

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA, MATEMÁTICA E
EDUCAÇÃO

ISABELLA MIKULES DE JESUS

**MICROENCAPSULAÇÃO DE KNO_3 COM AMIDO DE
MILHO NATIVO E MODIFICADO POR ATOMIZAÇÃO**

ARARAS
2025

ISABELLA MIKULES DE JESUS

MICROENCAPSULAÇÃO DE KNO_3 COM AMIDO DE MILHO NATIVO E MODIFICADO POR ATOMIZAÇÃO

Monografia apresentada no Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de São Carlos para aprovação na disciplina de Monografia 2.

Orientação: Prof.^a Dr.^a Roselena Faez
Coorientação: Doutorando Rodrigo Ragazzi dos Santos

ARARAS
2025

ISABELLA MIKULES DE JESUS

MICROENCAPSULAÇÃO DE KNO_3 COM AMIDO DE MILHO NATIVO E MODIFICADO POR ATOMIZAÇÃO

Monografia apresentada no Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de São Carlos para aprovação na disciplina de Monografia 2.

Orientação: Prof.^a Dr.^a Roselena Faez
Coorientação: Doutorando Rodrigo Ragazzi dos Santos

Data da defesa: 03 de junho de 2025

Resultado: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr.^a Virginia Claudia Paulino Silva

Universidade Federal de São Carlos _____

Prof.^a Dr.^a Kelly Roberta Francisco Murici de Paula

Universidade Federal de São Carlos _____

Dedico o presente trabalho a minha mãe Lilian, minha avó Cidalva e minha bisavó Judite, cuja força, sabedoria e ensinamentos transcendem qualquer aprendizado da academia.

AGRADECIMENTOS

Impossível seria falar sobre “agradecer” sem começar por “onde eu vim”. Meu lar, minha família e meus ancestrais fazem de mim o que eu sou hoje, assim como me deram lentes para enxergar e viver o mundo de uma forma única. Obrigada dona Lilian, por ter sido mãe e pai simultaneamente, e mesmo com as dificuldades, me dar total apoio em ocupar a universidade pública. Obrigada vó Dalva e Vó Dite por se entregarem em papéis de mães também e me ensinarem a viver sempre com um sorriso no rosto, gratidão pela vida e de pé para encarar qualquer batalha.

Agradeço a todos meus familiares de São Paulo, especialmente minha tia Simone, meus primos/irmãos Eduardo e Érika, meu avô Miguel e minha tia Rosângela. Sou grata aos meus parentes de Minas Gerais (Três Pontas) também, pois está para nascer um povo tão humilde quanto vocês, que sempre se encheram de felicidade com as minhas conquistas.

Agradeço aos meus amigos de São Paulo que estiveram comigo em altos e baixos ao longo da minha graduação, vida profissional e social.

Agradeço a orientadora Prof^{ra}. Roselena Faez, por me proporcionar uma experiência única na graduação, que é a iniciação científica. Aprendi muito com você sobre ciência, pesquisa, responsabilidades e companheirismo. Assim também sou grata pelo meu coorientador Rodrigo Ragazzi dos Santos, que antes de tudo foi meu amigo na faculdade, me apresentando à Batuccana, que também tenho um imenso carinho.

Assim também, agradeço a todos os membros do Laboratório de Materiais Poliméricos por sempre estarem abertos para me ajudar. Inclusive, um agradecimento especial à Luana, que foi uma ótima amiga, trazendo momentos de risadas e suporte.

Agradeço ao UFSCurso e ao PIBID, que não só me ajudaram financeiramente como me fizeram enxergar a educação como uma ferramenta prática de mudança na vida dos jovens.

Um agradecimento especial às minhas amigas Sabrina, Mariana, Thais e Maria Clara. Vocês dividiram mais que um lar comigo, mas também se tornaram minha segunda família.

Agradeço também o projeto remando na ufscar, pois a canoagem se tornou parte de mim. Junto a iniciativa, também trilhei muitas amizades, dentre essas, um grande amigo, o Alexandre.

Agradeço às amigas que fiz dentro da universidade e que pretendo levar para a vida, Beatriz, Mariana e Isabela. Nossa energia junta é de outro mundo, obrigada por tantos momentos memoriais.

Sou imensamente grata pela faculdade ter me trazido um grande amor também, a minha atual companheira Ianca. Você é muito especial para mim e foi superimportante em vários processos dos quais sozinha eu não enfrentaria da mesma forma que foi junto a você. Obrigada por tudo!

Agradeço a instituição UFSCar, por ser um ambiente que pode proporcionar tanta bagagem e me aproximar de tanta cultura, assim como os professores que compõem o campus, que para sempre serão inspirações para mim.

RESUMO

O aumento contínuo da população mundial tem demandado uma maior produção alimentar, levando ao uso excessivo de fertilizantes e agravando os danos ambientais. Uma forma promissora para mitigar esses impactos é o uso de fertilizantes de eficiência melhorada (FEMs) que são compostos por nutrientes encapsulados em matrizes poliméricas, cerâmicas ou compósitas, que controlam a liberação de nutrientes no solo. Neste trabalho avaliou-se a aplicação de amido de milho (modificado ou não) como matriz para encapsular os nutrientes (K e N na forma de KNO_3) utilizando a técnica de secagem por atomização (spray drying). Avaliou-se a variação na proporção equimolar dos sais encapsulados e, no caso do amido anfótero (com cargas positivas e negativas), determinou-se sua carga líquida e o grau de substituição dos grupos funcionais catiônicos (cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio) e aniônicos (fosfatos). Antes da secagem por atomização, o ácido cítrico foi adicionado diretamente à solução de amido/ KNO_3 , permitindo a formação de microesferas com e sem reticulação. Essa abordagem visou promover a reticulação *in situ* dos biopolímeros, com o objetivo de retardar a liberação dos nutrientes e aumentar a resistência estrutural das microesferas. Além disso, avaliou-se o grau de intumescimento para determinar os efeitos da reticulação nas propriedades físico-químicas dos materiais. Os resultados indicaram que o amido de milho reticulado apresentou maior resistência à solubilidade e melhor controle na liberação dos nutrientes, sendo mais eficaz em simulações de uso agrícola. Em contrapartida, o amido anfótero mostrou-se menos eficiente, devido à sua alta solubilidade em água, o que comprometeu sua capacidade de liberação controlada.

Adicionalmente, propôs-se uma abordagem pedagógica para o ensino médio, baseada no tema “A Química dos Fertilizantes: Impactos Ambientais e Soluções com Polímeros”, utilizando a perspectiva CTS (Ciência, Tecnologia e Sociedade) como recurso didático.

Palavras-chave: Biopolímero. Fertilizantes de Eficiência Melhorada. Amido Anfótero. Amido de Milho.

ABSTRACT

The continuous growth of the global population has demanded increased food production, leading to the excessive use of fertilizers and worsening environmental damage. A promising way to mitigate these impacts is the use of enhanced efficiency fertilizers (EEFs), which consist of nutrients encapsulated in polymeric, ceramic, or composite matrices that control the release of nutrients into the soil. In this study, corn starch (modified or not) was evaluated as a matrix for encapsulating nutrients (K and N in the form of KNO_3) using the spray drying technique. The variation in the equimolar ratio of the encapsulated salts was analyzed, and in the case of amphoteric starch (with both positive and negative charges), its net charge and the degree of substitution of the cationic (3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride) and anionic (phosphate) functional groups were determined. Before spray drying, citric acid was directly added to the starch/ KNO_3 solution, allowing for the formation of microcapsules with and without crosslinking. This approach aimed to promote *in situ* crosslinking of the biopolymers, with the goal of delaying nutrient release and enhancing the structural resistance of the microcapsules. Additionally, swelling tests were conducted to assess the effects of crosslinking on the physicochemical properties of the materials. The results indicated that crosslinked corn starch showed greater resistance to solubility and better control of nutrient release, proving more effective in simulated agricultural applications. In contrast, amphoteric starch was less efficient due to its high solubility in water, which compromised its controlled release capacity. Besides, the study proposes a pedagogical approach for high school education, based on the theme “The Chemistry of Fertilizers: Environmental Impacts and Polymer-Based Solutions,” using the STS (Science, Technology, and Society) perspective as a didactic resource.

Keywords: Biopolymer. Enhanced Efficiency Fertilizers. Amphoteric Starch. Corn Starch.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do amido representando a amilose (a) e a amilopectina (b)	16
Figura 2. Extração do amido de milho	18
Figura 3. Amido anfótero da INGREDION	19
Figura 4. Estrutura do CHTAC.....	19
Figura 5. Estrutura da base de fósforo.....	19
Figura 6. (a) Curva de titulação condutimétrica obtida na literatura e (b) Média da titulação em duplicata do amido anfótero (0,25%) com AgNO ₃	29
Figura 7. Resultados da titulação condutométrica com NaOH para determinação da base de fósforo para o amido anfótero.	31
Figura 8. Liberação de potássio no amido anfótero em função do tempo.....	33
Figura 9. Espectros Comparativos de FTIR do amido anfótero puro e o amido de milho puro	36
Figura 10. Espectros Comparativos de FTIR do amido anfótero reticulado e o amido de milho reticulado	36
Figura 11. Ensaio de intumescimento do amido de milho reticulado	37
Figura 12. Imagens fotográficas da progressão do intumescimento do amido de milho reticulado.	38
Figura 13. Possível reação do amido de milho reticulado por esterificação com ácido cítrico.	38
Figura 14. Curva comparativa de condutividade e intumescimento do amido de milho reticulado em função do tempo.	39
Figura 15. Curva comparativa de liberação de potássio no amido de milho reticulado e no amido anfótero em função do tempo.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade total de grupos $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ e DS do amido anfótero catiônico obtidos por titulação condutimétrica.....	28
Tabela 2. Condições preparo das microesferas de amido anfótero no spray dryer e seus respectivos rendimentos.....	30
Tabela 3. Dados de intumescimento do amido anfótero reticulado.....	32
Tabela 4. Condições preparo das microesferas de amido de milho no spray dryer e seus respectivos rendimentos.....	35

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Fertilizantes convencionais	14
1.2 Fertilizantes de eficiência melhorada (FEM)	15
1.3 Amido.....	16
1.3.2 Amido de milho modificado	18
1.4 Processamento do amido	19
1.4.1 Spray dryer	20
1.4.2 Propriedades do amido importantes para uso como FEM:.....	21
1.4.2.1 Intumescimento	21
1.4.2.2 Reticulação.....	21
2 OBJETIVOS	23
2.1 Objetivos específicos.....	23
3 MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1 Materiais.....	23
3.2 Determinação das cargas catiônicas e aniônicas do amido anfótero e seus respectivos graus de substituição.....	23
3.2.1 Titulação condutimétrica com AgNO_3	23
3.2.2 Titulação condutimétrica com NaOH	25
3.2.3 Carbono orgânico total (TOC) e nitrogênio total (TN)	26
3.3 Preparação dos materiais.....	26
3.3.1 Obtenção de microesferas de amido/nutrientes.....	26
3.3.2 Obtenção de microesferas de amido reticulado/nutrientes.....	27
3.3.3 Obtenção de pastilhas.....	27
3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	27
3.5 Ensaio de intumescimento.....	27
3.6 Liberação de nutrientes em água, leitura por fotômetro de chama e condutimetria.....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Amido anfótero	29
4.1.1 Determinação da carga catiônica e grau de substituição	29
4.1.2 Determinação da carga aniônica.....	31
4.1.3 Condições para a obtenção das micropartículas pela técnica de spray dryer e seus respectivos rendimentos	31
4.1.4 Liberação de nutriente em água	32
4.1.5 Ensaio de intumescimento associada à reticulação	33
4.2 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	35
4.3 Amido de milho.....	36

4.3.1 Obtenção das micropartículas pela técnica de spray dryer.....	36
4.3.2 Ensaio de intumescimento com o amido de milho reticulado e sua relação com a condutividade	37
4.3.3 Liberação de nutriente em água	39
5 CONCLUSÃO	41
6 PROPOSTA PEDAGÓGICA.....	42
6.1 Introdução	42
6.2 Justificativa:	42
6.3 Objetivo Geral:	42
6.4 Objetivos específicos:	43
6.5 Conteúdo:	43
6.6 Metodologia:	43
6.6.1 Aula expositiva dialogada:	43
6.6.2 Atividade prática em grupo:	43
6.6.3 Roda de conversa:	43
6.6.4 Pesquisa e apresentação:	44
6.7 Avaliação:	44
6.7.1 Participação ativa:	44
6.7.2 Apresentação em grupo:	44
7 REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

A importância do solo na produção global de alimentos é ressaltada pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), que afirma que cerca de 95% dos alimentos dependem diretamente dele (FAO, 2022). Contudo, a qualidade do solo tem sido comprometida pela exploração excessiva de recursos naturais para atender ao crescimento populacional. Dentre os ônus capazes de serem gerados ao solo é possível citar a erosão, que pode levar a uma queda de até 10% na produção agrícola até 2050, intensificando os desafios relacionados à segurança alimentar (FAO, 2022). Paralelamente, esta demanda crescente por alimentos exige o uso de fertilizantes, pesticidas e reguladores de crescimento em grandes quantidades para aumentar a produtividade. No entanto, uma parte significativa desses insumos, entre 30 a 50%, é desperdiçada devido a processos como lixiviação, volatilização, solubilização no solo ou erosão (Filizola, 2002; Chen et al., 2018; Chiaregato et al., 2022).

