externas) e possuem grande facilidade de modificações, tais como, hidrofiliçidade, tamanho de poros e controle da acidez ¹⁰⁹. A estrutura da FAU está evidenciada na FIGURA 1.7.

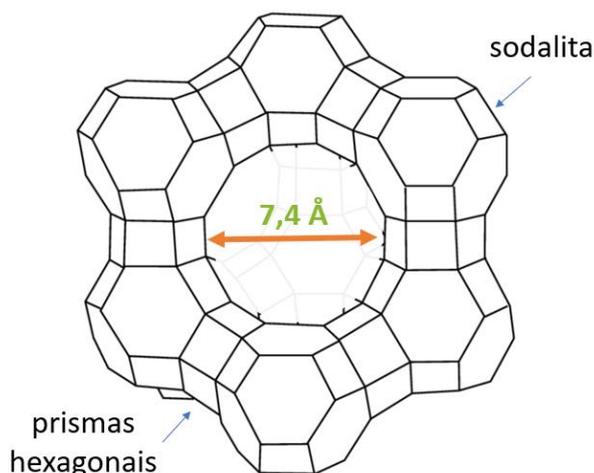


FIGURA 1.7: Estrutura da zeólita tipo faujasita evidenciando a jaula interna com diâmetro de 7,4 Å. Adaptado de Ryo *et al.*¹¹⁰.

Além da alta área superficial e propriedades adsorventes, uma outra característica relevante das zeólitas é a capacidade de troca iônica, podendo atuar tanto como adsorventes, quanto como carreadores de nutrientes para liberação, devido ao alto grau de seletividade das mesmas com cátions, tais como, amônio e potássio¹¹¹. Li *et al.*¹¹² obtiveram zeólitas a partir sílica de cinzas de carvão, que se mostraram promissoras para a liberação de íons potássio de forma lenta e prolongada. Já Bansawal *et al.*¹¹³ modificaram zeólita A comercial a partir da utilização do surfactante brometo de cetrimônio a fim de torná-la capaz de adsorver o íon fosfato. Em seguida, realizaram o ensaio de liberação controlada desse nutriente. Os valores de concentração de fosfato liberado estabilizaram próximos a 4 mmol L⁻¹, estendendo a liberação até 1000 h após o início da análise.

Como a liberação de íons a partir de zeólitas ocorre em baixa quantidade, sua aplicabilidade pode ser bastante efetiva para disponibilização de micronutrientes essenciais, como o manganês.

O manganês é absorvido na forma de íons Mn²⁺ e sua necessidade varia de acordo com as culturas. Na produção de cereais é necessário cerca de 429 g de manganês por hectare de plantação, enquanto no cultivo de leguminosas necessita-se aproximadamente 600 g por hectare. Sua deficiência no solo está relacionada ao processo de calagem, já que a maior disponibilidade desse elemento se encontra em solos com pH entre 5 e 6,5. A deficiência na planta pode ser observada pela clorose internervural em folhas velhas, que podem acometer todo o organismo da planta¹¹⁴. Além disso, esse nutriente apresenta sinergismo com o fósforo, ou seja, aplicações

de fósforo no solo acarretam em maiores absorções de manganês pelos vegetais. TROUNG *et al*¹⁵ observaram em seus estudos que a utilização de insumos fosfatados acarretou numa maior absorção de manganês pelos organismos vegetais. Suas funções estão relacionadas com processos metabólicos de extrema importância, como ativador enzimático, participante na fotossíntese e síntese proteica. Além disso, está envolvido no funcionamento do cloroplasto e na multiplicação celular¹⁶.

1.2.5. Embalagens

No mundo há um grande impacto ambiental relacionado ao uso desenfreado de embalagens plásticas derivadas do petróleo. O uso indiscriminado, a falta de descarte adequado e a negligência dos governos ao incentivarem processos de coletas seletivas fazem desse material um vilão para o ambiente, devido sua baixa degradação e grande estabilidade no meio. Dessa forma, propostas para a produção de embalagens a partir de fontes biodegradáveis e renováveis é encorajada, a fim de diminuir a utilização de plásticos de longa duração que poluem o ambiente.

Para esse tipo de aplicação, diversos polímeros vêm sendo analisados, como amido, celuloses, quitosanas, pectinas e, até mesmo, proteínas como zeína e glúten. Entretanto, suas utilizações estão muitas vezes associadas na forma de blendas poliméricas ou compósitos. CHIRALT *et. al*¹⁷. produziram filmes de amido e policaprolactona (PCL) após processar o amido, PCL, glicerol e água em um misturador de câmara interna à 160°C, 8 rpm durante 30 minutos. Após prensagens do material em forma de filmes, foi observado que o aumento da quantidade de PCL acarretou no aumento do módulo elástico, das propriedades de barreira a água, entretanto, diminuindo a propriedade de barreira de oxigênio.

Já nos resultados reportados por DURAND *et. al*¹⁸. foi evidenciado a produção de blendas de amido de mandioca, glicerol, zeólita e beidelita por casting para aplicação como embalagens. Além disso, foi realizado as caracterizações com zeólita liofilizada e não liofilizada. Os resultados mostraram que a liofilização das partículas de zeólita acarretaram em um material aglomerado, que não foi revestido completamente por polímero, deixando espaços para a acessibilidade de partículas de água, defeitos quais acarretaram em maiores solubilidades em água e permeabilidades ao vapor de água. Apesar disso, as propriedades mecânicas foram melhoradas quando comparadas ao filme da matriz polimérica pura.

Dessa forma, considerando todo o conteúdo abordado, o estudo de sistemas de liberação eficazes para a liberação prolongada de multinutrientes minerais, sejam macro ou micro, além da produção de filmes para embalagens se faz necessária, de modo a possibilitar diminuições dos impactos ambientais e custos no processo produtivo do sistema agrário com uma minimização do número de aplicações de fertilizantes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Esse trabalho teve como objetivo a produção de nanopartículas de hidroxiapatita e óxido de magnésio, variando-se o tamanho e o grau de cristalinidade. Além disso, avaliar a influência desses parâmetros na solubilidade, visando a aplicação desses como fonte de nutrientes minerais e possibilitando a sua utilização como fertilizantes verdes. Visou também, a produção de sachês biodegradáveis à base de amido e pectina reforçados com zeólita faujasita modificada com íons Mn^{2+} , para a liberação controlada de multinutrientes minerais (P, Mg e Mn) e na utilização como embalagens para fruta.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de HAP variando velocidade de precipitação;
- Sintetizar nanopartículas de MgO variando temperatura de calcinação;
- Produzir filmes de amido extraídos de diferentes fontes e análise das características dos mesmos;
- Produzir filmes de blendas poliméricas de amido e pectina variando as proporções entre os dois polímeros;
- Inserir zeólita faujasita na matriz polimérica de amido e pectina e avaliar as propriedades de reforço e capacidade de liberação secundária de micronutriente;
- Analisar as propriedades antimicrobianas, biodegradáveis e mecânicas dos filmes;
- Produzir sachês biodegradáveis para o acondicionamento adequado das nanopartículas nos sachês compósitos biodegradáveis;
- Avaliar a liberação dos íons fósforo e magnésio a partir da degradação do sachê;
- Produzir sachês para utilização como embalagens de uva.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse item será abordada a sequência experimental adotada, os processos de sínteses e os métodos de caracterização dos materiais obtidos.

3.1. Sequência Metodológica

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

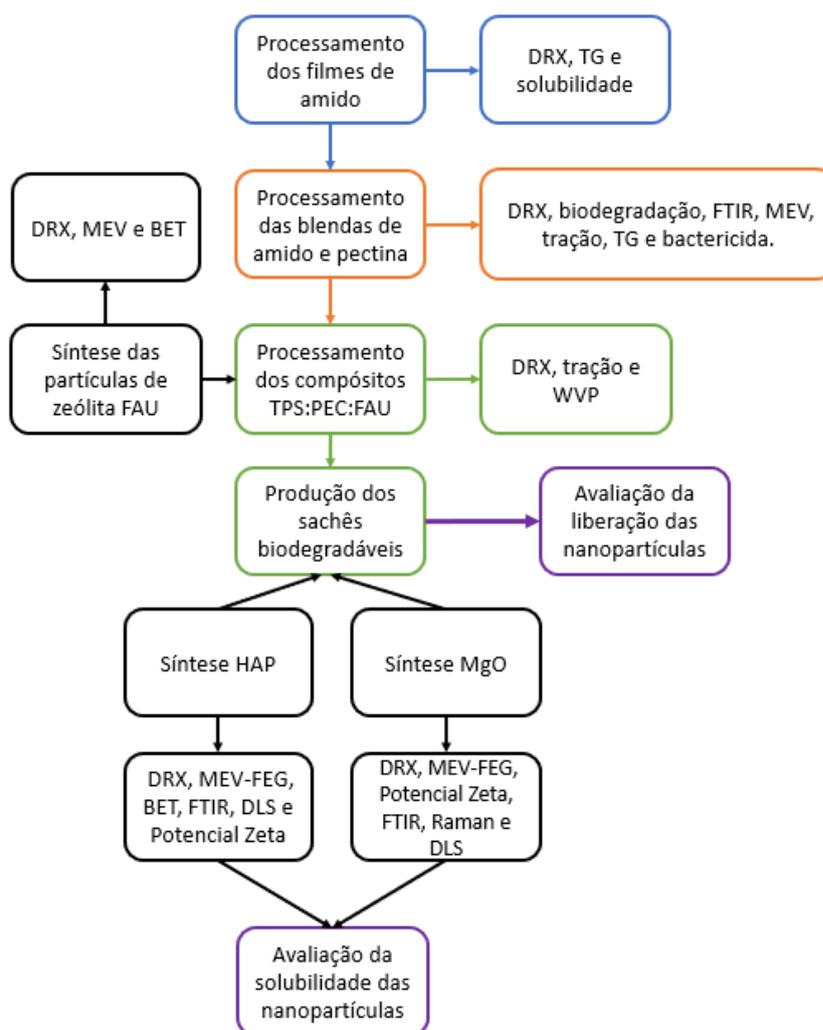


FIGURA 3.1: Fluxograma da sequência de experimentos seguidos no trabalho, sendo cada cor relacionada a uma etapa. Preto: sínteses de materiais cerâmicos e caracterizações. Azul: produção dos filmes de amido e caracterizações. Laranja: produção dos filmes de amido e pectina e caracterizações. Verde: produção de filmes compósitos, caracterizações e produção de sachês. Roxo: avaliação de solubilidades dentro e fora do sachê.

Inicialmente foram realizadas as sínteses das nanopartículas de hidroxiapatita (HAP) ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) e de óxido de magnésio (MgO). Para a síntese de ambas foi utilizada a metodologia de precipitação, podendo ser seguida de posterior tratamento térmico.

Foi realizada, também, a síntese de zeólita FAU ($9,5Na_2O:1,0Al_2O_3:14SiO_2:288H_2O$) utilizando a técnica sol-gel, seguida por tratamento hidrotermal.

As nanopartículas produzidas foram caracterizadas por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão em campo (MEV-FEG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, análise de área de superfície específica a partir do método Brunauer, Emmett e Teller (BET) para análise das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, potencial zeta e espalhamento dinâmico de luz (DLS).

Após a caracterização foi possível realizar a triagem das amostras produzidas e, em seguida, foi analisada a solubilidade das nanopartículas de HAP e MgO em água a 40°C.

Concomitantemente, foram produzidos filmes de amido termoplástico (TPS) a partir de diferentes fontes de amido. Após a caracterização por DRX, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), FTIR e solubilidade em água, foi escolhida a melhor fonte de amido para prosseguir com a etapa de produção de blendas de amido e pectina.

Assim, a pectina (PEC) foi incorporada aos filmes, variando a concentração de 0 a 100%. Essas blendas foram caracterizadas por DRX e FTIR, além de ensaios de tração, biodegradação e bactericida. Dessa forma, foi encontrada a concentração ótima de PEC na blenda para a produção dos compósitos, nos quais variou-se a concentração de FAU de 1 a 5%. Esses materiais foram caracterizados por DRX, MEV, FTIR, ensaio de tração e de permeabilidade ao vapor de água (*water vapor permeability* – WVP).

Após a análise da melhor concentração de carga cerâmica (zeólita FAU) a ser utilizada na matriz polimérica, o compósito escolhido foi utilizado para a produção dos sachês biodegradáveis, responsáveis por acondicionar as nanopartículas de MgO e HAP. Em seguida, os sachês foram submetidos a ensaios de liberação do material acondicionado.

Durante a realização dessa sequência metodológica, os reagentes foram utilizados sem prévia purificação. A TABELA 3.1 relaciona os materiais empregados na elaboração desse trabalho:

TABELA 3.1: Reagentes utilizados durante a execução da tese.

Reagente	Marca	Pureza
Nitrato de Cálcio Tetra-hidratado	Quemis	98%
Fosfato de Amônio Bibásico	Quemis	97,5%
Hidróxido de Amônio	Neon	99%
Nitrato de Cálcio Tetra-hidratado	Quemis	96%
Hidróxido de Potássio	Neon	98%
Amidex 3001	Ingredion	-
Amidex 4001	Ingredion	-
Amido de Milho	Maizena	-
Amido de Batata	Dr Oetker	-
Fécula de Mandioca	-	-
Amido de Arroz	-	-
Glicerol	Synth	95%
Ácido Esteárico	Synth	99%
Fenolftaleína	Synth	99%
Cloreto de Bário	Neon	98%
Ácido Clorídrico	Synth	89%
Ágar	-	-
Aluminato de Sódio	Aldrich	98%
Hidróxido de Sódio	Quemis	99%
Sílica	Tixosil	99%
Sulfato de Magnésio	Synth	95%
Tartarato de Antimônio e Potássio	Synth	99%
Ácido Sulfúrico	LSChemicals	95 – 99%
Ácido Cítrico	Vetec	99,5%
Ácido Ascórbico	Proquimios	99,7%
Molibdato de Amônio	Reatec	82,5%

3.2. Síntese de HAP

Foram realizadas duas sínteses de hidroxiapatita, as quais tiveram tempos de reação e rendimentos diferentes. Ambas ocorreram pela reação entre o nitrato de cálcio tetra hidratado ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) e o fosfato de amônio bibásico ($(NH_4)_2HPO_4$) em quantidades estequiométricas, mantendo-se o pH em 11 com a

adição de hidróxido de amônio (NH_4OH). Além disso, a reação ocorreu sob atmosfera de nitrogênio (N_2).

3.2.1. Hidroxiapatita Lenta

A FIGURA 3.2 abaixo esquematiza a síntese lenta da hidroxiapatita.

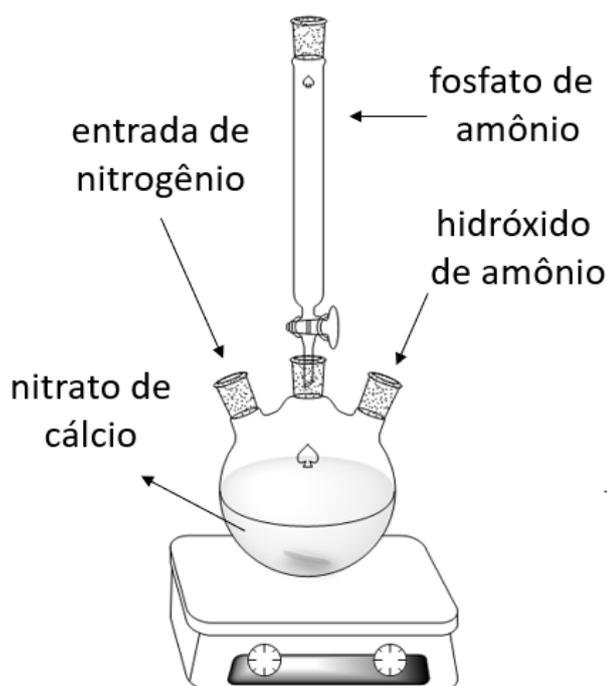


FIGURA 3.2: Esquema de síntese das nanopartículas de hidroxiapatita (HAP) pelo método lento. Fonte: próprio autor.

Para o preparo da solução de nitrato de cálcio, foram solubilizados 2,8 g do sal em 150 mL de água deionizada. Essa solução foi transportada para o balão de 3 bocas, ajustando-se o pH para 11 com a adição de hidróxido de amônio. Então, iniciou-se a inserção de N_2 durante 20 min a fim de eliminar possíveis gases dissolvidos na solução. Concomitante a isso foi preparada a solução de fosfato de amônio dissolvendo-se 1,6 g em 50 mL de água deionizada. Ao longo de 2 h, a solução de fosfato de amônio foi gotejada lentamente (taxa de 1,25 mL por minuto) no balão contendo a solução de nitrato de cálcio. O pH da solução foi checado em intervalos de 15 min com fitas medidoras de pH, mantendo-o sempre próximo de 11. Após a finalização da etapa de gotejamento, a solução resultante permaneceu sob agitação magnética durante 20 min. Em seguida, o material foi lavado com auxílio de uma centrífuga e seco em estufa de circulação de ar à 40°C.

3.2.2. Hidroxiapatita Rápida

Como relatado anteriormente, o diferencial entre as sínteses se deu pela variação de velocidade e rendimento. Assim, na síntese rápida foi utilizado o pHmetro, para visualizar instantaneamente as variações de pH e fazer os devidos ajustes pela inserção de NH_4OH , como pode ser visto na FIGURA 3.3.

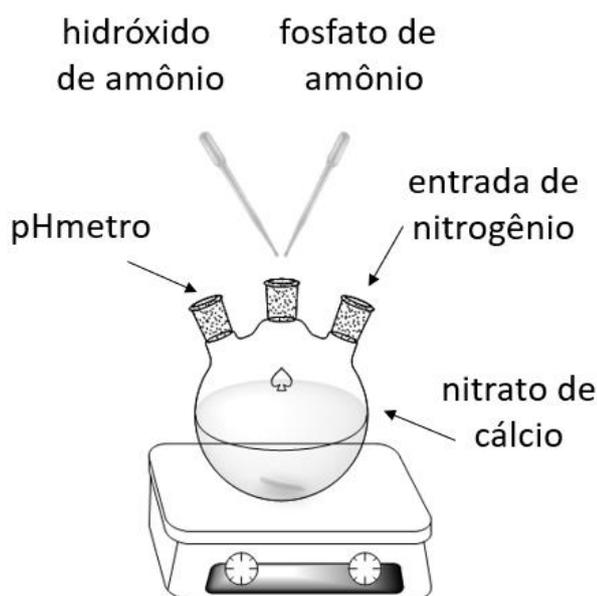


FIGURA 3.3: Esquema de síntese das nanopartículas de hidroxiapatita (HAP) pelo método rápido. Fonte: próprio autor.

Na preparação da solução de nitrato de cálcio, 28 g do sal foram solubilizados em 250 mL de água deionizada, a qual foi transportada para um balão de três bocas. Foi realizado o ajuste do pH em 11 e o borbulhamento de N_2 durante 20 min previamente ao início da síntese. Para o preparo da solução de fosfato de amônio, 16 g foram solubilizados em 100 mL de água deionizada.

Em seguida, porções da solução de $(NH_4)_2HPO_4$ foram adicionadas ao balão, observando atentamente a variação de pH e adicionando hidróxido quando necessário. Numa taxa de 35 mL min^{-1} , toda solução de fosfato foi adicionada ao sistema, o qual permaneceu sob agitação por mais 20 min. Por fim, o material precipitado foi lavado com auxílio de uma centrífuga até alcançar pH 7 e encaminhado para secagem em estufa de circulação de ar a 40°C .

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

- **DRX – Difractometria de Raios X:** varredura $\theta - 2\theta$, variando 2θ de 5 a 85° na velocidade de varredura de 1° min⁻¹. A partir dos difratogramas obtidos pelo equipamento Shimadzu®, modelo LabX XRD-6000 utilizando radiação Cu-K α de $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ a 30 kV e 30 mA, foi possível verificar as fases e a cristalinidade das amostras.
- **MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão em Campo:** pelas imagens obtidas no microscópio modelo 6701F da marca JEOL, foi possível observar o formato das nanopartículas, assim como o estado de aglomeração entre elas. Com a utilização do *software Image J* foi possível encontrar os valores de diâmetro médios das partículas sintetizadas.
- **FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier:** em um equipamento Bruker VERTEX FT-IR, as análises ocorreram por ATR em 64 varreduras de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹. Com a utilização dessa técnica foi possível observar a presença de espécies adsorvidas na superfície das amostras.
- **Análise de Área Superficial Específica:** para a quantificação da área superficial das nanopartículas foram realizadas isotermas de fissorção/dessorção de N₂ e utilizou-se o método BET para calcular a área a partir do tratamento dos dados obtidos. O ensaio foi realizado no equipamento da Micrometrics, modelo ASAP 2020.
- **Potencial Zeta e Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS):** por meio de um equipamento da Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano ZS90, foi possível a verificação da estabilidade das nanopartículas em um sistema coloidal, assim como dos tamanhos de aglomerados de partículas.

3.2.3. Ensaio em Casa de Vegetação

Para análise das nanopartículas de HAP, ensaios em casa de vegetação foram realizados nas dependências do Departamento de Ciência e Solo da Universidade Federal de Lavras pelo Me. Ivan Célio de Andrade Ribeiro e pelo Prof. Dr. Leônidas Carrijo Azevedo Melo. As casas de vegetação apresentam vantagem de abrigar as plantas sob investigação em um meio com controle de água, iluminação, presença de nutrientes, além de protege-las contra fenômenos meteorológicos¹¹⁹.

Nesse ensaio foi utilizado solo classificado como Ultisol, apresentando as seguintes características físico-químicas: 670 g kg⁻¹ de argila, pH de 4,8 em água, 20 g kg⁻¹ de matéria orgânica, [P] = 0,35 mg kg⁻¹, [K] = 0,06 cmol_c kg⁻¹, [Ca] = 0,30 cmol_c kg⁻¹, [Mg] = 0,11 cmol_c kg⁻¹, [Al] = 0,30 cmol_c kg⁻¹. Inicialmente foi realizada a calagem utilizando carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e carbonato de magnésio ($MgCO_3$) na proporção de 3:1. Então, o material foi incubado durante 30 dias com umidade próxima a 70% da capacidade do solo de retenção de água. Após isso, esse foi seco ao ar. Todas as amostras foram testadas em quadruplicata, sendo utilizado 1 kg de solo para cada vaso. Neles foram adicionados 200 mg de uma das fontes de fósforo (HAP Rápida, HAP Lenta ou superfosfato triplo), sendo que quatro vasos permaneceram sem nenhuma adição de P, correspondendo à amostra controle. Por fim, uma solução nutritiva contendo N, K, S, Cu Fe, Mn, Mo e Zn foi aplicada nos solos preparados e, em cada vaso, foram plantadas 10 sementes de *B. brizantha* cv. Marandu. A partir de pesagens diárias, a umidade do solo foi mantida constante. Após períodos de 60 e 120 dias as amostras acima de 10 cm do solo foram colhidas e secas dentro de sacos de papel em estufa à 70°C. Assim, a quantidade de fósforo presente na biomassa seca foi analisada por ICP da marca Spectro, modelo Blue, e então, o total de fósforo absorvido pelo material foi estimado.

