

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

**NANOFIBRAS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) E ZEÍNA INCORPORADAS COM
MICRONUTRIENTE PARA REVESTIMENTO DE SEMENTES**

Caio Vinicius Lima Natarelli

São Carlos – SP
2024

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

**NANOFIBRAS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) E ZEÍNA INCORPORADAS COM
MICRONUTRIENTE PARA REVESTIMENTO DE SEMENTES**

Caio Vinicius Lima Natarelli

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

Orientador: Prof. Dr. José Manoel Marconcini

Coorientador: Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

Agência Financiadora: CAPES – Processo: 88887.373347/2019-00

São Carlos - SP
2024

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2017)

Mestre em Engenharia de Biomateriais pela Universidade Federal de Lavras (2019)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Caio Vinicius Lima Natarelli, realizada em 13/03/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Manoel Marconcini (EMBRAPA)

Prof. Dr. Caio Gomide Otoni (UFSCar)

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (EMBRAPA)

Prof. Dr. Luis Henrique Bassoi (EMBRAPA)

Profa. Dra. Michele Valquíria dos Reis (UFLA)

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ser a minha fortaleza, que com o seu infinito amor está a me sustentar todos os dias e a derramar bênçãos sobre a minha vida.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), e à Universidade Federal de Lavras (UFLA) por terem me possibilitado desenvolver este trabalho.

À Embrapa Instrumentação e Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio por todo suporte, e à Rede AgroNano pelas parcerias e interação científica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 88887.373347/2019-00. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) por todo auxílio, direto ou indiretamente, que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof.^o Dr. José Manoel Marconcini, e ao meu coorientador, Prof.^o Dr. Juliano Elvis de Oliveira, por toda orientação, conhecimento, paciência e oportunidades.

À minha tia, Edla, por sempre estar presente, me apoiando em todos os momentos, pelos incentivos, paciência em todas as fases da minha vida, além do seu amor e carinho.

Aos meus avós maternos, Salomira e Ernani, e minha mãe, Sonali, (*in memoriam*), por todo amor e carinho e por serem os meus exemplos de vida,

cujos ensinamentos fazem com que eu siga com determinação e consiga conquistar o horizonte.

À minha noiva, Hanna, pelo companheirismo, parceria, amor e carinho, por todo o apoio e confiança depositada em minha pessoa.

A todos os amigos e colegas que estiveram comigo nessa caminhada e que foram muito importantes para mais essa etapa da minha vida.

À banca avaliadora pela presença, contribuição e pelo tempo disponibilizando.

Enfim, agradeço a todos, que de formas diferentes contribuíram para o meu crescimento, amadurecimento e realização de mais uma etapa da minha vida.

RESUMO

O desenvolvimento de revestimentos de sementes com liberação controlada de micronutrientes é de extrema importância para uma agricultura sustentável e de precisão. Contudo, a seleção de materiais adequados para este fim representa um desafio, dada a complexidade no processamento de polímeros imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Técnicas de produção de nanofibras, como o *solution blow spinning*, surgem como alternativas para a produção desses materiais. Nesse contexto, o presente estudo objetivou produzir nanofibras a partir de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína, dois polímeros imiscíveis, e caracterizá-las. Além de produzir nanofibras com zinco incorporado, um micronutriente, para que atuem como revestimento com capacidade de liberação de micronutriente durante a germinação e crescimento das plantas. Mantas de nanofibras foram obtidas a partir de soluções poliméricas com diferentes proporções de PVA e zeína, obtendo materiais com propriedades dependentes de sua formulação. As propriedades superficiais das mantas foram significativamente alteradas ao aumentar o teor de zeína (> 37,5 %), alterando a hidrofobicidade da superfície para hidrofobicidade. Este aumento também reduziu a capacidade de sofrer erosão das nanofibras, enquanto a suscetibilidade fúngica foi aumentada. Entretanto, a alta porosidade das mantas (> 80 %) conferiu uma elevada permeabilidade ao vapor d'água. Com eficiência de encapsulação superior a 90 %, mantas de nanofibras incorporadas com zinco foram produzidas com perfil de liberação em duas etapas, uma rápida liberação inicial seguida por uma lenta, associada ao reservatório de zinco nas nanofibras. Por apresentarem biodegradabilidade, as nanofibras foram aplicadas como revestimento de sementes, as quais posteriormente foram submetidas ao ensaio de germinação. Com isso, confirmou-se que o zinco liberado foi absorvido pelas plântulas, atuando como fertilizante no auxílio do crescimento vegetal. Portanto, pode-se concluir que as nanofibras de PVA e zeína são um material promissor, podendo ser utilizadas em várias aplicações, inclusive a proposta.

Palavras-chave: *solution blow spinning*; Liberação controlada; Biodegradação; Agricultura; Sustentabilidade.

ABSTRACT

**POLY(VINYL ALCOHOL) AND ZEIN NANOFIBERS INCORPORATED WITH
MICRONUTRIENT FOR SEED COATING**

The development of seed coatings with a controlled release of micronutrients is extremely important for sustainable and precision agriculture. However, the selection of suitable materials for this purpose represents a challenge, given the complexity in processing immiscible or partially miscible polymers. Techniques for producing nanofibers, such as solution blow spinning, emerge as alternatives for the production of these materials. In this context, the present study aimed to produce nanofibers from poly(vinyl alcohol) (PVA) and zein, two immiscible polymers, and characterize them. In addition to producing nanofibers with incorporated zinc, a micronutrient, so that they act as a coating capable of releasing micronutrients during plant germination and growth. Nanofiber mats were obtained from polymeric solutions with different proportions of PVA and zein, obtaining materials with properties dependent on their formulation. The surface properties of the mats were significantly changed by increasing the zein content (> 37.5%), changing the surface hydrophilicity to hydrophobicity. This increase also reduced the erosion capacity of the nanofibers, while fungal susceptibility was increased. However, the high porosity of the mats (> 80%) provided high permeability to water vapor. With encapsulation efficiency greater than 90%, nanofiber mats incorporated with zinc were produced with a two-step release profile, a rapid initial release followed by a slow release, associated with the zinc reservoir in the nanofibers. Due to their biodegradability, nanofibers were applied as a seed coating, which were subsequently subjected to germination testing. With this, it was confirmed that the released zinc was absorbed by the seedlings, acting as a fertilizer to aid plant growth. Therefore, it can be concluded that PVA and zein nanofibers are a promising material and can be used in several applications, including the proposed one.

Keywords: solution blow spinning; Controlled release; Biodegradation; Agriculture; Sustainability.

PUBLICAÇÕES

- NATARELLI, C. V. L. et al. PVA/zein nanofibers obtained by solution blow spinning. **Journal of Materials Science**, v. 58, p 13518–13529, 2023.
- NATARELLI, C. V. L. et al. Zinc-loaded PVA/Zein nanofibers applied as seed coating. **Journal of Polymers and the Environment**, 2024.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Polímeros	3
2.1.1 Poli(álcool vinílico)	4
2.1.2 Zeína	7
2.2 Blendas poliméricas	11
2.2.1 Blendas de poli(álcool vinil) e zeína	15
2.3 Mantas poliméricas	16
2.3.1 <i>Solution blow spinning</i>	18
2.3.2 Fibras de poli(álcool vinílico)	21
2.3.3 Fibras de zeína	23
2.4 Polímeros na agricultura	24
2.4.1 Micronutrientes	26
2.4.2 Revestimento de sementes	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Materiais	31

3.2	Métodos	31
3.2.1	Produção de nanofibras	32
3.2.1.1	Preparação e caracterização das soluções poliméricas.....	32
3.2.1.2	<i>Solution blow spinning</i>	33
3.2.1.3	Caracterização das mantas de nanofibras	36
3.2.1.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
3.2.1.3.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	37
3.2.1.3.3	Molhabilidade	37
3.2.1.3.4	Porosidade	37
3.2.1.3.5	Permeabilidade ao vapor d'água.....	38
3.2.1.3.6	Erosão.....	39
3.2.1.3.7	Suscetibilidade fúngica.....	40
3.2.2	Revestimento de sementes.....	41
3.2.2.1	Produção de nanofibras incorporadas com zinco.....	41
3.2.2.2	Caracterização das mantas de nanofibras incorporadas com zinco	42
3.2.2.2.1	Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) e Espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS)	42
3.2.2.2.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	43
3.2.2.2.3	Biodegradação	43
3.2.2.2.4	Eficiência de encapsulação.....	44
3.2.2.2.5	Liberação de zinco <i>in vitro</i>	45
3.2.2.3	Processo de revestimento de sementes	46
3.2.2.4	Caracterização das sementes revestidas.....	47

3.2.2.4.1	Ensaio de germinação.....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1	Produção de nanofibras de PVA e zeína.....	51
4.1.1	Caracterização reológica e morfológica das fibras produzidas	51
4.1.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	55
4.1.3	Molhabilidade	57
4.1.4	Porosidade	60
4.1.5	Permeabilidade ao vapor d'água.....	61
4.1.6	Erosão.....	62
4.1.7	Suscetibilidade fúngica.....	66
4.1.8	Proposta de forma de degradação	67
4.2	Revestimento de sementes.....	68
4.2.1	Caracterização morfológica das fibras incorporadas com zinco..	68
4.2.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	72
4.2.3	Biodegradação	74
4.2.4	Eficiência de encapsulação e liberação de zinco <i>in vitro</i>	75
4.2.5	Revestimento de sementes.....	78
4.2.6	Ensaio de germinação.....	79
5	CONCLUSÕES	81
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
APÊNDICE A	95

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 – Formulações das soluções poliméricas de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína preparadas.	32
Tabela 3.2 – Parâmetros de fiação de fibras poliméricas de poli(álcool vinílico) e zeína via <i>solution blow spinning</i>	35
Tabela 4.1 – Diâmetro médio das fibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i>	54
Tabela 4.2 – Porosidade das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i>	60
Tabela 4.3 – Massa remanescente após 336 h (14 dias) de ensaio de erosão das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i>	63
Tabela 4.4 – Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem aplicado aos dados do ensaio de erosão das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i>	65
Tabela 4.5 – Diâmetro médio das nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína sem e com incorporação de zinco produzidas por <i>solution blow spinning</i>	70
Tabela 4.6 – Parâmetros dos modelos Ritger-Peppas e Peppas-Sahlin aplicados aos dados do ensaio de liberação de zinco <i>in vitro</i> das mantas de nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína incorporadas com zinco produzidas por <i>solution blow spinning</i>	77
Tabela 4.7 – Teste de germinação: efeito do revestimento sem e com zinco na taxa de germinação, comprimento da parte aérea, comprimento da raiz, massa fresca, massa seca, teor de α e β -clorofila nas folhas cotiledonares e teor de zinco nas plântulas. Revestimento: mantas de nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i>	79

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – (A) Produção do poli(álcool vinílico) através da alcoólise do poli(acetato de vinila) e fórmulas estruturais do poli(álcool vinílico) parcialmente substituído (B) e totalmente substituído (C).	4
Figura 2.2 – Reações de degradação simplificadas do poli(álcool vinílico) (PVA) mediadas pelas enzimas oxidase e hidrolase, adaptado de Chiellini <i>et al.</i> (2003) [13].	6
Figura 2.3 – (A) Exemplos de aminoácidos constituintes da zeína. (B) Exemplificação de ligação peptídica.	8
Figura 2.4 – Reação de hidrólise simplificada de polipeptídios.	9
Figura 2.5 – Exemplo de blenda miscível (A), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) / poli(metacrilato de metila) (PMMA), e blenda imiscível (B), poliestireno (PS) / poli(metacrilato de metila) (PMMA). Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) adaptadas de Ma <i>et al.</i> (2007) [35] e Mathur e Sharma (2016) [36], respectivamente.	12
Figura 2.6 – Representação simplificada do esquema de bicos concêntricos (A) e deformação em um formato cônico da solução polimérica ejetada (B). Imagens adaptadas de Daristotle <i>et al.</i> (2016) [52] e Medeiros <i>et al.</i> (2009) [51], respectivamente.	19
Figura 2.7 – Representação esquemática simplificada da estrutura necessária da técnica de <i>solution blow spinning</i> . Adaptado de Medeiros <i>et al.</i> (2009) [51].	20
Figura 3.1 – Soluções poliméricas de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína. A partir da esquerda: 100 % PVA / 0 % zeína, 87,5 % PVA / 12,5 % zeína, 75 % PVA / 25 % zeína, 62,5 % PVA / 37,5 % zeína, 50 % PVA / 50 % zeína, 37,5 % PVA / 62,5 % zeína e 0 % PVA / 100 % zeína.	33
Figura 3.2 – Representação esquemática do sistema de <i>solution blow spinning</i> utilizado.	34
Figura 3.3 – Coletor giratório.	35

Figura 3.4 – Fibras poliméricas de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína. A partir da esquerda: 100 % PVA / 0 % zeína, 87,5 % PVA / 12,5 % zeína, 75 % PVA / 25 % zeína, 62,5 % PVA / 37,5 % zeína, 50 % PVA / 50 % zeína e 37,5 % PVA / 62,5 % zeína.	36
Figura 3.5 – Ensaio de biodegradação.....	44
Figura 3.6 – Aparato de <i>solution blow spinning</i> em uma configuração vertical (A) e com concentrador de fluxo de nanofibras (B).....	46
Figura 3.7 – Ensaio de germinação.....	48
Figura 4.1 – Perfis reológicos das soluções poliméricas com diferentes porcentagens de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína.	51
Figura 4.2 – Viscosidade das soluções poliméricas com diferentes porcentagens de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína na taxa de cisalhamento de 100 s^{-1}	52
Figura 4.3 – Micrografias eletrônicas das fibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i> . (A) 100 % PVA / 0 % zeína, (B) 87,5 % PVA / 12,5 % zeína, (C) 75 % PVA / 25 % zeína, (D) 62,5 % PVA / 37,5 % zeína, (E) 50 % PVA / 50 % zeína e (F) 37,5 % PVA / 62,5 % zeína.	53
Figura 4.4 – Histogramas de tamanho das fibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i> . (A) 100 % PVA / 0 % zeína, (B) 87,5 % PVA / 12,5 % zeína, (C) 75 % PVA / 25 % zeína, (D) 62,5 % PVA / 37,5 % zeína, (E) 50 % PVA / 50 % zeína e (F) 37,5 % PVA / 62,5 % zeína.	55
Figura 4.5 – Espectros de FTIR das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i>	56
Figura 4.6 – Ângulo de contato aparente com água das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i> e dos filmes controle com 100 % PVA e 100 % zeína.....	57
Figura 4.7 – Taxa de mudança da molhabilidade das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i> e dos filmes controle com 100 % PVA e 100 % zeína.....	59
Figura 4.8 – Permeabilidade ao vapor d'água das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i> e dos filmes controle com 100 % PVA e 100 % zeína.....	61

Figura 4.9 – Massa remanescente ao longo do tempo do ensaio de erosão das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i>	63
Figura 4.10 – Modelo de pseudo-segunda ordem aplicado aos dados do ensaio de erosão das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i>	65
Figura 4.11 – Ensaio de suscetibilidade fúngica das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por <i>solution blow spinning</i>	66
Figura 4.12 – Micrografias eletrônicas das nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína sem incorporação (A) e com incorporação de zinco produzidas por <i>solution blow spinning</i>	69
Figura 4.13 – Histogramas de tamanho das nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína sem e com incorporação de zinco produzidas por <i>solution blow spinning</i>	70
Figura 4.14 – Pontos de medição da técnica de espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS) (A) e espectros de EDS dos <i>beads</i> e das nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína com incorporação de zinco produzidas por <i>solution blow spinning</i>	72
Figura 4.15 – Espectros de FTIR das mantas de nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína sem e com incorporação de zinco produzidas por <i>solution blow spinning</i> e do nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2$).	73
Figura 4.16 – Perda de massa ao longo do tempo do ensaio de biodegradação das mantas de nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína sem e com incorporação de zinco produzidas por <i>solution blow spinning</i> e dos filmes controle positivo (amido) e negativo (Polietileno de baixa densidade – PEBD).	74
Figura 4.17 – Perfil de liberação de zinco <i>in vitro</i> das mantas de nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína incorporadas com zinco produzidas por <i>solution blow spinning</i>	76
Figura 4.18 – Sementes de soja: (A) conforme recebidas e sem revestimento, (B) com revestimento, (C) com revestimento e magnificação 10x. Revestimento:	

mantas de nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína produzidas por *solution blow spinning*..... 78

Figura A.1 – Viscosidade inerente em função da concentração das soluções poliméricas diluídas de poli(álcool vinílico) (PVA). 96

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são comumente utilizados em diversas aplicações, como em utensílios domésticos, tais como potes e copos, em materiais médicos, compondo próteses e implantes, em fontes alternativas de energia, através da aplicação de polímeros condutores e entre outras. Na agricultura, os polímeros foram inicialmente usados apenas como materiais estruturais para auxiliar o crescimento das plantas. Entretanto, nas últimas décadas, a aplicabilidade dos polímeros se diversificou, abrangendo sistemas de liberação controlada que combatem patógenos e fornecem agentes bioativos, como micronutrientes, essenciais para diversos processos de desenvolvimento inerentes às sementes, como a germinação, o crescimento vegetal e a resistência a doenças e estresses abióticos [1].

A semente constitui o elemento fundamental para a perpetuação e o incremento da produtividade agrônômica, sendo responsável pelo estabelecimento de aproximadamente 90% das culturas alimentares [2]. Dessa forma, a demanda por sementes de elevada qualidade, que ofereçam resistência a patógenos e de manuseio facilitado, são alguns dos principais fatores responsáveis por impulsionar o crescimento do mercado de sementes, que movimentou cerca de 1,8 bilhões de dólares em 2019 e espera-se que se movimente 3 bilhões de dólares até 2025 [3].

A insuficiência de micronutrientes no solo é um desafio global que compromete o desenvolvimento das sementes e, conseqüentemente, a produtividade agrícola. Esses elementos são imprescindíveis para o desenvolvimento vegetal e para a manutenção do sistema imunológico das plantas, evidenciando a necessidade de intervenções e tratamentos que auxiliem na correção dessa deficiência, como o desenvolvimento e aplicação de revestimentos poliméricos [4].

No espectro de inovações com potencial para desenvolver e transformar o setor agroalimentar, as nanofibras poliméricas emergem como uma solução

promissora. Estas estruturas nanométricas são reconhecidas por sua capacidade de liberação controlada, além de permitir a ampliação da eficiência produtiva, a segurança alimentar e o crescimento econômico na agricultura. Dentre as técnicas de fiação, a eletrofiação e *solution blow spinning* destacam-se na vanguarda da produção de nanomateriais, devido à sua economia, simplicidade e adaptabilidade, permitindo atender às exigências específicas de aplicações agrícolas, desde a liberação controlada de agroquímicos até o suporte para o crescimento de plantas [5]. No entanto, na literatura existem lacunas passíveis de serem exploradas, as quais englobam a produção de nanofibras a partir de blendas poliméricas por meio da técnica de *solution blow spinning*, destinadas à sistemas de liberação de micronutrientes aplicados como revestimentos ativos de sementes.

Diante do exposto, o presente estudo teve como **objetivo geral** desenvolver nanofibras poliméricas a partir de poli(álcool vinílico) e zeína, além de incorporar micronutrientes para que as mesmas possam ser utilizadas como revestimentos de sementes, fornecendo esses elementos durante a germinação e desenvolvimento das plantas.

Adicionalmente, os **objetivos específicos** foram estudar o efeito da proporção de poli(álcool vinílico) e zeína nas propriedades morfológicas, físicas, de barreira e degradação das nanofibras produzidas, estudar o efeito da proporção de poli(álcool vinílico) e zeína na capacidade das nanofibras produzidas atuarem como substrato para crescimento de microrganismos, avaliar a cinética de liberação das nanofibras de poli(álcool vinílico) e zeína incorporadas com micronutriente, assim como analisar o efeito do revestimento de sementes por nanofibras incorporadas com micronutriente em parâmetros de qualidade de sementes.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Polímeros

Um polímero é definido como sendo uma substância composta por macromoléculas, as quais são compostas por unidades repetitivas e apresentam alta massa molar, com massas molares que variam de alguns milhares a milhões de gramas por molécula [6]. Essa definição inferida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) abrange uma ampla gama de substâncias, de origem natural ou sintética.

Os polímeros naturais, ou biopolímeros, são aqueles oriundos de fontes naturais e que possuem composições e estruturas específicas que lhes permitem desempenhar funções biológicas de extrema importância. Exemplos clássicos de polímeros naturais são a celulose (constituente das paredes celulares das plantas), proteínas (enzimas, anticorpos, etc.), ácidos nucleicos (DNA e RNA), entre outros. Em contraste, os polímeros sintéticos são polímeros projetados quimicamente para ter propriedades particulares para aplicações específicas. Uma grande parte dos polímeros sintéticos são obtidos a partir de monômeros que são subprodutos da refinação do petróleo. Polietileno, polipropileno e poliestireno são apenas alguns exemplos comuns de polímeros derivados do petróleo [7].

Os polímeros sintéticos, provenientes majoritariamente de fontes petroquímicas, têm sido tradicionalmente classificados como plásticos convencionais. Estes, devido à sua versatilidade e custo-benefício, dominam diversos segmentos da indústria. Entretanto, a ausência de degradabilidade em um curto espaço de tempo desses polímeros vem se tornando uma preocupação de âmbito mundial, principalmente quando se refere a questões ambientais. Visando minimizar ou eliminar os impactos causados pelos plásticos convencionais ao meio ambiente, a substituição desses polímeros por outros com capacidade de biodegradação, tem sido bastante estudada por

pesquisadores. Estes polímeros, ao contrário dos plásticos convencionais, são capazes de serem degradados em componentes naturais, tais como biomassa, H₂O e CO₂, sob condições específicas, geralmente pela ação de microrganismos [8].

2.1.1 Poli(álcool vinílico)

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero sintético linear, caracterizado por possuir uma cadeia de carbono-carbono, como sua estrutura principal, e grupos funcionais hidroxila (-OH). É produzido por meio de alcoólise parcial ou total do poli(acetato de vinila), cujos grupos acetatos (-OCOCH₃) são removidos e substituídos por hidroxilas (Figura 2.1 A). O PVA geralmente é classificado em dois grupos, parcialmente substituído (Figura 2.1 B) e completamente substituído (Figura 2.1 C) [9,10]. O PVA é tipicamente comercializado na faixa de 87 a 99 % de porcentagem de hidroxilação, sendo que se a porcentagem for maior que 98 %, ele é considerado totalmente substituído.

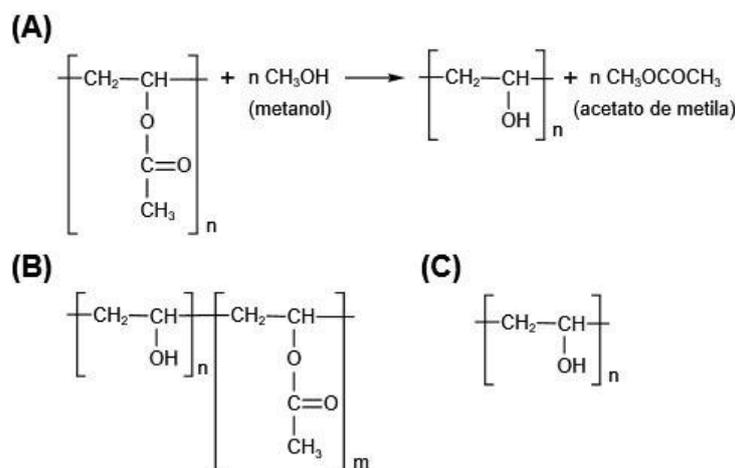


Figura 2.1 – (A) Produção do poli(álcool vinílico) através da alcoólise do poli(acetato de vinila) e fórmulas estruturais do poli(álcool vinílico) parcialmente substituído (B) e totalmente substituído (C).

A porcentagem de hidroxilação determina as propriedades físicas, químicas e mecânicas do PVA, além de influenciar na sua solubilidade em água e na sua capacidade de cristalização. Um maior grau de hidroxilação resulta numa maior capacidade de cristalização do PVA, devido a menor quantidade de grupos acetatos, um grupo lateral volumoso, e maior quantidade de pontes de hidrogênio entre as cadeias poliméricas. Portanto, um maior grau de hidroxilação resulta em menor solubilidade em água a temperatura ambiente, maior resistência a solventes e maior resistência mecânica [9,11].

Além de ser altamente solúvel em água e resistente a maioria dos solventes orgânicos, o PVA possui excelentes propriedades de formação de filme, emulsificação e adesiva, tornando-o adaptável para várias aplicações e amplo uso industrial, sendo utilizado na indústria têxtil, alimentícia, farmacêutica, construção civil, entre outras. Exemplos de aplicação do PVA incluem filmes de embalagem solúveis em água, adesivos, agente têxtil de acabamento, revestimentos, espessante [12]. Também é resistente a óleo e graxas, inodoro, não tóxico, biocompatível, aprovado pela *Food and Drug Administration* (FDA) para uso em contato com produtos alimentícios e biodegradável [9,12].