Dessa forma, a fim de reduzir os custos com agroquímicos e os impactos ambientais, os fertilizantes de eficiência melhorada (FEM) têm se mostrado uma solução eficaz, pois são materiais capazes de revestir os nutrientes por uma camada de material polimérico, cerâmico ou compósito que evita o seu contato direto com o solo e, assim, minimiza perdas por lixiviação e outros processos (Bley et al., 2017). Além disso, são capazes de liberar os nutrientes essenciais para o crescimento das plantas de forma controlada e gradual (Milani et al., 2017). É possível adicionar uma quantidade específica de nutrientes ao FEM, de acordo com as necessidades do cultivo. Nesse sentido, o desenvolvimento de FEM com matrizes biodegradáveis, apresenta-se como uma alternativa promissora para fornecer nutrientes de forma eficiente, sem deixar resíduos prejudiciais. Esses fertilizantes não só evitam o desperdício de insumos, mas também contribuem para uma nutrição prolongada das plantas, sendo controlados por fatores como temperatura, umidade e pH (Bley et al., 2017). Entretanto, os FEM comercializados atualmente são constituídos por matrizes não biodegradáveis, que geram acúmulo de resíduos no ambiente (Brito et al., 2011).

Diante disso, é essencial a busca por materiais biodegradáveis, especialmente aqueles provenientes de recursos renováveis, já que reduzem o impacto ambiental causado pelo acúmulo de resíduos no solo (Zhong et al., 2020). Portanto, é imprescindível encontrar um equilíbrio entre o uso eficiente desses insumos e a preservação ambiental para assegurar a sustentabilidade da agricultura global (EMBRAPA, 2023).

Neste contexto, embora muitos biopolímeros tenham propriedades mecânicas limitadas,

as pesquisas atuais buscam melhorá-las por meio de modificações, que visam por exemplo aumentar a biodegradabilidade e reduzir os custos do produto e do ramo de produção (Yeo et al., 2018). Este trabalho objetiva o desenvolvimento de duas matrizes poliméricas, sendo amido de milho não modificado e anfótero (contendo cargas positivas e negativas na superfície). Ambos comparativamente analisados por meio de ensaios e caracterizações a fim de avaliar o efeito da carga na liberação de nutrientes, potássio e nitrogênio.

1.1 Fertilizantes convencionais

Os fertilizantes convencionais são amplamente utilizados na agricultura moderna e atualmente compreende-se que os principais (macro)nutrientes exigidos nos plantios são: nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), geralmente indicados nas embalagens pela sigla NPK (FAO, 2000). O nitrogênio é crucial para o desenvolvimento das folhas, e é frequentemente obtido de compostos como ureia, nitrato de amônio e sulfato de amônio (FAO, 2000). O fósforo auxilia no crescimento das raízes e na floração, sendo utilizado em forma de superfosfato simples ou triplo e fosfato monoamônico (Cordell, 2008). Já o potássio fortalece as plantas, aumentando sua resistência a doenças e condições adversas, além de ser encontrado em compostos como cloreto de potássio (KCl) e sulfato de potássio (K₂SO₄) (YARA BRASIL, 2024).

No entanto, a composição e aplicação dos fertilizantes têm gerado preocupações ambientais, pois causam diversos impactos. Apenas uma fração dos nutrientes aplicados é absorvida pelas plantas. Estima-se que cerca de 50% a 70% dos fertilizantes nitrogenados aplicados podem ser perdidos para o ambiente, seja por lixiviação, volatilização ou erosão. Isso não apenas reduz a eficácia dos insumos, mas também contribui para problemas ambientais, como a contaminação de águas subterrâneas e superficiais, que pode levar à eutrofização – fenômeno caracterizado pelo crescimento excessivo de algas que afeta ecossistemas aquáticos - o que contamina os lençóis freáticos e coloca em risco a qualidade da água potável e a saúde humana (França et al., 2018).

Além de muitas das ações antrópicas contribuírem para o efeito estufa, ou mais recentemente denominada ebulição global, muitos estudos revelam que os compostos como amônia e óxido nitroso (N₂O) podem volatilizar durante e/ou após a aplicação dos fertilizantes, contribuindo também para o efeito estufa. O óxido nitroso, em particular, é um potente gás de efeito estufa, 300 vezes mais eficiente em reter calor do que o dióxido de carbono, contribuindo para o aquecimento global (Carvalho, 2009). Outra questão associada aos compostos de nitrogênio é a sua produção, que utiliza o processo Haber-Bosch. Esse processo consome grandes quantidades de gás natural como fonte de hidrogênio, o que gera uma dependência de fontes fósseis para a produção de fertilizantes nitrogenados, ou seja, utiliza grandes quantidades de energia. A extração de rochas fosfáticas e o potássio também contribui para o esgotamento de recursos não renováveis (Ribeiro, 2013). Ligado a isso, podemos citar também o custo ambiental no tratamento de água, como a remoção de nitratos e fosfatos de fontes de água

contaminadas exige processos de tratamento custosos, aumentando os desafios para garantir o acesso à água potável (Chiaregato; Faez, 2021).

Os fertilizantes convencionais, apesar de essenciais para a agricultura moderna, carregam desafios que tornam seu uso um tema de constante debate e inovação. Isso porque apesar de aumentar a produção, tanto o solo quanto os cursos d'água são impactados, visto que seu uso contínuo está propiciando perda da biodiversidade, o que impacta na fertilidade a longo prazo. Portanto, é essencial buscar por soluções que combinem eficiência e sustentabilidade.

1.2 Fertilizantes de eficiência melhorada (FEM)

O impacto ambiental impulsionado pelos fertilizantes convencionais vem gerando uma busca por alternativas mais sustentáveis, que ofereçam uma liberação gradual dos nutrientes e gerem menores impactos ambientais (Milani et al., 2017). Atualmente tem sido introduzido o FEM que é um tipo de composto que desempenham esse papel (Trenkel, 2021). Os FEM podem ser compostos por materiais orgânicos ou sintéticos, como polímeros, resinas ou compostos naturais, que atuam como uma espécie de "revestimento" ou encapsulamento do nutriente (Pereira et al., 2015). Dependendo do tipo de processamento, a matriz pode envolver, dispersar ou encapsular o nutriente, gerando uma liberação lenta ou controlada. O design da matriz pode ser adaptado para permitir que os nutrientes sejam liberados ao longo do tempo, de acordo com as necessidades da planta e as condições do solo (França et al., 2019). Os polímeros são amplamente utilizados como matrizes para o recobrimento de nutrientes em FEM, pois devido às suas propriedades químicas e mecânicas, são materiais versáteis. Esses materiais podem ser empregados tanto de forma isolada quanto em combinações (compósitos ou blendas), ampliando as possibilidades de formulações para atender diferentes necessidades de liberação (Mikkelsen, 1994). Com isso, as perdas de nutrientes para o ambiente são significativamente reduzidas, o que contribui para a preservação do solo e dos corpos d'água (Zhang et al., 2021). A natureza dos polímeros utilizados pode variar, sendo eles naturais, semissintéticos ou sintéticos (Majeed et al., 2015).

Inicialmente, os polímeros sintéticos foram os mais utilizados devido à sua estabilidade e facilidade de manipulação. Entre eles, destacam-se o polietileno, poliacrilamida e o poli (acetato de vinila), que foram pioneiros nas formulações de FEM (Allan Et Al., 1971; Puoci Et Al., 2008; Timilsena Et Al., 2015). No entanto, embora esses materiais sintéticos apresentem vantagens práticas, como a capacidade de controlar a liberação de nutrientes, eles também podem gerar impactos ambientais significativos, pois muitos deles não são biodegradáveis. O

acúmulo de polímeros sintéticos nos solos pode ser preocupante, porque podem causar contaminação e alteração na qualidade do solo (França; De Barros; Faez, 2021).

Assim, a utilização de polímeros biodegradáveis vem sendo explorada. Dentre os quais é possível citar os polissacarídeos — incluindo amido, alginatos, quitosana e celulose. Além de serem biodegradáveis, esses polímeros naturais possuem baixo custo, alta disponibilidade e baixa toxicidade, tornando-os alternativas mais sustentáveis para a indústria de fertilizantes (Campos et al., 2015). Essa transição para compostos biodegradáveis visa não apenas reduzir os impactos ambientais, mas também contribuir para a sustentabilidade dos fertilizantes, promovendo o uso responsável dos recursos e diminuindo a poluição do solo e da água.

Portanto, ao considerar as opções de matrizes para os FEM, é essencial equilibrar a eficiência no fornecimento de nutrientes com os impactos ambientais, sendo que os polímeros naturais têm se mostrado promissores para oferecer uma solução sustentável sem comprometer a qualidade do solo ou a saúde do ecossistema (Roy et al., 2014).

1.3 Amido

O amido é um polissacarídeo natural, composto por unidades repetitivas de glicose ligadas por ligações glicosídicas, que atua como uma das principais reservas energéticas em plantas e um dos carboidratos mais consumidos pelos humanos (Farias, 2022). Sua estrutura é formada por dois componentes principais: a amilose, uma cadeia linear de glicose conectada por ligações α -1,4, e a amilopectina, um polímero altamente ramificado com ligações α -1,4 e α -1,6 nos pontos de ramificação (figura 1). Essa composição estrutural é responsável por suas propriedades físico-químicas importantes para sua ampla utilização industrial (Durrany, 1995).

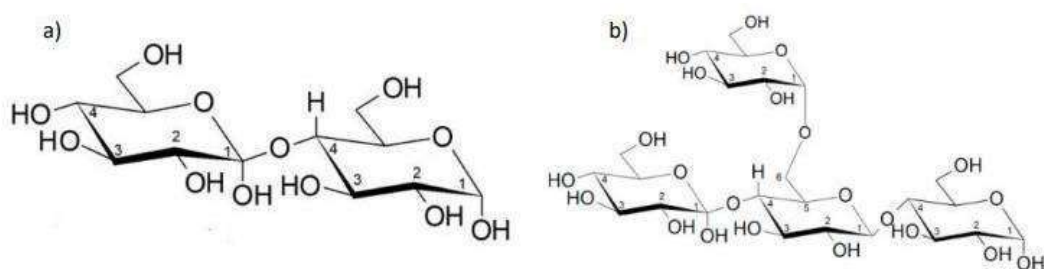


Figura 1. Estrutura química do amido representando a amilose (a) e a amilopectina (b)
Fonte: Chiaregato, 2021

Conforme considerado importante e de interesse nos FEM, discute-se a utilização de materiais biodegradáveis, de origem natural e renováveis para compor os materiais voltados à agricultura. O amido destaca-se como uma alternativa viável, visto que além de atender a todos esses requisitos, também tem um baixo custo e ampla disponibilidade na natureza (Dos Santos

et al., 2018). O amido está presente em diversos vegetais, sendo que as principais fontes incluem: cereais (como o milho e arroz); tubérculos e raízes (como batata e mandioca); leguminosas (como feijão e lentilha); e até frutas (em menor quantidade), como a banana verde e a maçã (em variedades específicas). Portanto, esse ciclo de produção e reposição torna o amido uma opção sustentável na composição dos fertilizantes (Bemiller, 2009).