3.3. Síntese de MgO

Para a síntese do óxido de magnésio foram utilizados nitrato de magnésio hexa-hidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$) e hidróxido de potássio (KOH). Assim, foi preparada uma solução contendo 5,13 g do precursor do Mg em 50 mL de água deionizada. Outra solução foi preparada concomitantemente à primeira, adicionando-se 3,02 g da base em 50 mL de água deionizada. Como demonstrado na FIGURA 3.4 a seguir, essas soluções foram misturadas e mantidas sob constante agitação magnética durante 20 min. Em seguida, o material obtido foi lavado com auxílio de uma centrífuga até a obtenção do pH próximo de neutro e, posteriormente, seco em estufa de circulação de ar a 40°C.

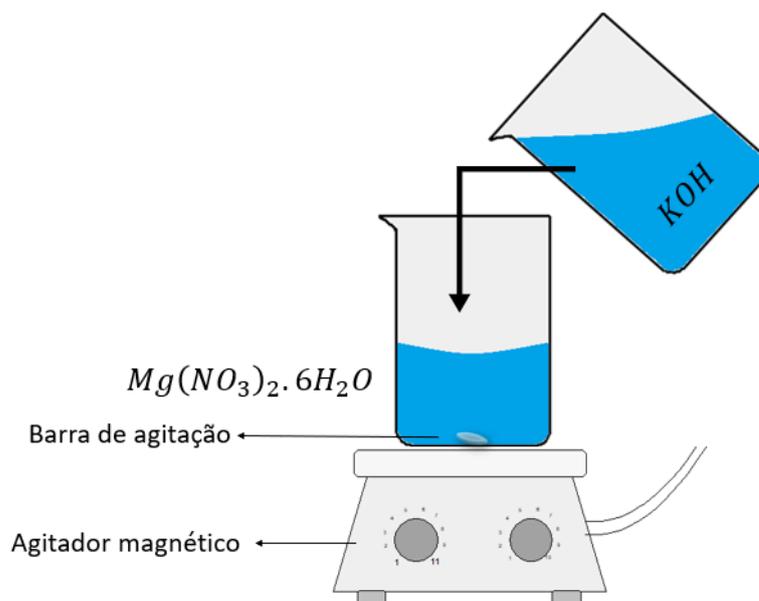


FIGURA 3.4: Representação esquemática da síntese de MgO por precipitação. Fonte: próprio autor.

Após a secagem, o material obtido foi calcinado em diferentes temperaturas (300, 350, 400, 500, 600 e 700°C) durante 2 h.

Para realizar a caracterização estrutural, foram utilizadas as técnicas de DRX, MEV-FEG, FTIR, Potencial Zeta e DLS, já mencionadas no item 1.2.2. As imagens de microscopia foram obtidas num microscópio eletrônico ZEISS modelo SIGMA. Além dessas análises, foram realizadas também as seguintes caracterizações:

- FT-Raman – Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier: essa técnica foi essencial para auxiliar a caracterização da estrutura cristalina do material, apresentando informações complementares àquelas obtidas pelo DRX. A partir dessa análise foi possível observar se houve a presença de grupos funcionais não desejados na rede estrutural. 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 foi realizado 200 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} variando de 100 a 1000 cm^{-1} .

3.4. Processamento e Produção dos Filmes

Nessa etapa serão descritos os procedimentos utilizados para a obtenção dos filmes de amido termoplástico, blendas de amido e pectina (TPS : PEC) e compósitos de amido, pectina e zeólita faujasita (TPS : PEC : FAU).

3.4.1. Filmes de Amido

Neste trabalho, diferentes tipos de amido foram utilizados para produção de filmes termoplásticos. Desse modo foi possível avaliar quais apresentaram características favoráveis para a utilização desejada. Foram empregados amidos provenientes do milho (Maizena®, Amidex 3001 e 4001), batata, mandioca e arroz.

Os filmes de TPS foram produzidos de acordo com Moreira *et al.*¹²⁰, em que, 28 g de amido foram homogeneizados manualmente com 0,28 g de ácido esteárico, 12 g de glicerol e 5,6 g de água destilada. Em seguida, essa mistura foi processada em um misturador de câmara interna com rotores do tipo roller a 110°C durante 4 min à 160 rpm. Para formação do filme foi utilizada uma prensa térmica com resfriamento por circulação de água (Siwa). Nessa etapa, 13 g do TPS produzido foram pré-aquecidos à 140°C durante 2 min na prensa sem pressão, abrindo-a na metade do tempo para liberação dos vapores de água produzidos. Após essa etapa, o material foi prensado por 1 min sob 10 ton. Para conformação dos filmes foi utilizada um molde com dimensões de 10x10 cm e espessura de 2 mm. Em seguida, os filmes de amido termoplástico foram caracterizados pelas técnicas de DRX e FTIR já mencionadas no item 1.2.2 e, também, pelas seguintes técnicas:

- **MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura:** essa análise foi realizada em um equipamento JEOL-JSM 6510 e foi utilizada para observação da superfície de fratura em nitrogênio líquido dos filmes de amido, podendo observar a homogeneidade, presença de grânulos *in natura* e espessura.
- **TG – Termogravimetria:** essa caracterização foi utilizada a fim de observar o comportamento térmico do material. Assim, a partir dessa análise e sua derivada foi possível observar eventos de degradação do filme. A medida foi feita de 40 a 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob ar sintético.
- **Solubilidade:** a análise de solubilidade do filme em água ocorreu durante 21 dias. Para isso, todo material utilizado, como pinças, beckers e recipientes, foi

autoclavado à 212°C e 1 atm por 20 minutos, a fim de prevenir a proliferação de fungos durante o experimento. Além disso, os filmes foram redimensionados em quadrados de 2x2 cm foram submetidos à radiação ultravioleta (UV), de modo a diminuir a presença de esporos em sua superfície. Em seguida, cada um dos materiais a serem analisados foram colocados em béqueres contendo 200 mL de água destilada previamente autoclavada, e fotografados periodicamente.

3.4.2. Filmes de Amido : Pectina

Para essa etapa foram utilizados somente o Amidex 3001 e o amido de batata. Dessa forma, foi realizada a incorporação de pectina variando as proporções de 0 a 100%, obtendo-se as seguintes formulações: 100 TPS, 75 TPS : 25 PEC, 50 TPS : 50 PEC, 25 TPS : 75 PEC e 100 PEC. Na FIGURA 3.5 é possível observar as quantidades de cada polímero utilizada em cada formulação:

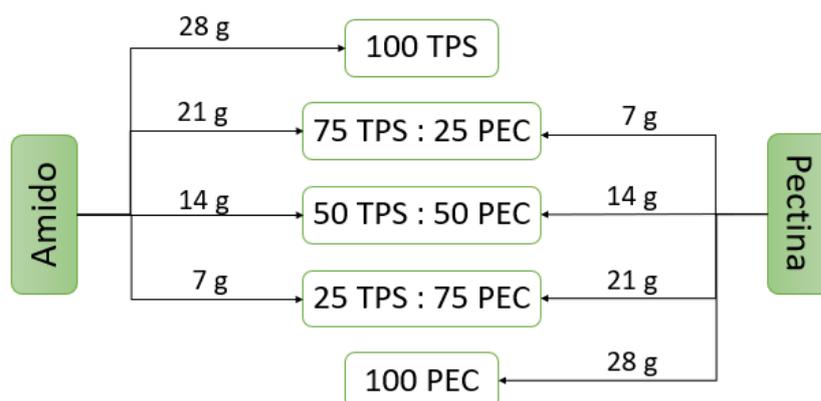


FIGURA 3.5: Quantidade dos biopolímeros amido e pectina utilizados para a produção de cada blenda. Fonte: próprio autor.

O processamento e obtenção dos filmes se deu da mesma forma descrita no item 1.4.1. Para a caracterização destes materiais foram utilizadas as técnicas DRX, MEV, FTIR, TG, assim como no item anterior. Foi utilizado, também, o ensaio mecânico (tração) com corpos de prova retangulares de aproximadamente 6,3x1,3 cm, seguindo a norma ASTM D882-97. O experimento foi realizado em decaplicata em um Texturômetro TA.XT Plus da Stable Micro System, numa taxa de deslocamento de 0,8 cm s⁻¹. A partir desse experimento, foi possível analisar a resposta do material perante a aplicação de força uniaxial de tração, aferindo sua

deformação e tensão. Além desses, também foram realizados os ensaios de biodegradação e bactericida dos materiais.

3.4.2.1. Ensaio de Biodegradação

Para a biodegradação, foi utilizada a norma ABNT NBR 14283 referente à determinação da biodegradação pelo método respirométrico. Nesse ensaio, todas as composições de blendas produzidas foram analisadas em respirômetros contendo 50 g de solo com umidade mínima de 50%. Nesse sistema, pedaços de blendas cortadas em círculos de 16 mm de diâmetro foram enterrados. Em outro compartimento do respirômetro foi adicionado 10 mL de uma solução de KOH de concentração conhecida. Em seguida, o sistema foi fechado, areado com auxílio de uma bomba de aquário, e deixado em estufa à 28°C. Após determinados tempos, o KOH foi analisado por titulação com ácido clorídrico (HCl) padronizado previamente. À amostra a ser titulada, foi adicionado 2 mL de uma solução de BaCl₂ e duas gotas de solução alcoólica de fenolftaleína. Em seguida, os respirômetros foram preenchidos com novos 10 mL de KOH, areados e armazenados na estufa até o próximo tempo de análise. O sistema foi analisado nos seguintes períodos: 0,5; 1; 1,5; 2,5; 4,5; 5,5; 6,5; 11,5; 14,5; 17,5; 20,5; 24,5 e 30 dias.

3.4.2.2. Ensaio Disco-difusão

Para a avaliação da atividade bactericida das blendas TPS:PEC foi realizado o ensaio disco-difusão, adaptando a norma NCCLS (M2-A8). Nesse experimento foram utilizados os microrganismos *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Primeiramente, foi preparado o meio com cada tipo de bactéria, os quais foram submetidos a uma etapa de crescimento durante 12 h em estufa a 36°C. Após esse período, a concentração do meio foi ajustada para 10⁶ unidades formadoras de colônia. Assim, os inóculos preparados foram espalhados nas placas de Petri, previamente preparadas com ágar e meio de cultura Müller-Hinton. Em seguida, os filmes das blendas de amido e pectina, que já haviam sido cortados em discos, foram acomodados na superfície do ágar inoculado com os microrganismos. Depois dessa etapa, as placas foram tampadas e incubadas em estufa a 36°C por 12 h. Posteriormente, foi possível observar os halos de inibição de crescimento das bactérias causado por cada formulação de blenda.

3.4.2.3. Ensaio de Revestimento como Embalagem

A fim de avaliar a viabilidade da utilização dos filmes produzidos como embalagem, foi realizado esse ensaio. Assim, foi possível estudar a variação do tempo de prateleira da fruta envolta pelo polímero.

Para este ensaio, as blendas de amido e pectina foram termoprensados de modo análogo ao descrito no item 1.4.1., entretanto não foram utilizadas as formas de conformação. A partir dos filmes obtidos, foram produzidos grandes sachês (aproximadamente 8x12 cm) para a inserção de uma uva. No experimento foram utilizadas uvas Thompson verde do mesmo cacho. Essas foram acompanhadas e fotografadas diariamente.

3.4.3. Filmes Compósitos TPS : PEC : FAU

Para esse estágio do desenvolvimento da pesquisa, foram utilizadas partículas de zeólita do tipo FAU como reforço cerâmico na matriz polimérica de amido e pectina.

3.4.3.1. Síntese de Zeólita Faujasita (FAU)

Inicialmente, 3,75 g de aluminato de sódio ($NaAlO_2$) foram solubilizados em 50 mL de água deionizada. Concomitantemente a isso, foi preparada uma solução de hidróxido de sódio ($NaOH$) dissolvendo 10,8 g em 50 mL de água deionizada. Em seguida, essas amostras foram unidas em um copo de Teflon de 100 mL de volume. À essa solução produzida foi inserido 16,22 g de sílica (SiO_2) Tixosil® enquanto ocorria a homogeneização manual com bastão de vidro e, após completa mistura, a amostra passou por envelhecimento estático em bancada por 24 h. Após essa etapa, o material foi submetido ao tratamento hidrotérmico por 24 h a 100°C.

Para lavagem do material precipitado, foi utilizada uma centrífuga, até alcançar pH próximo ao neutro. Então o material foi seco em estufa de circulação de ar à 40°C. Já para troca de cátion na zeólita FAU, 1 g do material foi suspenso em

uma solução de sulfato de manganês ($MnSO_4$) de concentração $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ durante 24 h.

Em seguida, as amostras foram caracterizadas pelos métodos de DRX, BET e MEV-FEG, já apresentados no item 1.2.2.

3.4.3.2. Produção dos Filmes Compósitos

Para a produção dos compósitos TPS : PEC : FAU, foi utilizada a blenda de proporção 50 TPS: 50 PEC. Nessa matriz polimérica foram inseridas proporções de cargas cerâmicas faujasita equivalente à 1, 2, 3, 4 e 5% (m/m) da carga cerâmica faujasita.

A produção dos filmes compósitos ocorreu de forma similar àquela citada no item 1.5.1. O diferencial se deu pela utilização do ultrassom de ponteira (BRANSON 500) para a homogeneização da FAU na solução composta por glicerol e água. A dispersão ocorreu em amplitude de 30% por 1 min.

Os filmes compósitos obtidos foram caracterizados por DRX e FTIR de modo análogo ao descrito no item 1.5.1. Esses materiais também foram caracterizados pelo ensaio mecânico assim como mencionado no item 1.5.2. Além dessas análises, foi realizado o ensaio de permeabilidade ao vapor de água (WVP). Para esse experimento foram utilizados porta amostras de inox previamente submetidos à pesagem.

Inicialmente cortou-se os filmes com auxílio de um cortador de papel circular de 31 mm de diâmetro. Por meio de um micrômetro, as espessuras dos materiais foram quantificadas. Em seguida, foram adicionados 6 mL de água deionizada no interior do porta amostra e o filme compósito foi posicionado entre os anéis de vedação, como pode ser observado na FIGURA 3.6.

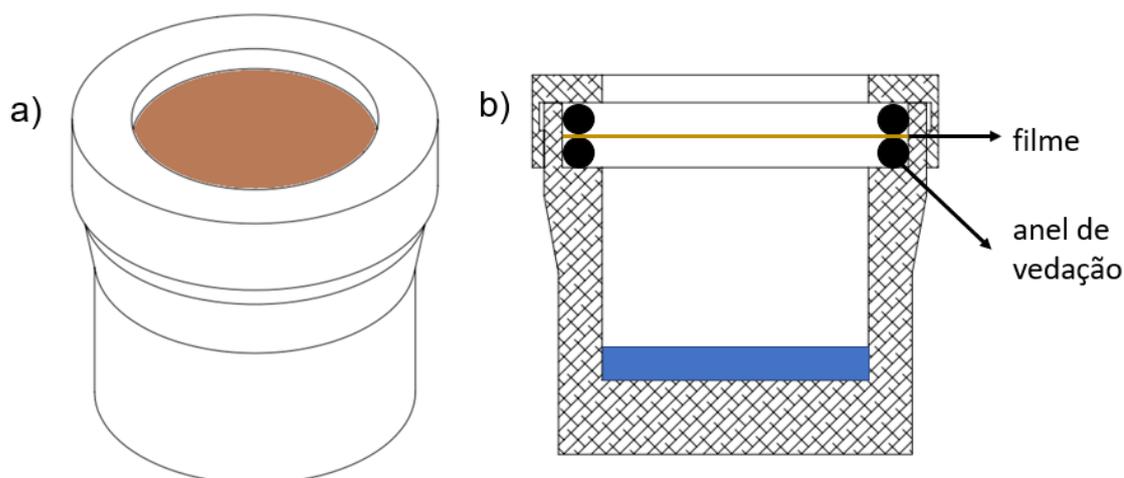


FIGURA 3.6: Porta amostras utilizados no ensaio de WVP, sendo a) Representação esquemática da imagem frontal e b) Secção transversal do porta amostras. Fonte: próprio autor.

Assim, mediu-se as massas dos porta amostras com os respectivos filmes. Em seguida, o aparato experimental foi colocado em um dessecador com pérolas de sílica e permaneceram em sala com temperatura constante de 25°C. Periodicamente, as massas dos sistemas foram mensuradas, até o final do experimento.

3.5. Produção dos Sachês

Foram produzidos sachês com 3 composições distintas:

- 1) Filme 100 TPS (Amidex 3001)
- 2) Filme 50 TPS : 50 PEC
- 3) Filme 50 TPS : 50 PEC : 3% FAU

Para a produção dos sachês, esses filmes foram redimensionados em quadrados de 3x3 cm. Esses tiveram suas bordas umidificadas com água destilada e, então, três das quatro bordas foram seladas com auxílio da prensa térmica. Após essa etapa, foram adicionados 50 mg de HAP obtida a partir da síntese rápida e 50 mg de MgO 350°C. Por fim, a última borda foi selada, sem submeter o interior do sachê ao aquecimento.

3.6. Ensaio de Solubilização e Liberação dos Íons Fósforo e Magnésio

Nesse tópico serão descritos os procedimentos utilizados tanto para a análise da solubilidade das nanopartículas soltas quanto acondicionadas nos diferentes sachês produzidos.

3.6.1. Ensaio de Solubilidade das Nanopartículas de MgO e HAP

O ensaio de solubilidade das nanopartículas HAP e MgO foram realizados em estufa à 40°C. Para isso foram adicionados 50 mg do material e 50 mL de água deionizada à um tubo do tipo Falcon de 50 mL de capacidade. Após o período de solubilização, o tubo foi encaminhado para centrifugação à 8.000 rpm durante 10 min. Em seguida, uma alíquota foi retirada e congelada para posterior análise. Os períodos de retirada de alíquota foram: 0, 5, 10, 15 e 30 min; 1, 2, 4, 8 e 12 h; e 1, 2 e 4 dias.

Para a quantificação do fósforo presente nas alíquotas de solubilização das amostras de HAP (obtidas a partir das sínteses lenta e rápida) foi utilizada a metodologia colorimétrica azul de molibdênio. Nesse tipo de determinação é realizada a complexação do fósforo presente na amostra. Assim, foi necessária a produção das seguintes soluções:

- Reagente misto: 25 mL de solução de ácido sulfúrico diluída com água deionizada na proporção de 1:3 (V/V), 5,5 mL de solução de molibdato de amônio $0,82 \text{ mol L}^{-1}$ e 0,6 mL de solução de tartarato de antimônio e potássio $4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
- Solução de ácido ascórbico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solução de ácido cítrico $0,11 \text{ mol L}^{-1}$.

Para a complexação da amostra, em um tubo de ensaio foram adicionados 50 μL da amostra, os quais foram diluídos com água deionizada até completar 5 mL. Em seguida, foram adicionados 2 mL de reagente misto, 2 mL de solução de ácido ascórbico e 0,2 mL de solução de ácido cítrico. O tubo de ensaio foi homogeneizado manualmente e, então, submetidos a aquecimento por banho maria a 50°C durante 15 min. Então a amostra foi lida em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-1601PC em 880 nm. Foi realizada também a curva de calibração utilizando soluções de concentração de 0,2; 0,5; 1,0; 2,5 e 4,0 ppm.

Já para a quantificação de magnésio presente nas alíquotas de solubilização, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica PinAAcle 900T da PerkinElmer. Para a curva de calibração foram utilizadas soluções padrão de magnésio com as concentrações de 2, 5, 10, 20, 30 e 40 ppm.

3.6.2. Ensaio de Liberação dos Sachês

O ensaio de liberação a partir da degradação dos sachês foi realizado em béqueres de 250 mL à temperatura ambiente. Neles foram adicionados os sachês e 220 mL de água destilada. Para a retirada de alíquota, a solução do sistema foi levemente homogeneizada com auxílio de um bastão de vidro, e então foram colhidas 3 alíquotas de 6 mL de cada béquer, sendo cada uma para a análise de um nutriente (P, Mg e Mn). Em seguida, essas alíquotas foram centrifugadas à 13.000 rpm durante 5 min. Os 18 mL retirados do béquer foram repostos com água destilada. Os tempos de retiradas de alíquotas foram: 0 e 30 minutos; 1, 4 e 12 horas; 1, 2, 4, 8 e 12 dias.

A análise de fósforo foi realizada pelo método colorimétrico azul de molibdênio. Já as quantificações de Mg e Mn foram realizadas no espectrômetro de absorção atômica.

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 HAP e MgO. Posteriormente serão tratados os resultados relacionados à produção dos filmes de TPS, TPS : PEC e TPS : PEC : FAU. Enfim, serão discutidos os resultados dos ensaios de solubilidade e a conseqüente liberação dos íons de interesse.

4.1. Caracterização das Nanopartículas

4.1.1. Caracterização das nanopartículas de hidroxiapatita.

As amostras de HAP produzidas foram caracterizadas por DRX a fim de confirmar a fase e grau de cristalinidade. A FIGURA 4.1 evidencia os difratogramas obtidos para as amostras Rápida e Lenta.

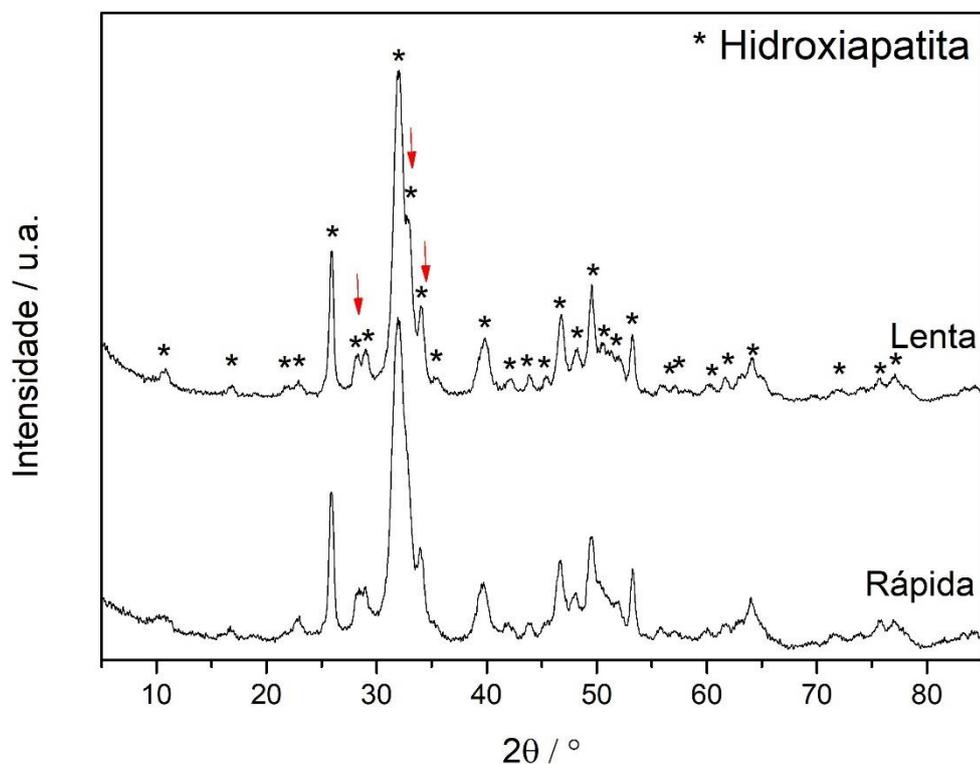


FIGURA 4.1: Difratograma de raios X das amostras de hidroxiapatita obtidas por meio da metodologia Lenta e Rápida.