DeMerlis e Schoneker (2003) [10] realizaram uma revisão de literatura acerca da toxicidade do PVA ao ser ingerido por seres vivos. Os autores avaliaram diversos trabalhos científicos de outros grupos de pesquisa que avaliaram a toxicidade aguda (dose única ou múltiplas em 24h), subaguda (dose múltiplas em dias/semanas), subcrônica (dose múltiplas com menor concentração em semanas/meses) e genotoxicidade (alteração do material genético) do PVA. Os principais resultados observados pelos autores mostraram que o PVA possui uma toxicidade aguda oral muito baixa, com DL_{50} (dose letal para levar 50 % de uma população a óbito) na faixa de 15 a 20 g kg^{-1} , e que não causa efeito mutagênico. Além disso, ao avaliarem os resultados de absorção pelo trato gastrointestinal (dose única) e bioacumulação (dose múltiplas em dias) em ratos, os autores verificaram que a maioria da dosagem ingerida foi recuperada nas fezes e menos de 0,2 % da dosagem foi identificada na urina, indicando que o PVA é muito pouco absorvido pelo trato gastrointestinal e não acumula no corpo.

Desde a década de 1930, estudos têm sido realizados acerca da biodegradabilidade do PVA, em diversos meios, tais como solo, composto orgânico, ambiente aquático, lodo de esgoto, entre outros. Os primeiros microrganismos capazes de assimilar o PVA como sua única fonte de carbono foram as *Pseudomonas*, obtidas a partir de amostras de solo. As *Pseudomonas* são bactérias presentes em ambientes variados, principalmente no solo, matéria orgânica em decomposição, vegetação e água. Essas bactérias têm a capacidade de degradar o PVA devido ao fato de produzirem enzimas oxidase e hidrolase que realizam a clivagem das ligações C–C ao longo das cadeias poliméricas [13,14], conforme exposto na esquematização simplificada apresentada na Figura 2.2. Entretanto, como o solo é um ambiente complexo, com a presença diferentes tipos e concentrações de microrganismos, a biodegradação do PVA em solo não é tão eficaz, quando comparado a outros polímeros biodegradáveis.

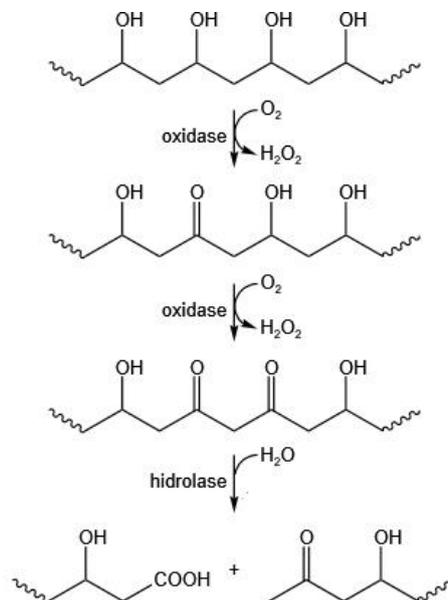


Figura 2.2 – Reações de degradação simplificadas do poli(álcool vinílico) (PVA) mediadas pelas enzimas oxidase e hidrolase, adaptado de Chiellini *et al.* (2003) [13].

Liu *et al.* (2023) [15] e Mittal *et al.* (2023) [16] estudaram a biodegradação, por meio da verificação da perda de massa, de amostras de filme de PVA enterradas em solo (local de retirada não especificado) e verificaram uma perda de massa de aproximadamente 10,3 % (após estudo de 90 dias) e 16,4 % (após estudo de 180 dias), respectivamente. O estudo realizado por Mittal *et al.* (2023) [16], que teve como objetivo avaliar a biodegradação de filmes de PVA e amido, na proporção de 50/50, permitiu inferir que a mistura com o amido aumentou a perda de massa de 16,4 para 59 % (após estudo de 180 dias). Já Yun *et al.* (2017) [17] ao estudarem a respeito da biodegradação de amostras de filmes de PVA e quitosana, na proporção de 50/50, em solo (retirado de um campo agrícola), verificaram uma perda de massa superior a 50 % (após 180 dias de estudo). Sendo assim, os resultados dos estudos citados anteriormente, demonstram que a biodegradabilidade de materiais a base de PVA pode ser aprimorada por meio da combinação com outros polímeros biodegradáveis.

2.1.2 Zeína

A zeína é um polímero natural e encontra-se dentro da classe das prolaminas, por ser uma proteína de armazenamento vegetal que desempenha um papel importante no armazenamento de nutrientes utilizados pela planta em estágios posteriores de seu desenvolvimento, principalmente em cereais, correspondendo a cerca de 50 % das proteínas totais do endosperma dos grãos de milho (*Zea mays*) [18]. Por se tratar de uma proteína, é constituída por aminoácidos (Figura 2.3 A), os quais estão interligados através de ligações peptídicas (Figura 2.3 B). De maneira mais específica, a sua composição é majoritariamente de aminoácidos hidrofóbicos, incluindo a leucina (cerca de 20 %), prolina (cerca de 10 %), alanina (cerca de 10 %) e fenilalanina (cerca de 7 %), e minoritariamente de aminoácidos hidrofílicos, como o ácido glutâmico (cerca de 20 a 25 %) [18,19].

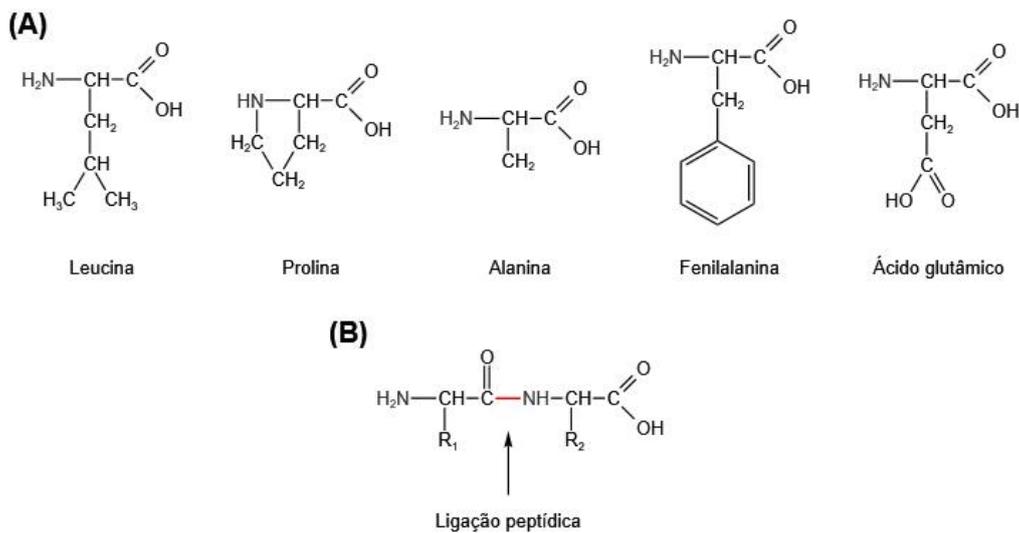


Figura 2.3 – (A) Exemplos de aminoácidos constituintes da zeína. (B) Exemplificação de ligação peptídica.

Além disso, a zeína é composta por diferentes peptídeos insolúveis em água e com variadas massas molares e graus de solubilidades. Esses peptídeos são categorizados como α -zeína, β -zeína, γ -zeína e δ -zeína, cada qual com características distintas [18].

Em relação as composições, as α -zeínas são constituídas por polipeptídios de massa molar igual a 19000 e 22000 g mol⁻¹, com cerca de 210 a 220 e 240 a 245 resíduos de aminoácidos na sua estrutura, respectivamente. Além disso, também são caracterizadas por possuir unidades de repetição altamente homólogas e alto teor de estruturas α -hélice. As β -zeínas são estruturalmente compostas por polipeptídios com uma massa molar de 14000 g mol⁻¹, englobando cerca de 160 resíduos de aminoácidos. Essas proteínas também exibem um conteúdo reduzido de estruturas α -hélice, sendo que a maior parte de suas sequências de aminoácidos se organiza em conformações de folhas- β ou em estruturas desordenadas (*random coil*) [18,20–22].

Já as γ -zeínas são formadas por polipeptídios com massas molares de 16000 e 27000 g mol⁻¹, contendo aproximadamente 160 e 200 resíduos de aminoácidos em suas estruturas, respectivamente. Elas são caracterizadas por uma distribuição equitativa de estruturas α -hélice e folhas- β , que juntas

compõem mais de 50 % das estruturas secundárias presentes. Por fim, as δ -zeínas são compostas por polipeptídios com massa molar de 10000 g mol^{-1} , e cerca de 130 resíduos de aminoácidos em sua estrutura. Diferenciam-se das demais por não apresentarem repetições sequenciais de aminoácidos ou uma estrutura de domínio bem definida [18,20–22].

Em relação a sua solubilidade, as α -zeínas são altamente solúveis em soluções alcoólicas concentradas (entre 70 e 95 %), o que facilita e reduz o custo de sua extração, tendo assim maior potencial tecnológico. Já as β , γ e δ -zeínas possuem maior solubilidade em soluções alcoólicas menos concentradas, por serem zeínas mais hidrofílicas do que as α -zeínas, devido a diferenças na composição e sequência de aminoácidos quando comparadas com as α -zeínas [21,22].

Destacando-se frente aos polímeros sintéticos, uma das virtudes intrínsecas à zeína é sua alta biodegradabilidade. Tal propriedade se dá devido ao fato deste polímero natural ser uma proteína, que quando expostas a ambientes propícios à atuação de microrganismos, como o solo, são submetidas à ação de proteases. Essas enzimas catalisam a hidrólise das ligações peptídicas, fragmentando essas proteínas em peptídeos menores e aminoácidos, que, subsequentemente, são metabolizados e aproveitados como fonte de carbono e nitrogênio [23], conforme esquematização simplificada apresentada na Figura 2.4.

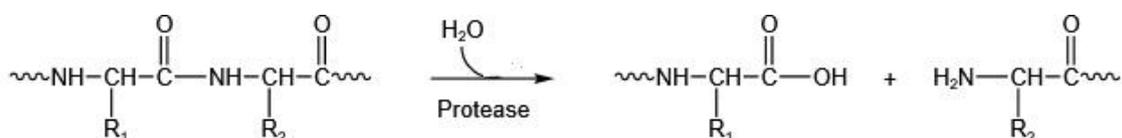


Figura 2.4 – Reação de hidrólise simplificada de polipeptídios.

Atualmente, as zeínas, disponíveis no mercado, são predominantemente extraídas do glúten de milho, um subproduto da indústria de produção de amido e de bioetanol, por meio de extrações utilizando soluções alcoólicas altamente

concentradas (> 85 %) [24]. Vale salientar que as zeínas disponíveis comercialmente são compostas majoritariamente pela α -zeína, a qual representa cerca de 70 a 80 % do total de zeína. Em contraste, as variantes β , γ e δ -zeínas correspondem, respectivamente, cerca de 10-15 %, 10-20 % e menos de 10 % do total de zeína [18,20–22]. Além disso, as β , γ e δ -zeínas são conhecidas por serem mais propensas a gelificação, um comportamento que pode comprometer propriedades desejáveis em aplicações tecnológicas, como flexibilidade e uniformidade. Por exemplo, a gelificação pode levar à formação de estruturas mais rígidas e heterogêneas, o que não é ideal para a fabricação de filmes finos e uniformes [18,22].

Devido a sua composição de aminoácidos hidrofóbicos, as zeínas possuem uma natureza de alta hidrofobicidade, o que as tornam insolúvel em água e lhe conferem uma excelente propriedade de barreira ao vapor d'água, mas que em contrapartida, as fazem ser candidatas desejáveis para aplicações na indústria de alimentos, farmacêutica, biomédica, entre outras. Associado a biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixa toxicidade inerente desse material, diversas são as possibilidades de aplicação, como por exemplo, filmes para embalagens, revestimentos e sistemas de liberação controlada [25–27].

Pena-Serna *et al.* (2016) [28], por exemplo, avaliaram a utilização de zeína plastificada com glicerol e ácido oleico como revestimento de queijo do tipo minas padrão. Para isso, as amostras controles de queijos (embalados com filme de polietileno e sem embalagem) e os pedaços de queijo revestidos a partir da submersão em solução de zeína em álcool etílico 95 % adicionada de glicerol e ácido oleico foram analisados quanto as propriedades químicas e físico-químicas do queijo ao longo de 56 dias de armazenamento à 3,8 °C. Dentre os resultados obtidos, os autores destacam que o revestimento de zeína promoveu reduções na contaminação microbiológica, na variação de massa e na perda de umidade ao longo do armazenamento, retardando assim, a degradação das características físico-químicas do queijo revestidos quando comparados as amostras controles. Logo, concluíram que apesar de serem necessários estudos

adicionais, a aplicação desse material desenvolvido como um revestimento ativo mostra-se uma alternativa viável para a conservação e segurança dos alimentos.

Kashiri *et al.* (2017) [29] também tiveram como objetivo desenvolver um revestimento ativo à base de zeína, mas a partir de soluções aquosas de álcool etílico 80 % adicionadas de glicerol e com a incorporação de óleo essencial de *Zataria multiflora* Boiss, uma planta medicinal rica em compostos fenólicos, como carvacrol e timol, nativa do Irã, Paquistão e Afeganistão. Com esse propósito, foram avaliadas a cinética de liberação controlada de carvacrol e timol, assim como a atividade antimicrobiana contra *Listeria monocytogenes* e *Escherichia coli*. Sendo relatado pelos autores que a liberação ocorreu em duas etapas, sendo uma rápida seguida de uma lenta, atingindo o equilíbrio após cerca de 70 a 80 h de ensaio. Adicionalmente, as análises antimicrobianas em fase líquida apontaram que os fenólicos liberados foram eficazes na redução das unidades formadoras de colônias (UFC), corroborando a eficácia antimicrobiana do revestimento. Pelo exposto, os autores concluíram que o filme desenvolvido apresenta viabilidade de aplicação como um sistema de liberação e tem potencial para ser aplicado como revestimento antimicrobiano para alimentos.

Entretanto, vale ressaltar que filmes produzidos totalmente com zeína são frágeis, quebradiços e com baixa flexibilidade, dificultando o seu manuseio e aplicação. Por isso, o uso de plastificantes [30] ou a realização de modificação química [31] mostra-se necessário para melhorar as propriedades mecânicas da zeína. Diante disso, a formação de blendas poliméricas obtidas a partir da mistura com outros polímeros pode ser uma alternativa para a problemática [32].

2.2 Blendas poliméricas

Blendas poliméricas são geralmente definidas como sendo uma mistura de pelo menos duas substâncias macromoleculares, polímeros ou copolímeros, que podem ser tanto homogêneos ou heterogêneos no nível molecular, podendo assim ser classificadas como miscíveis e imiscíveis [33].

Blendas miscíveis são aquelas em que os polímeros constituintes se misturam completamente, resultando em uma única fase com propriedades intermediárias, proveniente da combinação das características individuais dos polímeros envolvidos. Entretanto, a completa miscibilidade entre dois polímeros é uma exceção, ocorrendo somente entre alguns polímeros, como o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA) (Figura 2.5 A), por exemplo. Logo, blendas parcialmente miscíveis são mais comuns de serem observadas e caracterizam-se por serem formadas por polímeros que interagem até certo grau, apresentando fases homogêneas e heterogêneas. Em contraste, as blendas imiscíveis apresentam duas ou mais fases distintas, como o poliestireno (PS) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA) (Figura 2.5 B), nas quais cada polímero retém suas propriedades individuais, fazendo com que a blenda não apresente uniformidade nas propriedades ao longo de sua extensão [33,34].

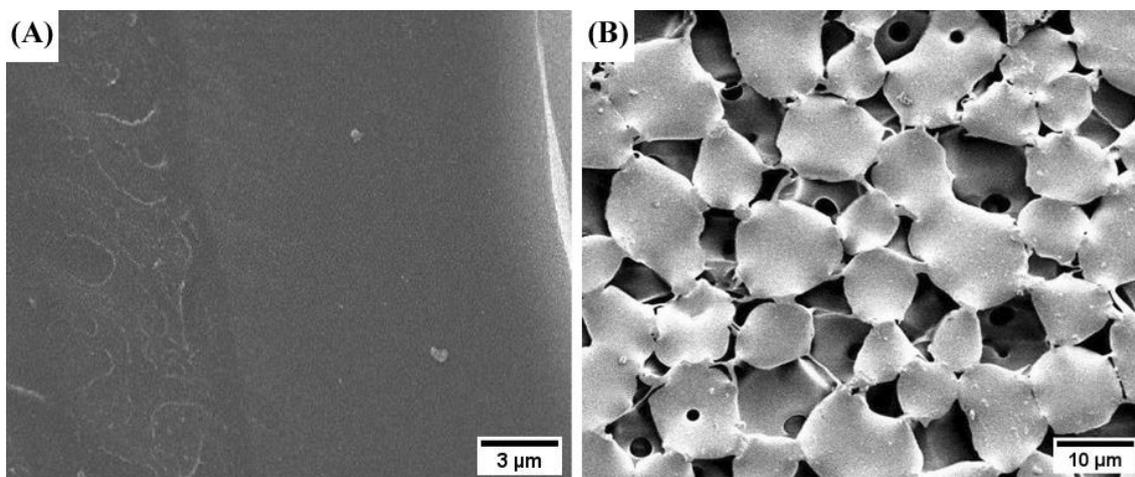


Figura 2.5 – Exemplo de blenda miscível (A), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) / poli(metacrilato de metila) (PMMA), e blenda imiscível (B), poliestireno (PS) / poli(metacrilato de metila) (PMMA). Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) adaptadas de Ma *et al.* (2007) [35] e Mathur e Sharma (2016) [36], respectivamente.

Na literatura é crescente o interesse pela mistura de polímeros, tendo em vista que é considerado um método fácil e barato de se desenvolver novos

materiais poliméricos com propriedades definidas pela correta seleção dos polímeros componentes. Consequentemente, métodos que visam melhorar a compatibilidade entre dois polímeros tem sido objeto de estudo de diversos grupos de pesquisa. A utilização de agentes compatibilizantes, reticulantes e grafitizantes são algumas das abordagens aplicadas para melhorar a miscibilidade [34].

Gross *et al.* (2023) [37], por exemplo, investigaram o impacto de diferentes concentrações de maleato de monobutila (MBM) (0 a 20 % m/m de polímero) como compatibilizante em uma mistura composta por 80 % de poli(ácido láctico) (PLA) e 20 % de poli(álcool vinílico) (PVA). A partir das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi constatado que, nas amostras sem a presença de MBM, havia clara distinção entre duas fases, sendo uma do PLA formando uma matriz contínua, enquanto a do PVA se distribuía de forma dispersa. Notavelmente, não havia aderência entre elas, sinalizando a imiscibilidade entre os dois polímeros. Ao incorporar o MBM, observou-se que o aumento de sua concentração resultava em maior adesão entre os polímeros, levando a formação de novas fases contendo ambos os polímeros. Esse fenômeno evidenciou uma compatibilidade parcial induzida pelo compatibilizante (MBM). Além disso, os ensaios mecânicos revelaram que a presença de MBM reduzia a fragilidade da blenda, melhorando sua ductibilidade e conferindo menor rigidez à composição.

Terramoto *et al.* (2001) [38] estudaram a utilização de glioxal, um dialdeído, como agente de reticulação em blenda de 40 % pululano e 60 % poli(álcool vinílico) (PVA). Os autores comparam as micrografias, antes e depois da reticulação, e verificaram que sem a reticulação havia a presença de duas fases distintas, indicando a imiscibilidade dos polímeros, e que com a reticulação havia uma homogeneidade da estrutura do material, indicando a promoção da compatibilidade entre os polímeros. Além disso, os autores verificaram através de ensaios mecânicos que as propriedades mecânicas (resistência mecânica e rigidez) e resistência a água foram aprimoradas com a reticulação.

Tadele *et al.* (2023) [39] realizaram um processo de grafitação da zeína com cloreto de decanoila, um derivado de ácido graxo, para promoção de compatibilização com o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT). Os autores avaliaram os filmes com diversas proporções de zeína modificada e PBAT (70/30, 50/50 e 30/70) e verificaram a partir das micrografias, uniformidade e homogeneidade nas formulações, indicando a compatibilidade entre esses dois materiais. Além disso, também foi observado que as propriedades mecânica, barreira e biodegradação variam com a proporção de zeína modificada e de PBA. Por fim, concluiu-se que estes resultados corroboram a hipótese defendida pelos autores de que a grafitação potencializou a interação entre zeína e PBAT.

Embora o uso desses compostos possa melhorar a compatibilidade e as características das combinações poliméricas, essa abordagem pode não ser a ideal quando se busca a degradação do material como objetivo final.

Wang e Yang (2010) [40], por exemplo, avaliaram a degradação enzimática em solução com lisozima de blendas de policaprolactona (PCL) e quitosana, nas proporções de 50/50 e 25/75, sem e com grafitação do PCL com ácido acrílico para melhoria da compatibilidade entre os polímeros. No entanto, os autores revelaram que, embora a grafitação tenha ampliado consideravelmente as propriedades mecânicas das blendas, sugerindo uma melhor integração dos polímeros, ela comprometeu a degradabilidade das combinações em análise. Fato este foi atribuído à intensas interações intermoleculares entre o PCL grafitado e a quitosana.

No estudo realizado por Kwon *et al.* (2023) [41] foi investigado a biodegradação aeróbica em meio aquático de combinações compostas por 75 % de poli(hidroxi-butilato) (PHB) e polipropileno (PP), utilizando polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP) como agente compatibilizante. Sendo este último reconhecido por otimizar a integração entre o PHB e o PP, minimizando a separação de fases e aprimorando as propriedades mecânicas. Dessa maneira, os autores constataram uma diminuição na biodegradação dessas combinações de 42 para 18 % com a incorporação do MAPP como agente compatibilizante e associaram essa redução com a intensificação da

interação entre PHB e PP, no qual o PP e o próprio MAPP reduziram a acessibilidade dos microrganismos e enzimas ao PHB.

Palsikowski *et al.* (2018) [42] avaliaram a biodegradação em solo de blendas de poli(ácido láctico) (PLA) e poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), dois polímeros conhecidos por serem imiscíveis, nas proporções de 75/25 e 25/75 compatibilizados com um extensor de cadeia comercial (Joncryl®), que possui grupos epóxi capazes de interagir com grupamentos OH e COOH. Os autores verificaram através de medidas de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) que a massa molar relativa de ambas as formulações compatibilizadas reduziu em 30 % após 360 dias de ensaio de biodegradação, enquanto as formulações não compatibilizadas foram consideradas como totalmente biodegradadas após o fim do ensaio.

2.2.1 Blendas de poli(álcool vinil) e zeína

As blendas resultantes da combinação entre poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína são tipicamente categorizadas como imiscíveis. Tal classificação decorre da evidente segregação das fases poliméricas, além de uma redução nas propriedades mecânicas, especialmente quando comparadas às características intrínsecas dos polímeros isolados [43,44]. Dessa forma, a utilização de métodos para aprimorar a interação entre os polímeros é justificada.

Torres *et al.* (2020) [43] desenvolveram blendas de PVA e zeína em diferentes proporções (25/75, 50/50 e 75/25) através da técnica de moldagem por compressão, com o intuito de avaliar tanto as morfologias quanto as propriedades mecânicas das amostras geradas. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que diferentemente das amostras dos polímeros puros, que possuem uma superfície homogênea e íntegra, as amostras das blendas apresentaram clara separação de fases, com presença de vazios interfaciais, indicando uma má adesão entre os dois polímeros. Além disso, os ensaios mecânicos mostraram que a resistência

mecânica das blendas preparadas foi inferior à dos polímeros puros, conforme esperado, confirmando a imiscibilidade entre o PVA e a zeína.

Senna *et al.* (2010) [44] produziram filmes de blendas de PVA e zeína em diferentes proporções (50/50, 30/70, 20/80 e 10/90) por meio da técnica de *casting* e avaliaram as morfologias e propriedades mecânicas das amostras. Além disso, os autores realizam a graftização de ácido acrílico nas moléculas do PVA e zeína através da aplicação de radiação gama. Os resultados apresentados mostraram que para as amostras com alto teor de zeína (blenda 30/70, 20/80 e 10/90) as propriedades mecânicas, realizadas pelo ensaio de punctura (força de punctura e deformação), foram inferiores quando comparadas aos polímeros puros. Esse resultado, associado a separação de fases visualizada na análise de MEV, confirma a imiscibilidade entre os materiais. Contudo, após o processo de graftização, as propriedades mecânicas foram aprimoradas e a separação de fases não é mais observada nas amostras, indicando uma melhora na compatibilidade entre os polímeros.

Paralelamente, com os contínuos avanços no campo da nanotecnologia, métodos convencionais destinados à promoção de compatibilidade entre polímeros, estão sendo progressivamente superados por inovadores procedimentos emergentes de fabricação, como por exemplos, as técnicas de fiação de nanofibras.