1.3.1 Amido de milho nativo

O amido de milho tem se destacado como um material de grande importância na formulação de FEM devido às suas propriedades químicas, biodegradabilidade e abundância na natureza. Por conta disso, esse biopolímero natural vem sendo utilizado como matriz em fertilizantes de liberação controlada (França; De Barros; Faez, 2021). Essa característica torna o amido de milho uma alternativa sustentável em comparação aos polímeros sintéticos tradicionais, que frequentemente geram acúmulo de resíduos no ambiente (Chiaregato, 2021).

O uso do amido de milho em FEM é particularmente vantajoso devido à sua capacidade de formar géis e filmes resistentes, que podem encapsular os nutrientes e permitir uma liberação gradual, de acordo com as necessidades das plantas e as condições ambientais (Dos Santos et al., 2018). Outro ponto relevante é que o amido pode ser combinado com outros materiais para formar compósitos que otimizam ainda mais o desempenho dos fertilizantes. Por exemplo, combinações de amido com outros polissacarídeos ou agentes plastificantes podem aumentar sua resistência mecânica e estabilidade em ambientes variados (França et al., 2019). A extração de amido dos vegetais é um processo relativamente simples e amplamente utilizado na indústria, mas os métodos podem variar dependendo da fonte (cereais, tubérculos ou raízes). O custo e a complexidade do processo dependem da escala de produção, do vegetal utilizado e da pureza desejada no produto.

Para o amido de milho, dividimos esse processo de extração em algumas etapas principais, descritas na Figura 2. Inicialmente, os grãos passam pela maceração, onde são amolecidos em água para liberar os grânulos de amido. Em seguida, ocorre a separação do germe, que contém óleo e proteínas, e posteriormente a retirada da casca externa, isolando o endosperma. Após isso, o amido é separado do glúten presente no endosperma por meio de lavagem e centrifugação. O material obtido é submetido a várias lavagens para remover impurezas e alcançar maior limpeza e brancura. Posteriormente, o amido é concentrado, removendo-se a água para aumentar sua pureza e densidade. Na sequência, ocorre a secagem do produto concentrado, que é transformado no amido final. Por fim, o amido seco é

classificado por tamanho de partícula e embalado para distribuição e comercialização (Reginato-d'Arce et al., 2015).

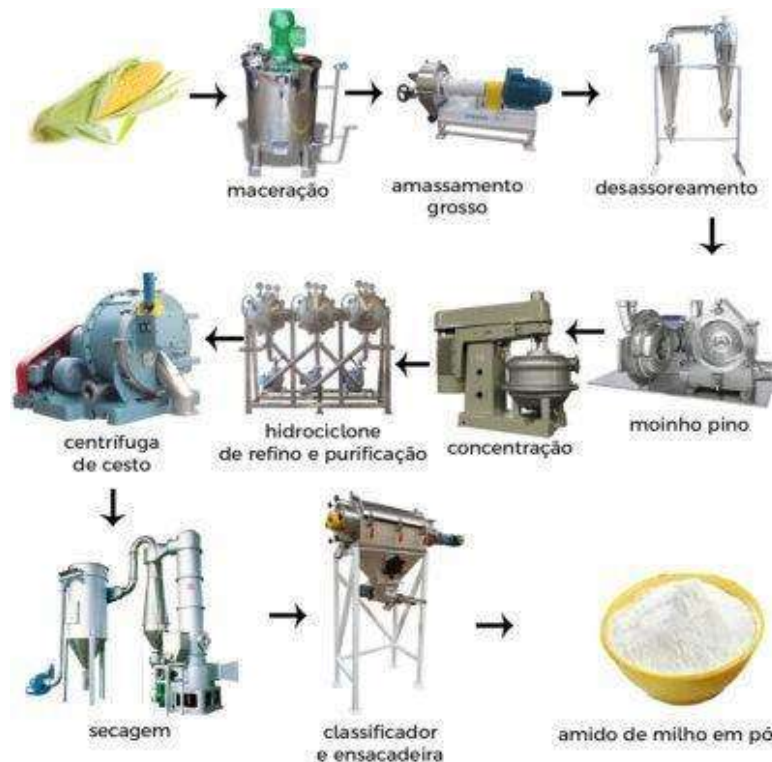


Figura 2. Extração do amido de milho.

Fonte: Domínio Público.

1.3.2 Amido de milho modificado

Além dos tipos nativos, como o amido de milho discutido anteriormente, existem os amidos modificados. Estes últimos, passam por alterações químicas, físicas ou enzimáticas para atender a requisitos específicos de processamento (Farias, 2022).

Dentro dessa variedade temos o amido anfótero, que recebe a inserção em sua estrutura de grupos catiônicos e aniônicos. Essa modificação é realizada através de processos de esterificação, por exemplo. As alterações químicas conferem ao amido anfótero propriedades diferenciadas, como maior resistência à degradação e uma maior capacidade de interação eletrostática com moléculas carregadas, o que o torna valioso em aplicações industriais e biotecnológicas (Lekniute, 2013).

O amido anfótero utilizado neste trabalho, figura 3, é um produto que tem como carga catiônica o cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (CHPTAC) (figura 4) e como carga aniônica a base de fósforo (figura 5), com porcentagens de modificação até então desconhecidas, mas que foram estudados ao longo deste trabalho.



Figura 3. Amido anfótero da INGREDION
Fonte: autora.

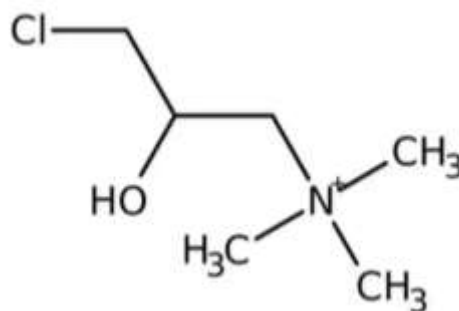


Figura 4. Estrutura do CHTAC
Fonte: Domínio Público.

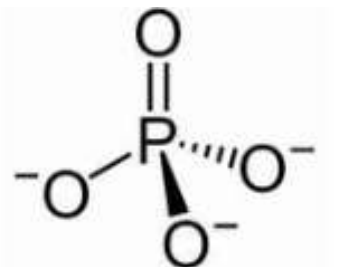


Figura 5. Estrutura da base de fósforo
Fonte: Domínio Público.

1.4 Processamento do amido

O processamento do amido para obtenção de uma matriz envolve diferentes técnicas que modificam suas propriedades físicas, químicas e funcionais (Souza, 2000). Temos então

processamentos do tipo térmico, como a gelatinização; mecânico, como a homogeneização; químico, como a esterificação; enzimático; físico-químico e físico (Silva, 2004).

Para obter o FEM, é fundamental combinar a matriz ao nutriente por meio de um método que seja viável e compatível com os materiais utilizados e os objetivos do fertilizante.

1.4.1 Spray dryer

A microencapsulação é uma técnica eficaz para revestir um ativo que tem por finalidade reduzir sua disponibilidade no meio (Jyothi sri et al., 2012). Dessa forma, a microencapsulação contribui para aumentar a vida útil do conteúdo e possibilita uma liberação controlada e aprimorada do material encapsulado (Jyothi sri et al., 2012; Pereira et al., 2018). A liberação controlada proporcionada pela microencapsulação é uma tecnologia inovadora projetada para aumentar a eficiência de compostos funcionais. Originalmente desenvolvida para a indústria farmacêutica, essa abordagem foi posteriormente ampliada para outras áreas, como agroquímicos, fertilizantes, medicamentos veterinários e alimentos processados (Pereira, 2007).

A encapsulação envolve a cobertura de um material com uma camada protetora, isolando-o de fatores ambientais como umidade, luz e oxigênio (Pereira, 2007). Esse processo consiste em aprisionar pequenas partículas de uma solução (sólida, líquida ou gasosa) dentro de uma camada protetora. O material encapsulado é denominado núcleo ou fase interna, enquanto a substância que forma o revestimento é conhecida como material de parede, carreador ou casca (Gharsallaoui et al., 2007).

Algumas são as técnicas adequadas para obtenção de microesferas à base de amido, sendo elas: casting (Domene-Lopez et al., 2019), reações de polimerização (Jyothi et al., 2018), pulverização (Savitri et al., 2019) e spray drying (França et al., 2018). A técnica de spray drying consiste na secagem por atomização de uma solução ou suspensão contendo os compostos funcionais e o agente encapsulante, como um polímero - a exemplo o amido. Durante o processo, a mistura é pulverizada em uma câmara de secagem, formando microgotículas que entram em contato com um fluxo de ar quente. Esse contato provoca a rápida evaporação do solvente (geralmente água), resultando na formação de partículas sólidas. Quando o amido é utilizado como matriz encapsulante, ele reveste os compostos funcionais – como os nutrientes – formando microesferas com estrutura homogênea. Para o caso descrito, são produzidas as microesferas fertilizadoras (Sunderland et al., 2015).

1.4.2 Propriedades do amido importantes para uso como FEM:

1.4.2.1 Intumescimento

O intumescimento do amido é um processo fundamental, visto que, o amido, por natureza, é praticamente insolúvel em água fria. Para que ele se altere fisicamente, é necessário aumentar a temperatura da água, o que induz o processo de gelatinização. Quando aquecido, as moléculas do amido começam a vibrar mais intensamente, causando o rompimento das ligações de hidrogênio entre as cadeias de amido. Esse rompimento facilita a entrada das moléculas de água, fazendo com que os grânulos de amido intumescem (inchem) (FI South America, 2015). Esse poder de intumescimento é crucial para diversas aplicações, como a formulação de fertilizantes de liberação controlada, onde o amido é utilizado para encapsular os nutrientes, formando uma matriz que incha em contato com a umidade do solo. Nessa condição, a liberação dos nutrientes ocorre predominantemente por difusão através da matriz polimérica, permitindo uma disponibilização gradual e controlada ao longo do tempo. Para alcançar melhor interação com a água, o amido pode passar por modificações adicionais, além da gelatinização. Essas modificações podem ser físicas, químicas ou enzimáticas, e muitas vezes combinam várias técnicas para otimizar as propriedades do amido conforme a aplicação desejada. Esse processo de modificação do amido pode ser ajustado de acordo com as necessidades específicas de cada indústria, como no caso da produção de sistemas de liberação controlada de nutrientes ou de produtos biodegradáveis (Borba et al., 2021).

1.4.2.2 Reticulação

O processo de reticulação caracteriza-se então como uma modificação eficaz, pois pode potencializar o inchaço e a gelatinização do amido, já que cria ligações cruzadas entre as moléculas do polímero. Esses pontos de interconexão, formados com o auxílio de agentes de reticulação, aumentam ainda mais a capacidade do amido de absorver água sem permitir sua dissolução. Dessa forma, as ligações cruzadas formam espaços que retêm moléculas de água, tornando o material mais eficiente e estável (Santos, 2015). De acordo com Diniz (2021), o ácido cítrico é um agente comum para promover a reticulação, sendo uma opção ambientalmente amigável, devido sua biodegradabilidade, e de baixo custo. Sua ação não apenas facilita a formação de ligações cruzadas, mas também previne a retrogradação do amido, que é um processo indesejado.