A partir da ficha cristalográfica JCPDS n° 01-074-0566 pode-se observar que ambas exibem somente picos relacionados à fase hidroxiapatita com estrutura do tipo hexagonal, não apresentando fases secundárias. Pode-se notar, também, que a amostra Lenta apresentou maior cristalinidade quando comparada à amostra Rápida. Isso pode ser observado com clareza na melhor definição dos picos em 28, 33 e 34°, indicando que o maior tempo de reação promoveu a maior acomodação das celas unitárias do material, acarretando em picos mais definidos.

Pang e Bao¹²¹ apresentaram resultados similares ao variarem o tempo de envelhecimento durante a síntese de hidroxiapatita coprecipitada a partir de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) e hidrogenofosfato de amônio ($(NH_3)_2HPO_4$). Com o aumento do tempo de envelhecimento foi observado maior grau de cristalinidade das partículas.

Pelas imagens de microscopia eletrônica, FIGURA 4.2, nota-se que ambas as amostras apresentaram formato do tipo bastonete.

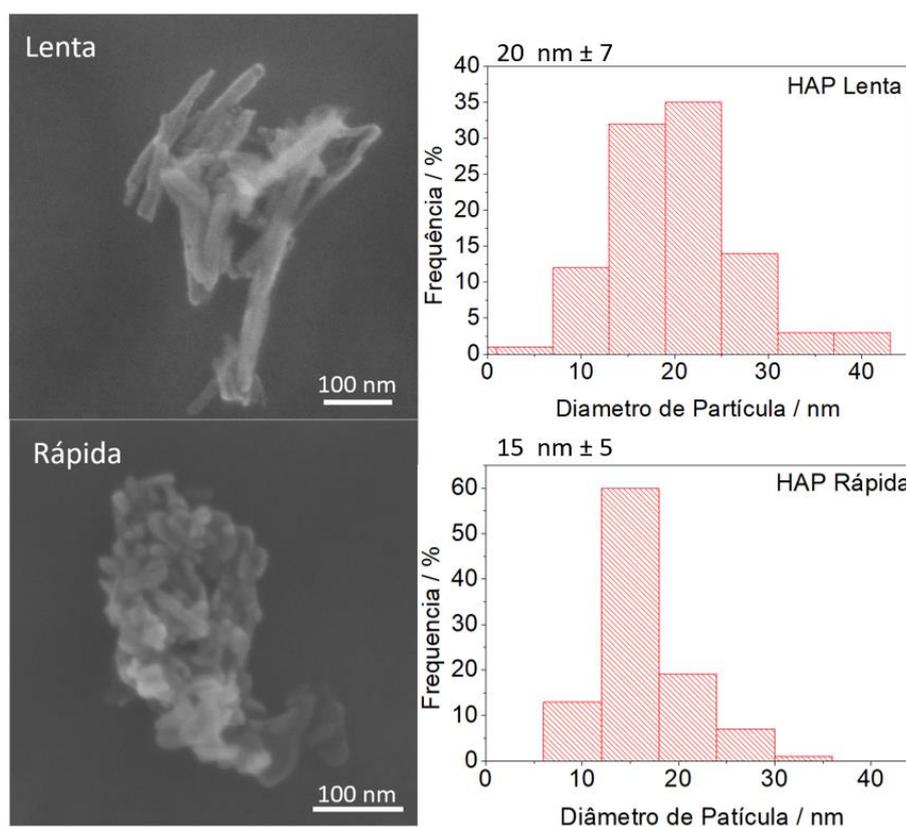


FIGURA 4.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura à esquerda. Histogramas de variação do diâmetro das partículas à direita, com valor de diâmetro médio acima da figura.

Este resultado corrobora com os dados obtidos por Barnerjee *et al.*¹²², que sintetizaram hidroxiapatita a partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e ácido fosfórico (H_2NO_3). A reação foi realizada na presença dos surfactantes polioxietileno(5)nonilfeniléter (NP5) e polioxietileno(12)nonilfeniléter (NP12), utilizando ciclohexano como solvente. Após o tratamento térmico do material, foram obtidas nanopartículas com formato de bastões.

Pela FIGURA 4.2 nota-se que as partículas sintetizadas pela metodologia rápida apresentaram menor diâmetro comparado àquelas obtidas pelo método lento. Isso pode estar relacionado com as taxas de nucleação e o crescimento das partículas durante a síntese. A inserção de grandes quantidades do reagente ao sistema faz com que ocorra a formação de um grande número de nucleações concomitantemente, acarretando em partículas com menores diâmetros. Já a introdução em quantidades menores acarreta em menos núcleos, os quais tendem a crescer mediante o gotejamento contínuo do reagente¹²³.

Analisando os resultados de área superficial na TABELA 4.1 é possível notar que, apesar do menor diâmetro, as nanopartículas de HAP Rápida apresentaram menor área superficial ($\sim 79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que as nanopartículas de HAP Lenta ($\sim 111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), resultados similares aos reportados na literatura¹²⁴. Isso pode estar relacionado ao grau de aglomeração das mesmas, indicando que a metodologia lenta resultou em partículas menos aglomeradas, aumentando a área superficial. Isso é corroborado pelos valores de tamanho de aglomerados obtidos pela energia dispersiva de luz (DLS) descritos na TABELA 4.1, os quais apresentam valores maiores para a hidroxiapatita rápida.

TABELA 4.1: Valores de potencial zeta, tamanhos de aglomerados por DLS e área superficial por BET.

Amostras	HAP Rápida	HAP Lenta
<i>Área Superficial / m² g⁻¹</i>	79,81 ± 0,34	110,98 ± 0,64
<i>Potencial Zeta / mV</i>	-5,05 ± 0,16	-2,53 ± 0,14
<i>Tamanho de aglomerados / nm</i>	508 ± 24	427 ± 38

A partir da análise de potencial zeta foi possível obter informações sobre a estabilidade das partículas em solução aquosa. Quanto maior a quantidade de cargas presente na superfície das partículas, maior será a repulsão entre essas e,

consequentemente, mais estável são essas partículas em suspensão. Isso pode ser observado em amostras que apresentem altos valores em módulo para potencial zeta (acima de 30). O oposto ocorre com amostras que apresentem baixo valor em módulo, ocorrendo a aglomeração e decantação das mesmas^{125,126}. Ambas as amostras de HAP apresentaram baixos valores, indicando a grande tendência de aglomeração das nanopartículas sintetizadas, corroborando com as imagens de FEG obtidas, que evidenciam a aglomeração do material. Ahmed *et al.*¹²⁷ reportaram valores similares de potencial Zeta quando medido em pH próximo do neutro.

A fim de analisar a eficiência de disponibilização dos íons fósforo a partir das nanopartículas de HAP, foi realizado o ensaio em casa de vegetação. A FIGURA 4.3 mostra o desenvolvimento do capim frente às diferentes fontes de fósforo. Já a FIGURA 4.4 evidencia a massa seca do vegetal quando cultivadas na presença de P, variando a dose de material aplicado.

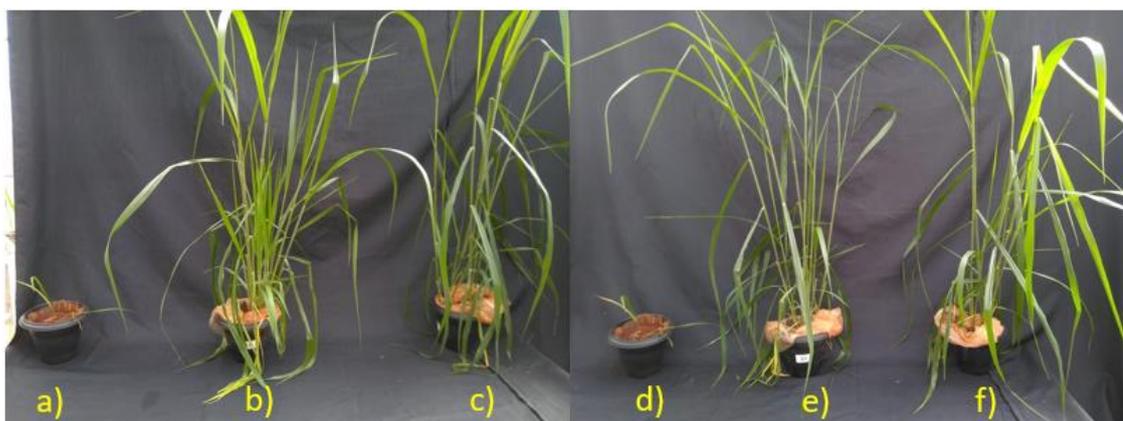


FIGURA 4.3: Crescimento do Capim-marandu na presença de: sem fonte de fósforo (a e d), HAP Rápida (b), HAP Lenta (e) e Superfosfato Triplo (c e f).

A partir da FIGURA 4.3 pode-se observar que não houve crescimento nas amostras controle (a e d), ou seja, sem a adição de fertilizantes fosfatados. Já o crescimento do vegetal na presença de HAP, tanto rápida quanto lenta, apresentaram crescimentos similares àqueles cultivados com super fosfato triplo (SFT).

A partir do gráfico podemos observar que, mesmo em menores dosagens, o cultivo na presença de hidroxiapatita foi igualmente eficiente àquele na presença de superfosfato triplo, comprovando a aplicabilidade do material sintetizado, tanto pela metodologia lenta, quanto pela metodologia rápida.

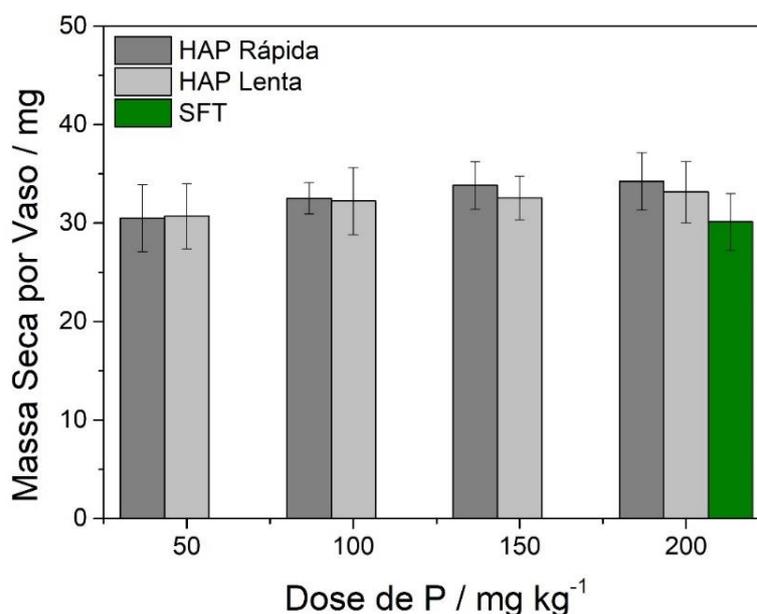


FIGURA 4.4: Massa seca do Capim-marandu cultivado em diferentes dosagens.

Dessa forma, a utilização de HAP Rápida se torna mais vantajosa, já que apresenta praticamente a mesma taxa de liberação quando comparada à HAP lenta, entretanto, pode ser sintetizada muito mais rapidamente.

4.1.2. Caracterização das nanopartículas de MgO.

Foi realizada a caracterização por DRX a fim de se obter informações sobre a estrutura do material sintetizado. Assim, foram obtidos os difratogramas, FIGURA 4.5, das amostras de MgO. Nele é possível observar que a precipitação do íon Mg^{2+} na presença do mineralizador, sem tratamento térmico, acarretou na formação de hidróxido de magnésio (JCPDS n°00-076-0667) com estrutura do tipo hexagonal. Nota-se, também, que a temperatura de calcinação de 300°C não foi suficiente para a transição total do hidróxido para óxido, o que acarretou em um material misto, contendo tanto $Mg(OH)_2$ quanto MgO.

Ao utilizar temperaturas de calcinação acima de 400°C, foi possível observar a presença somente da fase óxida nos difratogramas, a qual apresenta estrutura cúbica (JCPDS n°00-089-4248). Esses dados encontram-se de acordo com Wang *et al.*¹²⁸, que obtiveram partículas de MgO por meio da precipitação de hidróxido na presença de polietilenoglicol (PEG), seguida de calcinação à 450°C por 1,5 h. Nota-se o estreitamento dos picos com o aumento da temperatura de calcinação,

diminuindo os valores de FWHM de 1,40 para 0,54, indicando maior cristalinidade nas amostras obtidas em temperaturas mais elevadas^{129,130}.

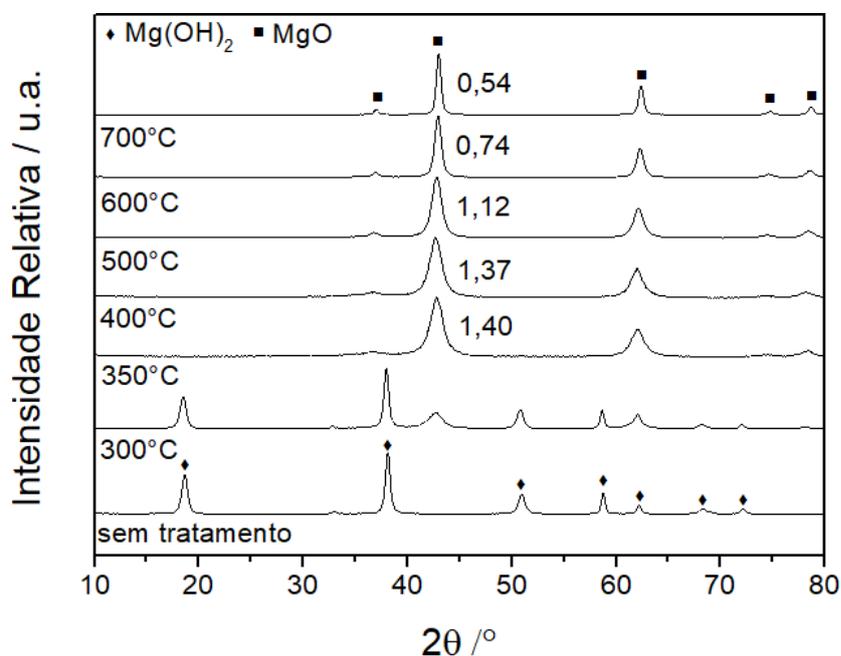


FIGURA 4.5: Difratogramas para as amostras de MgO obtidas por precipitação e calcinadas por 2 h a diferentes temperaturas. Valores de FWHM presentes para as amostras calcinadas a partir de 400°C.

Com auxílio do espectrofotômetro Raman foram obtidas informações complementares aos obtidos pelo DRX. Os espectros para os materiais nanoparticulados estão representados na FIGURA 1.6, nos quais pode-se notar os modos vibracionais referentes ao hidróxido de magnésio¹³¹.

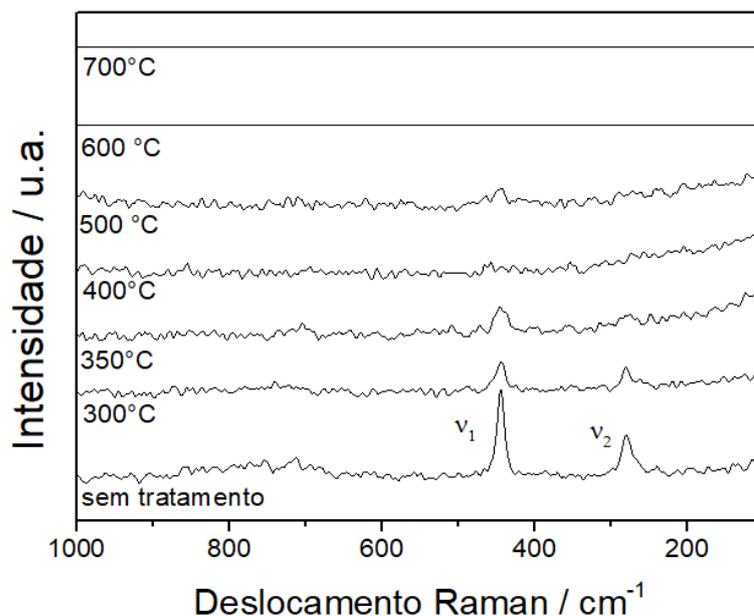


FIGURA 4.6: Espectros FT-Raman obtidos para as amostras obtidas por precipitação e calcinadas a diferentes temperaturas.

Com o aumento da temperatura de calcinação, os modos vibracionais referentes ao hidróxido são amenizados e, a partir de 600°C, nota-se o Raman inativo¹³², causado pelo aumento de simetria pelo alcance da estrutura cúbica. Esse fato corrobora com os dados obtidos por Cazzanelli *et al.*¹³³ durante a produção de MgO pela degradação térmica de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ à 600°C.

Para a análise morfológica foi realizado o MEV-FEG, e as imagens podem ser vistas na FIGURA 4.7. A partir delas pode-se notar que as partículas obtidas à 350°C apresentam diâmetro médio de 25 nm, resultado também reportado por Feng *et al.*¹³⁴ ao sintetizarem MgO pela metodologia de combustão utilizando nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) e ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Com o aumento da temperatura de calcinação observa-se formato folear das partículas. O mesmo formato foi obtido por Samodi *et al.*¹³⁵ ao sintetizar MgO a partir da reação entre acetato de magnésio ($\text{Mg}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$) e hidróxido de amônio seguido de calcinação à 500°C por 3 h.

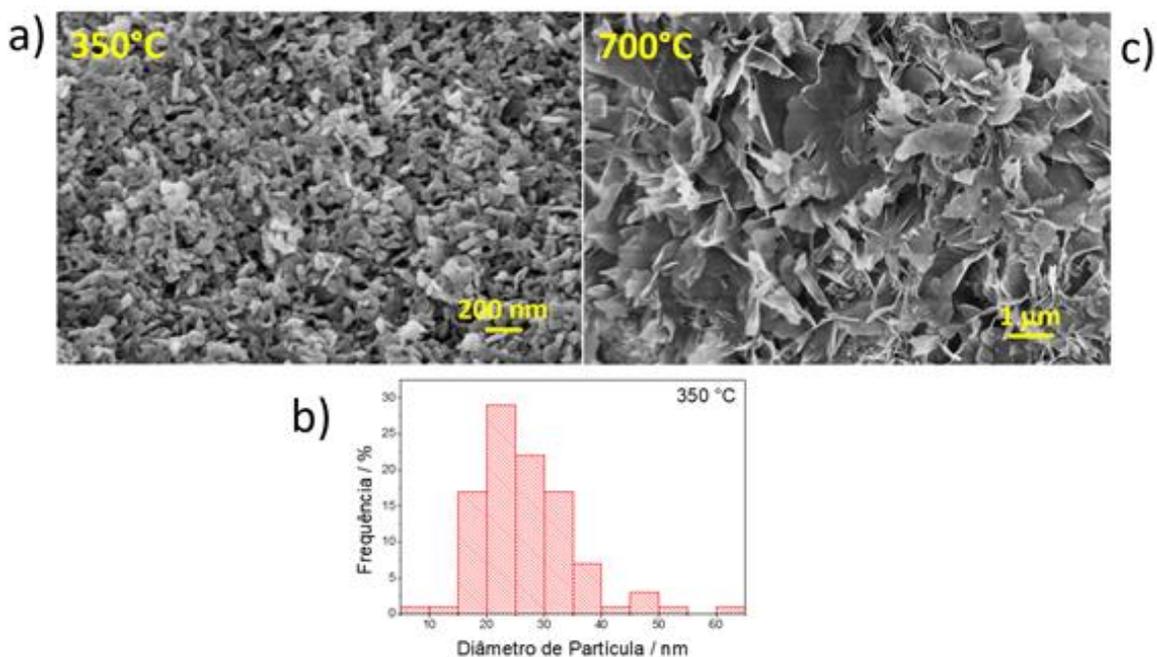


FIGURA 4.7: Imagens de microscopia eletrônica: a) MgO calcinado à 350°C, b) histograma do diâmetro médio de partículas produzidas à 350°C e c) MgO calcinado à 700°C.

A fim de observar as possíveis espécies adsorvidas na superfície do material, foi realizado o FTIR das amostras, o qual está representado na FIGURA 4.8:

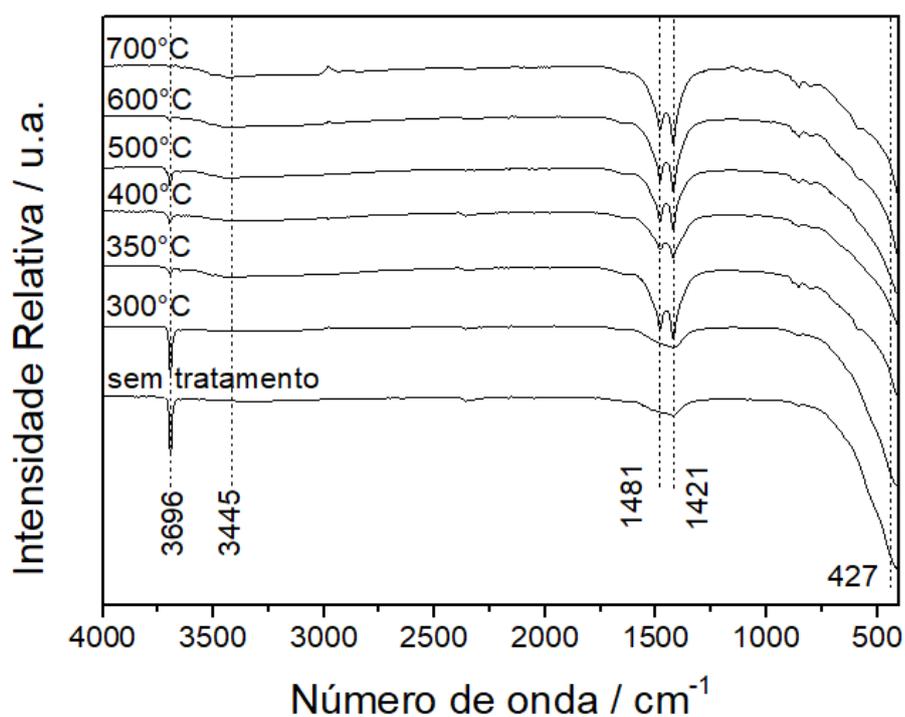


FIGURA 4.8: Espectro FTIR para as amostras de MgO sintetizadas.

A banda em 3696 cm^{-1} está relacionada com a presença de OH proveniente do hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), enquanto a banda em 3445 cm^{-1} associa-se à presença de OH de hidratação¹³⁶, corroborando com os resultados de FT-Raman (FIGURA 4.6) que indica a presença de hidróxido como fase secundária nas amostras calcinadas até 500°C . Em 427 cm^{-1} é possível notar as vibrações de estiramento da ligação $\text{Mg}-\text{O}^{54}$. Já as bandas presentes em 1481 e 1421 cm^{-1} estão relacionadas à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido de magnésio, corroborando com os resultados obtidos por Lopez *et al.*¹³⁷.

4.2. Caracterização dos Filmes

A seguir tem-se as caracterizações estruturais dos filmes de amido, em seguida das blendas de amido e pectina e, por fim, das partículas de zeólita FAU e filmes compósitos.

4.2.1. Filmes de Amido (TPS)

A partir da difratometria de raios X foi possível avaliar a presença das fases presentes, assim como a cristalinidade das mesmas. A FIGURA 4.9 ilustra os difratogramas obtidos para os filmes obtidos a partir do processamento de diferentes fontes de amido.