2.3 Mantas poliméricas

Mantas poliméricas, cujo uso está em crescente expansão nos últimos anos, são fibras conectadas por emaranhados físicos ou por adesão de contato entre as fibras individuais, sem qualquer tipo de trama entre elas, também chamadas de não tecidos [45,46]. De acordo com relatórios publicados em conjunto pela *Association of the Nonwoven Fabrics Industry* (INDA) e *European Disposables and Nonwovens Association* (EDANA), a produção mundial de não tecidos aumentou de 2,6 milhões de toneladas em 1996 para aproximadamente

8,9 milhões em 2014. Fato este que mostra uma movimentação de cerca de 35 bilhões de dólares e que atende a diversos setores industriais, tais como o setor de vestuário, automotivo, filtração, embalagens, entre outros [46]. Além disso, indo na contramão de diversas indústrias, a produção mundial de não tecidos na Europa durante a pandemia de SARS-CoV-2 (2019-2021) aumentou em aproximadamente 9 % [47], principalmente devido a demandas dos setores de filtração, higiene e médico.

As técnicas de fiação por fusão e fiação por sopro em fusão são algumas das mais aplicadas para a produção de fibras atualmente [45]. Entretanto, com o avanço da tecnologia e principalmente da nanotecnologia, a técnica de eletrofiação tem se tornado cada vez mais industrializada, sendo a mais utilizada para a fabricação de fibras nanométricas, também denominadas nanofibras. As soluções elaboradas para a obtenção das nanofibras são compostas por um ou mais polímeros solubilizados em um solvente, o que possibilita o uso de polímeros sintéticos como também de polímeros naturais, assim como, o desenvolvimento de blendas.

A produção de nanofibras poliméricas por eletrofiação consiste na utilização de uma fonte de alta tensão entre a ponta de um tubo capilar metálico, por onde será ejetado a solução polimérica, e um coletor metálico, de forma que um campo elétrico será gerado. À medida que é ejetada, a solução carrega-se eletricamente e quando a força eletrostática repulsiva gerada dentro dessa solução superar as forças da tensão superficial, a ponta da solução se transforma em um formato cônico conhecido com cone de Taylor. A partir dele, a solução polimérica é estirada em direção ao coletor. Enquanto isso, o solvente é evaporado e a fibra polimérica é obtida [48,49].

Aluigi *et al.* (2017) [50] comparou a produção de blendas de queratina e poliamida 6 em diferentes proporções (30/70, 50/50 e 70/30) pela técnica de *casting* e de eletrofiação. Os resultados apresentados pelos autores, principalmente os de microscopia eletrônica de varredura, mostraram que filmes produzidos por *casting* possuem clara separação de fase, indicando má adesão entre os polímeros e, conseqüentemente, imiscibilidade. Em contrapartida, as

fibras obtidas por eletrofiação apresentaram boa homogeneidade, com superfície lisa e sem separação de fase evidente. Essa observação foi atribuída a rápida evaporação do solvente durante o processo de eletrofiação, dificultando assim, a separação de fases. Portanto, ficou constatado a viabilidade da produção de novos materiais a partir de polímeros imiscíveis por eletrofiação.

Apesar da capacidade de produzir blendas a partir de polímeros imiscíveis, algumas são as desvantagens presentes na técnica de eletrofiação, tais como, baixa taxa de produção, necessidade de altas tensões (acima de 5 kV) para geração do campo elétrico e de um coletor condutivo. Partindo deste pressuposto, técnicas alternativas podem ser aplicadas, como por exemplo, a técnica *solution blow spinning*.

2.3.1 *Solution blow spinning*

A técnica *solution blow spinning*, também conhecida como fiação por sopro em solução ou, simplesmente, SBS, foi desenvolvida e patenteada por Medeiros *et al.* (2009) [51], em projeto realizado em parceria entre a Embrapa Instrumentação e o *United States Department of Agriculture (USDA)*, para produção de fibras (na escala micro e nanométrica) a partir de soluções poliméricas. O processo de fiação consiste na combinação dos princípios da fiação por sopro em fusão e da eletrofiação. Para isso, essa técnica envolve a utilização de um bico interno, por onde passa a solução polimérica bombeada, e um bico concêntrico externo que fornece o ar pressurizado, como esquematizado na Figura 2.6 A.

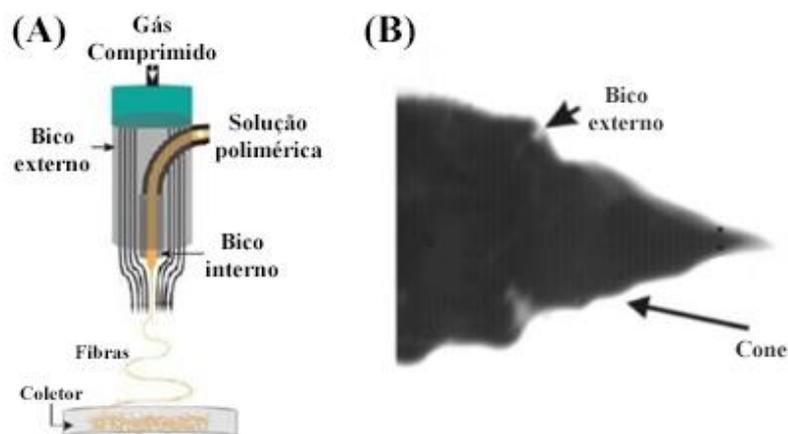


Figura 2.6 – Representação simplificada do esquema de bicos concêntricos (A) e deformação em um formato cônico da solução polimérica ejetada (B). Imagens adaptadas de Daristotle *et al.* (2016) [52] e Medeiros *et al.* (2009) [51], respectivamente.

A técnica de SBS faz uso do princípio de Bernoulli, cuja pressão é convertida em energia cinética, assim, à medida que o ar pressurizado sai do bico externo, ocorre uma queda em sua pressão, aumentando assim, a energia cinética e, conseqüentemente, sua velocidade. A queda na pressão do ar no centro do jato leva a criação de uma força motriz responsável pela aceleração da solução polimérica. Além disso, a alta velocidade do ar também induz o cisalhamento na superfície da solução polimérica, que ao ser ejetada, sofre uma deformação em um formato cônico (Figura 2.6 B), semelhante ao cone de Taylor formado pela técnica de eletrofiação. Dessa forma, quando a força motriz gerada pelo ar supera as forças da tensão superficial, a solução é lançada em direção ao coletor e, enquanto ocorre o estiramento, o solvente é evaporado, criando uma estrutura de fibra sólida [51,52]. Na Figura 2.7, encontra-se o esquema da estrutura básica necessária para realização da técnica de *solution blow spinning*.

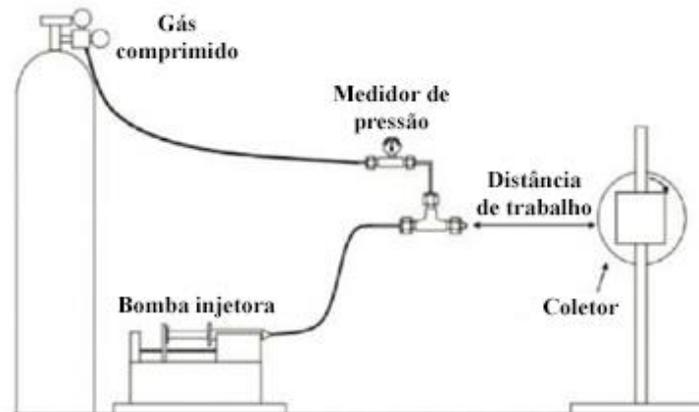


Figura 2.7 – Representação esquemática simplificada da estrutura necessária da técnica de *solution blow spinning*. Adaptado de Medeiros *et al.* (2009) [51].

A produção de nanofibras a partir de soluções poliméricas pode ser influenciada por diversos parâmetros, os quais são categorizados entre as propriedades da solução (concentração, viscosidade e tensão superficial), condições ambientes (umidade e temperatura) e variáveis de processo (taxa de alimentação da solução, distância entre o bico e o coletor, pressão do ar comprimido, entre outros) [53,54]. Outro ponto crucial a ser levando em consideração para realizar uma fiação por SBS, é a escolha correta do solvente a ser utilizado na elaboração da solução polimérica, tendo em vista que o uso de solventes com tensão superficial inerente excepcionalmente alta ou baixa pode causar dificuldades na formação da fibra. Solventes com baixa volatilidade, como a água, apresentam baixa taxa de evaporação e podem fazer com que as fibras não completamente secas cheguem ao coletor, resultando na destruição da morfologia fibrilar pelas moléculas poliméricas que se colidem [52].

Miranda *et al.* (2019) [55], por exemplo, produziram fibras de poliestireno utilizando dois solventes com volatilidades distintas, um mais volátil (tolueno) e um menos volátil (óleo de laranja), pela técnica de *solution blow spinning*. Primeiramente, os autores avaliaram a taxa de evaporação de cada solvente e verificaram que o óleo de laranja possui uma taxa evaporação aproximadamente

20 vezes menor do que tolueno, indicando que de fato o óleo de laranja é um solvente menos volátil. Além disso, verificaram que esse comportamento (menor volatilidade) também é observado nas soluções poliméricas. Após a obtenção das fibras, a morfologia foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura, no qual foi possível verificar que regiões não fibrosas foram observadas nas amostras de fibras obtidas a partir de soluções poliméricas utilizando óleo de laranja como solvente. Os autores associam essas áreas não fibrosas com a baixa taxa de evaporação do solvente, causando a colisão de fibras e/ou *beads* úmidos se com a superfície do coletor, formando um filme contínuo.

Atualmente, a utilização de solventes pouco voláteis é um fator limitante da técnica SBS e, ainda, pouco explorado. Diante disso, uma alternativa para viabilizar a formação de fibras a partir de soluções menos voláteis pela técnica de *solution blow spinning*, seria aumentar a temperatura da solução polimérica e do ambiente ou utilizar distâncias de trabalho muito altas (> 50 cm) para facilitar a evaporação do solvente [52]. Essas modificações, por exemplo, podem possibilitar a obtenção de fibras de poli(álcool vinílico) (PVA), zeína, ou até mesmo, da mistura desses dois polímeros, uma vez que o PVA é extremamente hidrofílico e solúvel em solvente pouco volátil.

2.3.2 Fibras de poli(álcool vinílico)

Na literatura poucos são os estudos que abordam o desenvolvimento de fibras de poli(álcool vinílico) (PVA) puro ou misturado a outros polímeros por meio da técnica de *solution blow spinning*, devido às limitações tecnológicas deste método, sendo está uma lacuna passível de ser explorada. Um dos primeiros trabalhos a utilizar água como solvente na técnica de *solution blow spinning* foi de Santos *et al.* (2016) [56]. Os autores buscaram a produção de micro e nanofibras de PVA através do uso de aquecimento (bico de Bunsen) para aprimorar a evaporação do solvente e permitir a produção das fibras. Para isso, utilizaram dois *grades* de PVA, um com maior massa molar ($118000 \text{ g mol}^{-1}$) e

um com menor massa molar (49000 g mol^{-1}), e produziram soluções poliméricas com diferentes concentrações (12, 16 e 20 % – $\text{g } 100 \text{ mL}^{-1}$). Os resultados apresentados pelos autores mostram que as soluções poliméricas preparadas utilizando o *grade* de menor massa molar foi passível de fiação em todas as concentrações testadas, com a formação de fibras e com aumento no diâmetro das fibras a medida que a concentração polimérica é maior, conforme esperado. Já o *grade* de maior massa molar foi somente passível de fiação nas concentrações de 12 e 16 %, devido a entupimento do bico de fiação, provavelmente, causado pela maior viscosidade da solução com a concentração de 20 %.

De Barros *et al.* (2024) [57] produziram nanofibras de PVA incorporada com compostos fenólicos utilizando extratos aquosos de plantas (farelo de cacau, polpa de açaí, casca de jabuticaba e resíduo de cenoura) na concentração de 12 % por meio da técnica *solution blow spinning*. Com esse propósito, o aparato da técnica foi adaptado para possibilitar o uso de soluções poliméricas aquecidas e ar comprimido aquecido para elevar a taxa de evaporação do solvente, os extratos aquosos. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura apresentados mostraram que nanofibras foram obtidas. No estudo, os autores também constataram que além dos compostos fenólicos terem sido incorporados com sucesso às fibras, o polímero ainda os protegeu da degradação oxidativa por luz e alta temperatura. Além disso, os autores revestiram morangos com as nanofibras desenvolvidas e verificaram o aumento da vida de prateleira das amostras revestidas com nanofibras incorporadas com compostos fenólicos durante o armazenamento sob refrigeração em câmara fria (5°C) durante 9 dias. Por fim, foi possível comprovar a viabilidade tecnológica da aplicação das fibras poliméricas de PVA como um revestimento ativo.

Cerqueira *et al.* (2023) [58] produziram fibras de PVA e quitosana utilizando água como solvente por meio da técnica de *solution blow spinning*. A quitosana é um polímero conhecido por sua dificuldade de processamento em fibras, devido à baixa solubilidade em solventes orgânicos e alta viscosidade das soluções poliméricas, que dificultam o estiramento. Para contornar os desafios e possibilitar a obtenção de fibras com quitosana, os autores realizaram a fiação

de diferentes proporções de PVA e quitosana (92/8, 88/12 e 84/16) em uma câmara aquecida, para elevar a taxa de evaporação do solvente. Resultados de microscopia eletrônica de varredura apresentados pelos autores permitiram verificar que fibras foram produzidas com sucesso. Dessa forma, concluíram que a mistura da quitosana, um material difícil de processamento, com polímeros que possuem maior facilidade de fiação é uma alternativa viável para obtenção de novos materiais.

2.3.3 Fibras de zeína

Liu *et al.* (2016) [59] fizeram um dos primeiros trabalhos envolvendo a produção de fibras de zeína por meio da técnica de *solution blow spinning*. Primeiramente, os autores analisaram o efeito da concentração das soluções poliméricas ao preparar soluções com diferentes concentrações de zeína (20 a 40 % – g 100 mL⁻¹) usando ácido acético como solvente. Dessa maneira, verificaram que em baixas (20 %) e em altas (40 %) concentrações de zeína, a produção de fibras é inviável quando utilizado uma pressão de ar de 70 psi. Fato este atribuído pelos autores a baixa e alta viscosidade da solução polimérica, respectivamente. Em baixa concentrações, os emaranhados entre as cadeias de zeína são muito pouco presentes, o que reduz a capacidade de produzir jatos poliméricos estáveis, produzindo partículas de zeína ao invés de fibras. Já em altas concentrações, a alta presença de emaranhados entre as cadeias de zeína aumenta consideravelmente a viscosidade da solução, o que dificulta o estiramento da solução polimérica, ocorrendo o entupimento do bico de fiação. Ainda nesse estudo, os autores avaliaram o efeito da pressão do ar (40 a 90 psi) sobre a capacidade de fiação de soluções de zeína com concentração de 25 % e verificaram que o aumento na pressão possibilitou a produção de fibras mais finas. Com a utilização de uma pressão de ar mais alta, há um aumento na capacidade de alongamento dos jatos de solução polimérica, acarretando a evaporação do solvente e, posterior, solidificação em fibras mais finas. Entretanto, em pressões de ar muito elevadas (> 80 psi), a taxa de evaporação

do solvente foi demasiadamente elevada, reduzindo assim a capacidade de estiramento da solução polimérica e, conseqüentemente, formando fibras mais grossas.

DeFrates *et al.* (2021) [60] produziram fibras de zeína incorporadas com drogas modelo (cristal violeta, índigo-carmim, rodamina B, rifampicina e azul de alcian) utilizando ácido fórmico como solvente através de um aerógrafo comercial. Para isso, solução polimérica com concentração de zeína de 53 % (g 100 mL⁻¹) foi utilizada, juntamente com pressão do ar de 100 psi. Resultados de microscopia eletrônica de varredura discutido pelos autores mostram a inclusão das drogas modelo não alterou a capacidade de produção de fibras uniformes e com pouca presença de agregados, uma vez que apresentaram morfologias semelhantes aos das fibras de zeína pura. Além disso, ao analisarem a capacidade de liberação das drogas modelos em solução tampão fosfato salino (PBS), os autores verificaram que as fibras de zeína possibilitaram a liberação controlada desses compostos ativos, sendo concluída em até 96h.

2.4 Polímeros na agricultura

Na agricultura, os polímeros vêm sendo objetos de interesses há décadas. Dentre eles, os inertes possuíam maior aplicação inicialmente, tendo em vista que eram amplamente utilizados como materiais estruturais na criação de ambientes benéficos ao crescimento das plantas. Com o avanço da tecnologia aliada a nanotecnologia, os polímeros ganharam mais espaços e estão sendo cada vez mais usados nesse campo de aplicação, principalmente como sistemas de liberação controlada de compostos ativos para as plantas [1,61]. Entretanto, técnicas de produção de nanofibras, como a eletrofiação e o *solution blow spinning*, ainda tem sido pouco empregadas [5].

Sobral *et al.* (2022) [62], por exemplo, produziram nanofibras de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) incorporadas com nitrato de potássio (KNO₃), um fertilizante, utilizando DMF e acetona como solvente e por meio da técnica de

solution blow spinning. Primeiramente, os autores estudaram a influência da razão DMF/acetona (50/50, 60/40, 70/30 e 80/20) na capacidade de produção de fibras e verificaram que o uso de mais de 20 % de acetona implicou no aumento demasiado da volatilidade do solvente, acarretando a redução das capacidades de estiramento da solução polimérica e de produção. Após a seleção da proporção 80/20, fibras de PVDF incorporadas com KNO_3 foram produzidas e, com base nos resultados de microscopia eletrônica de varredura, foi possível inferir que a incorporação do fertilizante promoveu uma morfologia mais grossa e com *beads* às fibras produzidas, fato este que foi associado ao aumento da viscosidade e redução da capacidade de estiramento da solução polimérica. Por fim, os autores também realizaram o ensaio de liberação em água e, por medidas de condutividade, concluíram que as fibras desenvolvidas apresentaram capacidade de liberação de KNO_3 .

Tan *et al.* (2021) [63] produziram nanofibras do tipo *core-shell* de poli(ácido láctico) (PLA) com ureia, um fertilizante, em seu interior por meio da técnica de eletrofiação coaxial. Para isso, foram usados o triclorometano e água como solventes para o PLA e a ureia, respectivamente. Ainda, diferentes concentrações de ureia (10, 20, 30 e 50 % - g 100 ml⁻¹) foram analisadas, enquanto a concentração polimérica foi mantida em 8 %. Sendo assim, a realização da microscopia eletrônica de varredura permitiu inferir que o aumento da concentração de ureia promoveu maiores diâmetros e distribuição de tamanhos das nanofibras produzidas. Os autores também observaram que ao utilizar concentrações muito altas de ureia, parte desse fertilizante não foi encapsulado, ficando presente na superfície externa do PLA. Além disso, ao realizarem os ensaios de liberação realizados em solução tampão fosfato-salino (PBS), foi demonstrado a capacidade das fibras produzidas em atuar como um sistema de liberação lenta de ureia, tendo em vista que aproximadamente 60 % do fertilizante encapsulado foi liberado em 24 dias, chegando a 85 % após 84 dias.

Pelo exposto, fica evidente a eficácia e o crescente emprego de materiais poliméricos no setor agrícola como carreadores de compostos ativos, tais como fertilizantes, herbicidas, pesticidas, micronutrientes, entre outros.

2.4.1 Micronutrientes

Micronutrientes são elementos minerais essenciais tanto para o desenvolvimento das plantas, quanto para o dos humanos e dentro dessa classe encontram-se o cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), zinco (Zn), boro (B) e cloro (Cl) [4]. Nas plantas, esses elementos são encontrados em concentração inferiores à 100 mg kg^{-1} de planta seca e são utilizados por vários processos fisiológicos, como na síntese de proteínas, expressão gênica, manutenção de membranas biológicas e proteção contra danos foto-oxidativos, estresse por calor e doenças [64,65].

Vale ressaltar que apesar do solo, ambiente em que habitam, poder conter quantidade significantes de micronutrientes, diversos fatores podem influenciar a capacidade de absorção pelas plantas [4], afetando assim, os processos fisiológicos e, conseqüentemente, a produção agrícola. Partindo desse pressuposto e levando em consideração que a maioria dos solos brasileiros são ácidos, a calagem é uma prática essencial para aumentar o pH do solo e diminuir a toxicidade de elementos como Al^{3+} e Mn, uma vez que consiste na aplicação de calcário ou outros materiais alcalinos. Contudo, ao reagirem com as formas iônicas dos micronutrientes (cátions) presentes no solo, os compostos empregados no processo de calagem podem resultar na formação de hidróxidos ou óxidos insolúveis. Essa reação química pode levar a uma redução na solubilidade destes micronutrientes, o que, conseqüentemente, interfere na sua absorção pelas plantas, podendo induzir a deficiências nutricionais nas culturas agrícolas [66]. Atualmente, as abordagens agrônômicas em evidência para corrigir essas deficiências são as aplicações via solo e a foliar.

A aplicação de micronutrientes através do solo destaca-se por ser conveniente e efetivo, devido a sua correção lenta, gradual e preventiva. No entanto, maiores quantidades de micronutrientes são necessárias e há a dificuldade em sua distribuição uniforme. Já a aplicação foliar tem sido mais

eficaz na melhoria do rendimento e enriquecimento de grãos, principalmente quando é necessária uma correção rápida e corretiva, em contrapartida, limita-se a uma aplicação em estágios posteriores de crescimento, quando as plantações já estão estabelecidas, além de ser uma tecnologia mais cara [67,68].

Como uma alternativa à essas aplicações tradicionais, Natarelli *et al.* (2021) [69] produziram nanofibras de poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) incorporadas com nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) usando clorofórmio como solvente e por meio da técnica de *solution blow spinning*, para ser utilizado como mantas liberadoras de micronutrientes para plantas. Primeiramente, os autores analisaram a influência da concentração de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0, 0,6, 1,2, 1,8, 2,4 e 3,0 % em relação ao peso do polímero) em soluções poliméricas com concentração de 10 % ($\text{g } 100 \text{ mL}^{-1}$) sobre a morfologia das fibras por meio da microscopia eletrônica de varredura. Dessa maneira, verificaram que o aumento da concentração de zinco promoveu, concomitantemente, a formação de *beads* e particulados, os quais foram associados a aglomeração de nitrato de zinco durante a fiação, uma vez que o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ é insolúvel em clorofórmio.

Ainda no estudo realizado por Natarelli *et al.* (2021) [69], nanofibras com 2,4 % de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ foram submetidas a ensaio de liberação em água, permitindo constatar que 40 % do zinco foi liberado nas primeiras 24h. Os autores relacionaram essa porcentagem às partículas de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ localizadas na superfície das fibras, e também inferiram que o zinco restante se encontra no interior das fibras, podendo ser liberado a medida que o PBAT se degrada. Uma avaliação dos efeitos práticos do uso das mantas desenvolvidas também foi realizada empregando o milho (*Zea mays*) como planta modelo. Dessa maneira, após colocarem mantas de nanofibras com nitrato de zinco em vasos contendo solo deficiente desse nutriente juntamente com sementes de milho, avaliaram certos parâmetros (tamanho da planta, quantidade de zinco nas plantas e no solo) após 45 dias de cultivo. Sendo assim, foi verificado que as mantas produzidas foram capazes de fornecer zinco tanto para as plantas e quanto para o solo, além de possibilitar o crescimento ótimo da vegetação, comprovando assim, a aplicabilidade do material desenvolvido.

Outra abordagem agronômica para correção de deficiências de micronutrientes é o tratamento de sementes, o qual vem sendo considerado uma tecnologia mais econômica e destaca-se por necessitar de menores concentrações de micronutriente, além de possuir fácil aplicação e melhorar o crescimento da muda.

Uma das formas de tratamento de sementes para o uso agrícola atualmente utilizados é o *seed priming*, também conhecido por condicionamento fisiológico, que consiste na hidratação controlada da semente em uma solução de interesse por um período para permitir que eventos metabólicos ocorram sem que haja germinação. Por exemplo, De Castro e Silva *et al.* (2019) [70] estudaram a eficiência de nanoemulsões de óleo de Neem, óleo fixo obtido das sementes e frutos da árvore Neem (*Azadirachta indica*) oriunda do sul da Ásia e conhecido por seu extenso uso como pesticida, no tratamento de sementes de soja contaminadas de fungos *Aspergillus flavus* e *Penicillium citrinum*. Primeiramente, os autores analisaram a atividade fungicida *in vitro* (ensaio de difusão) das nanoemulsões em água (0,5, 1 e 2 e 3 %) e verificaram um aumento no halo de inibição em função do aumento do óleo de Neem na nanoemulsão, indicando que o óleo escolhido possui efeito antifúngico e que as nanoemulsões são efetivas no combate aos fungos estudados. Em seguida, foi observada a eficácia da nanoemulsão no controle fúngico, além de não ter apresentado efeitos fitotóxicos às sementes de soja contaminadas com fungos, mesmo após a 600 min de imersão, e que a taxa de germinação dessas sementes foi aumentada.

Ainda dentro desse contexto, uma outra forma de tratamento de sementes capaz de fornecer compostos de interesse, tais como os micronutrientes, e que vem ganhando espaço no setor agrícola é por meio do revestimento de sementes [68].