A retrogradação é um fenômeno que ocorre quando o amido não está modificado. Durante esse processo, as moléculas do polímero se aproximam, aumentando a sua ordem e favorecendo a formação de ligações de hidrogênio. Isso resulta na expulsão de moléculas de

água, que estavam previamente aprisionadas, comprometendo a estrutura do material. A reticulação evita esse problema, tornando o amido mais resistente à retrogradação e melhorando seu desempenho em diversas aplicações (FI South America, 2015). Dessa forma, a reticulação com ácido cítrico se apresenta como uma alternativa eficaz e sustentável para modificar o amido, ampliando suas aplicações em diversas áreas, como no desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de nutrientes.

2 OBJETIVOS

Avaliar a influência da presença de cargas na liberação de nutrientes a partir de um fertilizante de eficiência modificada (FEM), desenvolvido com amido de milho modificado, comparando seu desempenho com microesferas obtidas a partir de amido de milho nativo, por meio da técnica de spray-drying.

2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar as propriedades químicas do amido nativo e modificado;
- Produzir microesferas, com e sem incorporação de nutrientes, utilizando a técnica de spray-drying;
- Promover a reticulação do amido com ácido cítrico e comprovar sua ocorrência;
- Caracterizar as microesferas obtidas;
- Avaliar o comportamento de intumescimento das microesferas em meio aquoso;
- Investigar a liberação de nutrientes ao longo do tempo, em diferentes formulações;
- Correlacionar as características estruturais das microesferas com sua eficiência de liberação e estabilidade.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais

Amido anfótero (32%) modificado com média carga catiônica (cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio - CHPTAC) e baixa carga aniônica (grupos à base de fósforo) fornecido pela INGREDION® Industrial SA (Brasil); amido de milho comercial; nitrato de potássio (KNO_3) (Yara Brasil Fertilizantes S.A); ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (Synth, P.A.); nitrato de prata (AgNO_3) da Sigma-Aldrich Corporation (Merck KGaA); hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) (Labsynth LTDA Brasil) e água destilada, obtida pelo sistema de purificação de água Milli-q Reference da Merck-Millipore Sigma Direct-Q3.

3.2 Determinação das cargas catiônicas e aniônicas do amido anfótero e seus respectivos graus de substituição

3.2.1 Titulação condutimétrica com AgNO_3

As cargas catiônicas do amido anfótero e seu grau de substituição (DS) foram

determinados por meio de titulação condutimétrica. Segundo a empresa fornecedora, o sítio catiônico ativo do amido anfótero corresponde ao cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio (Quab ou CHTAC) (Figura 4). Nesse procedimento, o analito a ser quantificado são os íons cloreto (Cl^-), e a solução titulante é $\text{AgNO}_3(\text{aq})$. A metodologia foi adaptada dos estudos realizados por Hasani et al. (2008) e Saini et al. (2016), originalmente aplicados à celulose. Durante a titulação, considerou-se a presença de um contra-íon Cl^- para cada grupo trimetilamônio ($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$). Inicialmente, foi feita uma solução estoque de 496,095 mL de água destilada adicionadas a 3,9050g de amido anfótero (32%), cuja densidade do material foi aproximada em 1g/ml. O amido foi, então, diluído 0,25%. Desta solução estoque, foram feitas duplicatas, de 200 ml cada. A titulação iniciou-se então com a adição do $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) em etapas sequenciais, sendo acrescido um volume na solução de amido de cerca de 0,5 mL a cada 30 s. Após cada adição, a condutividade elétrica das suspensões foi registrada pelo medidor de condutividade GEHAKA CG 2000. O processo foi encerrado após a adição total de aproximadamente 25,5 mL de $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ nos dois ensaios.

O teor total de grupos trimetilamônio ($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$) em mmol/ g de amido (X) foi calculado utilizando a Equação 1, onde **V** representa o volume de AgNO_3 adicionado até o consumo completo dos íons cloreto (mL), **c** é a concentração de $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ (mol L^{-1}), e **m** corresponde à massa de amido anfótero (g).

$$X = \frac{V \cdot c}{m}$$

Eq. 1

O grau de substituição (DS) é calculado a partir da equação 2, que representa o número médio de grupos $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ por unidade de anidroglicose no amido. Nessa equação, **VL** corresponde ao volume de AgNO_3 adicionado para consumir totalmente os íons cloreto (em L). O DS é determinado considerando a quantidade de grupos anidroglicose presentes em 1 g de amido e o número de mols de AgNO_3 utilizado no processo de titulação do CHPTAC (Saini et al., 2016).

$$DS = \frac{VL \cdot c}{(1/162)}$$

Eq. 2

3.2.2 Titulação condutimétrica com NaOH

De acordo com o método descrito por Jiang et al. (2013) e Messa (2022), a partir de ensaios com celulose, a quantificação dos grupos fosfatos pode ser realizada por meio da titulação condutimétrica com NaOH. Inicialmente, preparou-se uma solução de 50 ml de amido (1%) para cada réplica e se adicionou HCl (1 mol L⁻¹) e NaCl (0,5 mol L⁻¹), até que o pH da matriz fosse ajustado em 2,5, onde o pH e a condutividade foi registrada pelo medidor GEHAKA de modelo CG 2000. Nesse ponto, todos os grupos fosfato (PO₄³⁻) aderidos ao amido anfótero são protonados, ou seja, os grupos ácidos recebem H⁺ como contra-íons, tornando-se HPO₄²⁻ ou H₂PO₄⁻.

A titulação foi então conduzida com NaOH (0,01 mol L⁻¹), em etapas de 25 s, com a adição de 0,1 mL de NaOH por vez. Após cada adição, a condutividade da solução foi registrada. O processo de titulação foi concluído quando todos os grupos PO₄³⁻ reagiram com Na⁺, e o excesso de NaOH começou a se acumular.

A curva de condutividade gerada apresenta três fases principais: neutralização de ácidos fortes, neutralização de ácidos fracos e acúmulo de NaOH. A carga total (σ) foi calculada a partir da Equação 3 (Jiang et al., 2013), em que m é a massa de amido anfótero (g), c é a concentração de NaOH (mol L⁻¹) e v_1 e v_2 são os volumes (mL) de NaOH consumidos para neutralização de fosfatos ácidos na superfície das fibras. As três réplicas tiveram seus valores médio e de desvio padrão relatados.

$$\sigma = \frac{m}{c} = \frac{m(v_1 - v_2)}{c}$$

Eq. 3

Para quantificar o número médio de grupos fosfato por unidade de anidroglicose no amido anfótero, ou seja, o grau de substituição (DS) da carga aniônica, seu cálculo é semelhante à equação 2, descrita no método de titulação catiônica, porém, com algumas apropriações. Portanto, o grau de substituição (DS) é calculado a partir da equação 4, que representa o número médio de grupos PO₄³⁻ por unidade de anidroglicose no amido. Nessa equação, V_L corresponde ao volume de NaOH adicionado para consumir totalmente os íons cloreto (em L). O DS é determinado considerando a quantidade de grupos anidroglicose presentes em 1 g de amido e o número de mols de NaOH utilizado no processo de titulação do CHPTAC (Saini et al., 2016).

$$DS = \frac{VLc}{(m/162)}$$

Eq. 4

3.2.3 Carbono orgânico total (TOC) e nitrogênio total (TN)

O método de carbono orgânico total (TOC) e de nitrogênio total (TN) foi utilizado nesta pesquisa para confirmar, de forma indireta, se os valores do ensaio clássico de titulação, apresentavam coerência em seus resultados quantitativos do grau de substituição da carga catiônica do amido anfótero. A determinação de TOC e TN baseia-se na acidificação e agitação da amostra para liberar o carbono inorgânico total (CIT), que é medido por um indicador de pH ou sensor de condutividade. O COT é calculado subtraindo o CIT do carbono total (CT) (Bisutti, 2004).

Para determinar o nitrogênio total (TN), adiciona-se uma unidade de TN ao analisador, que converte o nitrogênio em óxido nitroso, medido por infravermelho (Bisutti, 2004). Neste estudo, conduzido em parceria com um laboratório parceiro, responsável pela elaboração do método e pelo envio dos respectivos resultados, foi empregada uma solução de amido anfótero com concentração reduzida de 0,6%, para a análise dos parâmetros de Carbono Orgânico Total (TOC) e Nitrogênio Total (TN).

A partir dos trabalhos de Gao et al. (2012), foi possível fazer uma relação algébrica com os resultados obtidos, visto que a carga catiônica do material se trata de um trimetilamônio ((CH₃)₃N⁺), ou seja, contém nitrogênio. Logo, o TN resultante da resposta da técnica pode ser aplicado à seguinte equação 5:

$$X_N = \frac{162 X_C}{1400 - 117 X_C}$$

Eq. 5

Gao et al. (2012).

Onde, DS_C é o grau de substituição do cátion (%) e X_N é o teor de nitrogênio (%) obtido pela técnica de TN.

3.3 Preparação dos materiais

3.3.1 Obtenção de microesferas de amido/nutrientes

Inicialmente, a matriz foi gelatinizada a uma concentração de 3% (m/v) a 97 °C por 30

min (Chiaregato; Faez, 2021). Após, adicionou-se 0,231 g para cada 3 g de amido, deixou-se em agitação magnética por 30 min e 10 min em dispersor (Turrax IKA T18). Em seguida, tanto as dispersões de amido/nutriente foram secas por atomização (Spray Dryer Buchi B-290) em 130 °C e 10% de *pump* (França, 2018).

3.3.2 Obtenção de microesferas de amido reticulado/nutrientes

As soluções de amido foram submetidas ao processo de gelatinização, o mesmo descrito no tópico 3.3.1. Posterior a gelatinização, a adição do nutriente também se deu mantida a agitação magnética por 30 min e 10 min em dispersor (Turrax IKA T18). Após esse processo inicial, as soluções ficaram descansando de forma contínua por 1h até atingirem a temperatura ambiente. Após esse repouso, é adicionado o ácido cítrico à solução, garantindo sua incorporação e reticulação. A massa de ácido cítrico adicionada seguiu uma proporção molar de 10:1 entre os grupos hidroxila (OH) do amido e o ácido cítrico, conforme Uliniuc et al. (2013). Dessa forma, foi adicionado 0,3554g de ácido cítrico em 3 g de amido, e a solução foi mantida sob agitação por mais 1 h. Posteriormente, essas soluções foram submetidas à secagem por atomização (Spray Dried Buchi B-290) em 130 °C e 10% de *pump*.

3.3.3 Obtenção de pastilhas

O pastilhamento para posterior ensaio de intumescimento e liberação foi feito na prensa de pastilhas (Tecnal 10 ton). A pressão usada foi de aproximadamente 6 ton, com uma quantidade de amostra de 0,25 g para cada réplica em um diâmetro de 1,2 cm, que permaneceu comprimida em torno de 5 min.

3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram caracterizadas por FTIR no Espectrômetro Tensor II - equipamento Bruker, com o software OPUS (v. 7.5). Com faixa de análise variando entre 4000–400 cm^{-1} e acúmulo de 32 varreduras e resolução 4 cm^{-1} usando a técnica KBr.

3.5 Ensaio de intumescimento

Os ensaios de intumescimento foram realizados em triplicata. As amostras foram avaliadas em forma de pastilhas com massa inicial de ~ 0,25 g. As pastilhas foram submersas em 50 mL de água destilada e retiradas em tempos específicos, para serem brevemente enxugadas, pesadas e recolocadas na água para a próxima aferição. O tempo de aferição de

ambos os casos foi de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 e 1440 min, seguindo os mesmos intervalos utilizados no ensaio de liberação de nutrientes. Este procedimento foi aplicado tanto para o amido de milho não modificado, quanto para o amido de milho modificado.