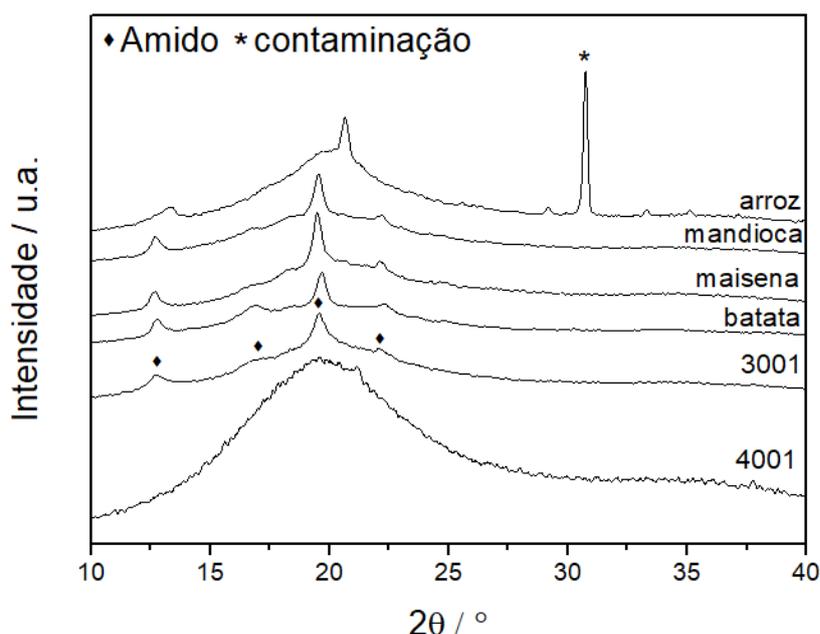


FIGURA 4.9: Difractometria de raios X dos filmes de amido produzidos a partir dos amidos Amidex 4001, Amidex 3001, batata, maisena, mandioca e arroz.

Nela é possível notar os picos referentes à semi-cristalinidade do amido posicionados em 12,7; 17,0; 19,5 e 22,0°. Essa característica está relacionada com a presença das cadeias helicoidais de amilose no material^{101,138}. Ao formularem blendas de amido e zeína num misturador de câmara interna do tipo Haake, Corradini *et al.*¹³⁹ obtiveram materiais com picos situados em 2θ semelhantes ao evidenciado na figura acima.

A amostra obtida pelo processamento do amido de arroz apresenta um pico com alto grau de cristalinidade, em 30,7°, e está relacionado à presença de contaminante no material, cuja a identificação não foi possível pelo banco de dados empregado. Já nas outras amostras, não foram detectadas impurezas cristalinas em sua composição.

Na FIGURA 4.10, tem-se as imagens da fratura criogênica dos filmes de amido produzidos. Nelas é possível notar que as amostras produzidas a partir de Amidex 3001, Amidex 4001 e mandioca apresentam grânulos *in natura* que não foram desestruturados durante o processamento no misturador de câmara interna. Isso também foi reportado por Moreira¹⁴⁰, que produziu blendas de amido com glicerol e ácido esteárico.

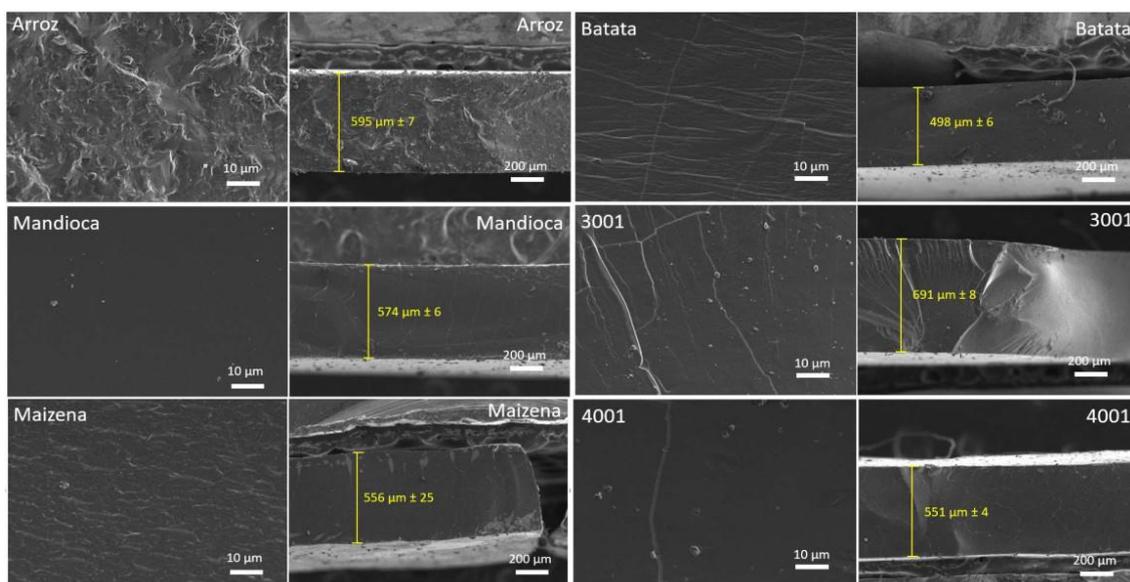


FIGURA 4.10: Imagem da superfície e da fratura criogênica dos filmes de amido e os respectivos diâmetros.

É possível notar a diferença entre as superfícies para os diferentes tipos de amido, sendo o filme de arroz o que apresenta a superfície mais rugosa dentre todos. Esse resultado está similar ao encontrado por Prachayawarakorn *et al.*¹⁴¹, que desenvolveu filmes de amido termoplástico de arroz com glicerol reforçados com fibra de algodão e polietileno.

A partir da TABELA 4.2 acima, apesar de ser esperado que houvesse relação entre a espessura e a porcentagem de amilopectina presente no amido utilizado, esse comportamento não foi visualizado, não sendo possível interligar porcentagens de amilopectina com o valor de espessura medido.

TABELA 4.2: Índices de amilose e amilopectina nos respectivos amidos e espessura para os filmes produzidos.

	Amilose / %	Amilopectina / %	Espessura / mm
<i>Amidex 3001</i>	27 ^{142*}	73*	0,691 ± 8 [○]
<i>Arroz</i>	30 ^{143*}	70*	0,595 ± 7 [○]
<i>Mandioca</i>	14 – 18 ^{143*}	86 – 82*	0,574 ± 6 [○]
<i>Maisena</i>	25*	75*	0,556 ± 25 [○]
<i>Amidex 4001</i>	0 – 1 ^{142*}	100 – 99*	0,551 ± 4 [○]
<i>Batata</i>	18 – 20 ^{143*}	82 – 80*	0,498 ± 6 [○]

* valores de porcentagem de amilose e amilopectina encontradas na literatura. [○]dados empíricos de espessura.

Era esperado que houvesse uma leve relação entre espessura e porcentagem de amilopectina, sendo que menores porcentagens de amilopectina tendessem a gerar filmes com menores espessuras. Isso era considerado já que a amilopectina, por ser formada por pequenas cadeias ramificadas de aproximadamente 15 unidades repetitivas de glicose, apresenta sua capacidade de emaranhamento reduzida, produzindo compostos menos viscosos que as cadeias de amilose, as quais são constituídas por cadeias normais e longas. Assim, presumia-se que os materiais menos viscosos tendessem a escoar com maior facilidade, formando filmes com espessuras menores. Entretanto, as espessuras medidas para os filmes produzidos podem estar relacionadas aos procedimentos de prensagem e possíveis erros durante a centralização do material, e falta de alinhamento no equipamento, o qual causou vazamentos de materiais durante a prensagem de forma irregular.

Pela termogravimetria foi possível obter informações sobre o comportamento térmico dos materiais. Na FIGURA 4.11 estão evidenciadas as curvas de TGA dos filmes de amido e as respectivas derivadas. Neles é possível observar que todos os filmes apresentaram completa degradação em temperaturas inferiores à 600°C, por se tratar de somente moléculas orgânicas. Em todos os gráficos é possível observar 2 eventos térmicos bem definidos, sendo o primeiro (abaixo de 200°C) relacionado com a volatilização de moléculas de água e glicerol. O segundo evento, por volta de 330-340°C indica a degradação das cadeias de amido¹⁴⁴. Esses dados corroboram tanto com os resultados obtidos por Ma *et al.*¹⁴⁵, que produziram nanocompósitos combinando celulose produzida por bactérias e amido termoplástico, quanto com Campos *et al.*¹⁴⁶, que obtiveram biocompósitos a partir de TPS e policaprolactona reforçados com fibras de sisal.

A FIGURA 4.11 g) evidencia todas as curvas termogravimétricas juntas. É possível observar a distinção na degradação do filme de amido de arroz. Isso pode estar relacionado com a presença de impureza já evidenciado na FIGURA 4.9.

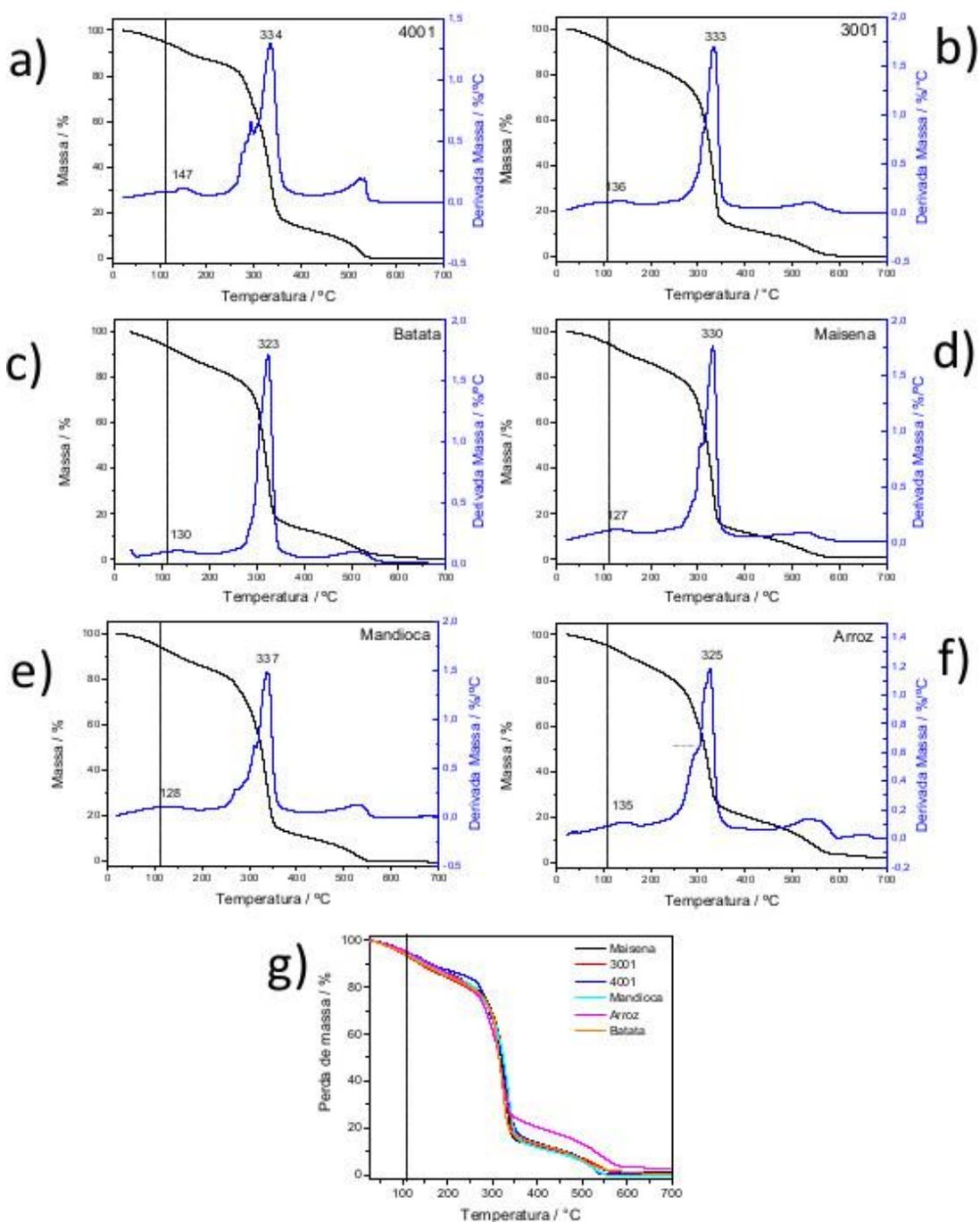


FIGURA 4.11:Curvas de decomposição térmica dos filmes de amido em ar sintético.

Com a realização dos ensaios de solubilidade dos filmes de amido termoplástico em água foi possível investigar a sua resistência a esse meio. Na FIGURA 4.12. podem ser observados esses perfis de degradação com o tempo de permanência em água.

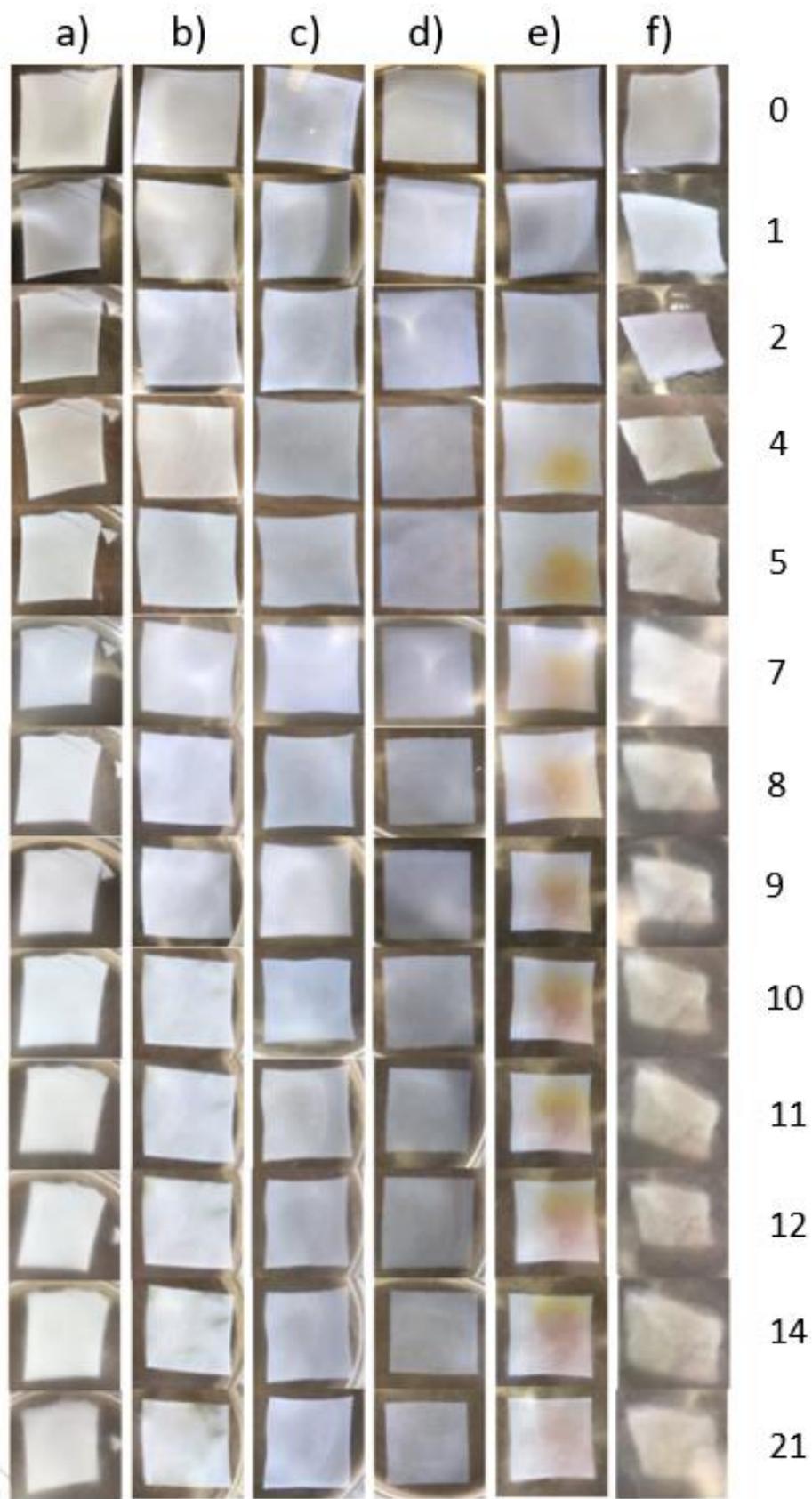


FIGURA 4.12: Ensaio de solubilidade em água dos filmes de amido provenientes de a) arroz, b) mandioca, c) maisena, d) batata, e) Amidex 3001 e f) Amidex 4001.

É possível observar pelas imagens que os filmes constituídos por Amidex 4001 e arroz sofreram o processo de solubilização de modo mais acentuado que o restante dos filmes produzidos. Isso pode estar relacionado com o desenvolvimento de fungos durante o ensaio, como pode ser observado na FIGURA 4.13 abaixo, que evidencia a presença de fungos (identificados pelas setas vermelhas) com mais intensidade nessas amostras.

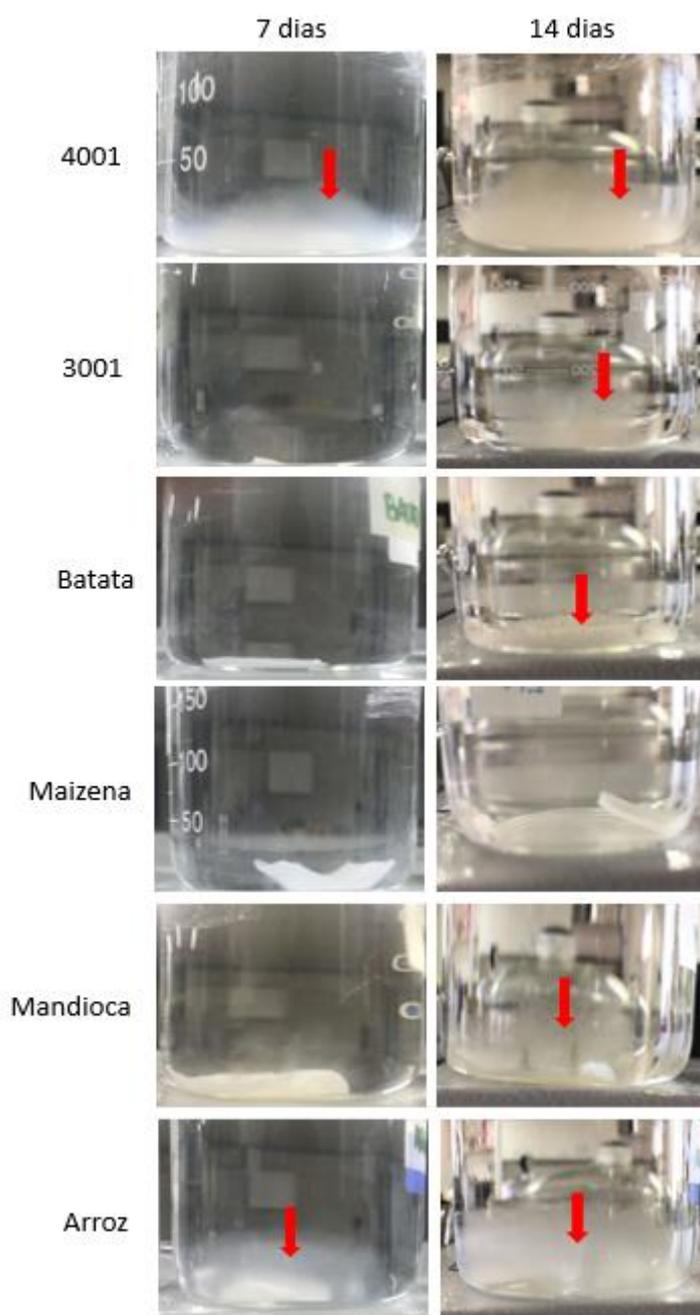


FIGURA 4.13: Desenvolvimento de fungos durante o ensaio de solubilidade dos filmes de amido em água. Fungos presentes na amostra estão evidenciados pela seta vermelha.

Ao retirar os filmes da água no final do ensaio, foi observado que somente as amostras formadas por Amidex 3001, batata e maisena permaneceram firmes. Assim, para a próxima etapa do trabalho foram utilizados os amidos de batata e Amidex 3001, já que esse último apresenta grande similaridade com a maisena, a qual possui maior custo devido à sua finalidade alimentícia.

4.2.2. Filmes de Amido e Pectina (TPS : PEC)

Na FIGURA 4.14 estão ilustrados os difratogramas obtidos para as blendas de amido e pectina, tanto formuladas a partir do uso de Amidex 3001, como a partir do amido de batata. Em ambos os gráficos pode-se notar os picos referentes à semicristalinidade do amido, já mencionados no item anterior. A partir do aumento da concentração de pectina presente nas blendas, nota-se a diminuição dos picos. Além disso, é possível observar que a amostra composta somente por pectina apresenta-se completamente amorfa.

Ao relacionar os filmes de Amidex 3001 e amido de batata, fica evidente que o segundo apresenta maior cristalinidade que o primeiro, já que os picos presentes em 2θ igual a 12,7; 17,0; 19,5 e 22,0° se apresentam com maior definição. De acordo com Teixeira *et al.*¹⁴⁷, isso se deve à diferença entre as estruturas das cadeias dos amidos de milho e de batata naturais. O Amido de batata apresenta um teor de amilopectina muito maior que o Amidex 3001, como já evidenciado na Tabela 4.1. Assim, a ordenação helicoidal das cadeias de amilopectina no amido de batata fica mais evidenciado.

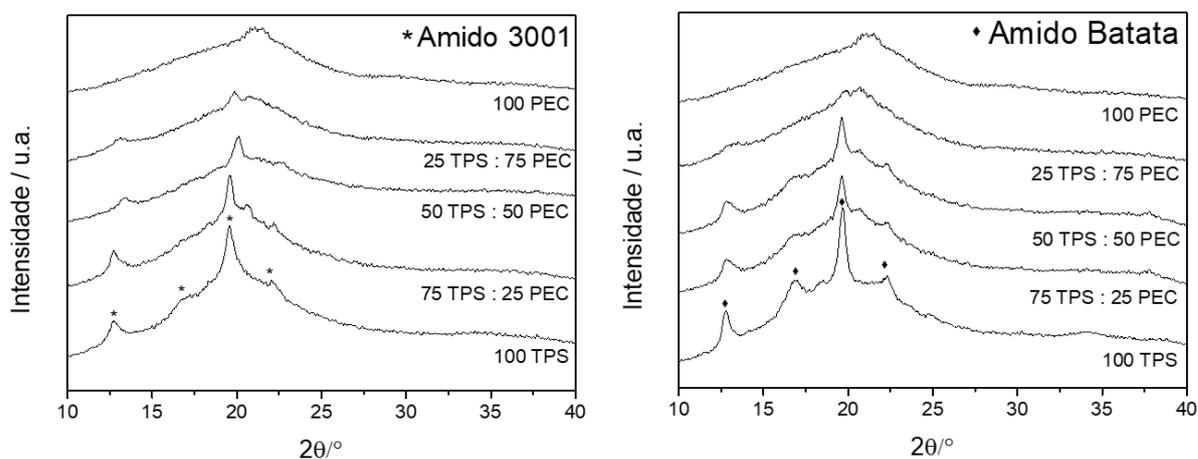


FIGURA 4.14: Difratoograma das blendas TPS : PEC utilizando Amidex 3001 (esquerda) e amido de batata (direita).