2.4.2 Revestimento de sementes

O revestimento de sementes consiste na adesão de materiais úteis, tais como microrganismos, reguladores de crescimento de plantas, micronutrientes e outros produtos químicos, a superfície das sementes. Estes componentes são progressivamente liberados durante o processo de degradação do revestimento, concomitantemente à germinação e ao desenvolvimento inicial da plântula, proporcionando um ambiente propício para o crescimento vegetal [68].

Chandrika *et al.* (2019) [71], por exemplo, revestiram sementes de mamona (*Ricinus communis* L.) com filmes de quitosana e polietilenoglicol (PEG) incorporados com fungos do gênero *Trichoderma* utilizando água como solvente e por meio da técnica de *casting*. Fungos do gênero *Trichoderma* são colonizadores da rizosfera (região onde há o contato entre o solo e as raízes da planta), capazes de produzir metabolitos secundários que são conhecidos por agirem como eliciadores da resposta de defesa contra estresses bióticos e abióticos nas plantações. Os autores observaram um aumento nos parâmetros de qualidade das sementes (taxa de germinação, comprimento da raiz, comprimento da parte aérea) do quando foi utilizado o revestimento, no qual o filme desenvolvido foi efetivo em melhorar para a germinação das sementes e para o crescimento das plantas.

Krishnamoorthy e Rajiv (2018) [72] revestiram sementes de feijão-de-corda (*Vigna unguiculata*) com nanofibras de polivinilpirrolidona (PVP) e poli(dietoxi)fosfazeno (PPZ) produzidas utilizando clorofórmio e etanol como solventes (proporção 80/20) e por meio da técnica de eletrofiação. PVP e PPZ são dois polímeros biocompatíveis e biodegradáveis, em especial o último, devido a sua capacidade de liberar fosfatos e amônia durante a sua degradação. Com base nos resultados obtidos, os autores verificaram uma miscibilidade parcial entre os polímeros, além de discutir a possibilidade de a blenda desenvolvida ser utilizada como um sistema de liberação de duas etapas. A primeira foi descrita com uma liberação inicial de nutriente incorporado ao PVP e a segunda como a liberação daqueles incorporados ao PPZ, além dos próprios nutrientes provenientes da degradação do PPZ.

Em outro estudo, Krishnamoorthy *et al.* (2016) [73] produziram nanofibras de polivinilpirrolidona (PVP) incorporadas com nanopartículas de cobalto utilizando clorofórmio e etanol como solventes (proporção 80/20) e por meio da técnica de eletrospinning. Com o propósito de comprovar a aplicabilidade, sementes de feijão-de-corda (*Vigna unguiculata*), foram revestidas com o material desenvolvido. Sendo assim, os autores compararam o revestimento das sementes realizado por nanofibras e por filme, e verificaram que a formação de nanofibras na superfície das sementes não deixa solvente residual e que a presença de poros no revestimento pode ser benéfica, tendo em vista que possibilita a permeabilidade de gases.

Com base nesses estudos, o desenvolvimento de nanofibras poliméricas enriquecidas com compostos ativos surge como uma tecnologia emergente, promissora e viável para a aplicação em revestimentos de sementes. Esta abordagem não apenas é factível do ponto de vista técnico, mas também representa uma inovação significativa com potencial para avançar práticas agrícolas. A incorporação de compostos ativos nas nanofibras pode otimizar a entrega direcionada de nutrientes e bioestimulantes, melhorando a germinação, o vigor das sementes e a resistência a patógenos, culminando em um aumento na eficiência e na sustentabilidade da produção agrícola.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho, os seguintes polímeros foram utilizados: Poli(álcool vinílico) (PVA) de *grade* POVAL™ 32-97KL¹, com grau de hidrólise entre 95 e 98 % e massa molar viscosimétrica média (\bar{M}_v) estimada em aproximadamente 220000 g mol⁻¹, conforme descrito no APÊNDICE A, fornecido pela empresa Kuraray America Inc. (Houston, USA); e zeína extraída de milho (código do produto Z3625) fornecida pela empresa Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA).

Como solventes para a preparação das soluções poliméricas, foram utilizados água deionizada, obtida a partir de um sistema de osmose reversa, Hidrotek RO-20 Laboratório (Ningbo, China), e ácido acético glacial (reagente ACS e com grau de pureza superior a 99,7 %), fornecido pela empresa Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA).

Para a etapa de revestimento de sementes, sementes de soja da cultivar Monsoy® 6410 IPRO foram utilizadas como semente modelo e nitrato de zinco hexahidratado P.A. ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) com 99,5 % de grau de pureza, fornecido pela empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda. (São Paulo, Brasil), foi utilizado como fonte modelo de micronutrientes.

3.2 Métodos

Este trabalho foi dividido em duas partes principais, denominadas “Produção de nanofibras” e “Revestimento de sementes”, conforme descrito nos tópicos abaixo.

¹ Outros *grades* de poli(álcool vinílico) fornecidos Kuraray America Inc. pelas foram testados, tais como EXCEVAL™ HR-3010 e POVAL™ 8-88, entretanto, nas condições de fiação utilizadas, não foi possível a obtenção de fibras.

3.2.1 Produção de nanofibras

A primeira parte desse trabalho consistiu na fiação de nanofibras de PVA e zeína a partir de soluções poliméricas, utilizando a técnica *solution blow spinning*, e a caracterização físico-química desse material.

3.2.1.1 Preparação e caracterização das soluções poliméricas

Soluções poliméricas de PVA, zeína e suas misturas foram preparadas de acordo com as proporções presentes na Tabela 3.1 para serem caracterizadas reologicamente e utilizadas na fiação. Primeiramente, o PVA foi solubilizado em água deionizada a uma temperatura de aproximadamente 90 °C, sob agitação magnética, e após completa solubilização do polímero (aproximadamente 40 minutos), ácido acético foi adicionado para formar uma solução aquosa de ácido acético 60 %. Após mais 20 minutos homogeneizando, zeína foi adicionada a solução de PVA e mantida sob agitação até completa solubilização. Com isso, soluções com diferentes proporções de PVA e zeína foram obtidas (Figura 3.1).

Tabela 3.1 – Formulações das soluções poliméricas de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína preparadas.

PVA (% – m/m)	Zeína (% – m/m)	Concentração (% – g 100 mL ⁻¹)	Solvente (v/v)
100,0	0,0		
87,5	12,5		
75,0	25,0		
62,5	37,5	8	Ácido acético 60 %
50,0	50,0		
37,5	62,5		
0,0	100,0		



Figura 3.1 – Soluções poliméricas de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína. A partir da esquerda: 100 % PVA / 0 % zeína, 87,5 % PVA / 12,5 % zeína, 75 % PVA / 25 % zeína, 62,5 % PVA / 37,5 % zeína, 50 % PVA / 50 % zeína, 37,5 % PVA / 62,5 % zeína e 0 % PVA / 100 % zeína.

As propriedades reológicas das soluções poliméricas foram obtidas utilizando um reômetro rotacional, marca Anton Paar, modelo Physica MCR301, com uma geometria de cilindros concêntricos entre taxas de cisalhamento de 1 a 500 s^{-1} em $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Essa análise foi realizada nessa temperatura, pois é a mesma em que a solução polimérica foi mantida durante o processo de fiação.

De forma a melhor interpretar os resultados da reologia, foi estimada a taxa de cisalhamento aparente ($\dot{\gamma}_a$) na parede do tubo capilar do sistema de fiação, ou seja, a taxa de cisalhamento que é aplicada a solução polimérica durante o processo de fiação. A estimativa foi realizada a partir da equação reológica descrita por Macosko (1994) [74], conforme demonstrado na Eq. (3.1).

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (3.1)$$

no qual, Q é a vazão volumétrica de solução e R é o raio do tubo capilar.

3.2.1.2 *Solution blow spinning*

A fibras poliméricas de PVA, zeína e suas misturas foram produzidas a partir da técnica *solution blow spinning*, utilizando as proporções indicadas na Tabela 3.1, com exceção da solução com 100 % zeína. Testes preliminares indicaram que para os parâmetros de fiação utilizados, soluções com concentrações acima de 62,5 % de zeína não foram capazes de produzir fibras.

Nesse trabalho, o aparato padrão descrito por Medeiros *et al.* (2009) [51] será utilizado, entretanto algumas modificações foram realizadas no aparato para possibilitar a fiação de soluções aquosas. As modificações incluem o uso de solução polimérica aquecida e uso de ar comprimido aquecido. Na Figura 3.2 está a representação esquemática do aparato a ser utilizado nesse trabalho e na Tabela 3.2 estão presentes os parâmetros de fiação. Devido à alta pressão de ar comprimido utilizada (70 psi), um coletor circular foi utilizado para reter as fibras (Figura 3.3). As fibras produzidas (Figura 3.4) foram armazenadas em dessecador com sílica seca.

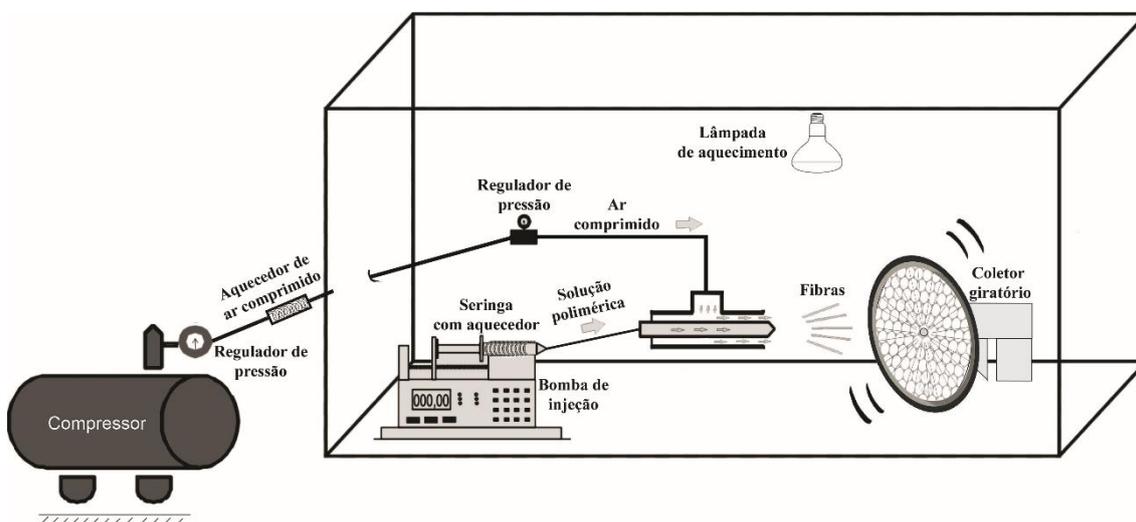


Figura 3.2 – Representação esquemática do sistema de *solution blow spinning* utilizado.

Tabela 3.2 – Parâmetros de fiação de fibras poliméricas de poli(álcool vinílico) e zeína via *solution blow spinning*.

Parâmetros de fiação		
Bico da matriz de fiação (diâmetro interno)		2,2 mm
Agulha	Diâmetro externo	1,5 mm
	Diâmetro interno	0,5 mm
Protrusão da agulha		15 mm
Temperaturas	Ambiente	37 ± 1 °C
	Solução	45 ± 1 °C
	Ar comprimido	40 ± 2 °C
Umidade		41 ± 1 %
Distância de trabalho (WD)		40 cm
Velocidade do coletor		100 rpm
Taxa de injeção		5 mL h ⁻¹
Pressão do ar		70 psi



Figura 3.3 – Coletor giratório.



Figura 3.4 – Fibras poliméricas de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína. A partir da esquerda: 100 % PVA / 0 % zeína, 87,5 % PVA / 12,5 % zeína, 75 % PVA / 25 % zeína, 62,5 % PVA / 37,5 % zeína, 50 % PVA / 50 % zeína e 37,5 % PVA / 62,5 % zeína.

3.2.1.3 Caracterização das mantas de nanofibras

Após o processo de fiação e obtenção das fibras poliméricas, ensaios de caracterização foram realizados para verificar a influência do conteúdo de PVA e zeína nas propriedades.

Os resultados das análises de molhabilidade, permeabilidade ao vapor d'água, porosidade e erosão foram submetidos ao teste de Scott-Knott com nível de significância de 5 %, utilizando o software R versão 4.0.2.

3.2.1.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As mantas de nanofibras de PVA, zeína e suas misturas foram recobertas com ouro e avaliadas utilizando um microscópio eletrônico, marca JEOL, modelo JSM-6510, operado a 5 kV. Além da análise da morfologia, o diâmetro médio e sua distribuição foram obtidos através da medição de no mínimo 100 fibras individuais aleatórias, utilizando o software ImageJ (National Institutes of Health, EUA).

3.2.1.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A presença de PVA e zeína e suas possíveis interações foram investigadas através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) nas mantas de nanofibras produzidas. Um espectrômetro, marca Bruker, modelo VERTEX 70v, com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) foi utilizado para realização das análises na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

3.2.1.3.3 Molhabilidade

A molhabilidade das mantas de nanofibras poliméricas foi verificada através da análise de ângulo de contato aparente. Para isso, 50 mg de nanofibras foram moldadas em discos com aproximadamente 20 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, e analisadas utilizando um medidor de ângulo de contato, marca Krüss, modelo DSA25B. As medições foram feitas no momento de contato da amostra com a gota d'água ($\theta_{t=1s}$), após 5 segundos ($\theta_{t=5s}$) e após 60 segundos de contato ($\theta_{t=60s}$), para verificar a absorção e estabilidade da gota. Além das mantas de nanofibras, filmes com 100 % PVA e 100 % zeína também foram analisados.

A taxa de mudança da molhabilidade (TMM), em $^{\circ} \text{s}^{-1}$, das mantas de nanofibras foi calculada conforme mostrado na Eq. (3.2).

$$TMM = \frac{\theta_{t=5s} - \theta_{t=60s}}{55} \quad (3.2)$$

3.2.1.3.4 Porosidade

A porosidade das mantas de nanofibras foi estimada de acordo com a Eq. (3.3), em triplicada, conforme reportado por Deng *et al.* (2018) [75].

$$\text{Porosidade} = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_M}\right) \times 100 \quad (3.3)$$

em que ρ_A é a densidade aparente das mantas de nanofibras, obtida através de sua massa e volume, e ρ_M é a densidade do material, com base na composição percentual da massa e na densidade dos componentes (PVA – 1,06 g cm⁻³, zeína – 1,22 g cm⁻³).

3.2.1.3.5 Permeabilidade ao vapor d'água

A permeabilidade ao vapor d'água (WVP) das mantas de nanofibras foi determinada de acordo com a norma ASTM E96 (*Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials*) [76], em quadruplicata. Resumidamente, 50 mg de nanofibras foram moldadas em discos com aproximadamente 20 mm de diâmetro e 1 mm de espessura e colocadas sobre frascos de vidro de 75,5 x 22,5 mm, que foram preenchidos até 75 % da capacidade com sílica seca, ficando situados entre os frascos e suas tampas. Em seguida, os frascos foram colocados em dessecador com solução de NaCl, para manter a umidade relativa em aproximadamente 75 %, e armazenados em uma incubadora BOD (*Bio-Oxygen Demand*) para manter a temperatura ambiente em aproximadamente 27 °C. A cada 24h por um período de 7 dias, os frascos foram pesados. Além das mantas de nanofibras, filmes com 100 % PVA e 100 % zeína também foram ensaiados.

Com os dados de peso vs. tempo, uma regressão linear foi aplicada e o coeficiente angular (G) foi obtido e o WVP, em g Pa⁻¹ mm⁻¹ h⁻¹, foi calculado como mostrado na Eq. (3.4).

$$WVP = \frac{Gx}{A\Delta p} \quad (3.4)$$

em que x é a espessura da amostra, A é a área exposta da amostra (49,639 mm²) e Δp é a pressão parcial diferencial do vapor de água na amostra (2783,82 Pa).

3.2.1.3.6 Erosão

Testes de degradação (erosão) foram realizados nas mantas de nanofibras, em triplicata, seguindo as metodologias propostas por Hayat *et al.* (2020) [77] e Wongsasulak *et al.* (2013) [78], com modificações, e as diretrizes da norma ASTM F1635-16 (*Standard Test Method for in vitro Degradation Testing of Hydrolytically Degradable Polymer Resins and Fabricated Forms for Surgical Implants*) [79]. Resumidamente, 30 mg de nanofibras (w_1) foram colocados em tubos Falcon contendo 5 mL de solução tampão fosfato salino (PBS, pH 7,4 e com 100 UI de penicilina mL⁻¹ e 100 µg de estreptomicina mL⁻¹ para evitar contaminação) e submetidos a agitação em agitador orbital (marca QUIMIS, modelo Q816M22) a 75 rpm e 37 °C por período total de 14 dias (336 h). Em tempos pré-determinados (1, 3, 6, 12, 24, 72, 120, 192, 264 e 336 h), as soluções foram retiradas e, em seguida, vazadas através de uma malha de aço inoxidável de 50 *mesh* (w_m) para a remoção da água e obtenção das amostras. As amostras retidas foram secas em estufa a 37 °C por 24h e pesadas (w_2). Além das mantas de nanofibras, filmes com 100 % PVA e 100 % zeína também foram submetidos ao ensaio de erosão.

Finalmente, a massa erodida (%) e a massa remanescente (%) foram calculadas de acordo com a Eq. (3.5) e (3.6), respectivamente.

$$\text{Massa erodida} = \frac{w_1 - (w_2 - w_m)}{w_1} \times 100 \quad (3.5)$$

$$\text{Massa remanescente} = 100 - \text{Massa erodida} \quad (3.6)$$

Os dados do ensaio de erosão também foram avaliados através da aplicação do modelo de pseudo-segunda ordem (Eq. (3.7)). Utilizando as condições de contorno $EM_t = 0$ em $t = 0$ e $EM_t = EM_s$ em $t = t$, a forma integral do modelo pode ser obtida e é aplicada (Eq. (3.8)).

$$\frac{dEM_t}{dt} = k(EM_s - EM_t)^2 \quad (3.7)$$

$$EM_t = \frac{kEM_s^2 t}{1 + kEM_s t} \quad (3.8)$$

em que EM_t é a massa erodida (%) em qualquer tempo t (h), EM_s é a massa erodida (%) na saturação e k é a constante cinética de segunda ordem ($\%^{-1} \text{ h}^{-1}$).

3.2.1.3.7 Suscetibilidade fúngica

Um teste qualitativo para acessar a suscetibilidade fúngica das mantas de nanofibras foi realizado de acordo com a norma ASTM G21 (*Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi*) [80], com modificações e em triplicata. Resumidamente, nanofibras foram moldadas em amostras de 40 x 20 mm, colocadas em placas de Petri contendo um meio de ágar com nutrientes (composto de ágar, KH_2PO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 , NaCl , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e K_2HPO_4). Em seguida, uma suspensão de 1000000 ± 200000 esporos mL^{-1} de *Aspergillus niger* (CCDCA 11568), obtida da Coleção de Cultura de Microrganismos do Departamento de Ciência de Alimentos (CCDCA) da Universidade Federal de Lavras (UFLA - Minas Gerais, Brasil) foi pulverizada sobre as amostras e, posteriormente, incubadas por 28 dias em incubadora BOD a aproximadamente 28 °C e 85 % de

umidade relativa. Aos 14 e 28 dias de incubação, as amostras foram classificadas de acordo com a escala de crescimento observado: 0 (sem crescimento), 1 (traços de crescimento – menos de 10 %), 2 (crescimento leve – 10 a 30 %), 3 (crescimento médio – 30 a 60 %) e 4 (crescimento pesado – 60 % para cobertura completa).

Essa atividade foi registrada no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SIGGEN) sob o número A632BEC.

3.2.2 Revestimento de sementes

Após as caracterizações realizadas na primeira parte desse trabalho, a manta de nanofibras com 50 % PVA e 50 % zeína foi selecionada para a segunda parte.

A segunda parte desse trabalho consistiu na produção de nanofibras incorporadas com o micronutriente modelo escolhido (zinco), caracterização físico-química desse material, no revestimento de sementes modelo (soja) e avaliação desse produto.

3.2.2.1 Produção de nanofibras incorporadas com zinco

Para a produção de nanofibras incorporadas com zinco, soluções poliméricas com 50 % PVA e 50 % zeína foram preparadas conforme descrito no tópico 3.2.1.1 e após completa solubilização dos polímeros, nitrato de zinco foi adicionado e mantido sob agitação magnética até completa homogeneização (aproximadamente 20 minutos). Assim, soluções com concentração polimérica de 8 % ($\text{g } 100 \text{ mL}^{-1}$) e concentração de nitrato de zinco de 12 % ($\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ de polímero) foram produzidas.

O processo, aparato e os parâmetros de fiação utilizado nessa etapa do trabalho foram previamente descritos na seção 3.2.1.2. Entretanto, de forma a aprimorar o processo de fiação e seu rendimento para a formulação escolhida, os parâmetros Protusão da agulha e Pressão do ar foram ajustados para 10 mm e 60 psi, respectivamente.

3.2.2.2 Caracterização das mantas de nanofibras incorporadas com zinco

Devido a mudanças em alguns parâmetros de fiação e a incorporação do zinco na solução a ser fiada, ensaios de caracterização foram realizados para verificar a influência dessa incorporação e viabilidade de produção das nanofibras.

Os resultados de biodegradação foram submetidos ao teste de Scott-Knott com nível de significância de 5 %, utilizando o software R versão 4.0.2.

3.2.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) e Espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS)

As mantas de nanofibras sem e com incorporação de zinco foram recobertas com ouro e avaliadas utilizando um microscópio eletrônico com fonte de emissão de campo, marca TESCAN, modelo CLARA, operado a 5 kV. A partir das micrografias, a morfologia das fibras foi observada e o diâmetro médio e sua distribuição foram obtidos através da medição de no mínimo 100 fibras individuais aleatórias, utilizando o software ImageJ (National Institutes of Health, EUA).

Além da morfologia, a composição química das mantas de nanofibras sem e com incorporação de zinco também foi analisada, utilizando a técnica de

espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS) em amostras recobertas com carbono.

3.2.2.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A incorporação do zinco e suas possíveis interações com os polímeros foi investigada através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) nas mantas de nanofibras sem e com incorporação. Um espectrômetro, marca Varian, modelo 600-IR, com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) foi utilizado para realização das análises na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

3.2.2.2.3 Biodegradação

Para a realização desse ensaio, solo nativo rico em microrganismos foi coletado em Santo Antônio do Amparo, MG, Brasil (20°54'04.7"S 44°52'03.7"W), região composta pelo bioma mata atlântica. Resumidamente, nanofibras foram moldadas em placas de 40 x 20 mm, pesadas (w_0), enterradas no solo a 7 cm de profundidade e incubadas a 30 ± 1 °C e umidade relativa (UR) de 87 ± 2 % por 31 dias (Figura 3.5). Em tempos pré-determinados (3, 7, 11, 21 e 31 dias), as amostras foram recuperadas, limpas, pesadas (w_t) e a perda de massa (%) foi calculada conforme a Eq. (3.9). Além disso, foram ensaiados um controle positivo (filme de amido) e um controle negativo (filme de PEBD).

$$\text{Perda de massa} = \frac{w_0 - w_t}{w_0} \times 100 \quad (3.9)$$



Figura 3.5 – Ensaio de biodegradação.

Essa atividade foi registrada no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SISGEN) sob o número A3CF6C7.

3.2.2.2.4 Eficiência de encapsulação

A quantidade de zinco encapsulado nas nanofibras foi determinada por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), em duplicata. Antes da quantificação, as amostras de mantas de nanofibras incorporadas com zinco foram submetidas à digestão ácida assistida por micro-ondas e filtradas (tamanho de poro de 0,22 μm). A digestão ácido, filtração e determinação por ICP-OES foi realizada pelo Laboratório de Análises de Solo do Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de

Lavras (UFLA). Em seguida, a eficiência de encapsulamento (EE) foi calculada usando a Eq. (3.10).

$$EE (\%) = \frac{\text{quantidade de zinco encapsulado}}{\text{quantidade de zinco adicionado}} \times 100 \quad (3.10)$$

3.2.2.2.5 Liberação de zinco *in vitro*

A liberação *in vitro* de zinco das mantas de nanofibras foi realizada em agitadores orbitais, marca QUIMIS, modelo Q816M22, a 37 °C e 75 rpm por um período total de 8 dias (192 h), em duplicata. Resumidamente, tubos Falcon contendo 20 mL de água deionizada e amostras de 120 mg de nanofibras foram incubados por tempos pré-determinados (0,5, 1, 3, 6, 12, 24, 48, 120 e 192 h). Após cada tempo de incubação, a solução foi filtrada e analisada por ICP-OES para obter a quantidade de zinco liberada.

O comportamento de liberação das nanofibras incorporadas com zinco foi avaliado através da aplicação dos modelos Ritger-Peppas [81] e Peppas-Sahlin [82]. A parcela de dados inferior a 60% de liberação foi analisada por esses modelos, que são descritos pelas Eq. (3.11) e (3.12), respectivamente.

$$\frac{M}{M_0} = k_{RP} t^n \quad (3.11)$$

$$\frac{M}{M_0} = k_1 t^m + k_2 t^{2m} \quad (3.12)$$

em que $\frac{M}{M_0}$ é a liberação fracionada no tempo t (min), K_{RP} é a constante de velocidade de liberação, n é o expoente de liberação que é um indicativo do mecanismo de liberação, k_1 e k_2 são constantes cinéticas e m é o expoente difusional.