Os valores registrados na pesagem foram usados para calcular o grau de intumescimento (GI%), conforme a Equação 6, onde “m” é a massa aferida no tempo específico, e “mi” é a massa inicial da pastilha seca (Uliniuc et al., 2013).

$$GI\% = \frac{m - m_i}{m_i} \times 100$$

Eq. 6

3.6 Liberação de nutrientes em água, leitura por fotômetro de chama e condutimetria

A avaliação da cinética de liberação de potássio nas microesferas FEMs é amplamente utilizada pelo grupo de pesquisa, e é feita através do ensaio de liberação de nutrientes em água. Neste método, primeiramente, colocou-se cerca de 0,25 g de amostra em forma de pastilhas (microesferas de amido) em um pequeno sachê permeável. Em seguida, o sachê foi submerso em um recipiente com 50 ml de água destilada, que de tempos em tempos foi removido e colocado em novos recipientes com o mesmo volume de água. Para cada amostra (amido de milho modificado e amido de milho não modificado), o processo foi repetido em triplicatas e os tempos de troca dos sachês foram: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 e 1440 min. Por fim, o teor e a massa acumulativa do íon K⁺ liberado no meio foi determinado por fotometria de chama (Fotômetro de chama Digimed modelo DM 62) e comparativamente mensurados no condutivímetro (Condutivímetro Gehaka modelo CG2000).

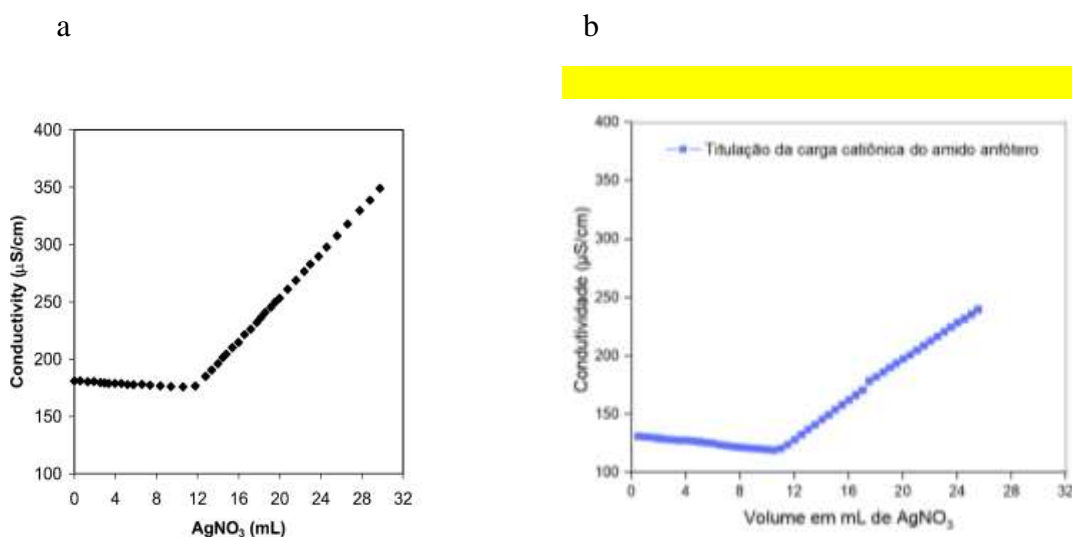
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Amido anfótero

4.1.1 Determinação da carga catiônica e grau de substituição

A determinação da carga em superfícies modificadas, realizada por meio de titulação ácido-base, evidenciou a presença de grupos funcionais ionizáveis, como carboxilas e hidroxilas, no caso em materiais à base de polissacarídeos. A variação do pH durante os ensaios indicou a influência do meio na ionização desses grupos, comportamento que está de acordo com o relatado por Jiang, Han e Hsieh (2013). Esses dados confirmam alterações na estrutura química das superfícies após modificações, impactando as propriedades dos materiais estudados.

Por meio da **titulação em duplicata** com AgNO_3 , foi possível determinar a carga do polo catiônico do amido anfótero e calcular o grau de substituição (GS) da carga. A Figura 6a apresenta a curva esperada para esse tipo de ensaio, enquanto a Figura 6b exibe os resultados obtidos neste trabalho.



Fonte: Hasani et al. (2008)

Fonte: Autora.

Figura 6. (a) Curva de titulação condutimétrica obtida na literatura e (b) Média da titulação em duplicata do amido anfótero (0,25%) com AgNO_3 .

A curva condutimétrica da Figura 6b inicia de forma diferente da curva da literatura (6a) possivelmente porque a amostra de amido modificada tem uma estrutura química funcionalizada diferente, visto que a referência fez um estudo prático com nanocristais de celulose, o que pode ter alterado a condutividade inicial da solução. Isso reflete as características específicas do material preparado e as condições experimentais adotadas no

presente estudo.

O valor da carga catiônica, em relação a massa de amido, foi determinado como 0,22 mmol/g. Esse resultado decorre da reação dos íons Ag^+ com os grupos $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ do amido anfótero, determinando a quantidade de íons de prata necessária para neutralizar os grupos catiônicos presentes (Hasani et al, 2008). Adicionalmente, o GS foi de 0,036, o que indica que 3,6% das unidades de anidroglicose foram substituídas. O seguinte resultado pode ser resumido segundo a Tabela 1.

Tabela 1: Quantidade total de grupos $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ e DS do amido anfótero catiônico obtidos por titulação condutimétrica em duplicata.

Concentração de amido (%)	Grupos $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ (mmol/g de amido)	GS (u. a.)
0,25	0,22	0,036

Fonte: autora.

A fim de comparar a eficiência da via química com a via instrumental, foi realizado o ensaio de Carbono Orgânico Total (TOC) e de nitrogênio total (TN). O resultado obtido revelou um teor de carbono orgânico igual a 2818 mg/L e um teor de nitrogênio total (TN) de 23,53 mg/L. Com base nos dados obtidos e utilizando equação 5, foi calculado o GS da carga catiônica a partir do TOC, que trouxe como resultado um valor de 0,047. Portanto, os resultados obtidos para o GS da carga catiônica indicam valores distintos conforme o método de análise empregado. Logo, o resultado apresentado no ensaio de TOC revelou uma baixa densidade de grupos catiônicos, visto que indica que 4,7% das unidades de anidroglicose foram substituídas. A diferença entre os valores obtidos pode estar relacionada à sensibilidade e ao princípio de detecção de cada método.

Comparando-se esses resultados com dados da literatura, observa-se que o grau de substituição médio da carga catiônica em amidos anfóteros geralmente varia entre 0,02 e 0,03, conforme reportado por Lekniute (2013). Dessa forma, os valores obtidos neste estudo estão ligeiramente acima dessa faixa, sugerindo que o processo de modificação empregado conferiu uma maior densidade de grupos catiônicos ao material analisado. Essa diferença pode estar associada às condições específicas de síntese, como a concentração dos reagentes utilizados, o tempo de reação e a natureza da matriz amilácea empregada (Lekniute, 2013). Cabe destacar que fornecedores industriais também relatam valores típicos de grau de substituição catiônica entre 0,025 e 0,040 para amidos anfóteros aplicados na indústria de papel, o que reforça a

plausibilidade dos resultados observados neste estudo (Nguyenstarch, 2023).

4.1.2 Determinação da carga aniônica

A carga dos grupos aniônicos presentes no material foi analisada com base nas informações fornecidas pela empresa, que indicou que esses grupos possuem uma baixa carga aniônica, com estrutura baseada em compostos de fósforo. Durante o experimento, observou-se uma diminuição inicial da condutividade iônica na solução, atribuída à neutralização do ácido livre (HCl) pelo titulante básico (NaOH). A fase subsequente foi caracterizada por um platô na curva de condutividade, indicando o consumo dos grupos fosfatos protonados. Após a completa desprotonação dos fosfatos, um aumento acentuado na condutividade foi registrado, correspondendo ao excesso de NaOH na solução, o que ocorre normalmente em torno de uma adição de 27 ml de NaOH. A carga associada aos grupos fosfatos do amido foi, então, calculada com base na quantidade de NaOH consumida na região do platô (Jiang et al, 2013). No entanto, os valores obtidos para a carga foram altos, resultando em um GS mais alto que o esperado. Esta discrepância pode ser explicada porque as cargas do grupo fosfato do material eram mais baixas em comparação ao grupo catiônico, impossibilitando que o método fosse replicável. A Figura 7 apresenta a curva obtida no ensaio, demonstrando que a região de “platô” ficou difícil de ser identificada.

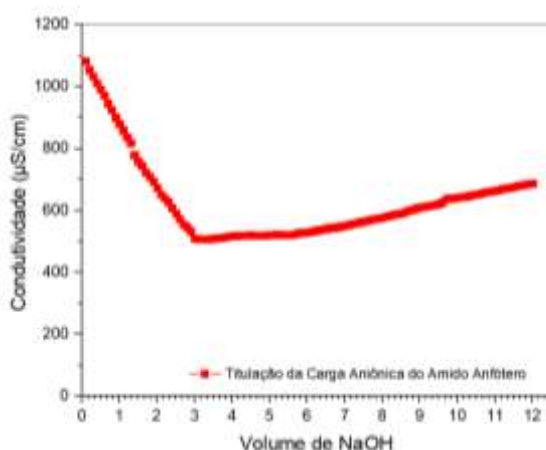


Figura 7. Resultados da titulação condutométrica com NaOH para determinação da base de fósforo para o amido anfótero.

Fonte: Autora.

4.1.3 Condições para a obtenção das micropartículas pela técnica de spray dryer e seus respectivos rendimentos

A Tabela 2 apresenta as condições de preparo usadas no spray dryer para a formação de microesferas de amido baseados na proporção equimolar entre os reagentes. Foram feitas as secagens de 3 materiais diferentes, obtendo-se os resultados conforme a tabela 2.

Tabela 2. Condições preparo das microesferas de amido anfótero no spray dryer e seus respectivos rendimentos.

Material	Massa do KNO ₃ (g)	Prop. Eq. Amido / KNO ₃	Massa Ác. Cítrico (g)	Rendimento (%)
Amido anfótero	0	-	0	35,3
Amido anfótero	0,154	1:1	0	67,2
Amido anfótero	0,231	1:3	0,3554	36,2

*Legenda: Concentração do amido em todas as formulações 3 %; Pump:10 e Temperatura: 130°C. Volume de solução 200 mL.

Fonte: autora.

4.1.4 Liberação de nutriente em água

A Figura 8 mostra a curva de liberação de K⁺ em água mensurada por fotometria de chama, com o KNO₃ de solubilidade conhecida, sendo aproximadamente 40g/100g de água. O método utilizado minimiza o acúmulo de nutrientes na solução inicial, pois como descrito no tópico 3.6, a liberação em água ocorre por meio da submersão de um sachê contendo a matriz em intervalos de tempo definidos, e o sachê é removido e transferido para novos recipientes contendo o mesmo volume de água. Esse processo reduz a saturação do meio e evita a formação de um gradiente de concentração ao redor da matriz.

Dessa forma, a metodologia adotada simula condições ambientais dinâmicas, como aquelas presentes em sistemas agrícolas ou de liberação controlada em água (Milani et al., 2017).

No início do processo, há uma liberação rápida de K⁺, associada à interação das cargas do amido anfótero com a água, resultando em uma rápida difusão dos íons para a solução. Com o passar do tempo, a taxa de liberação se reduz gradativamente, alcançando um estado de equilíbrio por volta dos 200 minutos. Supõe-se que essa desaceleração ocorre porque o amido de milho modificado (anfótero) possui um elevado índice de solubilidade, no qual suas cargas interagem intensamente com a água, especialmente a carga catiônica. **Esse comportamento pode ser descrito pela primeira Lei de Fick da difusão, segundo a qual o fluxo de íons é proporcional ao gradiente de concentração entre o interior do material e o meio externo (Silva; Franco, 2012).** No início, a diferença de concentração é elevada, favorecendo uma rápida

difusão. À medida que os íons se acumulam na solução, esse gradiente diminui, levando à redução da taxa de liberação até que o sistema atinja um equilíbrio dinâmico. Além disso, a presença de uma carga catiônica média e uma carga aniônica baixa no amido modificado influencia diretamente o coeficiente de difusão, modulando a liberação controlada dos íons na solução.