Para a análise da forma da superfície de fratura e espessura das blendas, foi utilizado a microscopia eletrônica de varredura. A FIGURA 4.15 evidencia que, ao elevar a porcentagem de pectina na blenda, ocorre o aumento na rugosidade da superfície da amostra, assim como a diminuição da ocorrência de grânulos *in natura* de amido, que estão indicados por setas nas imagens. A mesma tendência foi observada por GALUS *et al*¹⁴⁸ ao produzirem filmes de pectina com glicerol e cloreto de cálcio pela técnica de *casting*. Ao introduzirem uma maior quantidade de pectina no filme, houve a presença de maior irregularidade na superfície evidenciando que a rede da pectina é mais desorganizada com o aumento da sua concentração.

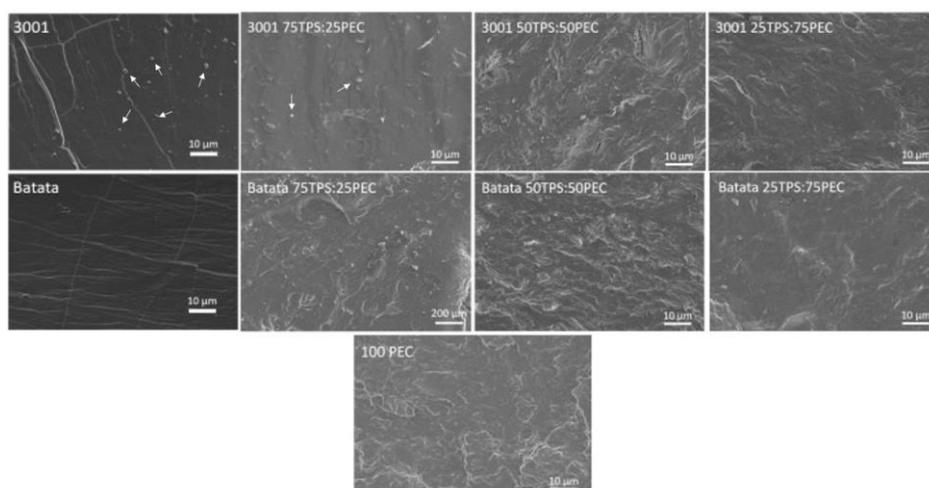


FIGURA 4.15: Imagens de microscopia eletrônica da superfície de fratura das blendas TPS : PEC. Amido 3001 (superior), amido de batata (meio) e pectina pura (inferior).

Na TABELA 4.3 tem-se os valores de espessura para os filmes das blendas produzidas. Nela é possível observar a tendência de aumento da espessura com acréscimo de pectina na blenda, já que essa apresenta uma estrutura bem longa e complexa, sendo menos viscosa que o amido puro. Moreira¹⁴⁰, ao produzir blendas de amido e pectina constatou a maior viscosidade complexa da pectina quando comparada ao amido. Esses resultados corroboram com GALUS *et al*¹⁴⁸, que ao elevarem a concentração de pectina, obteve aumento significativo nas espessuras dos filmes produzidos

TABELA 4.3: Espessuras dos filmes das blendas de amido e pectina produzidos.

	AMIDEX 3001 (μm)	BATATA (μm)
100 TPS	691 \pm 8	498 \pm 6
75 TPS : 25 PEC	527 \pm 7	521 \pm 2
50 TPS : 50 PEC	576 \pm 3	549 \pm 4
25 TPS : 75 PEC	637 \pm 4	637 \pm 8
100 PEC	704 \pm 13	

O comportamento térmico do material foi avaliado pela análise de termogravimetria e pode ser observado na FIGURA 4.16. Nas curvas a) e b) estão os gráficos das amostras puras de amido. Já as imagens c), d), e), f), g) e h) são dos filmes mistos contendo amido e pectina. Por fim, em i) está evidenciada a curva do filme contendo somente pectina.

Como já abordado no item 1.2.2., o primeiro evento de perda de massa (próximo a 150°C) dos eventos em a) e b), próximos à 330°C, estão relacionados à degradação do amido. Já na amostra i), composta por somente pectina, nota-se que o evento principal de degradação da pectina é próximo de 225°C¹⁴⁹. Esses valores corroboram com os resultados obtidos por Siracura *et al*¹⁵⁰, que desenvolveram filmes por *casting* utilizando alginato de sódio, pectina e óleo essencial citral. Para as blendas mistas, ou seja, aquelas constituídas por amido e pectina, há a presença dos dois eventos de degradação, variando as intensidades de dTG de acordo com a concentração dos componentes. Esse comportamento evidencia uma baixa miscibilidade dos polímeros na blenda, ou seja, houve a produção de um sistema com baixa interação entre os componentes e corrobora com os resultados obtidos por Moreira¹⁴⁰.

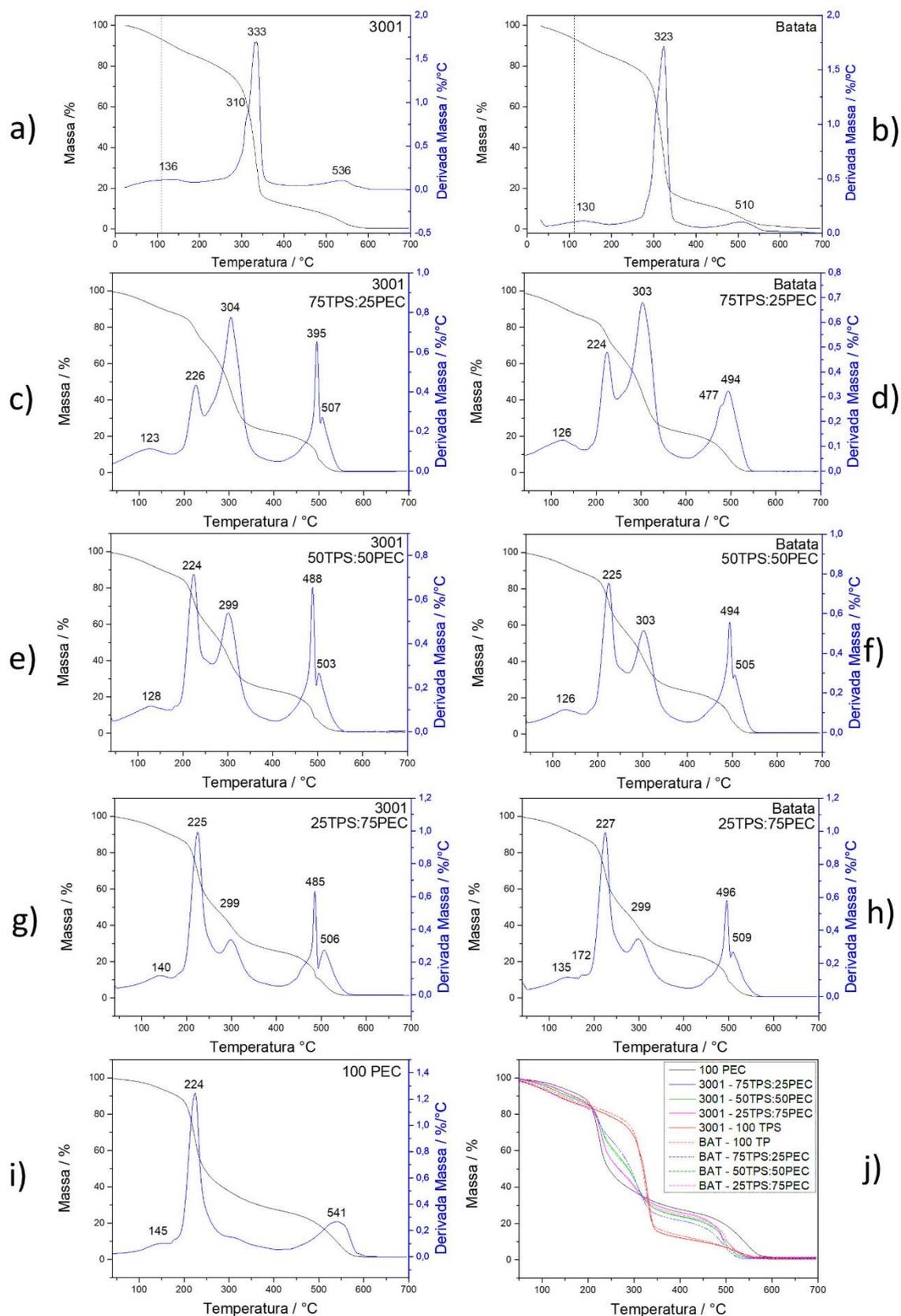


FIGURA 4.16: Curvas de TG e dTG dos filmes: a) 100 TPS – 3001, b) 100 TPS – batata, c) 75 TPS : 25 PEC – 3001 d) 75 TPS : 25 PEC – batata, e) 50 TPS: 50 PEC – 3001, f) 50 TPS: 50 PEC – batata, g) 25 TPS: 75 PEC – 3001, h) 25 TPS: 75 PEC – batata, i) 100 PEC e j) curvas de TG unificadas.

Com a finalidade de comparar a diferença na degradabilidade dos tipos de amido e, também, das diferentes proporções de pectina nas blendas, foi realizado o ensaio de biodegradação. Os resultados da análise podem ser observados na FIGURA 4.17.

É possível observar que os filmes à base de amido de batata apresentaram menor taxa de biodegradabilidade comparados aos filmes baseados em Amidex 3001. Isso pode estar relacionado com o maior grau de cristalinidade apresentado pelo amido proveniente da batata, já mostrado na FIGURA 4.14. Pode-se notar, também, a tendência de maior degradabilidade do material com o aumento da concentração de pectina, à qual apresenta solubilidade superior ao amido. Essa degradação superior deve estar associada à esta propriedade, já que o material solubilizado apresenta maior superfície em contato com o solo, possibilitando a decomposição do filme com maior velocidade. Nota-se que os processos de biodegradação são similares para ambas as formulações até 300 h de teste. A partir deste ponto, é possível observar que o Amidex 3001 apresenta maior biodegradabilidade que o amido proveniente da Batata. Esse comportamento indica que até 300 h há a degradação, majoritariamente, da pectina. Em tempos superiores a 300 h, inicia-se a biodegradação dos amidos. Como o Amidex apresenta menor teor de amilopectina em sua estrutura, a qual apresenta estrutura cristalina, ele se degrada numa taxa mais rápida que o amido de batata.

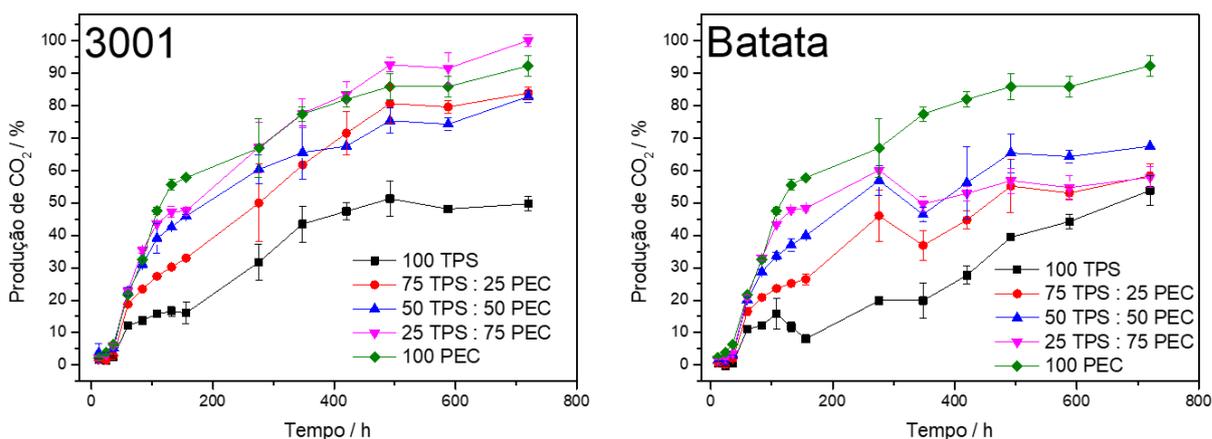


FIGURA 4.17: Ensaio de biodegradação das blendas TPS : PEC produzidas a partir de diferentes tipos de amido: Amidex 3001 (esquerda) e amido de batata (direita).

Por apresentar maior taxa de biodegradação, o Amidex 3001 foi selecionado para produção dos filmes compósitos, já que uma biodegradação muito

lenta do material poderia ocasionar a dificuldade na liberação de nutrientes pelo sachê.

A partir da análise de FTIR no módulo ATR foi possível constatar a presença de modos vibracionais de algumas espécies na superfície das amostras. O espectro obtido para as blendas de Amidex 3001 e pectina podem ser observados na FIGURA 4.18. No gráfico nota-se a presença da banda #9, em 1747 cm^{-1} , a qual está relacionada à presença do ácido carboxílico presente na estrutura da pectina¹⁵¹⁻¹⁵³. Com a diminuição das concentrações de pectina na amostra, há a diminuição da intensidade dessa banda, tornando completamente inexistente na amostra 100 TPS.

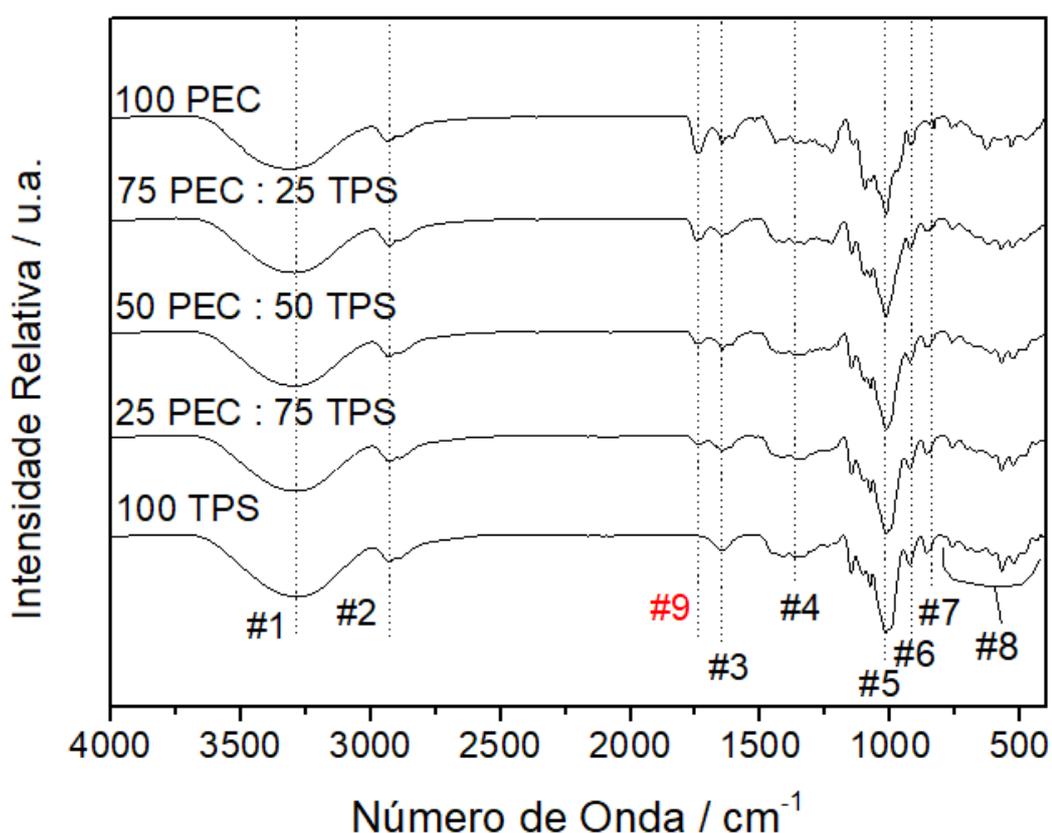


FIGURA 4.18: Espectro na região do Infravermelho com transformada de Fourier dos filmes com diferentes concentrações de TPS : PEC.

A banda #1 posicionada entre $3700\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ está relacionada com o estiramento OH presente na estrutura do amido e da pectina^{152,154}. Já os modos vibracionais em 2930 cm^{-1} (#2), 1415 cm^{-1} (#4) e 854 cm^{-1} (#7) são referentes à deformação CH_2 ^{155,156}. Em #5 há a presença da banda produzida pela deformação angular C-OH^{155,156}, enquanto que #6 representa o Modo vibracional da estrutura da ligação glicosídica $\alpha\text{-}1,4$ ¹⁵⁵.



FIGURA 4.19: Imagem dos filmes das blendas de Amidex 3001 e pectina produzidos.

Na FIGURA 4.19 tem-se a imagem dos filmes das blendas de amido 3001 e pectina produzidos. O filme 100 TPS é transparente. Com o aumento da porcentagem mássica de pectina, ocorre o escurecimento do filme. Já a amostra 100 PEC apresenta-se marrom e completamente opaca. Pode-se observar que todos os filmes apresentam homogêneos macroscopicamente.

As propriedades mecânicas foram avaliadas pelo ensaio de tração, e seu resultado está reportado na FIGURA 4.20. A partir do gráfico pode ser notado que o aumento da concentração de pectina na blenda acarretou em materiais menos dúcteis e mais resistentes à tração, ou seja, materiais que deformam com menos facilidade sob tensão de tração.

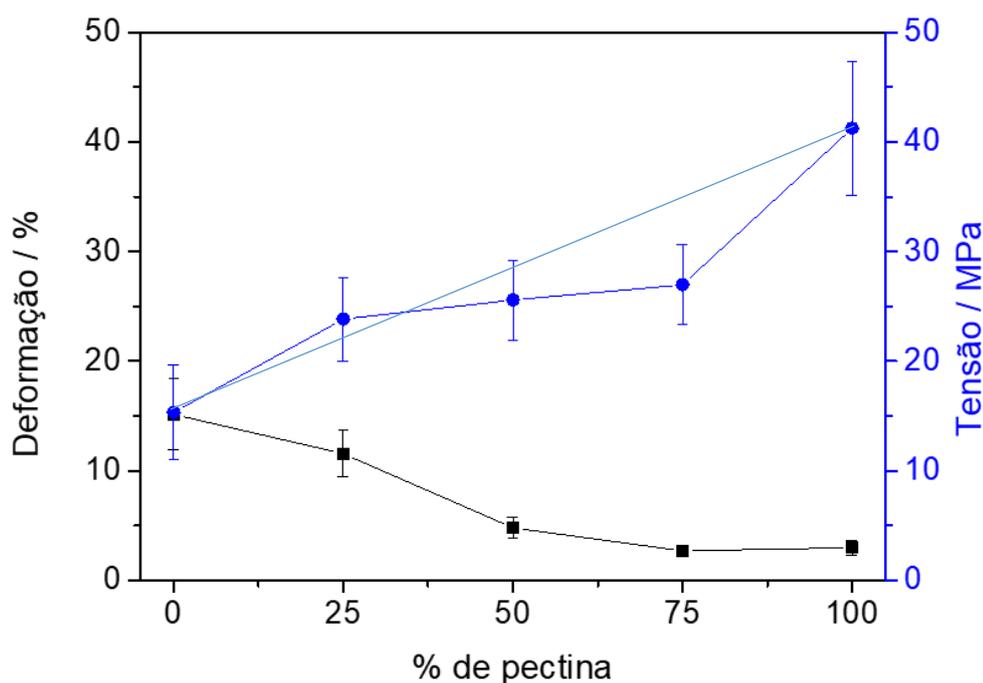


FIGURA 4.20: Ensaio de tração dos filmes de amido 3001 e pectina produzidos.

Para analisar as propriedades bactericidas da blenda, foi utilizado o ensaio disco-difusão e o resultado obtido está ilustrado na FIGURA 4.21. Nela é possível constatar a atividade antibacteriana tanto para o tipo gram-negativa, como para a gram-positiva, por apresentar aumento nos halos de inibição à medida que a fração de pectina é elevada. Essa propriedade está relacionada à composição química de suas moléculas.

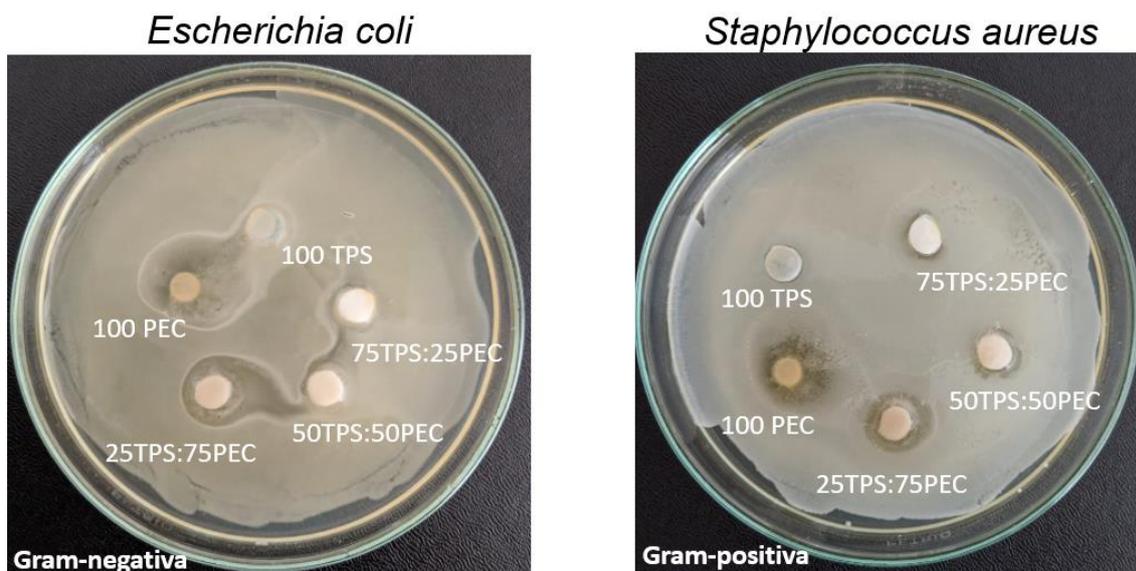


FIGURA 4.21: Ensaio bactericida dos filmes das blendas de amido e pectina na presença da bactéria *Escherichia coli* (esquerda) e *Staphylococcus aureus* (direita).

Levando em consideração os resultados obtidos a finalidade do trabalho, ou seja, produção de sachês para liberação e embalagem, a fragilização do material é desfavorável. Em relação à produção de sachês, uma blenda frágil poderia acarretar em trincas ou até na quebra dos mesmos durante o transporte ou armazenamento de forma empilhada. Já em relação à embalagem, o material frágil poderia acarretar em rachaduras da embalagem, inviabilizando o seu uso.

Todavia, apesar do aumento da pectina causar esse efeito, ela também é responsável pela característica bactericida ao sachê, auxiliando no aumento do tempo de prateleira do material, mostrando-se um componente essencial ao produto. Dessa forma, foi optado pela utilização da blenda contendo baixa concentração de pectina, ou seja, 75 TPS : 25 PEC. Essa formulação, apresenta propriedades bactericidas, mas a quantidade de pectina inserida não foi capaz de alterar nocivamente os valores de ductilidade.

4.2.3. Filmes compósitos

Para a produção dos compósitos, inicialmente foi feita a caracterização das partículas de zeólita FAU e, em seguida, dos compósitos produzidos.