3.2.2.3 Processo de revestimento de sementes

As sementes de soja foram revestidas pelas nanofibras usando o aparato de *solution blow spinning* em uma configuração vertical (Figura 3.6 A), com adição de um tubo na saída da matriz de fiação para concentrar o fluxo de nanofibras em direção as sementes (Figura 3.6 B). Antes do revestimento das sementes, o sistema de *solution blow spinning* foi esterilizado por luzes ultravioleta do tipo C (UVC) de 36 W, marca G-light, modelo PROTECTPRO UVC, pelo período de 30 minutos.

As sementes foram submetidas ao processo de revestimento por um período de 15 minutos, rotacionando as sementes a cada 5 minutos para garantir um revestimento homogêneo.

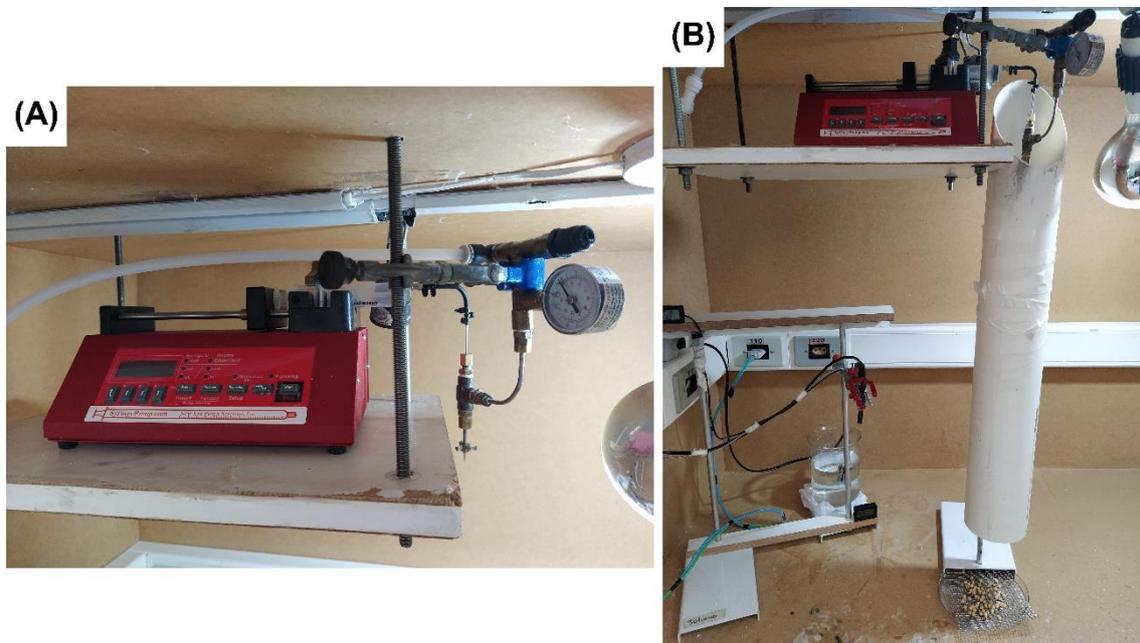


Figura 3.6 – Aparato de *solution blow spinning* em uma configuração vertical (A) e com concentrador de fluxo de nanofibras (B).

3.2.2.4 Caracterização das sementes revestidas

A caracterização das sementes revestidas foi realizada através do ensaio de germinação de acordo com as Regras para Análise de Sementes (RAS) [83] do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) do Brasil.

3.2.2.4.1 Ensaio de germinação

Nesse ensaio, três tratamentos foram analisados: com revestimento de nanofibras incorporadas com zinco, com revestimento de nanofibras sem incorporação de zinco e sem revestimento.

Resumidamente, 50 sementes foram colocadas sobre três folhas de papel mata-borrão, que foram embebidas em água deionizada equivalente a 2,5 vezes o peso do papel. As folhas foram embrulhadas e colocadas dentro sacos plásticos para garantir alta umidade e incubados em incubadora BOD a 27 °C por 8 dias (Figura 3.7). Cada ensaio de germinação foi repetido quatro vezes e, após o tempo de germinação, os seguintes parâmetros foram analisados: taxa de germinação, comprimento da parte aérea, comprimento da raiz, massa fresca, massa seca, teor de água, teor de α e β -clorofila nas folhas cotiledonares e teor de zinco nas plântulas.



Figura 3.7 – Ensaio de germinação.

Os parâmetros analisados foram obtidos conforme descrito abaixo:

- Taxa de germinação: Para cada repetição, a razão entre o número de plântulas normais após 8 dias de ensaio e o número total de sementes utilizadas foi realizada. Parâmetro expresso em %.
- Comprimento da parte aérea: Para cada repetição, 15 plântulas normais foram selecionadas e suas partes aéreas foram medidas com auxílio de um paquímetro. Parâmetro expresso em cm.
- Comprimento da raiz: Para cada repetição, 15 plântulas normais foram selecionadas e suas raízes foram medidas com auxílio de um paquímetro. Parâmetro expresso em cm.

- Massa fresca: Para cada repetição, 15 plântulas normais foram selecionadas e pesadas em balança analítica. Parâmetro expresso em g.
- Massa seca: Para cada repetição, 15 plântulas normais foram selecionadas, secas em estufa com circulação de ar em 45 °C pelo período de 24 h e pesadas em balança. Parâmetro expresso em g.
- Teor de água: Para cada repetição, os resultados de massa fresca e massa seca foram utilizados para o cálculo de teor de água. Parâmetro expresso em %.
- Teor de α e β -clorofila: Para cada repetição, 100 mg de folhas cotiledonares retirados de plântulas normais foram cortados em pequenas partes e colocados em solução de 80 % acetona. Após armazenamento por 24 h no escuro e em 4° C, a solução foi filtrada e lida espectrofotometricamente em 646 e 663 nm [84]. Os parâmetros foram calculados e expressos em mg g^{-1} MF de cotilédone.
- Teor de zinco: Plântulas normais foram secas em estufa com circulação de ar em 45 °C pelo período de 24 h, maceradas e submetidas à digestão ácida assistida por micro-ondas para quantificação do teor de zinco por ICP-OES. Parâmetro foi expresso em mg kg^{-1} MS de plântula.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Produção de nanofibras de PVA e zeína

4.1.1 Caracterização reológica e morfológica das fibras produzidas

As medições reológicas realizadas entre 1 e 500 s^{-1} das soluções poliméricas de PVA e zeína estão apresentadas na Figura 4.1.

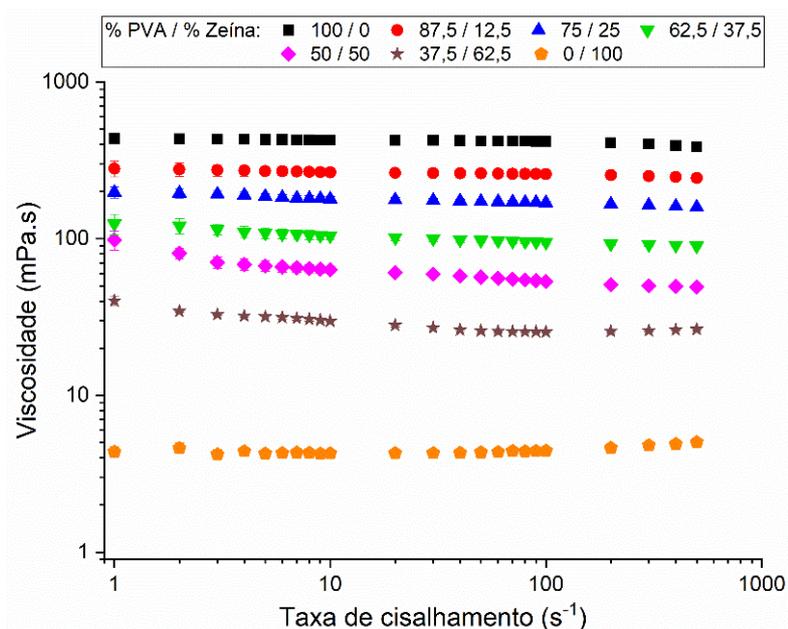


Figura 4.1 – Perfis reológicos das soluções poliméricas com diferentes porcentagens de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína.

Analisando os perfis reológicos das soluções poliméricas, verifica-se que todas as soluções estudadas possuem um comportamento newtoniano, ou seja, não há incremento na viscosidade à medida que a taxa de cisalhamento é aumentada. Além disso, verifica-se que quanto maior é o teor de zeína na solução polimérica, menor é a viscosidade, com a solução composta somente

por PVA tendo a maior viscosidade e a solução composta somente por zeína tendo a menor viscosidade. Esse resultado é esperado, tendo em vista que a massa molar do PVA é maior que a da zeína.

Utilizando a equação reológica descrita na Eq. (3.1) e os parâmetros utilizados durante a fiação, estima-se a taxa de cisalhamento aparente ($\dot{\gamma}_a$) na parede do tubo capilar em aproximadamente 113 s^{-1} . Com isso, um gráfico de viscosidade para cada solução na taxa de cisalhamento mais próxima (100 s^{-1}) pode ser plotado (Figura 4.2). Analisando esse gráfico, verifica-se que a redução da viscosidade ocorre exponencialmente à medida que o teor de zeína na solução polimérica é aumentado, conforme demonstrado na Figura 4.2. Este comportamento exponencial pode ser atribuído a uma redução no emaranhamento das cadeias poliméricas devido à presença de cadeias poliméricas maiores e menores de PVA e zeína, respectivamente, e a uma provável repulsão entre os polímeros, tendo em vista que são polímeros não totalmente miscíveis.

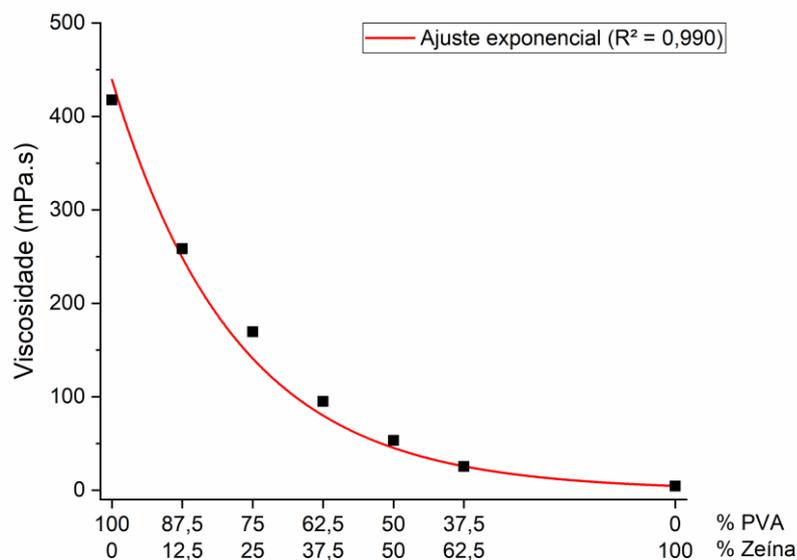


Figura 4.2 – Viscosidade das soluções poliméricas com diferentes porcentagens de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína na taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} .

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 4.3) mostram que a redução na viscosidade não influenciou a produção de fibras a partir das soluções de PVA e zeína. Entretanto, a baixa viscosidade da solução com 100 % zeína não permitiu que esta formulação fosse fiável, pois não apresentou emaranhamento de cadeia suficiente.

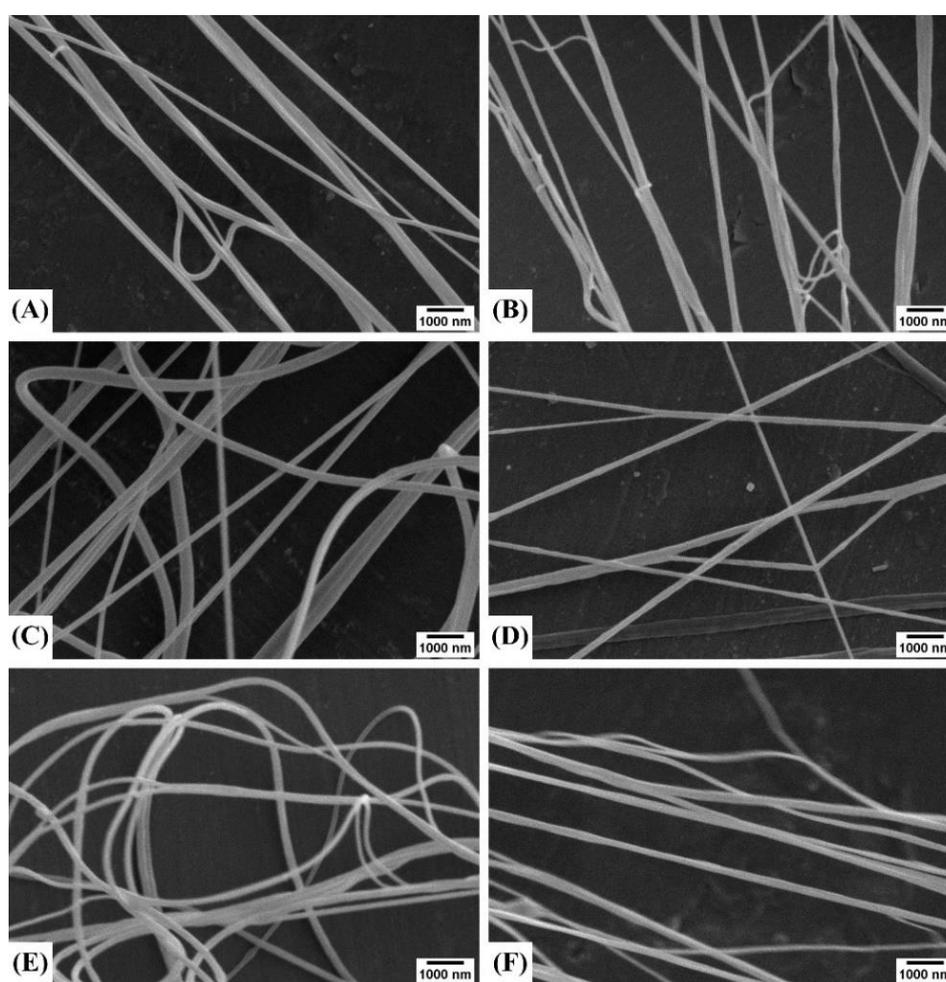


Figura 4.3 – Micrografias eletrônicas das fibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por *solution blow spinning*. (A) 100 % PVA / 0 % zeína, (B) 87,5 % PVA / 12,5 % zeína, (C) 75 % PVA / 25 % zeína, (D) 62,5 % PVA / 37,5 % zeína, (E) 50 % PVA / 50 % zeína e (F) 37,5 % PVA / 62,5 % zeína.

Analisando a morfologia das fibras produzidas a partir de PVA e zeína, foi observado que em todas as concentrações foi obtido uma superfície contínua e lisa, com poucas presenças de *beads*, indicando que os parâmetros de fiação utilizados foram bem ajustados. As fibras produzidas possuem diâmetros médios menores que 300 nm, variando entre 241 e 298 nm, conforme observado na Tabela 4.1, indicando que as mesmas podem ser consideradas nanofibras. Além disso, pode ser verificado que a presença de zeína não alterou significativamente o diâmetro médio das fibras e o desvio padrão.

Tabela 4.1 – Diâmetro médio das fibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por *solution blow spinning*.

Amostra (% PVA / % Zeína)	Diâmetro médio (nm)
100 / 0	241 ± 112
87,5 / 12,5	283 ± 134
75 / 25	298 ± 126
62,5 / 37,5	277 ± 118
50 / 50	275 ± 136
37,5 / 62,5	268 ± 137

Na Figura 4.4 estão apresentados os histogramas de tamanho das fibras produzidas, pelos quais é possível verificar que a maioria das fibras possuem diâmetro entre 100 e 400 nm, com poucas fibras com diâmetro maior que 600 nm. Além disso, pode-se verificar que a adição de zeína na solução polimérica reduziu a quantidade de fibras com diâmetro entre 100 e 200 nm e aumentou a quantidade de fibras acima de 300 nm, indicando que a capacidade de estiramento da solução polimérica foi reduzida. Fato este que é esperado devido à redução brusca da viscosidade das soluções contendo zeína, quando comparado a solução contendo 100 % PVA.

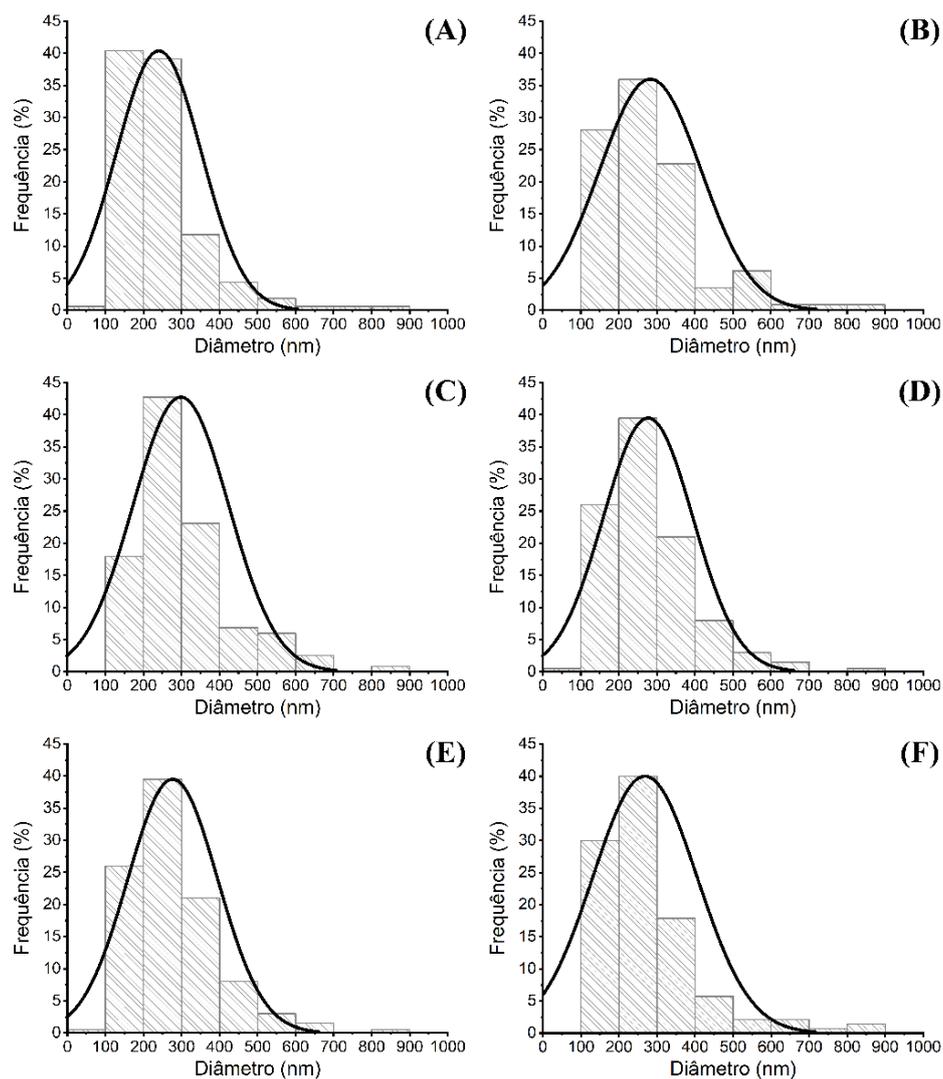


Figura 4.4 – Histogramas de tamanho das fibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por *solution blow spinning*. (A) 100 % PVA / 0 % zeína, (B) 87,5 % PVA / 12,5 % zeína, (C) 75 % PVA / 25 % zeína, (D) 62,5 % PVA / 37,5 % zeína, (E) 50 % PVA / 50 % zeína e (F) 37,5 % PVA / 62,5 % zeína.

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das mantas de nanofibras de PVA e zeína produzidas estão apresentadas na Figura 4.5.

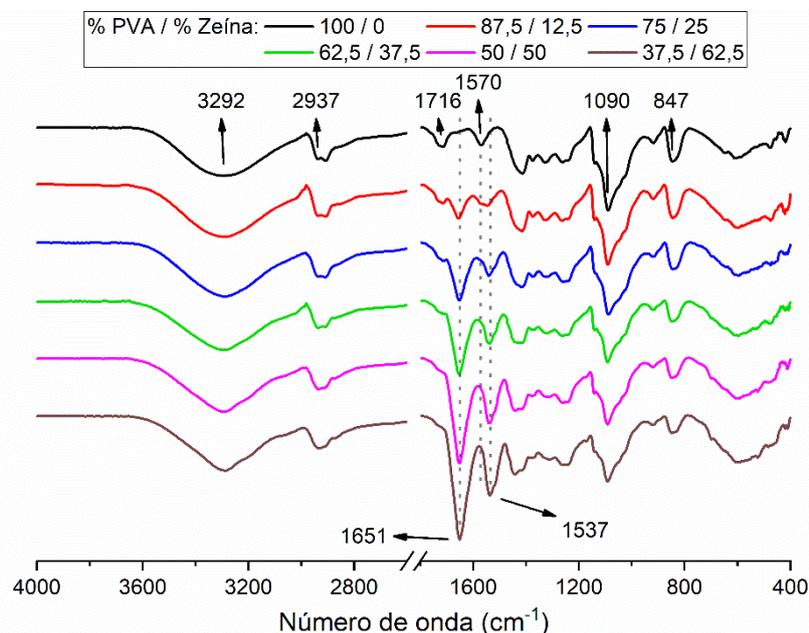


Figura 4.5 – Espectros de FTIR das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por *solution blow spinning*.

Primeiramente, verifica-se que todas as formulações de nanofibras possuem picos em 3292, 2937, 1716, 1090 e 847 cm^{-1} , picos estes que são característicos do PVA e atribuídos as vibrações de estiramento de OH, vibrações de estiramento assimétrico de CH_2 , vibrações de estiramento de $\text{C}=\text{O}$ proveniente de grupos acetatos residuais no PVA, vibrações de estiramento de $\text{C}-\text{O}$ e vibrações de balanço de CH_2 [85,86]. Além disso, o pico observado em 1570 cm^{-1} , atribuído a vibração de estiramento de $\text{C}=\text{C}$, pode ser atribuído a uma possível reticulação das cadeias do PVA [87] ou a produção de produtos de degradação térmica [88] causados pelo aquecimento do polímero durante a preparação das soluções. O aparecimento de picos em 1649 e 1537 cm^{-1} pode ser observado nos espectros das mantas de nanofibras de PVA e zeína, picos estes atribuídos a modos de vibração do grupo funcional amida I (vibração de estiramento de $\text{C}=\text{O}$) e amida II (vibração de dobramento de $\text{N}-\text{H}$ e vibração de estiramento de $\text{C}-\text{N}$), respectivamente [89]. Esses dois picos são característicos de proteínas, como a zeína. Estes resultados indicam que diferentes mantas de

nanofibras com teor variável de PVA e zeína foram produzidas com sucesso e que não houve ligações covalentes entre os dois materiais, pois não houve o aparecimento de novos picos e nenhum deslocamento dos existentes, o que significa que apenas interações físicas estão presentes. Além disso, à medida que a teor de zeína na formulação é aumentado, os picos em 1716 e 1570 cm^{-1} são reduzidos, indicando que há menos PVA na formulação, conforme proposto, e que o teor de PVA que sofre o fenômeno observado em 1570 cm^{-1} diminui.

4.1.3 Molhabilidade

O ângulo de contato aparente com a água medido para as mantas de nanofibras e filmes controle é apresentado na Figura 4.6.

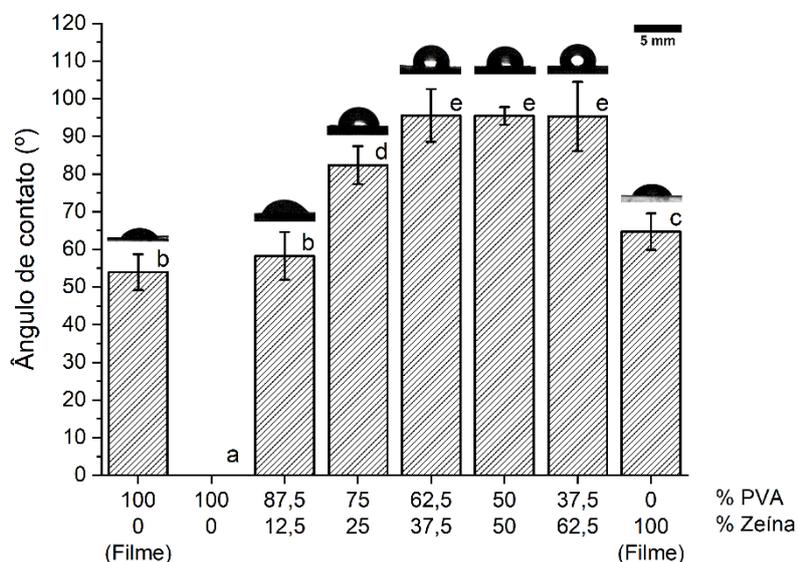


Figura 4.6 – Ângulo de contato aparente com água das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por *solution blow spinning* e dos filmes controle com 100 % PVA e 100 % zeína.