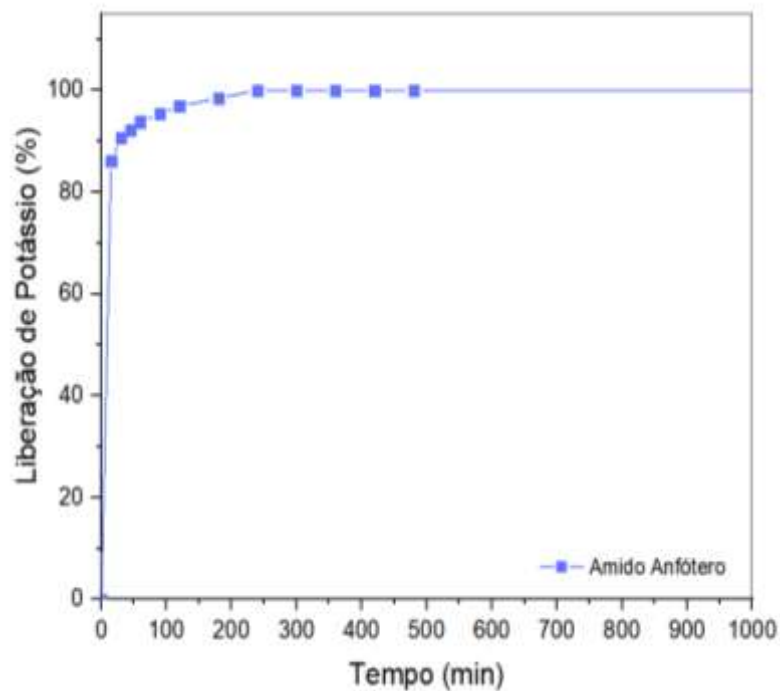


Figura 8. Liberação de potássio no amido anfótero em função do tempo.
Fonte: Autora.

Considerando que o ensaio submete o material a condições extremas de imersão em água, qualquer retardo na liberação é relevante para atender ao preceito principal da liberação de eficiência melhorada (França, 2021).

4.1.5 Ensaio de intumescimento associada à reticulação

O resultado da liberação do amido modificado indica que o material se dissolve facilmente em água, o que levou à liberação quase imediata do nutriente encapsulado.

Diante do apresentado fato do material ter se dissolvido, foi incorporada ao método de preparo uma etapa de reticulação, realizada em duplicatas. Reticulado, para testar se suas propriedades obtiveram o êxito esperado, o amido anfótero foi submetido a um ensaio de intumescimento, em que se observou que o material não inchou em contato com a água, ou seja, não absorveu água. Contrário a isso, o material sofreu uma dissolução no meio aquoso, perdendo massa ao decorrer de um curto período, apesar do processo de reticulação, Tabela 3.

Tabela 3. Dados de intumescimento do amido anfótero reticulado.

Massa (g)	Tempo (min)
0,1130	0
0,0576	5
0,011	10

Fonte: autora.

Dessa forma, analisando a perda de massa em função do tempo do anfótero reticulado, o material se dissolveu em água cerca de 50% da sua massa inicial total, após uma faixa de tempo de 5 min. Por fim, em 10 min, se preservou apenas 10% da massa de amostra inicial, o restante sofreu dissolução.

O ácido cítrico (reticulante) diminui a absorção de água (Menzel, 2020), mas a presença de cargas no material pode gerar interações fortes com moléculas de água, afetando a solubilidade. Para o primeiro caso, conforme documentado no estudo de Menzel (2020), a reticulação cria ligações covalentes entre as moléculas de amido, formando uma rede tridimensional mais densa, que reduz a capacidade do amido de absorver água. Já para a segunda causa, as cargas presentes no amido anfótero afetam sua estabilidade devido à forte interação com as moléculas de água, que são altamente polares, facilitando sua solubilização (Lin, 2012). Especificamente, a carga catiônica do amido desempenha um papel importante nessa propriedade, pois os sais quaternários de amônio possuem uma extremidade polar catiônica que interage facilmente com a água. Essas interações ocorrem por meio de ligações iônicas, entre a carga positiva do sal e as cargas parciais negativas do oxigênio da água, e ligações de hidrogênio, onde o nitrogênio do sal atrai os átomos de hidrogênio da água (Marzullo et al., 2024).

Por este motivo, os ensaios de liberação dos nutrientes encapsulados com o amido anfótero reticulado foram suspensos, uma vez que, apesar da reticulação, o material apresentou alta solubilidade em água. Este comportamento pode ser atribuído ao baixo grau de reticulação e à presença de grupos catiônicos hidrofílicos, que aumentam a afinidade do material com o meio aquoso, favorecendo sua dissolução parcial ou completa.

4.2 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Conforme o comportamento do amido de milho modificado, foi avaliado a inserção de um novo material, o amido de milho, sendo em princípio a nível comparativo para os resultados da pesquisa. A comparação entre os dois foi feita em dois momentos diferentes, um para os materiais puros, e outro para os materiais reticulados com ácido cítrico. A figura 9 apresenta os espectros de FTIR do amido anfótero e do amido de milho puro. Verifica-se no espectro a presença de bandas comuns aos dois materiais. Dentre elas, é possível citar a banda em 3420 cm^{-1} , a qual é atribuída ao grupo hidroxila (-OH). Em 2930 cm^{-1} a banda referente a deformação axial simétrica da ligação C-H (Chiaregato, 2021). É possível observar uma banda em 1640 cm^{-1} , que se refere à carbonila C=O e 930 cm^{-1} correspondente a vibração assimétrica da ligação C-O-C da estrutura do amido (França, 2021).

As bandas localizadas entre 862 e 923 cm^{-1} se referem, respectivamente, a deformação de ligação C-N do grupo amônio quaternário e a deformação do grupo trimetilamônio ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), que podem incluir tanto vibrações de estiramento quanto de flexão (Stuart, 2004), que se referem ao sal de amônio quaternário ($-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), grupo que confere carga catiônica ao material. O grupamento responsável pela carga aniônica pôde ser observado a partir das bandas de 993 cm^{-1} e 1082 cm^{-1} atribuídas ao estiramento das ligações -P=O e P-O-C. Assim, foi possível confirmar que o amido anfótero contém grupos catiônicos oriundos do sal quaternário de amônio e aniônicos do éster de fosfato (Lin, 2012). Adicionalmente, para o amido de milho sem modificação, observa-se a banda 1241 cm^{-1} , que está associada à ligação $\text{CH}_2\text{-OH}$ (Chiaregato, 2021).

A Figura 10 mostra os espectros de FTIR dos amidos após o processo de reticulação. Com a reticulação, tanto no amido anfótero quanto no amido de milho, há o aparecimento de uma banda que varia para cada um entre 1721 cm^{-1} a 1735 cm^{-1} , que é atribuída à carboxila e ao éster carbonila, isso porque está associada a ligação cruzada entre as proteínas do amido e o ácido cítrico, que formam uma carbonila (C=O) de éster (Reddy, 2010). Ou seja, essa banda evidencia que os materiais foram reticulados. Como a reticulação foi fornecida para avaliar sua influência nas propriedades funcionais relacionadas à liberação do sal, o nitrato de potássio foi incorporado em ambos os amidos reticulados. Além disso, nos dois materiais foi localizada uma banda em 1385 cm^{-1} , que está associada à presença do sal KNO_3 , pois se refere a vibração de estiramento assimétrico do íon nitrato (NO_3^-) (Yang *et al.*, 2013).

Outrossim, conforme relatado por Iurckevicz *et al.* (2017), as bandas largas situadas nos materiais entre 3000 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , correspondentes às vibrações dos grupos hidroxila (OH),

não participaram da reação de esterificação e apresentaram um deslocamento mínimo em relação aos espectros dos amidos.

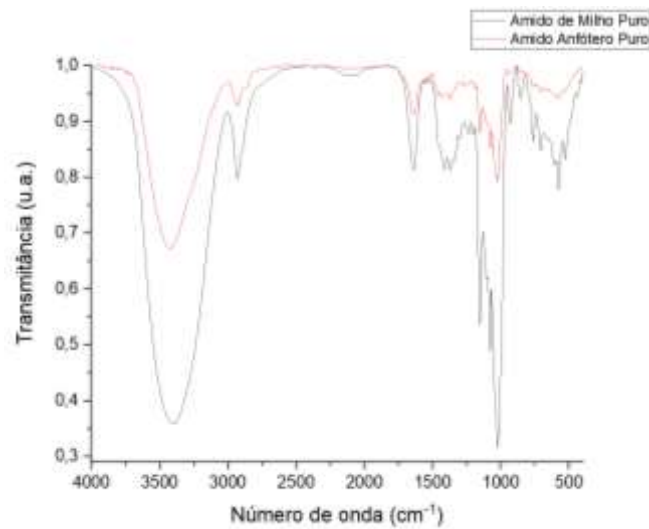


Figura 9. Espectros Comparativos de FTIR do amido anfótero puro e o amido de milho puro.
Fonte: autora.

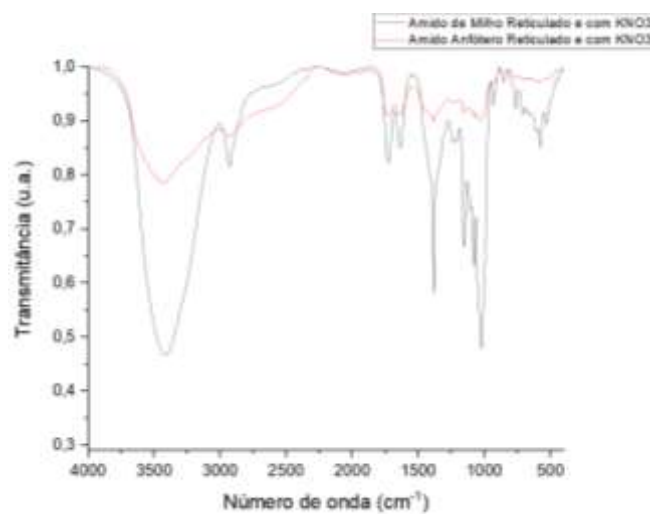


Figura 10. Espectros Comparativos de FTIR do amido anfótero reticulado e o amido de milho reticulado.
Fonte: autora.

4.3 Amido de milho

4.3.1 Obtenção das micropartículas pela técnica de spray dryer

A Tabela 4 apresenta as condições utilizadas para a produção das microesferas com amido de milho, que seguiram parâmetros semelhantes aos aplicados ao amido anfótero, mantendo a proporção equimolar entre cargas.

Tabela 4. Condições preparo das microesferas de amido de milho no spray dryer e seus respectivos rendimentos.

Material	Volume (ml)	Massa do KNO ₃ (g)	Prop. Eq. Amido / KNO ₃	Massa Ác. Cítrico (g)	Rendimento (%)
Amido de milho	100	0,231	-	0,3554	42,8
Amido de milho	200	0,462	-	0,7108	54,52

*Legenda: Concentração do amido em todas as formulações 3 %; Pump:10 e Temperatura: 130°C.

Fonte: autora.

4.3.2 Ensaio de intumescimento com o amido de milho reticulado e sua relação com a condutividade

Para o amido de milho nativo, foi observado em sua reticulação resultados drasticamente diferentes do amido de milho modificado, Figura 11, reforçando a hipótese da influência da carga na dissolução do material anfotérico. O amido de milho não modificado foi capaz de inchar e, em seu pico máximo, teve sua massa 2 vezes maior que a inicial, já que seu grau de intumescimento em porcentagem (GI%) foi de cerca de 180.