4.2.3.1. Zeólita FAU

Inicialmente foi realizado a difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise de área superficial por fisissorção /dessorção de nitrogênio pelo método de BET

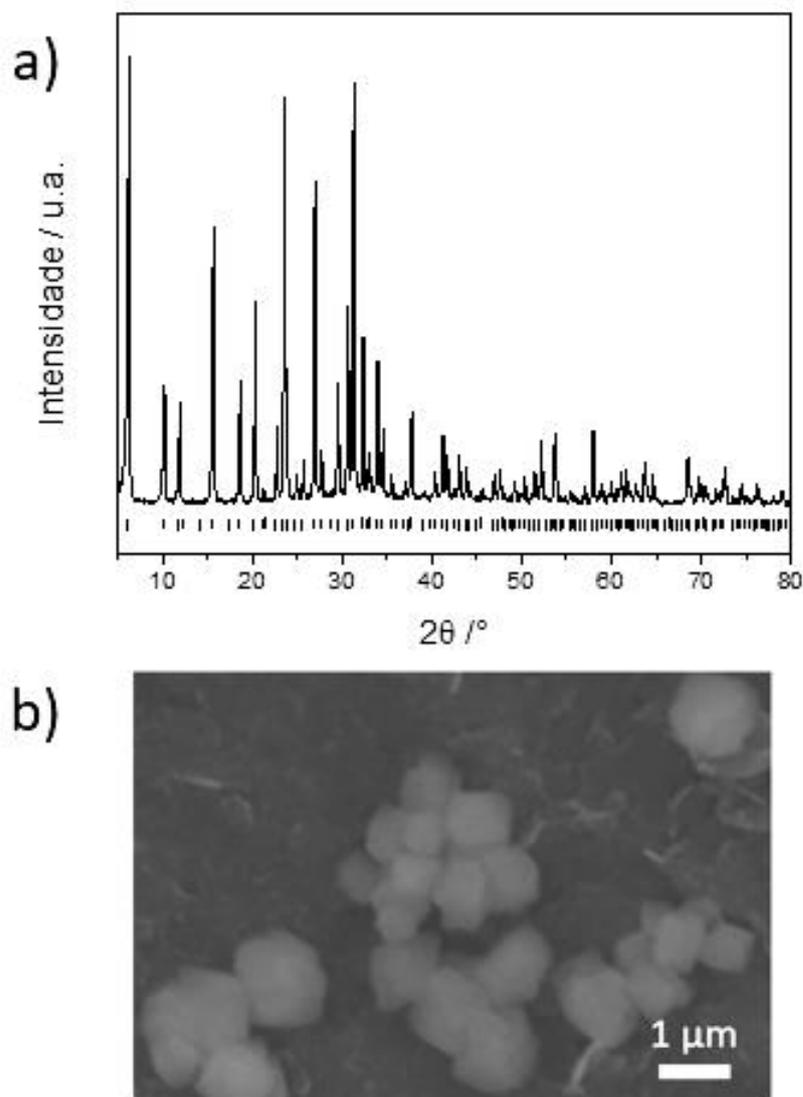


FIGURA 4.22: a) Difratoograma da zeólita faujasita sintetizada no hidrotérmal à 100°C por 2 h. b) Microscopia eletrônica de varredura da amostra de zeólita.

A partir do difratograma, FIGURA 4.22 a), foi possível observar que a zeólita faujasita obtida é do tipo Y, de acordo com a ficha JCPDS n° 00-073-121, e não apresenta fases secundárias, indicando a pureza do material sintetizado. Analisando a imagem de microscopia eletrônica, FIGURA 4.22 b), é possível observar que as partículas possuem diâmetros inferiores a 1 micrômetro e formas facetadas que corroboram com os resultados reportados por Ma *et al.*¹⁵⁷, que partiram de zeólita Y comercial para a incorporação de carbono em sua estrutura. Já a partir do BET foi constatada a área superficial de 656,48 m² g⁻¹. Karami *et al.*¹⁵⁸ produziram zeólita Y por meio de diferentes sínteses e os valores de BET das amostras obtidas variaram de 615 até 683 m² g⁻¹.

4.2.3.2. Filmes Compósitos

Na FIGURA 4.23 abaixo, estão representados os difratogramas dos diferentes compósitos produzidos. Nela é possível observar que, a partir de inserções de 1% (m/m) da carga cerâmica na matriz polimérica, é possível a visualização dos picos referentes à FAU, os quais são intensificados com o aumento da porcentagem presente.

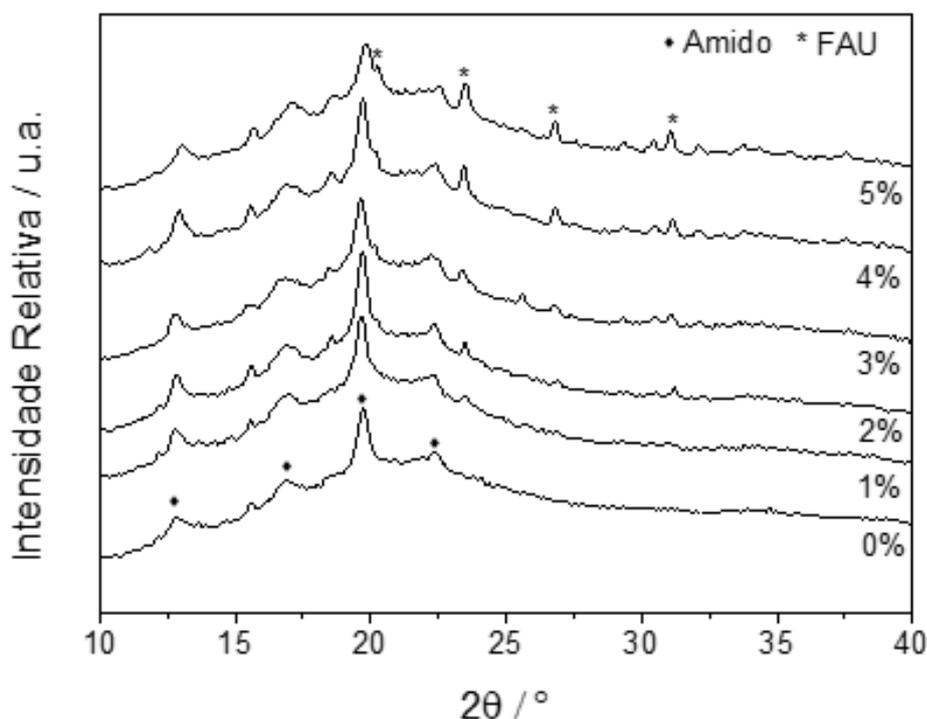


FIGURA 4.23: Difractometria de raios X para os filmes compósitos produzidos, variando de 0 a 5% de inserção de faujasita na matriz polimérica.

Para avaliação da permeabilidade ao vapor de água, o ensaio de WVP foi realizado para os filmes compósitos. Os resultados alcançados estão evidenciados na FIGURA 4.24. Levando em consideração as barras de erro, nota-se que a presença da pectina e das diferentes adições de faujasita não afetaram as propriedades de permeabilidade ao vapor de água, permanecendo constante em todas as amostras analisadas. Isso pode indicar que a zeólita se encontra na parte interna do filme, não na superfície, não afetando as propriedades de barreira do material.

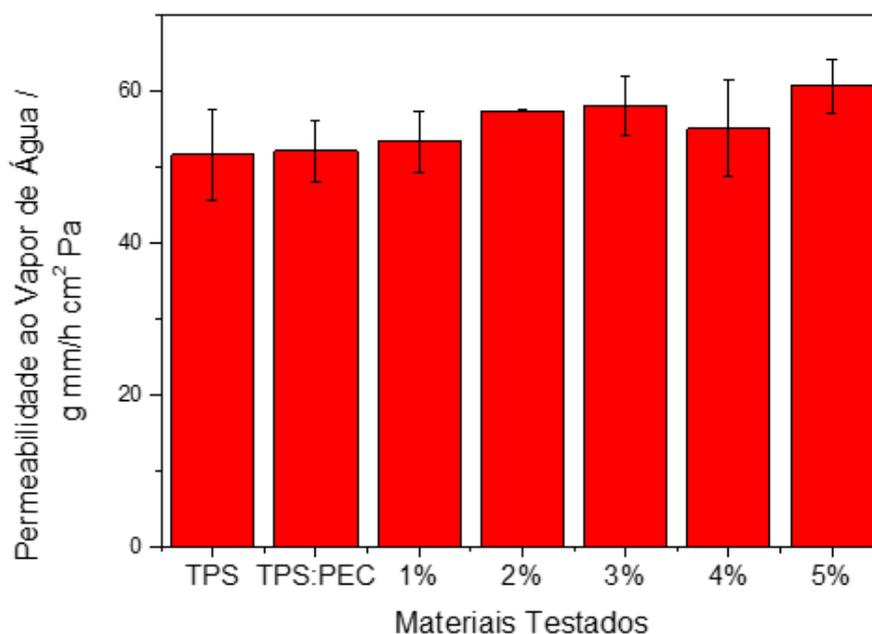


FIGURA 4.24: Ensaio de WVP para as amostras de filmes compósitos, variando de 0 a 5 % (m/m) a inserção da matriz polimérica inserida, e do amido termoplástico puro.

Ao analisar os resultados obtidos no ensaio de tração, FIGURA 4.25, foi possível notar que a introdução da FAU acarretou na diminuição da resistência à tração, independentemente da quantidade de carga cerâmica adicionada. Entretanto, a concentração de 3% (m/m) acarretou em um salto na ductibilidade do material. Já na amostra de 4% houve a diminuição da deformação do compósito novamente, indicando que a maior concentração da zeólita atuou como pontos de concentração de tensão. Corroborando com os resultados obtidos, THIPMANEE *et al*¹⁵⁹, ao adicionarem zeólita à blendas de polietileno e amido termoplástico, observaram um aumento na elongação do compósito. O mesmo comportamento foi observado por Belibi *et al*¹⁰⁴ ao produzir filmes de amido de mandioca reforçados com beidelita. A

inserção de 1% acarretou no aumento da alongação, enquanto as concentrações de 2 e 4 % de carga diminuíram esses valores. A interação entre a fase plastificada e o reforço fez com que o compósito apresentasse o comportamento mecânico de filmes produzidos com grande quantidades de plastificante.

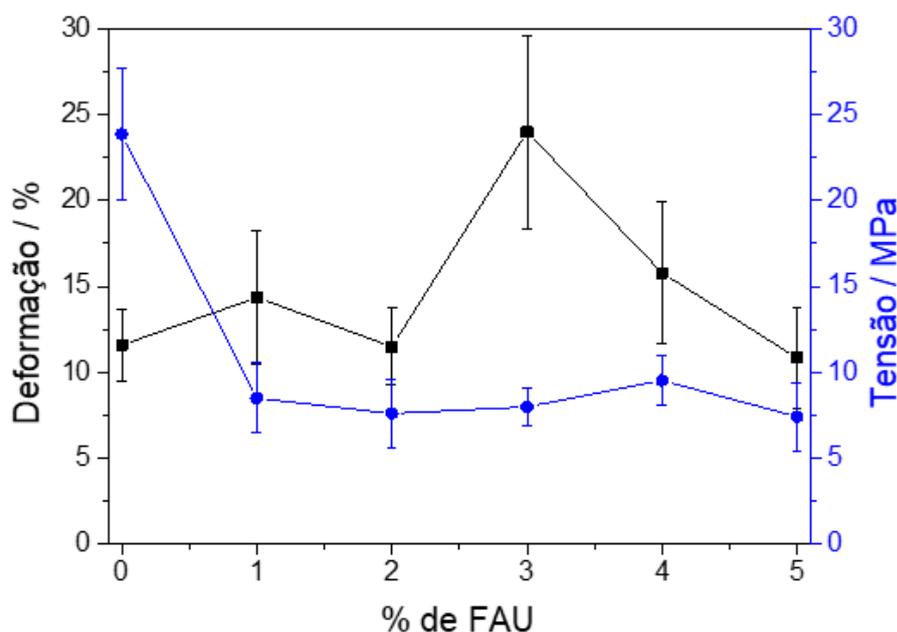


FIGURA 4.25: Ensaio de tração dos filmes compósitos produzidos.

Dessa forma, o compósito com 3% de adição de FAU à matriz polimérica 25 TPS : 75 PEC foi selecionado para a produção dos sachês para acondicionamento de HAP e MgO.

4.3. Ensaio de Solubilidade e Liberações

Nessa seção serão discutidos os gráficos de solubilidade, assim como os ensaios de liberação dos nutrientes P, Mg e Mn a partir da degradação dos sachês produzidos.

4.3.1. Nanopartículas Livres

Com a finalidade de avaliar o perfil de liberação dos íons fósforo e magnésio a partir das nanopartículas de hidroxiapatita e óxido de magnésio sintetizadas, foi realizado o ensaio de solubilidade em água dos pós dispersos, ou

seja, sem estarem acondicionados nos sachês. A FIGURA 4.26 apresenta a liberação de fósforo a partir da HAP, já a FIGURA 4.27 evidencia a liberação de magnésio a partir do MgO.

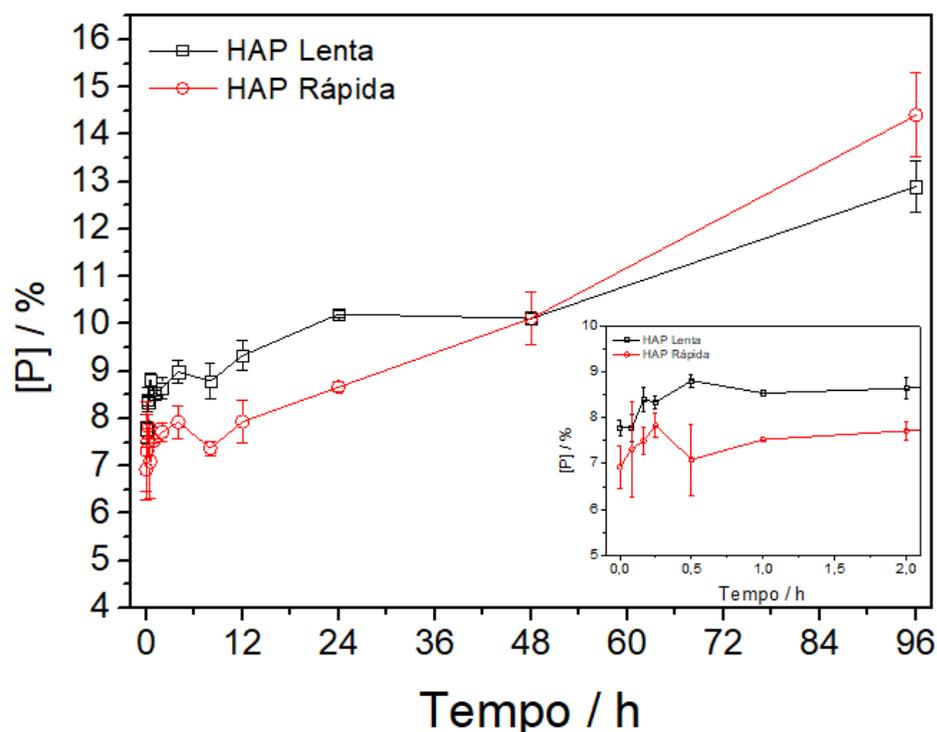


FIGURA 4.26: Liberação de íons fósforo a partir da solubilização das diferentes sínteses de hidroxiapatita, Rápida e Lenta. Gráfico *in set* com tempos iniciais de liberação.

Na FIGURA 4.26, pode-se observar que ambas as amostras de hidroxiapatita solubilizaram de 6 a 9% nas horas iniciais de análise. Nota-se também que em tempos superiores a 48 h, a solubilidade da hidroxiapatita obtida pela metodologia rápida é levemente superior à obtida pelo método lento. Isso pode estar relacionado à menor cristalinidade e menor diâmetro médio de partículas. Concentrações similares foram reportadas por Sciena *et al*⁶⁰ ao realizarem ensaios de solubilização de hidroxiapatita sintetizadas pelo método de coprecipitação.

Já pela análise da FIGURA 4.27, nota-se que a solubilidade das amostras de óxido de magnésio comercial apresentou valores inferiores comparados aos óxidos sintetizados, totalizando entre 1 a 2% de todo material particulado. Observa-se, também, que a amostra calcinada à 350°C exibiu valores ligeiramente maiores ao final do período de análise, quando comparado à calcinada a 600°C.

Esse fato pode ser relacionado à presença da fase secundária formada por hidróxido, a qual apresenta solubilidade superior ao óxido de magnésio.

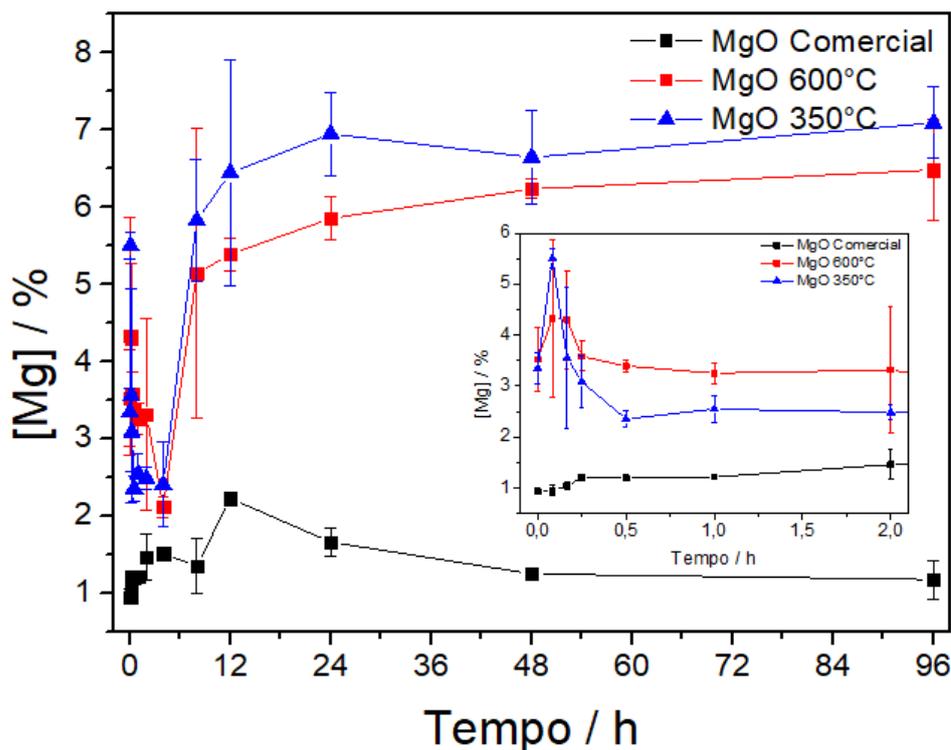


FIGURA 4.27: Liberação de íons magnésio a partir da solubilização das amostras de MgO comercial, MgO calcinada a 600°C e a 350°C.

4.3.2. Nanopartículas Acondicionadas no Sachê

Como já descrito nos itens 1.2.2 e 1.2.3, os sachês foram produzidos a partir dos filmes compósitos formados pela blenda 75 TPS : 25 PEC, devido a sua propriedade bactericida, e a inserção de 3% (m/m) de FAU, devido ao aumento da taxa e alongação do material, já que essas características são fundamentais para o aumento do tempo de prateleira e estocagem dos sachês. Foram confeccionados, também, sachês 100 TPS e 75 TPS : 25 PEC para comparação.

A FIGURA 4.28 a) ilustra os sachês produzidos em diferentes dimensões: 2x2, 3x3 e 4x4 cm. Para esse trabalho, a dimensão de 3x3 cm foi o suficiente para acondicionamento das nanopartículas de HAP e MgO. O item b) da imagem mostra os sachês produzidos.

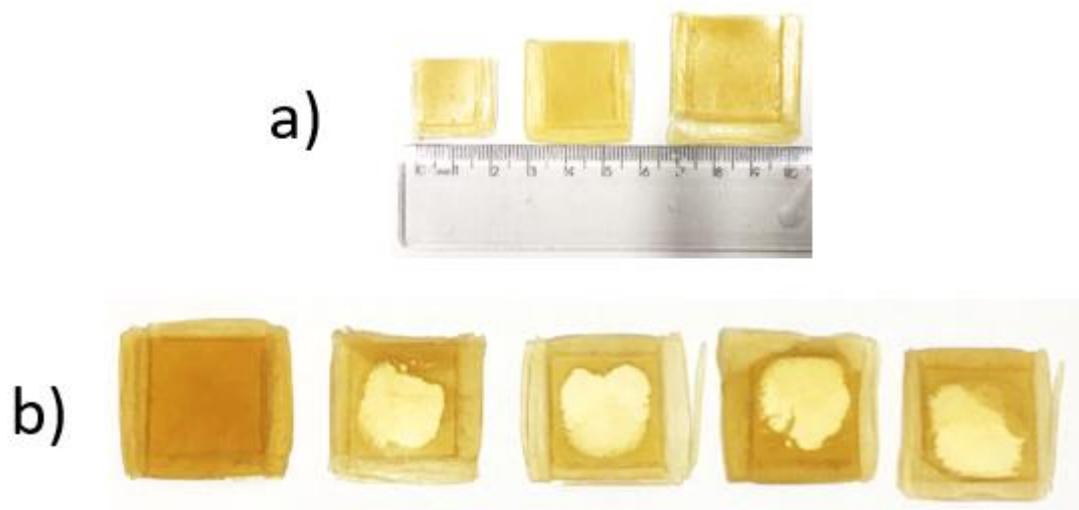


FIGURA 4.28: a) Tamanhos de sachês testados: 2x2 (esquerda), 3x3 (meio) e 4x4 cm (direita). b) sachês preparados. Sem a adição do material nanoparticulado em seu interior (primeiro da esquerda para a direita) e com material para liberação (todos os outros).

Ao iniciar o ensaio de liberação, todos os sachês romperam nas primeiras 2 h submersos em água. Na FIGURA 4.29 tem-se as imagens dos sachês abertos. Todas as rupturas ocorreram nas bordas de prensagem, indicando que a selagem não ocorreu de modo eficiente, sendo prejudicada pela hidratação do material submerso em água. Além disso, processos de retrogradação do material podem ter influenciado significativamente na estrutura do material, auxiliando no processo de ruptura.

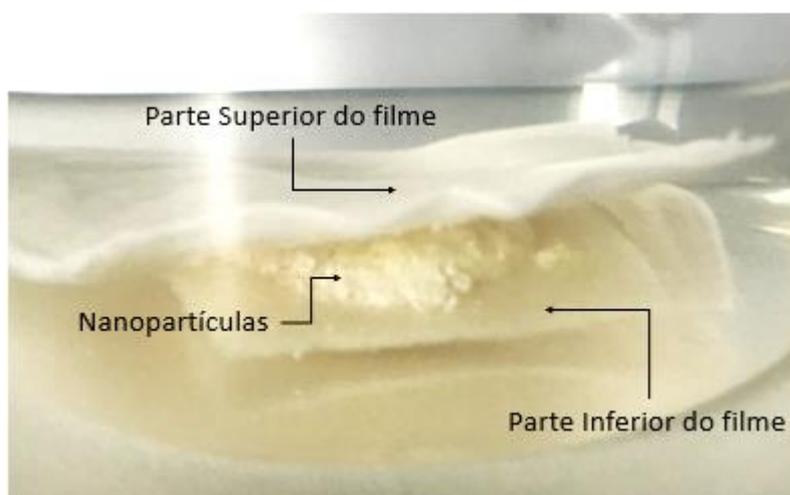


FIGURA 4.29: Imagem da ruptura do filme submerso em água.