Primeiramente, é observado que os filmes com 100 % PVA e 100 % zeína apresentaram ângulo de contato aparente de $53,93 \pm 4,76^\circ$ e $64,68 \pm 4,84^\circ$, respectivamente. Os valores do PVA estão dentro da faixa esperada, mostrando que se trata de um polímero hidrofílico, pois possui muitos grupos hidroxila em suas moléculas. Porém, como a zeína é considerada uma proteína hidrofóbica, devido à sua elevada quantidade de resíduos de aminoácidos apolares, o seu valor de ângulo de contato aparente não é o esperado. Este fenômeno é relatado na literatura como uma característica das proteínas hidrofóbicas em que sua superfície quando exposta a um ambiente altamente polar, como uma gota de água, pode orientar seus componentes polares em direção à interface entre a superfície e a água, se for dada mobilidade suficiente, criando uma superfície mais hidrofílica, o que justifica o valor encontrado.

Em relação as mantas de nanofibras, a manta com 100 % PVA não apresentou ângulo de contato aparente com a água, pois a gota de água foi absorvida quase instantaneamente, devido à combinação de efeitos entre a hidrofiliidade do PVA, apontada anteriormente pela amostra controle, e a alta área superficial e porosidade, que são características de mantas de nanofibras. Nas mantas com zeína na composição, o ângulo de contato aparente com a água foi passível de ser mensurado e o mesmo aumentou à medida que o teor de zeína foi aumentado, passando de amostras hidrofílicas, mantas de nanofibras com 87,5 % PVA / 12,5 % zeína e 75 % PVA / 25 % zeína ($58,24 \pm 6,34^\circ$ e $82,34 \pm 5,03^\circ$, respectivamente), para hidrofóbicas, mantas de nanofibras com 62,5 % PVA / 37,5 % zeína, 50 % PVA / 50 % zeína e 37,5 % PVA / 62,5 % zeína ($95,58 \pm 7,02^\circ$, $95,42 \pm 2,35^\circ$ e $95,28 \pm 9,20^\circ$, respectivamente). Esse aumento no ângulo de contato aparente e alteração nas propriedades superficiais pode ser atribuído à presença de zeína nas mantas de nanofibras, já que a zeína é considerada uma proteína hidrofóbica, devido à sua elevada quantidade de resíduos de aminoácidos apolares.

Além disso, os ângulos de contato aparente das mantas de nanofibras com mais de 37,5 % de teor de zeína não diferem estatisticamente entre si ($p > 0,05$). Este comportamento provavelmente indica que o processo de fiação cria uma orientação molecular das moléculas de zeína, com a porção hidrofóbica

voltada para fora e, portanto, menor teor de zeína é necessário para atingir o ângulo máximo de contato aparente com a água observado. Porém, esse comportamento não é observado nos resultados de Li *et al.* (2020) [90], grupo de pesquisa que produziu mantas de nanofibras de PVA e zeína utilizando a técnica de eletrofiação, o que significa que a técnica de fiação provavelmente pode influenciar a orientação molecular das nanofibras, pois cada técnica utiliza forças diferentes para produzir fibras (a eletrofiação utiliza forças elétricas e o *solution blow spinning* utiliza forças aerodinâmicas). Como o ar pode ser considerado relativamente apolar, este orienta as componentes hidrofóbicas das moléculas da zeína em direção à superfície [91].

A taxa de mudança da molhabilidade (TMM) calculada para as mantas de nanofibras e filmes controle é apresentada na Figura 4.7.

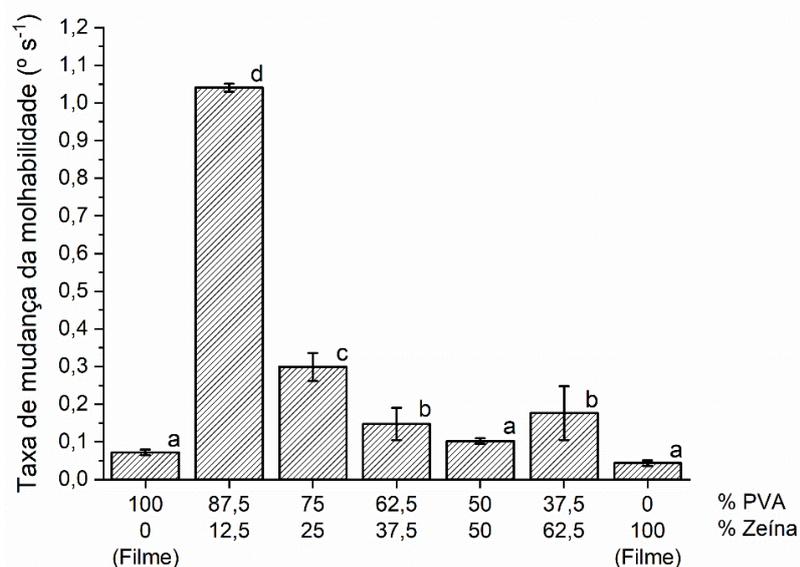


Figura 4.7 – Taxa de mudança da molhabilidade das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por *solution blow spinning* e dos filmes controle com 100 % PVA e 100 % zeína.

Como esperado, as amostras de filmes controle, 100 % PVA e 100 % zeína, apresentaram o menor TMM, $0,07 \pm 0,01$ e $0,04 \pm 0,01$ ° s⁻¹,

respectivamente, devido à baixa área superficial, característica dos filmes, o que dificulta a absorção da gota d'água. Nas mantas de nanofibras, a manta com 87,5 % PVA / 12,5 % zeína apresentou a maior TMM ($1,04 \pm 0,01 \text{ }^\circ \text{ s}^{-1}$) devido a sua natureza hidrofílica, conforme demonstrado na Figura 4.6, no qual seu ângulo de contato aparente é de $58,24 \pm 6,34 \text{ }^\circ$ e é estatisticamente igual ($p > 0,05$) à amostra do filme controle com 100 % PVA, além de ser uma amostra que possui elevada área superficial e porosidade. Os valores de TMM reduzem drasticamente para as demais mantas de nanofibras, no qual essa redução está diretamente relacionada ao aumento no teor de zeína no material, que altera as propriedades superficiais das mantas de nanofibras produzidas.

4.1.4 Porosidade

A porosidade estimada para as mantas de nanofibras é apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Porosidade das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por *solution blow spinning*.

Amostra (% PVA / % Zeína)	Porosidade (%)
100 / 0	$83 \pm 2 \text{ a}$
87,5 / 12,5	$81 \pm 2 \text{ a}$
75 / 25	$82 \pm 2 \text{ a}$
62,5 / 37,5	$82 \pm 2 \text{ a}$
50 / 50	$83 \pm 2 \text{ a}$
37,5 / 62,5	$82 \pm 2 \text{ a}$

Médias \pm desvio padrão seguidas das mesmas letras minúsculas na mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott a 5 % ($p > 0,05$).

Conforme esperado, os resultados mostram que as mantas de nanofibras produzidas são materiais com alto nível de porosidade (> 80%). Além disso, nota-se o teor de PVA e zeína das mantas de nanofibras não altera significativamente ($p > 0,05$) os valores de porosidade, sendo assim uma característica intrínseca desse tipo de material.

4.1.5 Permeabilidade ao vapor d'água

A permeabilidade ao vapor d'água determinada para as mantas de nanofibras e filmes controle é apresentada na Figura 4.8.

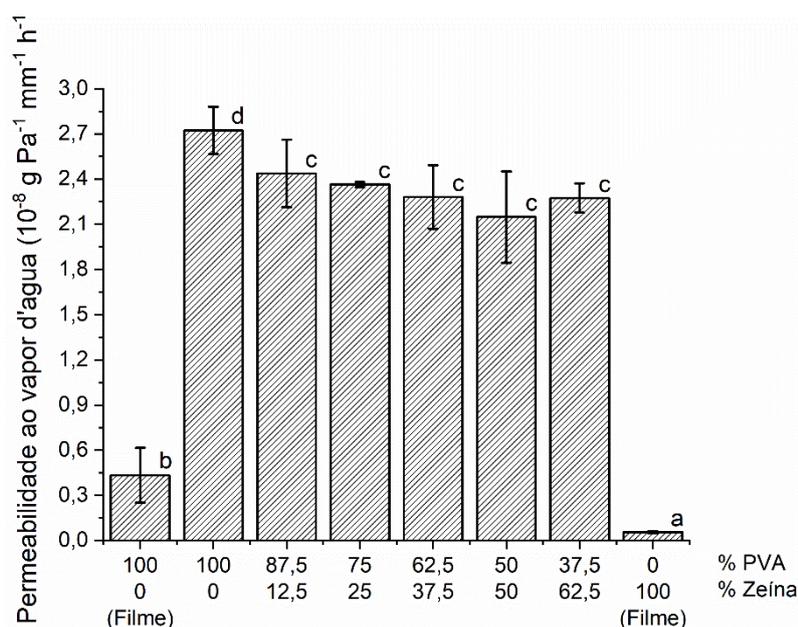


Figura 4.8 – Permeabilidade ao vapor d'água das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por *solution blow spinning* e dos filmes controle com 100 % PVA e 100 % zeína.

Os resultados mostram que a permeabilidade ao vapor d'água das mantas de nanofibras não se alterou estatisticamente ($p > 0,05$) quando os teores de

PVA e zeína foram variados, apresentando uma permeabilidade entre $2,723 \pm 0,158$ (manta de nanofibras com 100 % PVA e 0 % zeína) e $2,274 \pm 0,097$ (manta de nanofibras com 37,5 % PVA e 62,5 % zeína) $10^{-8} \text{ g Pa}^{-1} \text{ mm}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Esses valores são superiores aos dos filmes de 100% PVA e 100% zeína, que possuem permeabilidade de $0,434 \pm 0,181$ e $0,056 \pm 0,007 \times 10^{-8} \text{ g Pa}^{-1} \text{ mm}^{-1} \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Como as mantas de nanofibras são conhecidas por serem materiais com alta porosidade, conforme demonstrado na seção 4.1.4, esta grande diferença nos valores de permeabilidade ao vapor d'água é atribuída a esta estrutura porosa.

Também é verificado que há diferença estatística ($p < 0,05$) entre os valores dos filmes de 100 % PVA e 100 % zeína, fato que é explicado pela diferença na hidrofiliabilidade das moléculas dos polímeros, pois o PVA possui muitos grupos hidroxila que conferem maior atração pela água, facilitando a permeabilidade, e a zeína possui muitos resíduos de aminoácidos apolares na sua estrutura, que conferem repulsão pela água, dificultando a permeabilidade das moléculas de água através da amostra. Entretanto, como não foi verificada diferença estatística ($p > 0,05$) na permeabilidade ao vapor d'água das mantas de nanofibras, é possível concluir que a estrutura da manta (material poroso) teve mais influência na permeabilidade do que o teor de PVA e zeína.

4.1.6 Erosão

A massa remanescente ao longo de 336 h (14 dias) de ensaio de erosão das mantas de nanofibras é apresentada na Figura 4.9 e a massa remanescente após 336 h de ensaio de erosão é apresentada na Tabela 4.3.

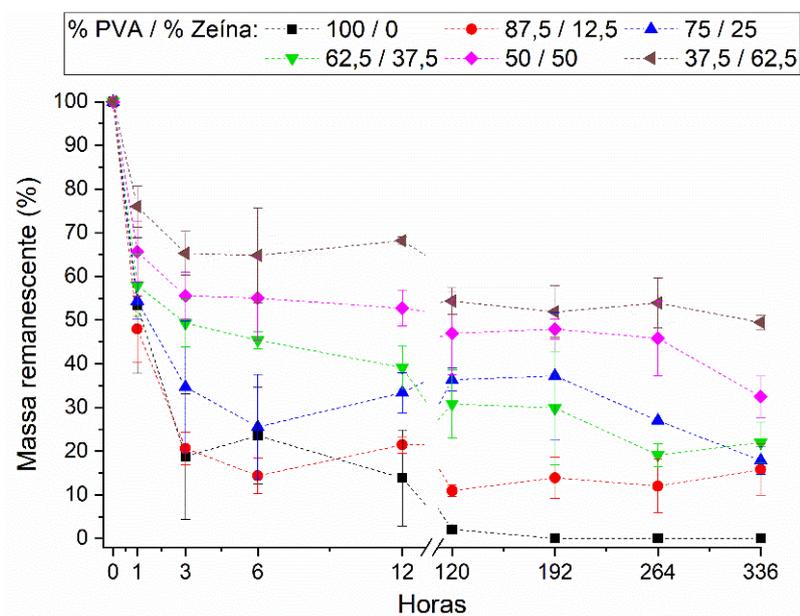


Figura 4.9 – Massa remanescente ao longo do tempo do ensaio de erosão das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por *solution blow spinning*.

Tabela 4.3 – Massa remanescente após 336 h (14 dias) de ensaio de erosão das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por *solution blow spinning*.

Amostra (% PVA / % Zeína)	Massa remanescente após 336 h (%)
100 / 0	0 ± 0 a
87,5 / 12,5	15.76 ± 6.01 b
75 / 25	17.86 ± 3.26 b
62,5 / 37,5	21.95 ± 4.69 b
50 / 50	32.45 ± 4.74 c
37,5 / 62,5	49.46 ± 1.59 d

Médias ± desvio padrão seguidas das mesmas letras minúsculas na mesma coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott a 5 % ($p > 0,05$).

Analisando os dados, vemos que conforme esperado, a manta de nanofibras com 100 % PVA / 0 % zeína sofreu uma erosão completa após 120 h de ensaio, devido ao PVA ser um polímero hidrofílico e higroscópico. Por outro lado, a amostra com maior teor de zeína (manta de nanofibras com 37,5 % PVA / 62,5 % zeína) foi a amostra menos erodida após 336 h de ensaio, com uma massa restante de $49,46 \pm 1,59$ %. Conforme visto na Tabela 4.3, o aumento do teor de zeína nas nanofibras influenciou estatisticamente ($p < 0,05$) a quantidade de massa remanescente após 336 h, aumentando-a. Estes resultados indicam que o teor de zeína reduziu a erosão, com uma massa remanescente semelhante ou inferior à quantidade de zeína no material, indicando que provavelmente o PVA foi completamente erodido e a zeína parcialmente erodida após 336 h.

Além disso, todas as amostras tiveram uma erosão rápida nas primeiras 3 h de ensaio, em que a amostra de manta de nanofibras menos erodida (37,5 % PVA / 62,5 %) teve uma massa restante de $64,80 \pm 10,89$ %, ou seja, perdeu mais de 30 % de sua massa nas primeiras 3 h, indicando uma rápida penetração de água nas amostras. Devido a isso e a análise dos dados do ensaio de erosão mostrar que os dados não seguem uma reação de zero ou de primeira ordem, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode ser aplicado.

Os gráficos do modelo de pseudo-segunda ordem aplicado aos dados do ensaio de erosão das mantas de nanofibras e seus parâmetros estão apresentados na Figura 4.10 e na Tabela 4.4, respectivamente.

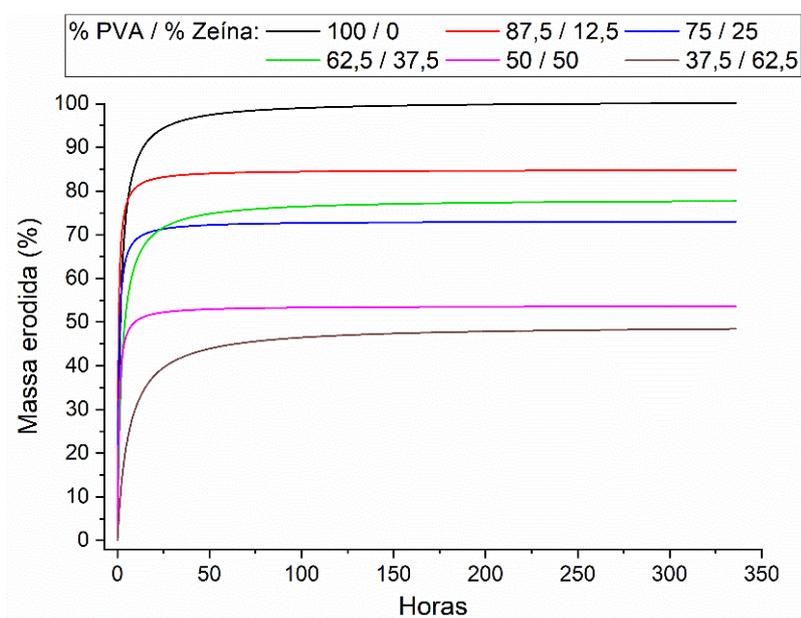


Figura 4.10 – Modelo de pseudo-segunda ordem aplicado aos dados do ensaio de erosão das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por *solution blow spinning*.

Tabela 4.4 – Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem aplicado aos dados do ensaio de erosão das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por *solution blow spinning*.

Amostra (% PVA / % Zeína)	k (% ⁻¹ h ⁻¹)	c_s (%)	R ²
100 / 0	0.006	100.644	0.999
87,5 / 12,5	0.023	84.874	0.997
75 / 25	0.022	73.116	0.999
62,5 / 37,5	0.006	78.227	0.995
50 / 50	0.012	56.231	0.991
37,5 / 62,5	0.003	49.356	0.989

A partir da análise dos gráficos é possível visualizar que todas as mantas de nanofibras apresentam uma erosão rápida nas primeiras horas, seguida de

uma erosão lenta e atingindo o equilíbrio após aproximadamente 50 h. Além disso, o modelo mostra que as mantas de nanofibras podem ser separadas em três grupos (i – 100 % PVA / 0 % zeína, ii – 87,5 % PVA / 12,5 % zeína, 75 % PVA / 25 % zeína e 62,5 % PVA / 37,5 % zeína, iii – 50 % PVA / 50 % zeína e 37,5 % PVA / 62,5 % zeína), com base na quantidade de massa erodida no equilíbrio. Este agrupamento segue a tendência observada na análise de molhabilidade, mostrando que a propriedade superficial (hidrofilicidade e hidrofobicidade) desempenha um papel importante na erosão das mantas de nanofibras. Por último, o modelo aplicado também mostra que as mantas de nanofibras com teor de zeína não sofrem erosão completa nas condições estudadas.

4.1.7 Suscetibilidade fúngica

O crescimento fúngico nas mantas de nanofibras após 14 e 28 dias de incubação é apresentado na Figura 4.11.

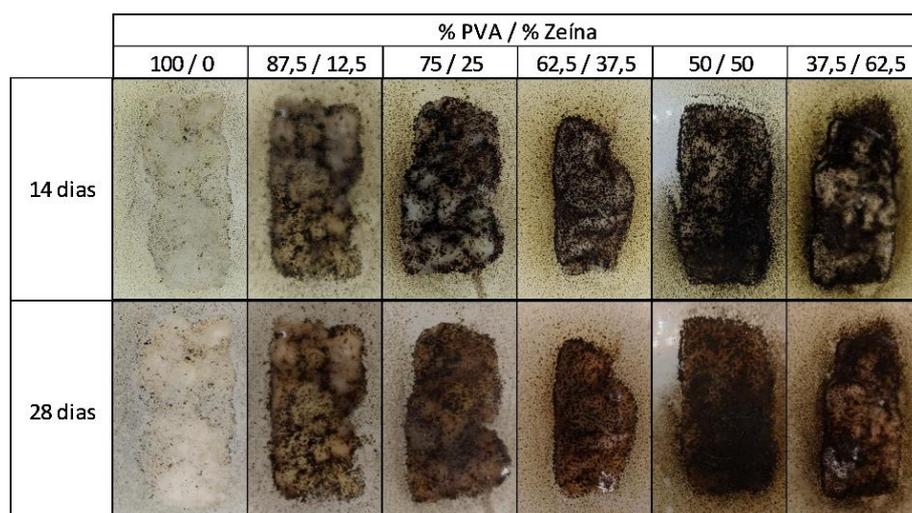


Figura 4.11 – Ensaio de suscetibilidade fúngica das mantas de nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína produzidas por *solution blow spinning*.

Os resultados apresentados mostram que à medida que o teor de zeína nas nanofibras é aumentado, maior é a cobertura das mantas de nanofibras pelos fungos, por se tratar de uma proteína, ou seja, um material que possui alto teor de compostos orgânicos e atua como fonte de nitrogênio para o crescimento de fungos. As mantas de nanofibras com teor de zeína de 50 e 62,5 % tiveram um crescimento acentuado (escala 4 – 60 % até à cobertura completa) de *Aspergillus niger* após 14 dias de incubação e foram quase completamente cobertas após 28 dias. As mantas de nanofibras com teor de zeína de 12,5, 25 e 37,5 % apresentaram crescimento fúngico médio (escala 2 – 30 a 60 %).

Já a manta de nanofibras com 100 % PVA / 0 % zeína apresentou traços de crescimento fúngicos (escala 1 – menos de 10 %) após 14 e 28 dias de incubação. Alguns tipos de microrganismos são capazes de assimilar o PVA [14], explicando o crescimento de fungos observado. Estes resultados indicam que as mantas produzidas podem atuar como substrato para o crescimento de fungos e, possivelmente, ser um material capaz de ser biodegradável.

4.1.8 Proposta de forma de degradação

Baseado nos resultados apresentados até o momento, principalmente os provenientes dos ensaios de erosão e suscetibilidade fúngica, uma forma de degradação das mantas de nanofibras de PVA e zeína pode ser proposta.

Analisando de forma individual os componentes do material produzido, é possível verificar que PVA presente nas nanofibras é afetado significativamente pela água em movimento, sofrendo erosão completa em apenas alguns dias, ao mesmo tempo que apresenta traços de crescimento de *Aspergillus niger*, que é um microrganismo comum no solo. Por outro lado, a zeína presente nas nanofibras apresenta um comportamento oposto, com um crescimento fúngico muito acentuado e erosão não tão significativa. Além disso, conforme mostrado

nos resultados de FTIR, apenas interações físicas ocorrem entre esses materiais.

Sendo assim, quando submetidos a ambientes abertos e estando sujeitos a alterações climáticas, como sol, chuva, vento, calor e frio, as mantas de nanofibras de PVA e zeína são suscetíveis de serem submetidas a condições adequadas à erosão do material, uma vez que o PVA pode ser completamente erodido, desintegrando-se e solubilizando-se no meio exposto, enquanto a zeína pode ser parcialmente erodida, quebrando-se em pedaços menores. Como os solos em ambientes abertos são ricos em microrganismos, o PVA, completamente solubilizado no meio exposto, e a zeína, que foi quebrada pela erosão em pedaços menores, mas agora com área superficial ainda maior, podem ser biodegradados mais rapidamente.

4.2 Revestimento de sementes

4.2.1 Caracterização morfológica das fibras incorporadas com zinco

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanofibras com 50 % PVA / 50 % zeína sem e com incorporação de zinco estão apresentadas na Figura 4.12, o diâmetro médio das nanofibras produzidas estão apresentadas na Tabela 4.5 e os histogramas de tamanho das fibras produzidas estão apresentados na Figura 4.13.

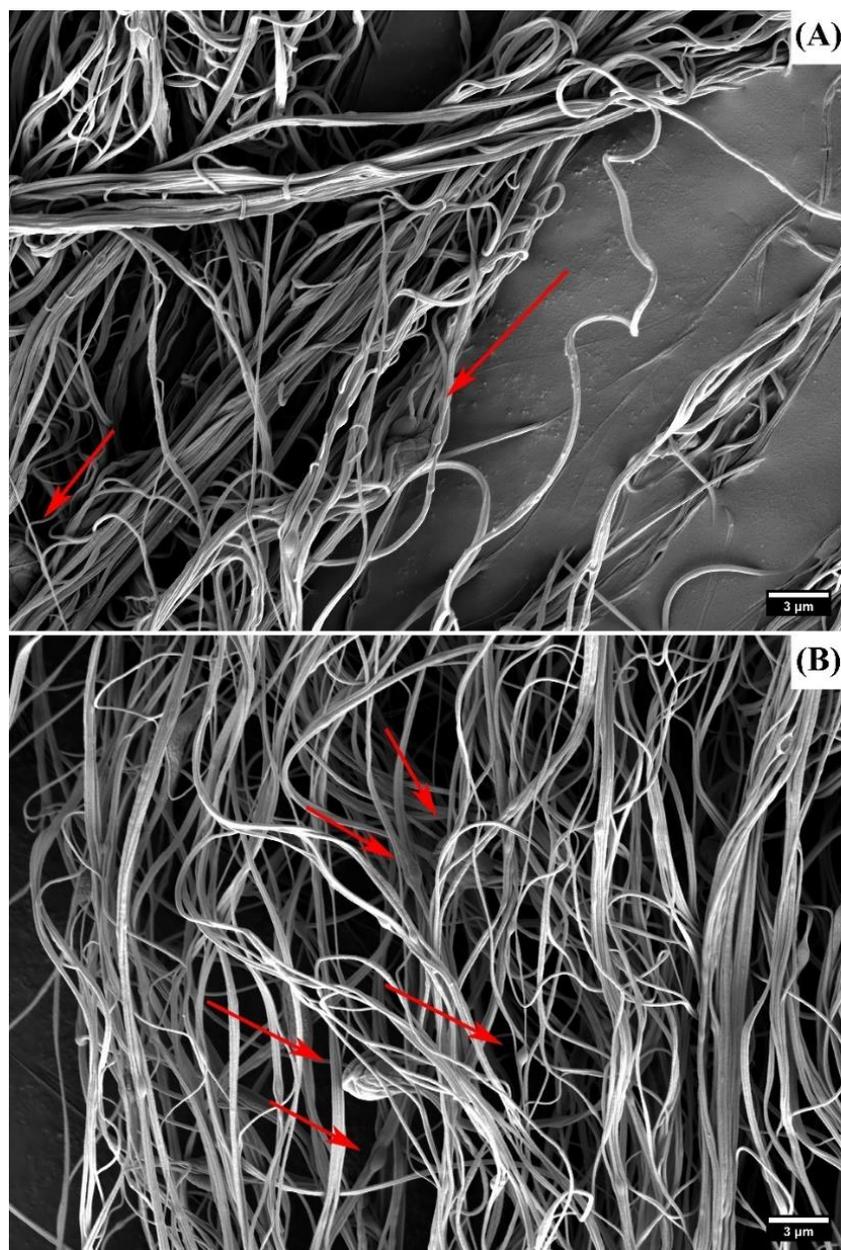


Figura 4.12 – Micrografias eletrônicas das nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína sem incorporação (A) e com incorporação de zinco produzidas por *solution blow spinning*.