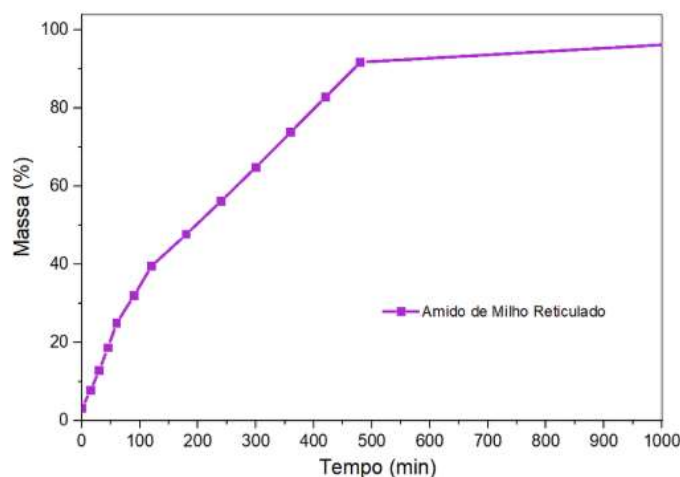


Figura 11. Ensaio de intumescimento do amido de milho reticulado.

Fonte: autora.

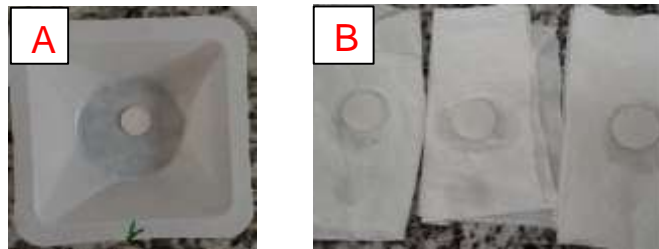


Figura 12. Imagens fotográficas da progressão do intumescimento do amido de milho reticulado.

Fonte: autora.

Na figura 12, podemos observar a pastilha de amido de milho inicial (A) e, em B, temos o resultado de intumescimento do amido em 24h. Embora a literatura indique que a reticulação com ácido cítrico resulte em uma redução na capacidade de absorção de água, os resultados experimentais trouxeram dois resultados diferentes para os dois tipos de amido analisados. Por outro lado, apesar de a reticulação causar uma menor absorção de água, o processo traz uma maior resistência ao rompimento da rede polimérica em condições de stress (Kotekewis, 2021). Tal resistência mecânica foi evidenciada no amido de milho não modificado, visto que mesmo após seu intumescimento, manteve-se estável, estruturalmente, não rompendo no período de 24 h (Menzel, 2020).

O tipo de reação que ocorre entre o amido de milho e o ácido cítrico é a esterificação, visto que surgem novas ligações cruzadas com as cadeias poliméricas do amido. Tal fenômeno pode ser exemplificado pela figura 13.

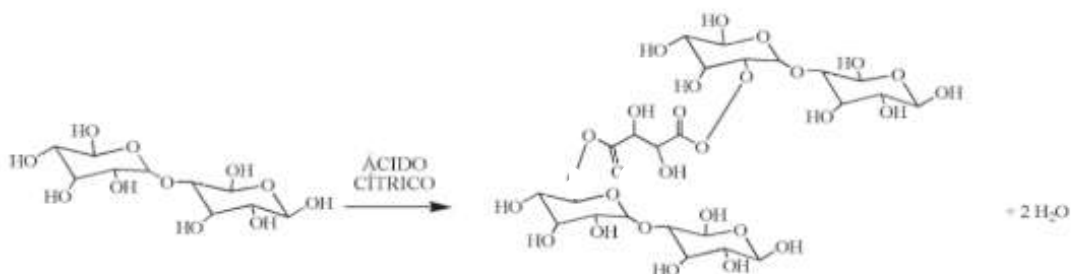


Figura 13. Possível reação do amido de milho reticulado por esterificação com ácido cítrico.

Fonte: Adaptado de Borba et al. (2021).

Concomitante ao ensaio de intumescimento, a leitura feita pelo condutivímetro trouxe resultados que indicam que a liberação de íons em porcentagem também aumentou, visto que

os ensaios foram feitos juntos. De forma quantitativa, ainda que não seja possível determinar a massa exata dos íons liberados, a liberação de K^+ nas amostras pelo condutivímetro pode ser expressa segundo a figura 14.

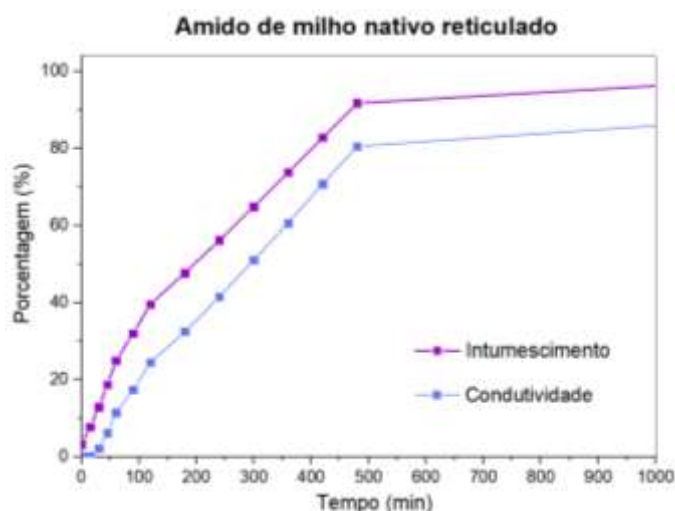


Figura 14. Curva comparativa de condutividade e intumescimento do amido de milho reticulado em função do tempo.

Fonte: autora.

Durante o intumescimento, íons associados às cargas do material podem ser liberados na solução, aumentando a condutividade. Essa relação sugere que a interação com a água não é apenas física (intumescimento), mas também química (troca iônica) (Cui, 2021). Ou seja, conforme é aumentado a condutividade durante o intumescimento, é indicado que há um desprendimento de íons ligado, ao grau que vai ocorrendo uma interação do material com a água.

Neste sentido, embora os resultados obtidos sejam qualitativos, indicam a presença de íons dissolvidos e como a natureza química do material influencia simultaneamente sua capacidade de intumescer e de liberar íons, sendo, portanto, relevante considerar essa influência no contexto de uma liberação mais eficiente nos fertilizantes de eficiência melhorada.

4.3.3 Liberação de nutriente em água

Assim, também mensurado por fotometria de chama, a liberação de K^+ em água foi quantificada. A figura 15 apresenta o resultado gráfico da liberação de nutrientes de amido de milho reticulado, apresentada de forma comparativa com o amido anfótero. No início do processo, a liberação de potássio ocorreu de forma mais lenta, se comparada ao amido anfótero.

Ou seja, foi atingido o platô após um maior período. Esse comportamento indica uma fase inicial de solubilização menos intensa, onde a maior parte do nutriente disponível foi liberada em um período maior. Após essa liberação inicial, a curva se estabilizou, indicando que a taxa de liberação se tornou significativamente mais lenta ao longo do tempo. O amido de milho atinge sua estabilidade de liberação próximo de 360 min. Esse comportamento pode estar associado à estrutura reticulada do amido de milho, que restringe sua liberação, proporcionando um efeito mais controlado e prolongado. Neste sentido, o amido de milho reticulado foi capaz de prolongar a liberação dos nutrientes quando comparado ao amido anfótero.

O intumescimento do amido de milho reticulado desempenha um papel fundamental na sua capacidade de liberação de nutrientes em água. Isso ocorre porque, ao entrar em contato com a água, o amido absorve o líquido e se expande. No entanto, devido à estrutura reticulada formada pelo processo de alteração química, essa expansão é limitada quando comparada ao amido não reticulado (MENZEL, 2020). Essa restrição estrutural resulta em um comportamento notável e relevante, pois impede uma dissolução rápida e descontrolada dos nutrientes. Dessa forma, as restrições impostas pela rede reticulada podem ser vantajosas, pois atuam como uma barreira física que retém os nutrientes dentro da matriz polimérica do amido. Isso reduz a velocidade de difusão dos compostos solúveis para o meio externo, promovendo uma liberação gradual e mais controlada ao longo do tempo, o que pode ser benéfico para aplicações que requerem uma disponibilização

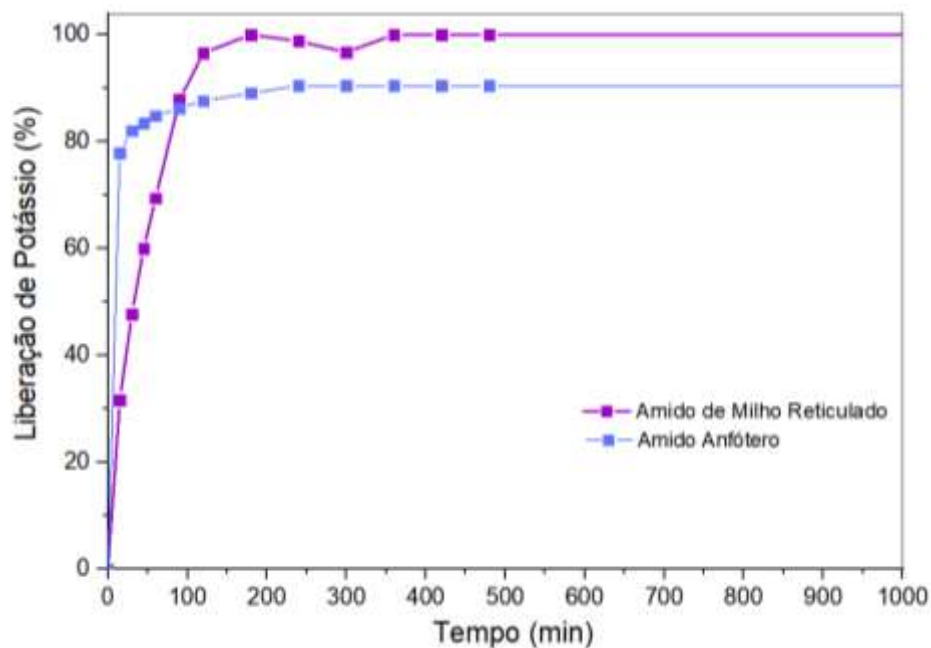


Figura 15. Curva comparativa de liberação de potássio no amido de milho reticulado e no amido anfótero em função do tempo.

Fonte: Autora.

5 CONCLUSÃO

O estudo evidenciou o potencial do amido de milho anfótero e milho não modificado como matrizes para formulação de FEM. A técnica de *spray drying* foi eficaz na obtenção de microesferas com propriedades promissoras para a liberação controlada de nutrientes, conforme observado nos ensaios de intumescimento e liberação de potássio. Os resultados indicaram que o amido anfótero, devido às suas propriedades catiônicas, possui uma maior solubilidade em água, resultando em uma liberação mais rápida de nutrientes. Em contrapartida, o amido de milho reticulado demonstrou uma maior estabilidade estrutural e uma liberação mais controlada, o que o torna mais adequado para aplicações que demandam uma liberação prolongada de nutrientes. Esses resultados são relevantes para a agricultura sustentável, visto que fertilizantes de eficiência melhorada, quando desenvolvidos com matrizes biodegradáveis como o amido, contribuem para a redução do impacto ambiental. Contudo, mais estudos são necessários para aprimorar as propriedades dos materiais utilizados e expandir sua aplicabilidade comercial.

6 PROPOSTA PEDAGÓGICA

6.1 Introdução

Com um tema de aula intitulado “A Química dos Fertilizantes: Impactos Ambientais e Soluções com Polímeros” a proposta destina-se às turmas de 2º e 3º anos do Ensino Médio e segue a orientação didática-pedagógica baseada na abordagem CTS (Ciência, Tecnologia e Sociedade), promovendo a interdisciplinaridade e reflexão crítica sobre a relação entre química, meio ambiente e desafios sociais. A aula apresenta o tema dos fertilizantes químicos, amplamente utilizados na agricultura moderna, destacando seus impactos ambientais, como a lixiviação de nutrientes e a contribuição para o efeito estufa (ou mais recentemente denominado de ebulição global). Paralelamente, como uma alternativa para as demandas que a sociedade vem enfrentando dentro do contexto ambiental, será abordado sobre os polímeros, que muitos além de plásticos, vem se tornando fertilizantes mais eficientes e sustentáveis (Trenkel, 2010). A proposta conecta ciência e tecnologia a problemas reais, incentivando os alunos a refletirem sobre o papel da química na construção de um futuro mais sustentável.