A partir do ensaio de liberação foi possível comparar as diferenças na utilização dos sachês compostos por TPS, TPS : PEC e TPS : PEC : FAU. Na FIGURA 4.30 tem-se o gráfico de liberação de fósforo a partir da solubilização da HAP nos diferentes sachês. Nota-se que a maior liberação foi promovida pela utilização do sachê 75 TPS : 25 PEC. A pectina, ao solubilizar acidificou o meio, baixando o pH do sistema para 5, fazendo com que a liberação de fósforo aumentasse consideravelmente quando comparado ao sachê de TPS puro. O mesmo efeito não foi observado no sachê compósito. Dados reportados por ZHAN *et al*¹⁶¹, ao estudarem a adsorção de fósforo por meio de zeólita modificada com zircônia, mostraram que isso pode estar relacionado com a substituição dos grupos hidroxilas componentes da estrutura da zeólita pelo grupo fosfato. Por outro lado, HE *et al*¹⁶². investigaram o desempenho da zeólita modificada com lantânio (III) na absorção do íon fosfato e explicaram que essa adsorção é possível devido a protonação do La, criando uma carga positiva que interage eletrostaticamente com o fosfato e, em seguida, a hidroxila sofre o processo de troca iônica. A partir de 144 horas de liberação é possível observar um aumento na quantidade de fósforo liberada, indicando que, a partir desse momento, os processos de substituição cessaram e iniciou-se a liberação do nutriente, o que indica que tempos maiores de liberação acarretarão no aumento da porcentagem de disponibilização do fósforo.

Dessa forma, após 240 h da aplicação inicial, ocorreu a liberação de aproximadamente 8% do fósforo acondicionado no sachê de TPS : PEC, 1,5% no sachê TPS : PEC : FAU e 0,5 no sachê de TPS puro, indicando a liberação lenta do fósforo a partir da utilização dos sachês, comparado à solubilização das nanopartículas sem acondicionamento (FIGURA 4.26).

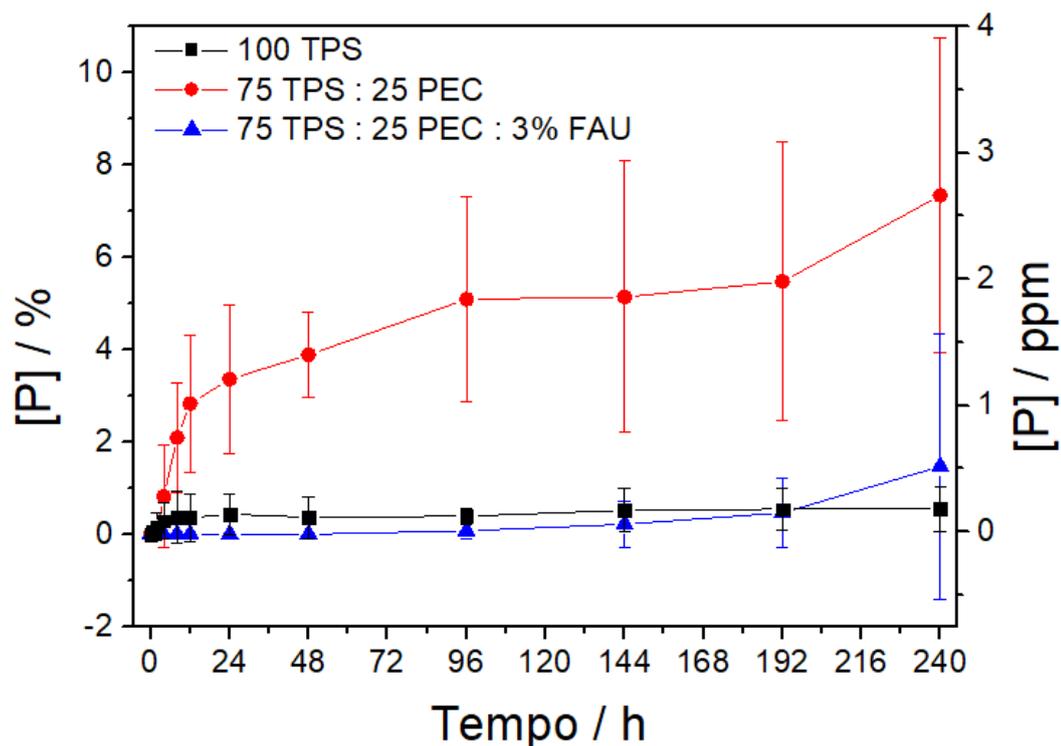


FIGURA 4.30: Liberação de fósforo a partir da utilização dos diferentes sachês.

A partir da FIGURA 4.31 é possível observar os padrões de liberação de íons de magnésio a partir da utilização dos diferentes sachês. Para o magnésio, fica evidente que a variação do material do sistema de acondicionamento influenciou de modo mais ameno a liberação quando comparado ao fósforo. Ao final de 240 h de liberação, cerca de 25% do magnésio foi liberado a partir do acondicionamento do óxido no sachê de TPS : PEC, 22% no sachê de TPS : PEC : FAU e 17,5% no sachê de TPS. Entretanto, a mesma tendência de maior liberação pelo uso da blenda foi evidenciada. Vale ressaltar que o MgO também pode ter sua solubilidade aumentada a partir da diminuição do pH da solução, já que apresenta caráter básico. No caso desse nutriente, a utilização dos sachês resultou no aumento da solubilização das nanopartículas comparado àquelas acondicionadas no sachê.

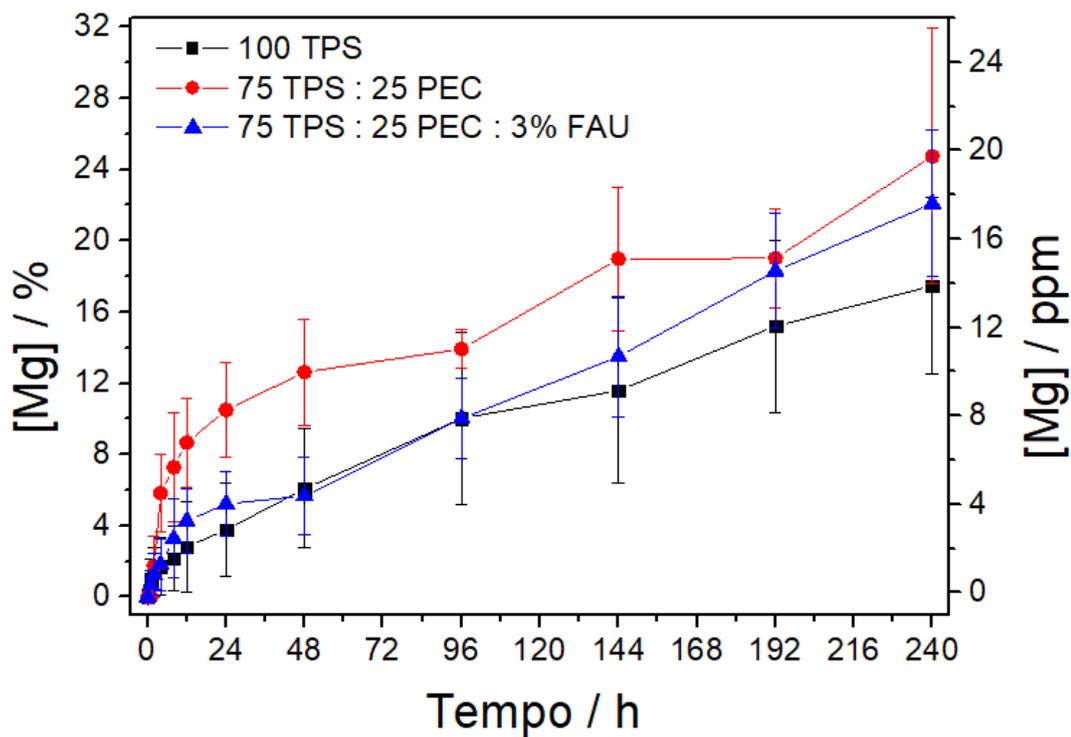


FIGURA 4.31: Liberação de magnésio a partir da utilização dos diferentes sachês.

Já a FIGURA 4.32 ilustra a liberação secundária de manganês a partir da zeólita modificada.

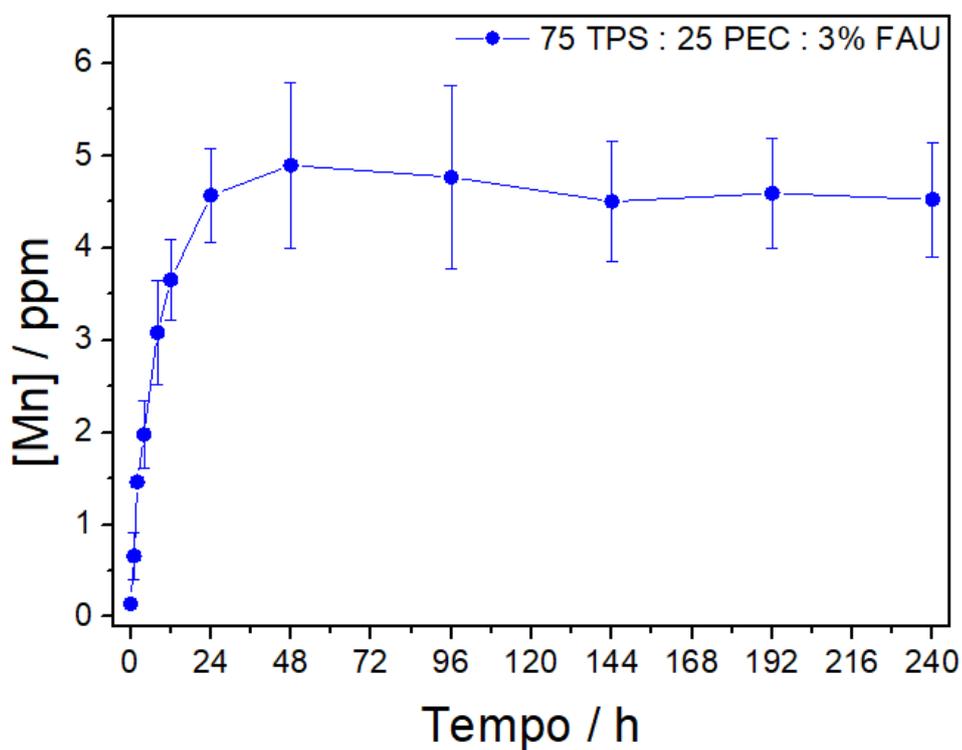


FIGURA 4.32: Liberação secundária de manganês a partir da utilização do sachê composto.

A liberação do micronutriente manganês foi realizada de forma secundária, devido a liberação do íon a partir da zeólita faujasita. A FIGURA 4.32 mostra que a liberação do íon em solução chegou a valores entre 4 e 5 ppm, sendo esse valor alcançado em 24 h após o início do ensaio, confirmando a efetividade da zeólita para liberação de manganês.

4.4. Ensaio de Prateleira de Fruta

A fim de confirmar a possibilidade do uso dos filmes de amido como embalagem para frutas, foi realizado o ensaio de prateleira utilizando uvas verdes Thompson, já que a pectina é reconhecida por ser ativa para microorganismos. Só foi possível a produção de embalagens a partir das blendas 75 TPS : 25 PEC e 50 TPS :50 PEC. As embalagens formadas pelos filmes com maiores concentrações de pectina e com inserções de zeólita romperam durante a inserção da uva devido à falta de ductilidade do material. Já o filme de 100 TPS apresentou aspecto quebradiço da espessura utilizada, o que é um indicativo de processos de retrogradação do material.

Já a FIGURA 4.32 ilustra as embalagens produzidas. Nota-se que, após 16 dias de análise, as uvas dentro dos sachês de amido e pectina apresentam-se semelhante à uva inicial fora do sachê, a qual apresentou um envelhecimento e desidratação evidente, indicando a aplicabilidade do material para o uso.



FIGURA 4.33: Ensaio de prateleira de uva Thompson utilizando os filmes 50 TPS : 50 PEC (meio) e 75 TPS : 25 PEC (direita). Uva sem embalagem para comparação à esquerda.

Desse modo, pode-se dizer que os filmes produzidos apresentam aplicabilidade tanto no acondicionamento de fertilizantes, como na produção de embalagens de revestimento para frutas, apresentando resultados positivos para ambas as situações.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados no item anterior pode-se concluir que:

- A HAP obtida pela metodologia rápida produziu partículas menos cristalinas, com menores diâmetros, mais aglomeradas e em maior quantidade que a HAP obtida pela metodologia lenta. Entretanto, a solubilidade das nanopartículas livres de ambas apresentou valores similares. Estas apresentam-se efetivas na fertilização de plantas, tendo seus desempenhos similares ao fertilizante superfosfato triplo. Dessa forma, a utilização da HAP produzida pelo método rápido mostra-se mais vantajosa.
- O aumento da temperatura de calcinação na síntese de MgO resultou no aumento do tamanho, assim como a elevação do grau de cristalinidade das partículas obtidas. A calcinação a 350°C por 2 h acarretou em amostras apresentando segunda fase de hidróxido de magnésio, enquanto a calcinação a partir de 600°C por 2 h gerou o composto puro.
- Dentre os filmes de amido, os produzidos a partir de amido de arroz, mandioca e Amidex 4001 apresentaram maior solubilidade em água. Já os filmes de TPS de batata apresentou maior cristalinidade quando comparado ao de Amidex 3001, resultando numa menor biodegradabilidade.
- A pectina apresenta propriedade bactericida nos filmes de TPS : PEC, aumentando o halo de inibição com a elevação da concentração de pectina na mesma. Apesar disso, sua presença interfere nas propriedades mecânicas do material, aumentando resistência a tração e diminuindo a ductibilidade da blenda.
- A presença de 3% (m/m) de zeólita na matriz polimérica favoreceu a maleabilidade do compósito, aumentando sua ductilidade. Entretanto, não houve alterações nas propriedades de barreira pela inserção da carga cerâmica.
- Os sachês produzidos a partir das blendas de TPS : PEC favoreceram um aumento da solubilidade dos materiais acondicionados, entretanto, a utilização dos sachês compósitos possibilitou a liberação do fósforo de modo lento, além de liberar os nutrientes magnésio e manganês de modo eficaz.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da liberação do fósforo a partir dos sachês durante maiores períodos de tempo a fim de comprovar o comportamento de liberação lenta.
- 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 a partir de sistemas com nanopartículas sem acondicionamento e sistemas utilizando sachês.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - ESALQ/USP. [Online Early Access]. <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx> (accessed 28 de Junho de 2020).
2. RESENDE, Á. V. D. Micronutrientes na agricultura brasileira: disponibilidade, utilização e perspectivas; CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2005.
3. Portal da Câmara dos Deputados. [Online Early Access]. <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1980-1987/decreto-86955-18-fevereiro-1982-436919-publicacaooriginal-1-pe.html> (accessed 28 de julho de 2020).
4. Associação Nacional para Difusão de Adubos, ANDA. [Online Early Access]. <http://anda.org.br/estatisticas/> (accessed 28 de julho de 2020).
5. MARSCHNER, H. Mineral nutrition of higher plants; Academic press, 2011.
6. BOLLARD, E. G. & BUTLER, G. W. "MINERAL NUTRITION OF PLANTS". **17** 77, 1966.
7. MALAVOLTA, E. Manual de calagem e adubação das principais culturas; Agronômica Ceres São Paulo, 1987.
8. LUCIANO ZUCUNI PES, M. H. A.; UFSM, C. P. d., Ed. Santa Maria, RS, 2015, p 82.
9. Functions of Phosphorus in Plants. *Better Crops With Plant Food* [Online Early Access]. Published Online: 1999. [http://www.ipni.net/publication/bettercrops.nsf/0/53639639D7A590D68525798000820183/\\$FILE/Better%20Crops%201999-1%20p06.pdf](http://www.ipni.net/publication/bettercrops.nsf/0/53639639D7A590D68525798000820183/$FILE/Better%20Crops%201999-1%20p06.pdf) (accessed 05 de Julho de 2020).
10. NADIRA, U. A.; AHMED, I. M.; WU, F. B. & ZHANG, G. P. "The regulation of root growth in response to phosphorus deficiency mediated by phytohormones in a Tibetan wild barley accession". *Acta Physiol. Plant.*, **38** (4), 2016.
11. HAMMOND, J. P.; BROADLEY, M. R. & WHITE, P. J. "Genetic responses to phosphorus deficiency". *Ann. Bot.*, **94** (3): 323, 2004.
12. BEN FARHAT, M.; FARHAT, A.; BEJAR, W.; KAMMOUN, R.; BOUCHAALA, K.; FOURATI, A.; ANTOUN, H.; BEJAR, S. & CHOUAYEKH, H. "Characterization of the mineral phosphate solubilizing activity of *Serratia marcescens* CTM 50650 isolated from the phosphate mine of Gafsa". *Arch. Microbiol.*, **191** (11): 815, 2009.
13. ELSER, J. J. "Phosphorus: a limiting nutrient for humanity?". *Curr Opin Biotech*, **23** (6): 833, 2012.
14. LOPEZ G., O. E. A. M., E. "Estudos sobre as relações entre zinco e fósforo na nutrição da planta.". **vol.3** (pp.467-483), 1974.
15. HARIDASAN, P. In *Proceedings of the thirty first IARP national conference on advances in radiation measurement systems and techniques: abstract book* 2014.
16. KOTTEGODA, N.; MUNAWEERA, I.; MADUSANKA, N. & KARUNARATNE, V. "A green slow-release fertilizer composition based on urea-modified hydroxyapatite nanoparticles encapsulated wood". *Curr. Sci.*, **73**, 2011.
17. LAPIDO-LOUREIRO, F. E. M. R. N. J. F. Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade; 1 ed.; CETEM: Rio de Janeiro, 2009.
18. POSNER, A. S. "CRYSTAL CHEMISTRY OF BONE MINERAL". *Physiol. Rev.*, **49** (4): 760, 1969.
19. COSTA, A. C. F. M.; LIMA, M. G.; LIMA, L. H. M. A.; CORDEIRO, V. V.; VIANA, K. M. S.; SOUZA, C. V. & LIRA, H. L. "Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações". *REMAP*, **4** (3), 2009.

20. TOLEDO, M. C. M. D. & PEREIRA, V. P. "A variabilidade de composição da apatita associada a carbonatos". *Rev. inst. geol.*, **22** 27, 2001.
21. SOUZA, A. E. D.; Mineral, D. N. d. P., Ed. 2001.
22. SNYDERS, R.; MUSIC, D.; SIGUMONRONG, D.; SCHELNBERGER, B.; JENSEN, J. & SCHNEIDER, J. M. "Experimental and ab initio study of the mechanical properties of hydroxyapatite". **90** (19): 193902, 2007.
23. FULMER, M. T.; ISON, I. C.; HANKERMAYER, C. R.; CONSTANTZ, B. R. & ROSS, J. "Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites". *Biomaterials*, **23** (3): 751, 2002.
24. BYRAPPA, K. & OHACHI, T. *Crystal growth technology*; 1 ed.; Elsevier: New York, 2003.
25. DOROZHKIN, S. V. "Bioceramics of calcium orthophosphates". *Biomaterials*, **31** (7): 1465, 2010.
26. MOBASHERPOUR, I.; HESHAJIN, M. S.; KAZEMZADEH, A. & ZAKERI, M. "Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method". *J. Alloy. Compd.*, **430** (1-2): 330, 2006.
27. LOU, Z. Y.; ZENG, Q.; CHU, X.; YANG, F.; HE, D. W.; YANG, M. L.; XIANG, M. L.; ZHANG, X. D. & FAN, H. S. "First-principles study of the adsorption of lysine on hydroxyapatite (100) surface". *Appl. Surf. Sci.*, **258** (11): 4911, 2012.
28. LIU, J. B.; YE, X. Y.; WANG, H.; ZHU, M. K.; WANG, B. & YAN, H. "The influence of pH and temperature on the morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method". *Ceram. Int.*, **29** (6): 629, 2003.
29. KOBATAKE, T.; MIYAMOTO, H.; HASHIMOTO, A.; UENO, M.; NAKASHIMA, T.; MURAKAMI, T.; NODA, I.; SHOBUIKE, T.; SONOHATA, M. & MAWATARI, M. "Antibacterial Activity of Ag-Hydroxyapatite Coating Against Hematogenous Infection by Methicillin-Resistant Staphylococcus aureus in the Rat Femur". *J. Orthop. Res.*, **37** (12): 2655, 2019.
30. VENUGOPAL, J.; LOW, S.; CHOON, A.; SAMPATH KUMAR, T. S. & RAMAKRISHNA, S. "Mineralization of osteoblasts with electrospun collagen/hydroxyapatite nanofibers". *J Mater Sci: Mater Med*, **19** (5): 2039, 2008.
31. HENCH, L. L. & WILSON, J. *An introduction to bioceramics*; 1 ed.; World Scientific: Singapore, 1993; Vol. 1.
32. MOBASHERPOUR, I.; HESHAJIN, M. S.; KAZEMZADEH, A. & ZAKERI, M. "Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method". *J. Alloy. Compd.*, **430** (1-2): 330, 2007.
33. AFSHAR, A.; GHORBANI, M.; EHSANI, N.; SAERI, M. & SORRELL, C. "Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite". *mater Design*, **24** (3): 197, 2003.
34. PU'AD, N. M.; HAQ, R. A.; NOH, H. M.; ABDULLAH, H.; IDRIS, M. & LEE, T. "Synthesis method of hydroxyapatite: A review". *Mater. Today*, **29** 233, 2020.
35. KIM, W. & SAITO, F. "Sonochemical synthesis of hydroxyapatite from H₃PO₄ solution with Ca(OH)₂". **8** (2): 85, 2001.
36. SANTOS, M.; FLORENTINO, A.; SAEKI, M.; APARECIDA, A.; FOOK, M. L. & GUASTALDI, A. "Synthesis of hydroxyapatite by sol-gel method using alternative precursors: calcium nitrate and phosphoric acid". *Eclat. Quím.*, **30** 29, 2005.
37. LIU, D. M.; TROCZYNSKI, T. & TSENG, W. J. "Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development". *Biomaterials*, **22** (13): 1721, 2001.
38. NAKAHIRA, A.; SAKAMOTO, K.; YAMAGUCHI, S.; KANENO, M.; TAKEDA, S. & OKAZAKI, M. "Novel Synthesis Method of Hydroxyapatite Whiskers by Hydrolysis of alpha-Tricalcium Phosphate in Mixtures of Water and Organic Solvent". **82** (8): 2029, 1999.