Tabela 4.5 – Diâmetro médio das nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína sem e com incorporação de zinco produzidas por *solution blow spinning*.

Amostra	Diâmetro médio (nm)
Sem zinco	164 ± 67
Com zinco	166 ± 55

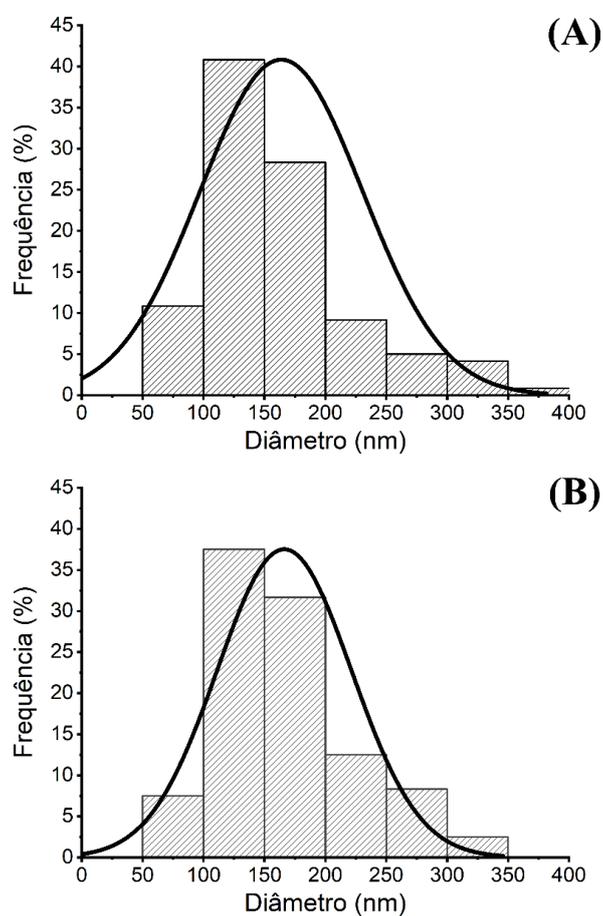


Figura 4.13 – Histogramas de tamanho das nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína sem e com incorporação de zinco produzidas por *solution blow spinning*.

Primeiramente, analisando somente as nanofibras com 50 % PVA / 50 % zeína sem incorporação de zinco, observa-se que apesar da mudança em alguns parâmetros de fiação (Protusão da agulha e Pressão do ar), nanofibras ainda são produzidas. Além disso, observa-se que os tamanhos das nanofibras produzidas (164 ± 67 nm) são menores do que as produzidas na primeira parte desse trabalho (275 ± 136 nm). Esse fato é associado a baixa viscosidade dessa solução polimérica, observada na seção 4.1.1 desse trabalho. Pois, ao utilizar uma combinação de pressão de ar demasiadamente alta e baixa viscosidade da solução polimérica, o jato polimérico durante a fiação tende a ser instável, o que prejudica o estiramento e a formação de fibras mais finas. A modificação de algumas variáveis do processo, tais como reduzir a pressão do ar e modificar a protusão da agulha, pode estabilizar o jato polimérico e viabilizar a produção de fibras mais finas, conforme observado nos resultados. Apesar disso, *beads* em pequenas quantidades estão presentes entre as nanofibras, indicando que os parâmetros ainda podem ser ajustados para obtenção de fibras finas sem a presença de *beads*.

A incorporação do zinco nas nanofibras não alterou a produção das nanofibras, com diâmetro de fibra (166 ± 55 nm) e histograma de diâmetro similar a nanofibras sem incorporação de zinco. Entretanto, a quantidade de *beads* aumentou, indicando que o zinco não está uniformemente distribuído nas nanofibras, estando possivelmente mais concentrado nos *beads*. A análise de EDS realizada nos *beads* e nas nanofibras (Figura 4.14) evidenciou essa maior concentração de zinco, ao apresentar picos mais definidos de zinco nos espectros dos *beads* (Figura 4.14 B).

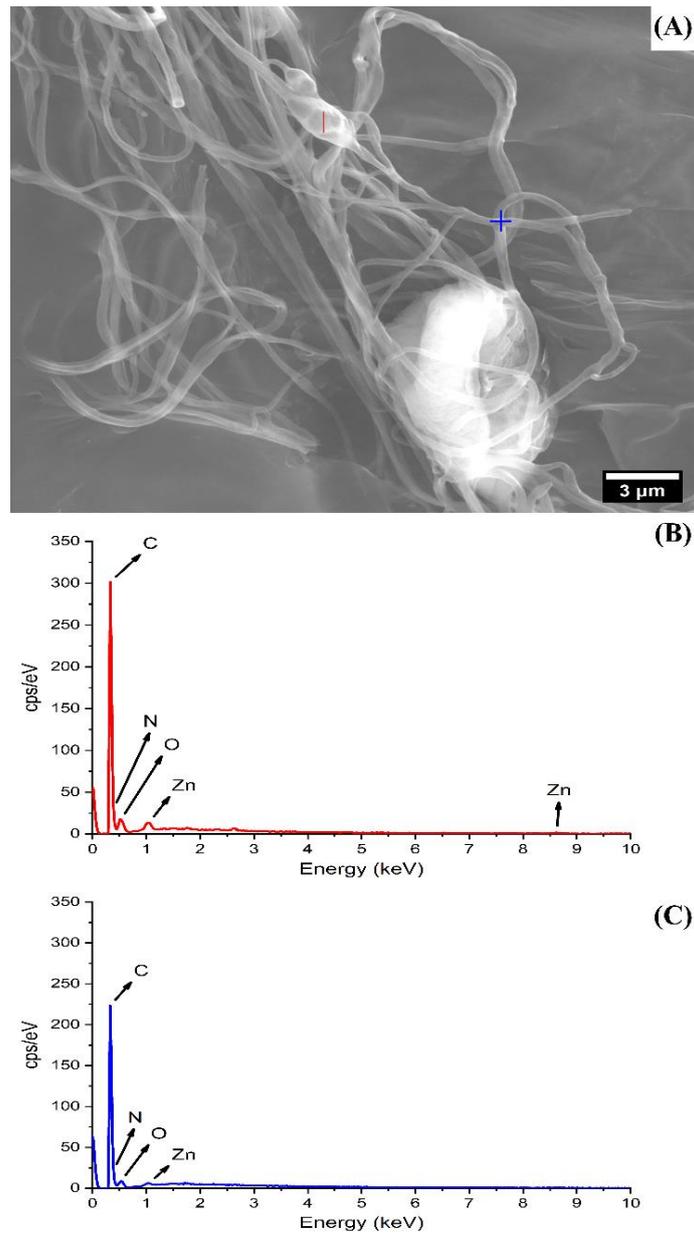


Figura 4.14 – Pontos de medição da técnica de espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS) (A) e espectros de EDS dos *beads* e das nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína com incorporação de zinco produzidas por *solution blow spinning*.

4.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das mantas de nanofibras com 50 % PVA / 50 % zeína sem e com incorporação de zinco e do nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) estão apresentadas na Figura 4.15.

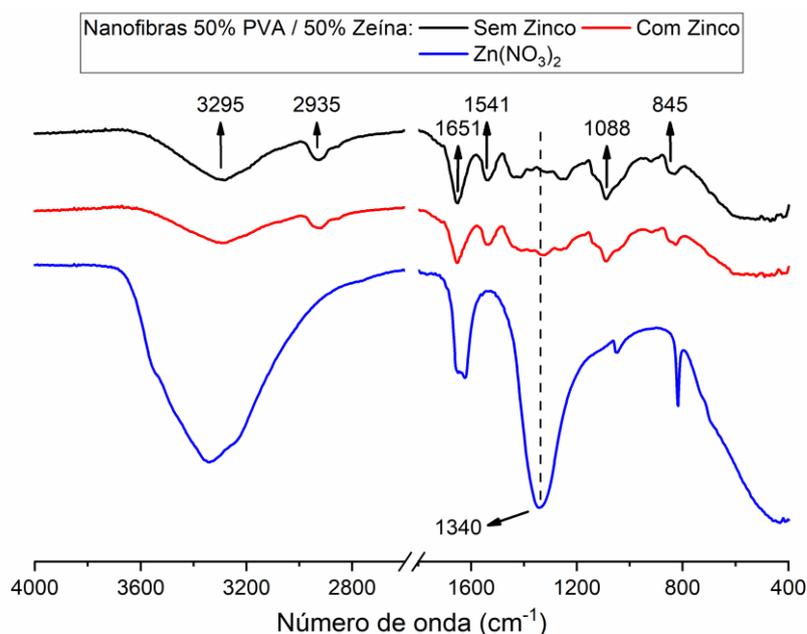


Figura 4.15 – Espectros de FTIR das mantas de nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína sem e com incorporação de zinco produzidas por *solution blow spinning* e do nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$).

Conforme discutido na seção 4.1.2, picos característicos do PVA atribuídos a vibrações de estiramento de OH (3292 cm^{-1}), vibrações de estiramento assimétrico de CH_2 (2935 cm^{-1}), vibrações de estiramento de C–O (1090 cm^{-1}) e vibrações de balanço de CH_2 (845 cm^{-1}) e da zeína atribuídos a vibrações do grupo funcional amida I (vibração de estiramento de C=O – 1651 cm^{-1}) e amida II (vibração de dobramento de N-H e vibração de estiramento de C–N – 1541 cm^{-1}) estão presentes nas mantas de nanofibras de 50 % PVA e 50 % zeína. Os resultados apresentados na presente seção indicam que após a incorporação do zinco nas nanofibras, há o aparecimento de um novo pico em 1340 cm^{-1} , que é atribuído a vibrações de estiramento de N–O [92]. Por

comparação com o espectro do $Zn(NO_3)_2$, é possível visualizar que esse pico é característico desse material, indicando assim a presença de zinco nas mantas de nanofibras. Além disso, como não houve o surgimento de novos picos e nem deslocamento dos existentes, interações físicas foram as únicas interações presentes entre as nanofibras e o zinco, indicando que o zinco está encapsulado.

4.2.3 Biodegradação

A perda de massa ao longo do tempo do ensaio de biodegradação das mantas de nanofibras com 50 % PVA / 50 % zeína sem e com incorporação de zinco e os filmes controle de amido (positivo) e PEBD (negativo estão apresentados na Figura 4.16.

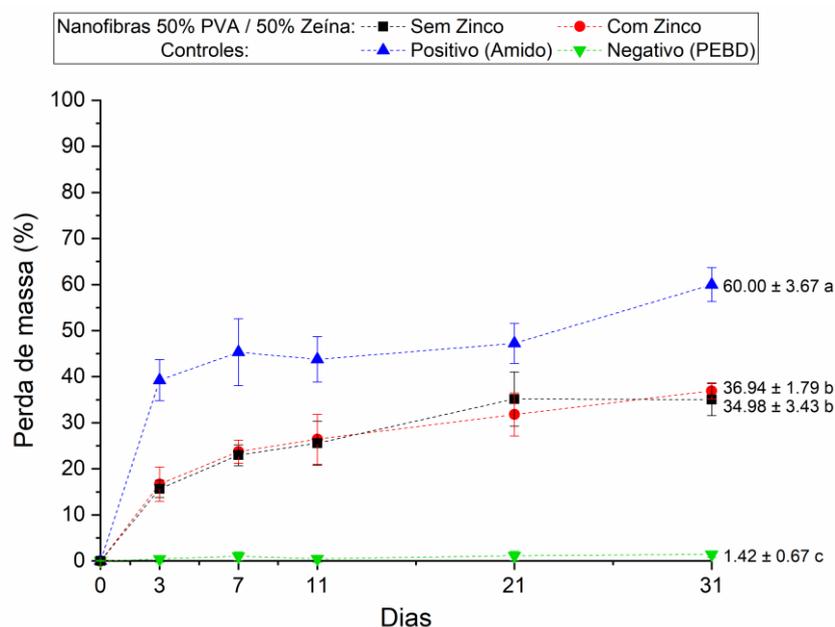


Figura 4.16 – Perda de massa ao longo do tempo do ensaio de biodegradação das mantas de nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína sem e com incorporação de zinco produzidas por *solution blow spinning* e dos filmes controle positivo (amido) e negativo (Polietileno de baixa densidade – PEBD).

Os resultados apresentados mostram que tanto a manta de nanofibras sem e com incorporação de zinco sofreu perda de massa ao longo do ensaio, sem diferença estatística entre as duas amostras ($p > 0,05$). Após 31 dias de ensaio, as amostras sofrem mais de 30 % de perda de massa, entretanto, os dados indicam que o equilíbrio não foi atingindo, indicando que os materiais ainda têm capacidade de perder massa e que eles possuem a capacidade de serem biodegradáveis em solo.

Esse comportamento é esperado pois a zeína é uma proteína, ou seja, é um material rico em compostos orgânicos, e quando submetida a condições adequadas, tais como um solo rico em microrganismos, ela é capaz de atuar como um substrato e sofrer biodegradação. Já como o PVA, outro constituinte das nanofibras, possui uma menor biodegradabilidade, a perda de massa inferior à do amido (controle positivo) é justificada. Tais resultados corroboram a proposta de forma de degradação apresentada na seção 4.1.8, no qual parte do material é mais suscetível a degradação via erosão e parte é mais suscetível a degradação por microrganismos.

4.2.4 Eficiência de encapsulação e liberação de zinco *in vitro*

Primeiramente, a eficiência de encapsulação do zinco pelas nanofibras com 50 % PVA e 50 % zeína foi quantificada por ICP-OES e estimada em aproximadamente 94 %, o que significa que em cada 1 g de nanofibras tem-se 24 mg de zinco.

O perfil de liberação de zinco das mantas de nanofibras com 50 % PVA e 50 % zeína incorporadas com zinco obtido no ensaio de liberação *in vitro* está apresentado na Figura 4.17.

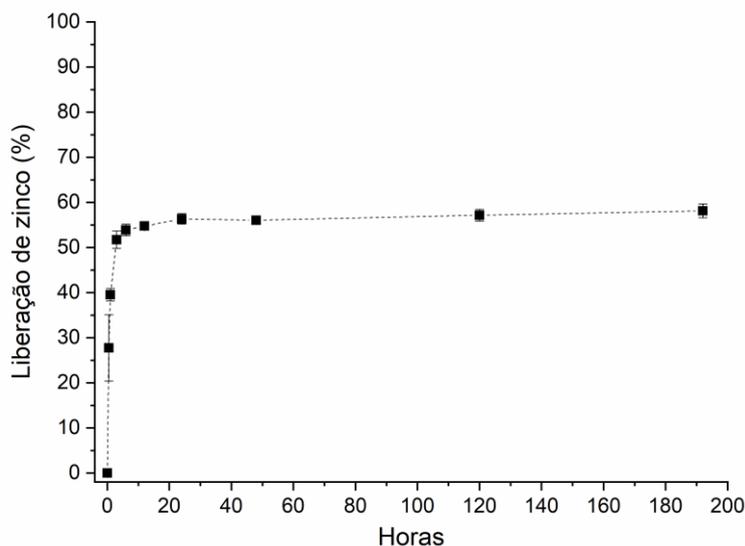


Figura 4.17 – Perfil de liberação de zinco *in vitro* das mantas de nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína incorporadas com zinco produzidas por *solution blow spinning*.

Analisando o perfil de liberação obtido, observa-se que as mantas de nanofibras possuem um mecanismo de liberação em 2 etapas, com uma liberação rápida (*burst release*) nas primeiras 3 h de ensaio, no qual 51.73 ± 1.93 % do zinco foi liberado, seguido de uma liberação lenta, no qual 58.13 ± 1.52 % do zinco foi liberado após 192 h (8 dias) de ensaio. Esse perfil de liberação corrobora os resultados apresentados na seção 4.2.1, no qual foi apresentado que uma maior concentração de zinco está presente nos *beads*, o que explica o *burst release* observado no ensaio de liberação. O mecanismo observado indica que o material desenvolvido pode ser vantajoso para aplicações agrícolas, pois uma porção considerável de zinco é liberada em pouco tempo, ficando prontamente disponível para a nutrição das plantas, e a porção restante pode ser liberada lentamente à medida que o material se biodegrada, reabastecendo assim as necessidades das plantas.

Os parâmetros obtidos a partir dos modelos Ritger-Peppas e Peppas-Sahlin aplicados aos dados de liberação de zinco das mantas de nanofibras com

50 % PVA e 50 % zeína incorporadas com zinco estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros dos modelos Ritger-Peppas e Peppas-Sahlin aplicados aos dados do ensaio de liberação de zinco *in vitro* das mantas de nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína incorporadas com zinco produzidas por *solution blow spinning*.

Ritger-Peppas			Peppas-Sahlin			
k_{RP} (h ⁻¹)	n	R ²	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	m	R ²
0,463	0,050	0,998	0,581	-0,148	0,155	0,999

Analisando os modelos aplicados (Ritger-Peppas e Peppas-Sahlin) verifica-se que ambos apresentaram bom ajuste ($R^2 > 0,998$) aos dados experimentais. Sendo assim, os parâmetros dos modelos aplicados podem ser interpretados e o mecanismo de liberação pode ser indicado.

Para o modelo de Ritger-Peppas e assumindo que mantas de nanofibras podem ser consideradas como filmes finos, se o parâmetro n for menor que 0,5, transporte Fickiano ocorre, ou seja, a liberação é controlada por difusão, se n for maior que 0,5, transporte não-Fickiano (caso II) ocorre, ou seja, a liberação é controlada por relaxamento das cadeias poliméricas, e se n for entre 0,5 e 1, transporte anômalo ocorre, ou seja, uma cooperação entre transporte Fickiano e não-Fickiano [93]. Como o valor de n foi menor que 0,5, o transporte Fickiano pode ser atribuído como o mecanismo de liberação do sistema, o que significa que o zinco se difunde das nanofibras para o meio.

Para o modelo de Peppas-Sahlin, se a razão $|k_1/k_2|$ for maior que 1, transporte Fickiano ocorre, se $|k_1/k_2|$ for menor que 1, transporte não-Fickiano ocorre [94]. Como o valor da razão $|k_1/k_2|$ foi maior que 1, o transporte Fickiano é novamente atribuído como o mecanismo de liberação do sistema.

De fato, o nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2$) é um composto solúvel em água, capaz de transportado por difusão através dos meios. Portanto, ao entrar em

contato com a água, o nitrato de zinco sai de um meio mais concentrado (nanofibras) para um meio menos concentrado (água ou solução).

4.2.5 Revestimento de sementes

Amostras de sementes de soja conforme recebidas (sem revestimento) e com revestimento de mantas de nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína estão apresentadas na Figura 4.18.

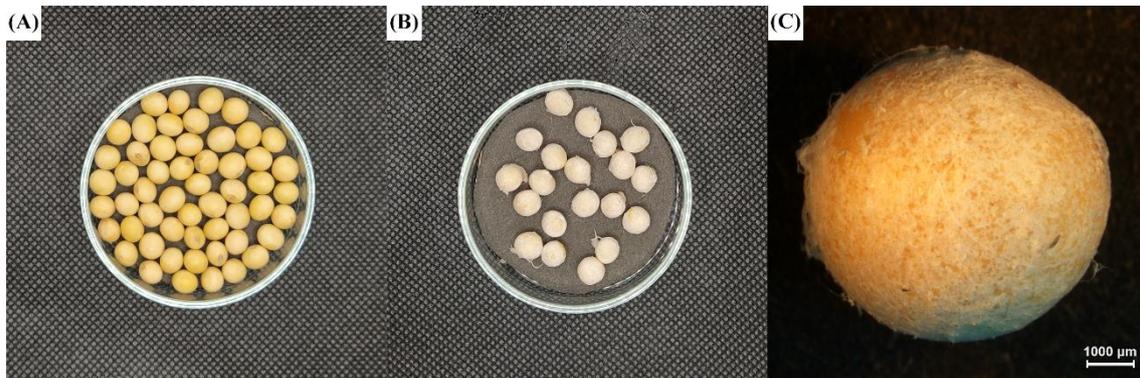


Figura 4.18 – Sementes de soja: (A) conforme recebidas e sem revestimento, (B) com revestimento, (C) com revestimento e magnificação 10x. Revestimento: mantas de nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína produzidas por *solution blow spinning*.

Através da análise de imagens das sementes de soja, verifica-se que o revestimento foi aplicado uniformemente por toda semente. Entretanto, conforme visto na Figura 4.18 C, microporos estão presentes em toda o revestimento aplicado nas sementes. A presença de microporos pode ser uma vantagem para a aplicação proposta nesse trabalho, não restringindo totalmente a permeabilidade de água e nutrientes para a semente revestida.

4.2.6 Ensaio de germinação

Os parâmetros analisados ao final do ensaio de germinação (8 dias) das sementes de soja sem revestimento (controle) e com revestimento (sem zinco e com zinco) estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Teste de germinação: efeito do revestimento sem e com zinco na taxa de germinação, comprimento da parte aérea, comprimento da raiz, massa fresca, massa seca, teor de α e β -clorofila nas folhas cotiledonares e teor de zinco nas plântulas. Revestimento: mantas de nanofibras com 50 % poli(álcool vinílico) (PVA) e 50 % zeína produzidas por *solution blow spinning*.

	Controle	Revestimento sem zinco	Revestimento com zinco
Taxa de germinação (%)	91,50 ± 3,42 a	92,50 ± 2,52 a	96,00 ± 2,00 a
Comprimento da parte aérea (cm)	5,81 ± 0,70 b	5,62 ± 0,81 b	7,23 ± 1,19 a
Comprimento da raiz (cm)	13,58 ± 3,39 a	10,86 ± 3,36 b	13,37 ± 3,08 a
Massa fresca (g)	10,72 ± 0,57 a	10,51 ± 0,91 a	10,18 ± 0,70 a
Massa seca (g)	1,72 ± 0,14 a	1,65 ± 0,05 a	1,65 ± 0,04 a
Teor de água (%)	83,87 ± 2,16 a	84,24 ± 0,87 a	83,69 ± 1,58 a
Teor de α -clorofila (mg g ⁻¹ MF)	1,03 ± 0,15 b	1,28 ± 0,44 b	1,64 ± 0,41 a
Teor de β -clorofila (mg g ⁻¹ MF)	0,88 ± 0,33 a	1,16 ± 0,51 a	1,52 ± 0,40 a
Teor de zinco (mg kg ⁻¹ MS)	144,61 ± 30,45 b	183,04 ± 17,31 b	260,62 ± 7,54 a

Médias ± desvio padrão seguidas das mesmas letras minúsculas na mesma linha não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott a 5 % ($p > 0,05$).

Os resultados apresentados mostram que não houve diferença significativa ($p > 0,10$) entre os tratamentos nos seguintes parâmetros: Taxa de germinação, massa fresca, massa seca, teor de água e teor de β -clorofila nas folhas cotiledonares. Entretanto, foi encontrada diferença significativa entre os valores de comprimento da parte aérea, comprimento da raiz, teor de α -clorofila nas folhas cotiledonares e teor de zinco nas plântulas. No qual, as sementes de soja com revestimento com zinco tiveram maiores valores de comprimento da parte aérea, teor de α -clorofila nas folhas cotiledonares e teor de zinco nas plântulas.

Esses resultados mostram que a aplicação das nanofibras de PVA e zeína incorporadas com zinco como revestimento para sementes de soja foi eficaz, na qual o revestimento foi capaz de fornecer o zinco encapsulado às sementes, melhorando alguns dos parâmetros analisados. O aumento nos parâmetros das plântulas, como os observados (comprimento da parte aérea, teor de clorofila e teor de zinco), são características da melhoria do crescimento das plântulas, o que pode auxiliar na capacidade da planta em lidar com estresses durante as fases iniciais e finais do desenvolvimento da cultura, bem como como aumento do rendimento da colheita [95,96].

5 CONCLUSÕES

Nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) e zeína, apesar de ambos os polímeros apresentarem baixa compatibilidade, foram produzidas com sucesso a partir de soluções aquosas por meio da técnica de solution blow spinning. O uso de solução aquecida e ar comprimido aquecido foram essenciais para promover a evaporação do solvente e possibilitar a formação de nanofibras com diâmetros médios menores que 300 nm. Por meio da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), foi possível comprovar a presença dos diferentes teores de PVA e zeína nas mantas de nanofibras produzidas, além de indicar que ocorreram apenas interações físicas entre os materiais, sem a presença de ligações covalentes.

A análise de molhabilidade permitiu inferir que o teor de zeína nas mantas de nanofibras promoveu alterações nas propriedades superficiais do material. O incremento no teor de zeína ocasionou no aumento do ângulo de contato aparente das mantas, tendo em vista que em teores menores que 25 % e a acima de 37,5 % proporcionou materiais com características hidrofílicas e hidrofóbicas, respectivamente. Os valores das taxas de absorção de água das mantas se mostraram inversamente proporcionais ao crescimento da concentração de zeína. Fatos esses associados a característica hidrofóbica da zeína.

Medidas de porosidade (> 80 %) confirmaram a estrutura porosa desse tipo de material, característica essa que teve maior que influencia sobre os valores de permeabilidade ao vapor de água do que a composição das mantas.

A presença de zeína demonstrou influenciar significativamente na resistência erosiva das mantas de nanofibras, com aquelas contendo maiores quantidades desse polímero apresentando uma resistência superior e menor degradação ao longo do tempo. Adicionalmente, a modelagem cinética realizada sugeriu que as propriedades superficiais destas estruturas foram determinantes no processo erosivo, sendo as mais hidrofílicas as que tiveram maior propensão a esse tipo de degradação.

O desenvolvimento de mantas de nanofibras combinando zeína e PVA gerou estruturas com potencial biodegradabilidade, evidenciada pela suscetibilidade ao fungo *Aspergillus niger*, o qual mostrou um crescimento variando de médio a acentuado. Dessa forma, os resultados obtidos possibilitaram propor um potencial método de degradação para o material produzido, uma vez que em condições ambientais favoráveis, o PVA apresentou uma tendência a se desintegrar e solubilizar completamente no meio, enquanto a zeína sofreu erosão parcial. A partir disso, foi possível inferir que essa degradação pode facilitar a biodegradação, uma vez que promove a acessibilidade dos microrganismos aos componentes.

Ademais, a técnica de *solution blow spinning* mostrou-se capaz de produzir eficazmente nanofibras de PVA e zeína incorporadas com zinco, a partir de soluções poliméricas contendo nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2$). Em relação a morfologia, foram encontrados diâmetro médio inferiores a 200 nm e a presença de *beads*, o que permite inferir que ainda há espaço para aprimoramento dos parâmetros de fiação.

A espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS) mostrou que o zinco não se encontra uniformemente distribuído nas nanofibras e sim, mais concentrando nos *beads*. Por meio dos ensaios de eficiência de encapsulamento e de FTIR inferiu-se que a fiação utilizando a *solution blow spinning* produziu fibras com incorporação de zinco superior à 90%, cujas interações entre a estrutura polimérica e o micronutriente foram apenas de caráter físico.

Ao analisar a biodegradação, constatou-se que os materiais produzidos foram capazes de sofrer biodegradação em solo, com perda de, aproximadamente, 34 % de massa em apenas 31 dias de ensaio. Confirmação essa que corrobora a forma de degradação proposta na primeira etapa desse trabalho. Além disso, o perfil de liberação de zinco das nanofibras ocorreu em duas etapas, sendo uma mais rápida inicialmente, proveniente do mineral localizado no *beads*, seguida de uma liberação lenta de zinco localizado no interior das estruturas poliméricas. Adicionalmente, a modelagem do perfil de

liberação revelou que o principal mecanismo de ocorrência foi a difusão Fickiana, com a difusão do $Zn(NO_3)_2$ para um meio menos concentrado.

Em relação a aplicação das nanofibras com o zinco encapsulado como revestimentos de sementes de soja, concluiu-se que o zinco liberado foi absorvido pelas sementes submetidas ao ensaio de germinação e atuou como fertilizante, melhorando o comprimento da parte aérea, teor de clorofila e teor de zinco quando comparadas aos tratamentos controles.

Diante o exposto, comprova-se a possibilidade de se desenvolver nanofibras a partir da combinação de poliméricos parcialmente miscíveis, com ou sem zinco encapsulado, e com capacidade de liberação controlada de micronutrientes por meio do *solution blow spinning*. Ainda, fica evidenciado a viabilidade técnica de aplicação desses materiais como revestimentos ativos destinados à fertilização de sementes, como as de soja. Por tanto, o presente estudo além de contribuição para o avanço da técnica *solution blow spinning*, também apresenta as mantas de nanofibras como uma alternativa inovadora aos métodos de fertilização tradicionalmente aplicados em práticas agrícolas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PUOCI, F. et al. Polymer in Agriculture: a Review. **American Journal of Agricultural and Biological Sciences**, v. 3, n. 1, p. 299–314, 2008.
- [2] SHARMA, K. K. et al. Seed treatments for sustainable agriculture - A review. **Journal of Applied and Natural Science**, v. 7, n. 1, p. 521–539, 2015.
- [3] MARKETANDMARKETS™. **Seed Coating Market by Additive (Polymers, Colorants, Pellets, Minerals/Pumice, Active Ingredients), Process (Film Coating, Encrusting, Pelleting), Active Ingredient (Protectants and Phytoactive Promoters), Crop Type, Region - Global Forecast to 2025**.
- [4] DIMKPA, C. O.; BINDRABAN, P. S. Fortification of micronutrients for efficient agronomic production: a review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 36, n. 1, p. 7, 2016.
- [5] MARTINS, D. et al. Biodegradable Polymer Nanofibers Applied in Slow Release Systems for Agri-Food Applications. Em: GUTIÉRREZ, T. (Org.). **Polymers for Agri-Food Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 291–316.
- [6] ANDRADE, C. T. et al. (Org.). **Compêndio de Nomenclatura Macromolecular**. Rio de Janeiro: E-papers, 2002.
- [7] CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- [8] VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable Polymers. **Materials**, v. 2, n. 2, p. 307–344, 2009.
- [9] BAKER, M. I. et al. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 100B, n. 5, p. 1451–1457, 2012.

- [10] DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, n. 3, p. 319–326, 2003.
- [11] GOODSHIP, V.; JACOBS, D. **Polyvinyl Alcohol: Materials, Processing and Applications**. Shropshire: Smithers Rapra Technology, 2005.
- [12] TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 7–16, 2011.
- [13] CHIELLINI, E. et al. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 6, p. 963–1014, 2003.
- [14] KAWAI, F.; HU, X. Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 84, n. 2, p. 227–237, 2009.
- [15] LIU, L. et al. Bioinspired Strong, Tough, and Biodegradable Poly(Vinyl Alcohol) and its Applications as Substrates for Humidity Sensors. **Advanced Materials Technologies**, v. 8, n. 7, 2023.
- [16] MITTAL, A.; GARG, S.; BAJPAI, S. Thermal decomposition kinetics and properties of grafted barley husk reinforced PVA/starch composite films for packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 240, p. 116225, 2020.
- [17] YUN, Y.-H. et al. Preparation of chitosan/polyvinyl alcohol blended films containing sulfosuccinic acid as the crosslinking agent using UV curing process. **Food Research International**, v. 100, p. 377–386, 2017.
- [18] SHUKLA, R.; CHERYAN, M. Zein: the industrial protein from corn. **Industrial Crops and Products**, v. 13, n. 3, p. 171–192, 2001.
- [19] ZHANG, Y. et al. Quality Monitoring of Porous Zein Scaffolds: A Novel Biomaterial. **Engineering**, v. 3, n. 1, p. 130–135, 2017.
- [20] SHEWRY, P. R. Cereal grain proteins. Em: HENRY, R. J.; KETTLEWELL, P. S. (Orgs.). . **Cereal Grain Quality**. Dordrecht: Springer, 1996. p. 227–250.

- [21] ZHANG, X. et al. Zein as a structural protein in gluten-free systems: an overview. **Food Science and Human Wellness**, v. 10, n. 3, p. 270–277, 2021.
- [22] LAWTON, J. W. Zein: A History of Processing and Use. **Cereal Chemistry**, v. 79, n. 1, p. 1–18, 2002.
- [23] LOLL, M. J.; BOLLAG, J.-M. Protein Transformation in Soil. **Advances in Agronomy**, v. 36, p. 351–382, 1983.
- [24] ANDERSON, T. J.; LAMSAL, B. P. Zein Extraction from Corn, Corn Products, and Coproducts and Modifications for Various Applications: A Review. **Cereal Chemistry**, v. 88, n. 2, p. 159–173, 2011.
- [25] KASAAI, M. R. Zein and zein -based nano-materials for food and nutrition applications: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 79, p. 184–197, 2018.
- [26] LUO, Y.; WANG, Q. Zein-based micro- and nano-particles for drug and nutrient delivery: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 16, 2014.
- [27] BAYER, I. S. Zein in Food Packaging. Em: ATHANASSIOU, A. (Org.). **Sustainable Food Packaging Technology**. Weinheim: Wiley, 2021. p. 199–224.
- [28] PENA-SERNA, C.; PENNA, A. L. B.; LOPES FILHO, J. F. Zein-based blend coatings: Impact on the quality of a model cheese of short ripening period. **Journal of Food Engineering**, v. 171, p. 208–213, 2016.
- [29] KASHIRI, M. et al. Zein films and coatings as carriers and release systems of Zataria multiflora Boiss. essential oil for antimicrobial food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 260–268, 2017.
- [30] LAWTON, J. W. Plasticizers for Zein: Their Effect on Tensile Properties and Water Absorption of Zein Films. **Cereal Chemistry Journal**, v. 81, n. 1, p. 1–5, 2004.

- [31] SHI, K. et al. Reducing the Brittleness of Zein Films through Chemical Modification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 1, p. 56–61, 2011.
- [32] IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215–1233, 2013.
- [33] THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. (ORGS.). **Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [34] MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 24, 2018.
- [35] MA, W. et al. Effect of PMMA on crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend prepared in semi-dilute solutions. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 20, p. 8377–8388, 2007.
- [36] MATHUR, V.; SHARMA, K. Thermal response of polystyrene/poly methyl methacrylate (PS/PMMA) polymeric blends. **Heat and Mass Transfer**, v. 52, n. 12, p. 2901–2911, 2016.
- [37] GROSS, I. P. et al. Poly(lactic acid)/Poly(vinyl alcohol) Biodegradable Blends Using Monobutyl Maleate as a Plasticizer and Compatibilizer. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 5, n. 1, p. 99–108, 2023.
- [38] TERAMOTO, N. et al. Morphology and mechanical properties of pullulan/poly(vinyl alcohol) blends crosslinked with glyoxal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 9, p. 2273–2280, 2001.
- [39] TADELE, D. T.; TRINH, B. M.; MEKONNEN, T. H. PBAT/corn zein ester blends: Rheology, morphology, and physicochemical properties. **Polymer**, v. 283, p. 126258, 2023.

- [40] WANG, Y.; YANG, J.-F. Physical properties and biodegradation of acrylic acid grafted poly(ϵ -caprolactone)/chitosan blends. **Journal of Polymer Research**, v. 17, n. 2, p. 221–232, 2010.
- [41] KWON, S. et al. Aquatic Biodegradation of Poly(β -Hydroxybutyrate) and Polypropylene Blends with Compatibilizer and the Generation of Micro- and Nano-Plastics on Biodegradation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 31, n. 8, p. 3619–3631, 2023.
- [42] PALSIKOWSKI, P. A. et al. Biodegradation in Soil of PLA/PBAT Blends Compatibilized with Chain Extender. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 1, p. 330–341, 2018.
- [43] TORRES, S. J. V. et al. Mechanical and water absorption properties and morphology of melt processed Zein/PVAI blends. **Polímeros**, v. 30, n. 4, 2020.
- [44] SENNA, M. M. et al. Improving the Compatibility of Zein/Poly(vinyl alcohol) Blends by Gamma Irradiation and Graft Copolymerization of Acrylic Acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 7, p. 4470–4476, 2010.
- [45] ELLISON, C. J. et al. Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. **Polymer**, v. 48, n. 11, p. 3306–3316, 2007.
- [46] SOLTANI, I.; MACOSKO, C. W. Influence of rheology and surface properties on morphology of nanofibers derived from islands-in-the-sea meltblown nonwovens. **Polymer**, v. 145, p. 21–30, 2018.
- [47] EDANA. **Continued strengthening of nonwovens production during pandemic year 2**. Disponível em: <<https://www.edana.org/about-us/news/continued-strengthening-of-nonwovens-production-during-pandemic-year-two>>. Acesso em: 19 out. 2023.
- [48] BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 3, p. 325–347, 2010.
- [49] HUANG, Z.-M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003.

[50] ALUIGI, A. et al. Electrospinning of immiscible systems: The wool keratin/polyamide-6 case study. **Materials & Design**, v. 127, p. 144–153, 2017.

[51] MEDEIROS, E. S. et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 2009.

[52] DARISTOTLE, J. L. et al. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 51, p. 34951–34963, 2016.

[53] PARIZE, D. D. DA S. et al. Poly(lactic acid) fibers obtained by solution blow spinning: Effect of a greener solvent on the fiber diameter. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 18, p. 43379, 2016.

[54] OLIVEIRA, J. E. et al. Nano and submicrometric fibers of poly(D,L-lactide) obtained by solution blow spinning: Process and solution variables. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 3396–3405, 2011.

[55] MIRANDA, K. W. E. et al. Polystyrene bioactive nanofibers using orange oil as an ecofriendly solvent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 15, 2019.

[56] SANTOS, A. M. C. et al. Aqueous solution blow spinning of poly(vinyl alcohol) micro- and nanofibers. **Materials Letters**, v. 176, p. 122–126, 2016.

[57] BARROS, H. E. A. DE et al. Development of poly(vinyl alcohol) nanofibers incorporated with aqueous plant extracts by solution blow spinning and their application as strawberry coatings. **Journal of Food Engineering**, v. 363, p. 111761, 2024.

[58] CERQUEIRA, G. R. C. et al. Development of PVA/chitosan Nanofibers by a Green Route Using Solution Blow Spinning. **Journal of Polymers and the Environment**, 2023.

[59] LIU, F. et al. Preparation of Zein Fibers Using Solution Blow Spinning Method. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 12, p. N3015–N3025, 2016.

- [60] DEFRATES, K. et al. Air-jet spinning corn zein protein nanofibers for drug delivery: Effect of biomaterial structure and shape on release properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 118, p. 111419, 2021.
- [61] GUHA, T. et al. Nanocomposites for Delivering Agrochemicals: A Comprehensive Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, n. 12, p. 3691–3702, 2020.
- [62] SOBRAL, F. et al. PVDF/KNO₃ Composite Sub-Microfibers Produced by Solution Blow Spinning as a Hydrophobic Matrix for Fertilizer Delivery System. **Polymers**, v. 14, n. 5, p. 1000, 2022.
- [63] TAN, H. et al. Preparation of nano sustained-release fertilizer using natural degradable polymer polylactic acid by coaxial electrospinning. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, p. 903–914, 2021.
- [64] SINGH, R.; GLICK, B. R.; RATHORE, D. Biosurfactants as a Biological Tool to Increase Micronutrient Availability in Soil: A Review. **Pedosphere**, v. 28, n. 2, p. 170–189, 2018.
- [65] VATANSEVER, R.; OZYIGIT, I. I.; FILIZ, E. Essential and Beneficial Trace Elements in Plants, and Their Transport in Roots: a Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 181, n. 1, p. 464–482, 2017.
- [66] FAGERIA, N. K.; BALIGAR, V. C. Improving nutrient use efficiency of annual crops in brazilian acid soils for sustainable crop production. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 32, n. 7–8, p. 1303–1319, 2001.
- [67] NADEEM, F.; FAROOQ, M. Application of Micronutrients in Rice-Wheat Cropping System of South Asia. **Rice Science**, v. 26, n. 6, p. 356–371, 2019.
- [68] FAROOQ, M.; WAHID, A.; SIDDIQUE, K. H. M. Micronutrient application through seed treatments: a review. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 12, n. 1, p. 125–142, 2012.
- [69] NATARELLI, C. V. L. et al. Zinc slow-release systems for maize using biodegradable PBAT nanofibers obtained by solution blow spinning. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 7, p. 4896–4908, 2021.

- [70] CASTRO E SILVA, P. DE et al. Production and efficacy of neem nanoemulsion in the control of *Aspergillus flavus* and *Penicillium citrinum* in soybean seeds. **European Journal of Plant Pathology**, v. 155, n. 4, p. 1105–1116, 2019.
- [71] CHANDRIKA, K. S. V. P.; PRASAD, R. D.; GODBOLE, V. Development of chitosan-PEG blended films using *Trichoderma*: Enhancement of antimicrobial activity and seed quality. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 282–290, 2019.
- [72] KRISHNAMOORTHY, V.; RAJIV, S. Tailoring electrospun polymer blend carriers for nutrient delivery in seed coating for sustainable agriculture. **Journal of Cleaner Production**, v. 177, p. 69–78, 2018.
- [73] KRISHNAMOORTHY, V.; ELUMALAI, G.; RAJIV, S. Environment friendly synthesis of polyvinylpyrrolidone nanofibers and their potential use as seed coats. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 4, p. 3268–3276, 2016.
- [74] MACOSKO, C. W. **Rheology: Principles, Measurements, and Applications**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1994.
- [75] DENG, L. et al. Characterization of gelatin/zein nanofibers by hybrid electrospinning. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 72–80, 2018.
- [76] ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E96: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**, 2017.
- [77] HAYAT, U.; RAZA, A.; WANG, J.-Y. Preparation of Zein/PVP based conduits with tunable degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 181, p. 109303, 2020.
- [78] WONGSASULAK, S.; PUTTIPAIBOON, N.; YOOVIDHYA, T. Fabrication, Gastromucoadhesivity, Swelling, and Degradation of Zein-Chitosan Composite Ultrafine Fibers. **Journal of Food Science**, v. 78, n. 6, p. N926–N935, 2013.
- [79] ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F1635-16: Standard Test Method for in vitro Degradation Testing of Hydrolytically Degradable Polymer Resins and Fabricated Forms for Surgical Implants**, 2017.

- [80] ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G21: Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi**, 2021.
- [81] RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. **Journal of Controlled Release**, v. 5, n. 1, p. 37–42, 1987.
- [82] PEPPAS, N. A.; SAHLIN, J. J. A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 57, n. 2, p. 169–172, 1989.
- [83] MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Regras para análise de sementes (RAS)**. Brasília: Mapa/ACS, 2009.
- [84] WELLBURN, A. R. The Spectral Determination of Chlorophylls a and b, as well as Total Carotenoids, Using Various Solvents with Spectrophotometers of Different Resolution. **Journal of Plant Physiology**, v. 144, n. 3, p. 307–313, 1994.
- [85] CHEN, Y. et al. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 1, p. 8–17, 2008.
- [86] MORSI, M. A. et al. Preparation, structural analysis, morphological investigation and electrical properties of gold nanoparticles filled polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose blend. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5996–6010, 2019.
- [87] ALI, Z. I.; ALI, F. A.; HOSAM, A. M. Effect of electron beam irradiation on the structural properties of PVA/V2O5 xerogel. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 72, n. 4, p. 868–875, 2009.
- [88] BERNAL, A. et al. The effect of microwave irradiation on poly(vinyl alcohol) dissolved in ethylene glycol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 1, p. 175–180, 2013.
- [89] ALI, S. et al. Zein/cellulose acetate hybrid nanofibers: Electrospinning and characterization. **Macromolecular Research**, v. 22, n. 9, p. 971–977, 2014.

- [90] LI, K. et al. Multifunctional and Efficient Air Filtration: A Natural Nanofilter Prepared with Zein and Polyvinyl Alcohol. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 305, n. 8, p. 2000239, 2020.
- [91] DENG, L. et al. Characterization of gelatin/zein films fabricated by electrospinning vs solvent casting. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 324–332, 2018.
- [92] JNIDO, G.; OHMS, G.; VIÖL, W. Deposition of Zinc Oxide Coatings on Wood Surfaces Using the Solution Precursor Plasma Spraying Process. **Coatings**, v. 11, n. 2, p. 183, 2021.
- [93] WONGKANYA, R. et al. Electrospinning of alginate/soy protein isolated nanofibers and their release characteristics for biomedical applications. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 2, n. 3, p. 309–316, 2017.
- [94] FAHAMI, A.; FATHI, M. Development of cress seed mucilage/PVA nanofibers as a novel carrier for vitamin A delivery. **Food Hydrocolloids**, v. 81, p. 31–38, 2018.
- [95] SHARMA, G. et al. Chitosan nanomaterials for delivery of micronutrients in plants. Em: **Role of Chitosan and Chitosan-Based Nanomaterials in Plant Sciences**. Londres: Academic Press, 2022. p. 239–253.
- [96] AHANGER, M. A. et al. Plant growth under drought stress. Em: **Water Stress and Crop Plants**. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2016. p. 649–668.
- [97] BERESNIEWICZ, A. The relations between intrinsic viscosity and molecular weight for partially alcoholized polyvinyl acetates. **Journal of Polymer Science**, v. 39, n. 135, p. 63–79, 1959.

APÊNDICE A

A massa molar viscosimétrica média (\bar{M}_v) do poli(álcool vinílico) (PVA) foi estimada a partir da metodologia descrita por Canevarolo Jr. (2006) [7]. Resumidamente, soluções poliméricas diluídas de PVA foram preparadas nas concentrações de 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 % (g 100 ml⁻¹) e submetidas a análise viscosimétrica utilizando um viscosímetro Ubbelohde em banho termostático a 25 °C. O tempo de eluição das soluções foram obtidos a partir de gravações do experimento utilizando um smartphone, marca Xiaomi, modelo Mi A3, com câmera de 48 megapixels. A partir das equações de viscosidade relativa (Eq. (A.1)) e viscosidade inerente (Eq. (A.2)), um perfil da viscosidade inerente das soluções poliméricas diluídas pode ser obtido e a viscosidade intrínseca do polímero pode ser obtida graficamente (Eq. (A.3)).

$$\text{Viscosidade relativa } (\eta_r) = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{Viscosidade inerente } (\eta_{iner}) = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{Viscosidade intrínseca } ([\eta]) = [\eta_{iner}]_{c=0} = \left[\frac{\ln \eta_r}{c} \right]_{c=0} \quad (\text{A.3})$$

no qual, η é a viscosidade da solução polimérica, η_0 é a viscosidade do solvente puro, t é o tempo de eluição da solução polimérica, t_0 é o tempo de eluição do solvente puro e c é a concentração da solução polimérica.

Na Figura A.1 está apresentado o perfil de viscosidade inerente em função da concentração das soluções poliméricas diluídas de poli(álcool vinílico) (PVA) e o ajuste linear aplicado para obtenção da viscosidade intrínseca do polímero, $[\eta] = 1,2570$.

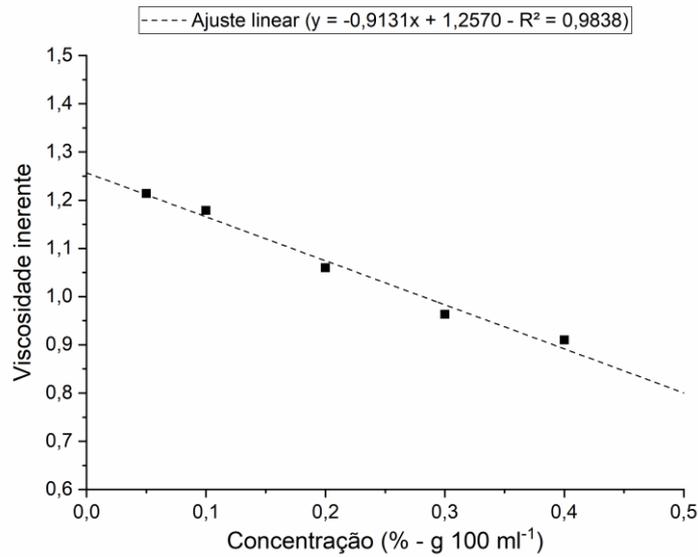


Figura A.1 – Viscosidade inerente em função da concentração das soluções poliméricas diluídas de poli(álcool vinílico) (PVA).

Após a obtenção da viscosidade intrínseca, a equação de Mark-Houwink-Sakurada (Eq. (A.4)) pode ser aplicada utilizando os parâmetros K e a adequados para o polímero estudado (PVA parcialmente substituído – $K = 6,9 \times 10^{-4}$ e $a = 0,61$ [97]). Sendo assim, a massa molar viscosimétrica média (\bar{M}_v) do PVA pode ser estimada em aproximadamente $220000 \text{ g mol}^{-1}$ (Eq. (A.5)).

$$[\eta] = K \times (\bar{M}_v)^a \quad (\text{A.4})$$

$$\bar{M}_v = \sqrt[0,61]{\frac{1,2570}{6,9 \times 10^{-4}}} \cong 220000 \quad (\text{A.5})$$