39. NEIRA, I. S.; GUITIAN, F.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, T. & YOSHIMURA, M. "Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite whiskers with sharp faceted hexagonal morphology". *J. Mater. Sci.*, **43** (7): 2171, 2008.
40. KWEH, S. W. K.; KHOR, K. A. & CHEANG, P. "The production and characterization of hydroxyapatite (HA) powders". *J. Mater. Process. Technol.*, **90** 373, 1999.
41. CUNHA, M. A. Síntese e caracterização de hidroxiapatita nanoestruturada obtidos por aspersão de solução em chama, Engenharia de Materiais., 2010. Trabalho de conclusão de curso, 60p.
42. MAMANI, J. B. Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel, Instituto de Física, 2009. Tese de doutorado, p.
43. BURDA, C.; CHEN, X. B.; NARAYANAN, R. & EL-SAYED, M. A. "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes". *Chem. Rev.*, **105** (4): 1025, 2005.
44. CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L. & O'CONNOR, C. J. "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles". *Chem. Rev.*, **104** (9): 3893, 2004.
45. KOUTSOPOULOS, S. "Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods". *J. Biomed. Mater. Res.*, **62** (4): 600, 2002.
46. RIGO, E. C. S.; GEHRKE, S. A. & CARBONARI, M. "Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método da precipitação". *Rev. dental press periodontia implantol.*, **1** (3): 39, 2007.
47. FAGERIA, V. "Nutrient interactions in crop plants". *J. Plant Nutr.*, **24** (8): 1269, 2001.
48. MAYLAND, H. Magnesium in plants: uptake, distribution, function, and utilization by man and animals; Marcel Dekker, Inc New York and Basel, Switzerland, 1990; Vol. 26.
49. PIDWIRNY, M.; Our Planet Earth Publishing 1999.
50. ; Lacerda, C. F. E. F., J.; Pinheiro, C. B., Ed. Fortaleza, 2007.
51. MANTOVANI, A.; ERNANI, P. R. & SANGOI, L. "Addition of triple superphosphate anticipates nitrogen leaching in soil". *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **31** (5): 887, 2007.
52. SILVA, L. R. D.; Mineração, A. N. d., Ed. 2018, p 3.
53. ALTMAN, I. S.; AGRANOVSKI, I. E. & CHOI, M. "On nanoparticle surface growth: MgO nanoparticle formation during a Mg particle combustion". *Appl. Phys. Lett.*, **84** (25): 5130, 2004.
54. MAGESHWARI, K.; MALI, S. S.; SATHYAMOORTHY, R. & PATIL, P. S. "Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications". *Powder Technol.*, **249** 456, 2013.
55. MAKHLUF, S.; DROR, R.; NITZAN, Y.; ABRAMOVICH, Y.; JELINEK, R. & GEDANKEN, A. "Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline MgO and its use as a bactericide". *Adv. Funct. Mater.*, **15** (10): 1708, 2005.
56. BHATTE, K. D.; SAWANT, D. N.; DESHMUKH, K. M. & BHANAGE, B. M. "Additive free microwave assisted synthesis of nanocrystalline Mg(OH)(2) and MgO". *Particuology*, **10** (3): 384, 2012.
57. DING, Y.; ZHANG, G. T.; WU, H.; HAI, B.; WANG, L. B. & QIAN, Y. T. "Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: Control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis". *Chem. Mat.*, **13** (2): 435, 2001.
58. CHEN, D. H.; ZHU, L. Y.; LIU, P.; ZHANG, H. P.; XU, K. & CHEN, M. C. "Rod-like morphological magnesium hydroxide and magnesium oxide via a wet coprecipitation process". *J. Porous Mat.*, **16** (1): 13, 2009.
59. STENGL, V.; BAKARDJIEVA, S.; MARIKOVA, M.; BEZDICKA, P. & SUBRT, J. "Magnesium oxide nanoparticles prepared by ultrasound enhanced hydrolysis of Mg-alkoxides". *Mater. Lett.*, **57** (24-25): 3998, 2003.

60. Informações Agronômicas nº117 *Otimização de produção*. [Online Early Access]. Published Online: 2007. [http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/FE8C56C221AE2CCD83257AA10061752D/\\$FILE/Parte-Toni.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/FE8C56C221AE2CCD83257AA10061752D/$FILE/Parte-Toni.pdf) (accessed 08 de Julho de 2020).
61. MAYO, M. J.; SEIDENSTICKER, J. R.; HAGUE, D. C. & CARIM, A. H. "Surface chemistry effects on the processing and superplastic properties of nanocrystalline oxide ceramics". *Nanostruct. Mater.*, **11** (2): 271, 1999.
62. SHAVIV, A. "Advances in controlled-release fertilizers". 2001.
63. SHELLIS, R. P.; LEE, A. R. & WILSON, R. M. "Observations on the apparent solubility of carbonate-apatites". *J. Colloid Interface Sci.*, **218** (2): 351, 1999.
64. XIN, Z.; TUCKER, W. & HEMKEN, R. "Effect of reactivity rate and particle size of magnesium oxide on magnesium availability, acid-base balance, mineral metabolism, and milking performance of dairy cows". **72** (2): 462, 1989.
65. NEUMAN, W. F. & NEUMAN, M. W. "THE NATURE OF THE MINERAL PHASE OF BONE". *Chem. Rev.*, **53** (1): 1, 1953.
66. CLARK, J. "Solubility criteria for the existence of hydroxyapatite". *Can. J. Chem.*, **33** (11): 1696, 1955.
67. MORENO, E.; GREGORY, T. & BROWN, W. "Preparation and solubility of hydroxyapatite". *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **72** (6): 773, 1968.
68. PLOTTEGHER, F. "Estudo da cominuição na solubilidade da rocha fosfática Bayóvar". 2014.
69. FEDOROČKOVÁ, A. & RASCHMAN, P. "Effects of pH and acid anions on the dissolution kinetics of MgO". *Chem Eng J*, **143** (1-3): 265, 2008.
70. KLEIN, C. P. A. T.; BLIECK-HOGEMRST, J. M. A.; WOLKET, J. G. C. & GROOT, K. "Studies of the solubility of different calcium phosphate ceramic particles in vitro". *Biomaterials*, **11** (7): 509, 1990.
71. SUMNER, M. E. *Handbook of soil science*; CRC press, 1999.
72. SHAVIV, A. "Advances in controlled-release fertilizers". **71** 1, 2001.
73. CHATZOUZDIS, G. K. & RIGAS, F. "Macroreticular hydrogel effects on dissolution rate of controlled-release fertilizers". *J. Agric. Food Chem.*, **46** (7): 2830, 1998.
74. MAJEED, Z.; RAMLI, N. K.; MANSOR, N. & MAN, Z. "A comprehensive review on biodegradable polymers and their blends used in controlled-release fertilizer processes". *REV CHEM ENG*, **31** (1): 69, 2015.
75. SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A. & RESCK, I. S. "Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes". *Polímeros*, **20** 6, 2010.
76. BRITO, G.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. & MÉLO, T. "Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes". *REMAP*, **6** (2): 127, 2011.
77. MATTOSO, L. H.; CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J.; MEDEIROS, E. S.; LOTTI, C. & CORRADINI, E. "Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose". *Polímeros*, **15** (4): 5, 2005.
78. MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. & YAMASHITA, F. "Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização". *Sem: Cie. Agra.*, **31** (1): 137, 2010.
79. VALDEJAO, R. G. & JANSON, J. "Propriedades dos amidas e suas aplicacoes basicas na industria papeleira". **57** 50, 1996.
80. TEIXEIRA, E. M. *Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos*, Instituto de Química, 2007. Tese de doutorado, p.
81. MARTENS, B. M.; GERRITS, W. J.; BRUININX, E. M. & SCHOLS, H. A. "Amylopectin structure and crystallinity explains variation in digestion kinetics of starches across botanic sources in an in vitro pig model". **9** (1): 1, 2018.

82. BLANSHARD, J. "MV 1987. Starch granule structure and function: a physicochemical approach".
83. TESTER, R. F.; KARKALAS, J. & QI, X. "Starch—composition, fine structure and architecture". *J. Cereal Sci*, **39** (2): 151, 2004.
84. MATHEW, A. P. & DUFRESNE, A. "Plasticized waxy maize starch: effect of polyols and relative humidity on material properties". *Biomacromolecules*, **3** (5): 1101, 2002.
85. MA, X.; YU, J. & KENNEDY, J. F. "Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites". *Carbohydr Polym*, **62** (1): 19, 2005.
86. MAY, C. D. "Industrial pectins: Sources, production and applications". **12** (1): 79, 1990.
87. CANTERI, M. H.; MORENO, L.; WOSIACKI, G. & SCHEER, A. D. P. "Pectin: from raw material to the final product". **22** (2): 149, 2012.
88. Pectinas: propriedades e aplicações. *Food Ingredients Brasil* [Online Early Access]. Published Online: 2014. https://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060938185001466797861.pdf (accessed 09 de julho de 2020).
89. WILLATS, W. G. T.; KNOX, P. & MIKKELSEN, J. D. "Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel". *Trends Food Sci. Technol.*, **17** (3): 97, 2006.
90. KASAPIS, S. "Viscoelasticity of oxidized starch/low methoxy pectin mixtures in the presence of glucose syrup". *Int. J. Food Sci. Technol.*, **37** (4): 403, 2002.
91. LOFGREN, C.; WALKENSTROM, P. & HERMANSSON, A. M. "Microstructure and rheological behavior of pure and mixed pectin gels". *Biomacromolecules*, **3** (6): 1144, 2002.
92. FISHMAN, M. L.; COFFIN, D. R.; KONSTANCE, R. P. & ONWULATA, C. I. "Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol". *Carbohydr. Polym.*, **41** (4): 317, 2000.
93. MARINIELLO, L.; DI PIERRO, P.; ESPOSITO, C.; SORRENTINO, A.; MASI, P. & PORTA, R. "Preparation and mechanical properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase". *J. Biotechnol.*, **102** (2): 191, 2003.
94. AJJI, A. & UTRACKI, L. A. "Interphase and compatibilization of polymer blends". *Polym. Eng. Sci.*, **36** (12): 1574, 1996.
95. UTRACKI, L. A. "Compatibilization of polymer blends". *Can. J. Chem. Eng.*, **80** (6): 1008, 2002.
96. KONING, C.; VAN DUIN, M.; PAGNOULLE, C. & JEROME, R. "Strategies for compatibilization of polymer blends". *Prog. Polym. Sci.*, **23** (4): 707, 1998.
97. SANTOS, L. A.; ARRUDA, L. C. & UEKI, M. M. Estudo da tensão interfacial em blendas de polímeros biodegradáveis PLA/PBAT por meio de método reológico. *22º CBECiMat* [Online Early Access]. Published Online: 2016. <http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/404-113.pdf> (accessed 11 de Julho de 2020).
98. ITO, E. N.; PESSAN, L. A.; HAGE JR, E.; COVAS, J. A. & DE POLÍMEROS, D. D. E. "Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção". *Polímeros*, **14** (2): 83, 2004.
99. LIM, L. T.; AURAS, R. & RUBINO, M. "Processing technologies for poly(lactic acid)". *Prog. Polym. Sci.*, **33** (8): 820, 2008.
100. KHAN I., M. M., JAFAR MAZUMDER M.A. In *Functional Polymers*; Springer, Cham: 2019, p 513
101. HUNEAULT, M. A. & LI, H. B. "Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends". *Polymer*, **48** (1): 270, 2007.

102. MARCONCINI, J. Estudo da blenda poli (tereftalato de etileno) reciclado e poliolefinas recicladas, Departamento de Química, 2005. Tese de doutorado, p.
103. YU, L.; DEAN, K. & LI, L. "Polymer blends and composites from renewable resources". *Prog. Polym. Sci.*, **31** (6): 576, 2006.
104. BELIBI, P. C.; DAOU, T. J.; NDJAKA, J. M. B.; MICHELIN, L.; BRENDLE, J.; NSOM, B. & DURAND, B. "Tensile and water barrier properties of cassava starch composite films reinforced by synthetic zeolite and beidellite". **115** (3): 339, 2013.
105. CHEN, B. & EVANS, J. R. "Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics". *Carbohydr. Polym.*, **61** (4): 455, 2005.
106. SAHA, N. R.; SARKAR, G.; ROY, I.; RANA, D.; BHATTACHARYYA, A.; ADHIKARI, A.; MUKHOPADHYAY, A. & CHATTOPADHYAY, D. "Studies on methylcellulose/pectin/montmorillonite nanocomposite films and their application possibilities". *Carbohydr. Polym.*, **136** 1218, 2016.
107. CALABRIA, L.; VIECELI, N.; BIANCHI, O.; DE OLIVEIRA, R. V. B.; DO NASCIMENTO FILHO, I. & SCHMIDT, V. "Soy protein isolate/poly (lactic acid) injection-molded biodegradable blends for slow release of fertilizers". *Ind. Crop Prod.*, **36** (1): 41, 2012.
108. GRECCO, S. D. F.; RANGEL, M. D. & URQUIETA-GONZALEZ, E. A. "Hierarchically Structured Zeolites". *Quim. Nova*, **36** (1): 131, 2013.
109. CHAOUATI, N.; SOUALAH, A. & CHATER, M. "Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation". *C. R. Chim.*, **16** (3): 222, 2013.
110. RYO, M.; WADA, Y.; OKUBO, T.; NAKAZAWA, T.; HASEGAWA, Y. & YANAGIDA, S. "Spectroscopic study on strongly luminescent Nd (III) exchanged zeolite: TMA⁺-containing FAU type zeolite as a suitable host for ship-in-bottle synthesis". *J. Mater. Chem.*, **12** (6): 1748, 2002.
111. SANGEENTHA, C. B., P. "Zeolite and its potential uses in agriculture : A critical review". *Agric. Reviews*, **37** (2): 101 2016.
112. LI, J.; ZHUANG, X.; FONT, O.; MORENO, N.; VALLEJO, V. & QUEROL, X. "Utilization Of K-Zeolite Synthesized From Chinese Coal Fly Ashes For Slow Release K-Fertilizer". 2014.
113. BANSIWAL, A. K.; RAYALU, S. S.; LABHASETWAR, N. K.; JUWARKAR, A. A. & DEVOTTA, S. "Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus". *J. Agric. Food Chem.*, **54** (13): 4773, 2006.
114. DE ARRUDA, M. R.; TEIXEIRA, W. G.; ATROCH, A. L. & MAIA, W. "Caracterização da deficiência de manganês no guaranazeiro". 2010.
115. TRUONG, N.; WILSON, G. & ANDREW, C. "Manganese toxicity in pasture legumes". *Plant Soil*, **34** (1): 309, 1971.
116. JARDIM, L. M. B. F. & MALAVOLTA, E. "Efeitos do manganês sobre o desenvolvimento e a composição mineral de quatro leguminosas forrageiras tropicais". **41** (2): 725, 1984.
117. ORTEGA-TORO, R.; CONTRERAS, J.; TALENS, P. & CHIRALT, A. "Physical and structural properties and thermal behaviour of starch-poly (ϵ -caprolactone) blend films for food packaging". *Food Packag. Shelf Life*, **5** 10, 2015.
118. BELIBI, P. C.; DAOU, T. J.; NDJAKA, J.-M. B.; MICHELIN, L.; BRENDLÉ, J.; NSOM, B. & DURAND, B. "Tensile and water barrier properties of cassava starch composite films reinforced by synthetic zeolite and beidellite". *J. Food Eng.*, **115** (3): 339, 2013.
119. BELTRÃO, N. E. D. M.; FIDELES FILHO, J. & FIGUEIRÊDO, I. C. D. M. "Appropriate use of greenhouse in the agricultural experimentation". *Rev. bras. eng. agríc. ambient.*, **6** (3): 547, 2002.

120. 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.
121. PANG, Y. X. & BAO, X. "Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles". *J. European Ceram. Soc.*, **23** (10): 1697, 2003.
122. BANERJEE, A.; BANDYOPADHYAY, A. & BOSE, S. "Hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, densification and cell-materials interaction". *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.*, **27** (4): 729, 2007.
123. OSKAM, G. "Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **37** (3): 161, 2006.
124. RUYS, A. J.; SORRELL, C. C.; BRANDWOOD, A. & MILTHORPE, B. K. "Hydroxyapatite Sintering Characteristics - Correlation With Powder Morphology by High-Resolution Microscopy". *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** (10): 744, 1995.
125. INCORPORATION, Z. M. "Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes". **765**, 2005.
126. MOTSKIN, M.; WRIGHT, D. M.; MULLER, K.; KYLE, N.; GARD, T. G.; PORTER, A. E. & SKEPPER, J. N. "Hydroxyapatite nano and microparticles: Correlation of particle properties with cytotoxicity and biostability". *Biomaterials*, **30** (19): 3307, 2009.
127. AHMED, Y. M. Z.; EWAIS, E. M. M. & EL-SHEIKH, S. M. "Effect of dispersion parameters on the consolidation of starch-loaded hydroxyapatite slurry". *Process. Appl. Ceram.*, **8** (3): 127, 2014.
128. WANG, W.; QIAO, X. L.; CHEN, J. G. & LI, H. J. "Facile synthesis of magnesium oxide nanoplates via chemical precipitation". *Mater. Lett.*, **61** (14-15): 3218, 2007.
129. SCORALICK JR, C.; TEIXEIRA, R.; DINIZ, J. & SWART, J. In *Proceedings-Electrochemical Society 2004*, p 113.
130. CATLEDGE, S. & VOHRA, Y. In *Mechanical Properties of Structural Films*; ASTM International: 2001.
131. DAWSON, P.; HADFIELD, C. D. & WILKINSON, G. R. "Polarized Infrared and Raman-Spectra of Mg(OH)₂ and Ca(OH)₂". *J. Phys. Chem. Solids*, **34** (7): 1217, 1973.
132. CHOPELAS, A. "Thermal-Expansion, Heat-Capacity, and Entropy of MgO at Mantle Pressures". *Phys. Chem. Miner.*, **17** (2): 142, 1990.
133. CAZZANELLI, E.; KUZMIN, A.; MARIOTTO, G. & MIRONOVA-ULMANE, N. "Study of vibrational and magnetic excitations in NiMg_{1-c}O solid solutions by Raman spectroscopy". *J. Phys.-Condes. Matter*, **15** (12): 2045, 2003.
134. FENG, G.; SHU, F.; MENG, K. L.; WEN, G. Z.; GUANG, J. Z.; DONG, X. & RONG, Y. "Combustion synthesis and luminescence properties of Dy³⁺-doped MgO nanocrystals". *J. Cryst. Growth*, **260** (3-4): 507, 2004.
135. SAMODI, A.; RASHIDI, A.; MARJANI, K. & KETABI, S. "Effects of surfactants, solvents and time on the morphology of MgO nanoparticles prepared by the wet chemical method". *Mater. Lett.*, **109** 269, 2013.
136. WU, W.; ZHANG, F.; LI, Y.; SONG, L.; JIANG, D.; ZENG, R.-C.; TJONG, S. C. & CHEN, D.-C. "Corrosion resistance of dodecanethiol-modified magnesium hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy". *Appl Phys A*, **126** (1): 8, 2020.
137. LOPEZ, T.; GARCIACRUZ, I. & GOMEZ, R. "Synthesis of Magnesium-Oxide by the Sol-Gel Method - Effect of the pH on the Surface Hydroxylation". *J. Catal.*, **127** (1): 75, 1991.
138. CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. D. M.; AGNELLI, J. A. M. & MATTOSO, L. H. C. "Amido termoplástico". 2007.

139. CORRADINI, E.; CARVALHO, A. J. F. D.; CURVELO, A. A. D. S.; AGNELLI, J. A. M. & MATTOSO, L. H. C. "Preparation and characterization of thermoplastic starch/zein blends". *10* (3): 227, 2007.
140. MOREIRA, F. K. V. Desenvolvimentos de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose. , Departamento de Engenharia de Materiais, 2010.Mestrado, 181p.
141. PRACHAYAWARAKORN, J.; SANGNITIDEJ, P. & BOONPASITH, P. "Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton or low-density polyethylene". *Carbohydr. Polym.*, **81** (2): 425, 2010.
142. LOPES, D. R.; DALBON, S. & ROSA, D. S. "O efeito da estrutura química do amido nas propriedades mecânica e morfológica de blendas de poli (ϵ -caprolactona) com amido".
143. GUINESI, L. S.; DA RÓZ, A. L.; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C.; TEIXEIRA, E. D. M. & CURVELO, A. A. D. S. "Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures". **447** (2): 190, 2006.
144. SHIN, B. Y.; LEE, S. I.; SHIN, Y. S.; BALAKRISHNAN, S. & NARAYAN, R. "Rheological, mechanical and biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone". *Polym. Eng. Sci.*, **44** (8): 1429, 2004.
145. MA, X. F.; YU, J. G. & KENNEDY, J. F. "Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites". *Carbohydr. Polym.*, **62** (1): 19, 2005.
146. CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M.; IMAM, S. H.; KLAMCZYNSKI, A.; ORTIS, W. J.; WOOD, D. H.; WILLIAMS, T. G.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. & MATTOSO, L. H. C. "Morphological, mechanical properties and biodegradability of biocomposite thermoplastic starch and polycaprolactone reinforced with sisal fibers". *J. Reinf. Plast. Compos.*, **31** (8): 573, 2012.
147. TEIXEIRA, B. S.; GARCIA, R. H. L.; TAKINAMI, P. Y. I. & DEL MASTRO, N. L. "Comparison of gamma radiation effects on natural corn and potato starches and modified cassava starch". *Radiat. Phys. Chem.*, **142** 44, 2018.
148. GALUS, S.; TURSKA, A. & LENART, A. "Sorption and wetting properties of pectin edible films". *Czech J. Food Sci.*, **30** (5): 446, 2012.
149. YOUNIS, H. G.; ABDELLATIF, H. R.; YE, F. & ZHAO, G. "Tuning the physicochemical properties of apple pectin films by incorporating chitosan/pectin fiber". 2020.
150. SIRACUSA, V.; ROMANI, S.; GIGLI, M.; MANNOZZI, C.; CECCHINI, J. P.; TYLEWICZ, U. & LOTTI, N. "Characterization of Active Edible Films based on Citral Essential Oil, Alginate and Pectin". *Materials*, **11** (10), 2018.
151. GNANASAMBANDAM, R. & PROCTOR, A. "Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy". *Food Chem.*, **68** (3): 327, 2000.
152. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. & CARACELLI, I. *Princípios de análise instrumental*; 6° ed ed.; Bookman, 2009.
153. GUADARRAMA-LEZAMA, A. Y.; CASTANO, J.; VELAZQUEZ, G.; CARRILLO-NAVAS, H. & ALVAREZ-RAMIREZ, J. "Effect of nopal mucilage addition on physical, barrier and mechanical properties of citric pectin-based films". *J. Food Sci. Technol.-Mysore*, **55** (9): 3739, 2018.
154. XU, Y. X.; KIM, K. M.; HANNA, M. A. & NAG, D. "Chitosan-starch composite film: preparation and characterization". *Ind. Crop. Prod.*, **21** (2): 185, 2005.
155. KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J. & SEETHARAMAN, K. "Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy". *J. Agric. Food Chem.*, **50** (14): 3912, 2002.

156. SEKKAL, M.; DINCQ, V.; LEGRAND, P. & HUVENNE, J. P. "Investigation of the glycosidic linkages in several oligosaccharides using RT-IR and FT Raman spectroscopies. ". *J. Mol. Struct.*, **349** 349, 1995.
157. MA, Z.; KYOTANI, T. & TOMITA, A. "Synthesis methods for preparing microporous carbons with a structural regularity of zeolite Y". **40** (13): 2367, 2002.
158. KARAMI, D. & ROHANI, S. "Synthesis of pure zeolite Y using soluble silicate, a two-level factorial experimental design". **48** (8): 1288, 2009.
159. THIPMANEE, R. & SANE, A. "Effect of zeolite 5A on compatibility and properties of linear low-density polyethylene/thermoplastic starch blend". *J. Appl*, **126** (S1): E252, 2012.
160. SCIENA, C. R.; DOS SANTOS, M. F.; MOREIRA, F. K. V.; NETO, A. R. S.; MARCONCINI, J. M.; CORREA, D. S. & PARIS, E. C. "Starch:Pectin Acidic Sachets Development for Hydroxyapatite Nanoparticles Storage to Improve Phosphorus Release". *J. Polym. Environ.*, **27** (4): 794, 2019.
161. ZHAN, Y.; ZHANG, H.; LIN, J.; ZHANG, Z. & GAO, J. "Role of zeolite's exchangeable cations in phosphate adsorption onto zirconium-modified zeolite". **243** 624, 2017.
162. HE, Y.; LIN, H.; DONG, Y. & WANG, L. "Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: characteristics and mechanism". *Appl Surf Sci*, **426** 995, 2017.