6.2 Justificativa:

O uso de fertilizantes convencionais tem gerado impactos significativos, como a eutrofização de corpos d'água e contribuições para as mudanças climáticas. Nesse contexto, o estudo dos fertilizantes de eficiência melhorada (FEM), que utilizam polímeros para liberação controlada de nutrientes, torna-se essencial. Este plano de aula permite aos alunos compreenderem a importância da química para a sustentabilidade, conectando conhecimentos teóricos com questões práticas e relevantes para a sociedade (Diniz, 2021).

A abordagem CTS é fundamental para desenvolver uma visão crítica, interdisciplinar e aplicada, alinhada às demandas do ensino contemporâneo e à BNCC (Base Nacional Comum Curricular).

6.3 Objetivo Geral:

Relacionar a química dos fertilizantes aos impactos ambientais e soluções tecnológicas sustentáveis.

6.4 Objetivos específicos:

1. identificar os principais componentes químicos dos fertilizantes e os impactos ambientais associados ao seu uso.
2. Explicar como os polímeros são utilizados em fertilizantes de eficiência melhorada (FEM) para mitigar impactos.
3. Refletir sobre o papel da ciência na busca por soluções sustentáveis para problemas ambientais e agrícolas.
4. Desenvolver o pensamento crítico sobre o uso de tecnologias químicas na agricultura moderna.

6.5 Conteúdo:

- Fertilizantes químicos e seu impacto ambiental;
- Composição química dos fertilizantes (N, P, K);
- Processos de lixiviação e eutrofização;
- Emissão de óxido nitroso (N₂O) e mudanças climáticas;
- Polímeros e sustentabilidade;
- Estrutura e propriedades dos polímeros naturais e sintéticos;
- Aplicação de polímeros em fertilizantes de liberação controlada;

6.6 Metodologia:

6.6.1 Aula expositiva dialogada:

Introdução ao tema com vídeos curtos e gráficos sobre o uso de fertilizantes no Brasil (ex.: dados da FAO e Embrapa).

Discussão sobre os impactos ambientais causados pelos fertilizantes convencionais.

6.6.2 Atividade prática em grupo:

6.6.3 Roda de conversa:

Debate orientado sobre as implicações sociais e ambientais da agricultura intensiva e como a química pode promover soluções sustentáveis.

6.6.4 Pesquisa e apresentação:

Os alunos pesquisaram sobre diversos tipos de fertilizantes alternativos e diferentes dos convencionais, destacando seus benefícios e dando exemplos práticos de uso na agricultura.

6.7 Avaliação:

A avaliação será contínua e baseada em:

6.7.1 Participação ativa:

Durante as discussões, atividades práticas e roda de conversa.

6.7.2 Apresentação em grupo:

Os grupos devem apresentar uma solução sustentável para os impactos dos fertilizantes, utilizando os conceitos aprendidos.

Serão avaliadas de forma clara, criatividade e fundamentação científica.

7 REFERÊNCIAS

ALLAN, G. G. et al. Design and Synthesis of Controlled Release Pesticide-Polymer Combinations. *Nature*, v. 234, n. 5328, p. 349–351, 10 dez. 1971.

BEMILLER, James N.; WHISTLER, Roy L. (Ed.). *Starch: chemistry and technology*. Academic press, 2009.

BISUTTI, Isabella; HILKE, Ines; RAESSLER, Michael. Determination of total organic carbon—an overview of current methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 23, n. 10-11, p. 716-726, 2004.

BORBA, Verônica Simões de et al. Modificações do amido e suas implicações tecnológicas e nutricionais. In: CORDEIRO, Carlos Alberto Martins; SILVA, Evaldo Martins da; SILVA, Bruna Almeida da. *Ciência e tecnologia de alimentos: pesquisa e práticas contemporâneas*. [S.L]: Editora Científica Digital, 2021. Cap. 31. p. 428-457. Disponível em: [dx.doi.org/10.37885/978-65-89826-52-1](https://doi.org/10.37885/978-65-89826-52-1). Acesso em: 10 jan. 2024

CAMPOS, E. V. R. et al. *Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals*. *Agronomy for Sustainable Development*, v. 35, n. 1, p. 47–66, 14 jan. 2015.

Campos, EVR, et al. (2015). Polímeros biodegradáveis aplicados em aplicações agrícolas: Sistemas de liberação e encapsulamento para pesticidas e fertilizantes. *Química e Farmácia Sustentáveis*.

CARVALHO, Glaucilene. Agricultura e aquecimento global: efeitos e mitigação. *Enciclopédia Biosfera*, v. 5, n. 08, 2009.

CHIAREGATO, CAMILA G.; FAEZ, ROSELENA. Micronutrients encapsulation by starches an enhanced efficiency fertilizer. *Carbohydrate Polymers*, v. 1, p. 118419, 2021.

CORDELL, Dana; DRANGERT, Jan-Olof; WHITE, Stuart. The story of phosphorus: global food security and food for thought. *Global environmental change*, v. 19, n. 2, p. 292-305, 2009.

CUI, Wei et al. Strong anisotropic hydrogels with ion transport capability via reswelling contrast of two oriented polymer networks. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 9, n. 36, p. 20362-20370, 2021.

DINIZ, Cinthia Souza. *Modificação química de amido termoplástico por extrusão reativa*. 2021. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação Multicêntrico de Química em Minas Gerais (Ppgmmq), Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021. Disponível em: https://sigarquivos.cefetmg.br/arquivos/2021192208f2ea3261850ef55a65cbb70/Dissertao_-_Cinthia_Souza.pdf. Acesso em: 08 jan. 2025.

Diniz, S. (2021). Impactos Ambientais dos Fertilizantes e da Química dos Polímeros. *Jornal de Ciências Agrícolas*.

DOS SANTOS, T. P. R., FRANCO, C. M. L., DEMIATE, I. M., Li, X. H., GARCIA, E. L., JANE, J. lin, & LEONEL, M. Spray-drying and extrusion processes: Effects on morphology and physicochemical characteristics of starches isolated from Peruvian carrot and cassava. *International Journal of Biological Macromolecules*, 118, 1346–1353, 2018.
Embrapa (2020). O papel dos fertilizantes no crescimento da agricultura sustentável. Disponível em: www.embrapa.br.

FAO (2019). Estatísticas de uso de fertilizantes. Disponível em: www.fao.org.

FI SOUTH AMERICA. Amidos: dossiê especial. *Revista Food Ingredientes Brasil*, S. L., v. 17, n. 35, p. 31-56, 2015. Disponível em: https://revistafi.com/upload_arquivos/201606/2016060822241001464873731.pdf. Acesso em: 09 jan. 2025.

FRANÇA, D.; DE BARROS, J. R. S.; FAEZ, R. Spray-dried cellulose nanofibrils microparticles as a vehicle for enhanced efficiency fertilizers. *Cellulose*, v. 28, n. 3, p. 1571–1585, 2 fev. 2021.

FRANÇA, D.; et al. Biobased Poly(3-hydroxybutyrate) /Starch/Cellulose Nanofibrils for Nutrients Coatings. *ACS Applied Polymer Materials* 2021 3 (6), 3227-3237

FRANÇA, D.; MEDINA, A. F.; MESSA, L. L.; SOUZA, C. F.; FAEZ, R. Chitosan spray-dried microcapsule and microsphere as fertilizer host for swellable – controlled release materials. *Carbohydrate Polymers*, v. 196, p. 47–55, 2018.

FRANÇA, D.; MESSA, L.; SOUSA, C.F.; FAEZ, R. Nano and Microencapsulated Nutrients for Enhanced Efficiency Fertilizer. In: GUTIERREZ, Tomy. *Polymers for Agri-Food applications*. Spain: Springer, 2019. p. 29-44.

GAO, Jing et al. Effect of enzymatic pretreatment on the synthesis and properties of phosphorylated amphoteric starch. *Carbohydrate polymers*, v. 88, n. 3, p. 917-925, 2012.

HASANI, M. et al. Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals. *Soft Matter*, v. 4, n. 11, p. 2238–2244, 2008.

HASANI, Merima et al. Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals. *Soft matter*, v. 4, n. 11, p. 2238-2244, 2008.

INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION. Fertilizers and their use: a pocket guide for extension officers. *Food & Agriculture Org.*, 2000.

JIANG, F.; HAN, S.; HSIEH, Y. Lo. Controlled defibrillation of rice straw cellulose and self-assembly of cellulose nanofibrils into highly crystalline fibrous materials. *RSC Advances*, v. 3, n. 30, p. 12366– 12375, 2013.

JYOTHI SRI, S. et al. Microencapsulation: A review. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, v. 3, n. 1, p. P509–P531, 2012.

KOTEKEWIS, Helen. *Filmes biodegradáveis de amido com aditivos para redução da hidrofobicidade*. 2021. Trabalho de graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/235796/001137530.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 02 de set. de 2024.

LEKNIUTE, Edita et al. Structural characteristics and flocculation properties of amphoteric starch. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 430, p. 95-102, 2013.

LIN, Qintie et al. Synthesis, flocculation and adsorption performance of amphoteric starch. *Carbohydrate polymers*, v. 90, n. 1, p. 275-283, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712004572>. Acesso em: 20 de jul. de 2024.

YARA BRASIL. *Macro e Micronutrientes nos Fertilizantes*. Out. 2024. Disponível em: <https://www.yarabrasil.com.br/conteudo-agronomico/blog/macro-e-micronutrientes/>

MAJEED, Z.; MANSOR, N.; AJAB, Z.; MAN, Z.; SARWANO, A.; AHMAD, B.; HUSSAIN, Z. Lignin linked to slow biodegradability of urea-crosslinked starch in an anaerobic soil environment. *e-Polymers*, v. 18, n. 6, p. 473–483, 2018.

MARZULLO, Paola; GRUTTADAURIA, Michelangelo; D'ANNA, Francesca. Quaternary Ammonium Salts-Based Materials: A Review on Environmental Toxicity, Anti-Fouling Mechanisms and Applications in Marine and Water Treatment Industries. *Biomolecules*, v. 14, n. 8, p. 957, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/biom14080957>. Acesso em: 07 de set. de 2024.

MENZEL, C. Improvement of starch films for food packaging through a three-principle approach: Antioxidants, cross-linking and reinforcement. *Carbohydrate Polymers*, Volume 250, 2020.

MESSA, Lucas Luiz. *Desenvolvimento de fertilizantes de eficiência aprimorada: uso de biopolímeros como matrizes para liberação de nutrientes*. 2022. Tese de Doutorado.

Universidade de São Paulo.

Métodos de Extração de Amidos. REMID: Soluções Industriais. Disponível em: <https://remid.com.br/metodo-extracao-de-amidos/>. Acesso em: 09 de jan de 2025.

MIKKELSEN, R. L. Using hydrophilic polymers to control nutrient release. *Fertilizer Research*, v. 38, n. 1, p. 53–59, 1994.

MILANI, P. et al. Polymers and its applications in agriculture. *Polímeros*, v. 27, n. 3, p. 256–266, 21 set. 2017.

NGUYENSTARARCH. *Amphoteric starch*. 2023. Disponível em: <https://nguyenstarch.com/amphoteric-starch/>. Acesso em: 27 jun. 2025.

PEREIRA, E. I. et al. Perspectives in Nanocomposites for the Slow and Controlled Release of Agrochemicals: Fertilizers and Pesticides. Em: *Nanotechnologies in Food and Agriculture*. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 241–265.

PEREIRA, K. C. et al. Microencapsulação e liberação controlada por difusão de ingredientes alimentícios produzidos através da secagem por atomização: revisão. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 21, n. 0, 2018.

PEREIRA, Taize. *Microencapsulação do óleo eugenol pelo método de spray drying*. *Microencapsulação do óleo eugenol pelo método de spray drying*. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

PUOCI, F. et al. Polymer in Agriculture: a Review. *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*, v. 3, n. 1, p. 299–314, 1 jan. 2008.

REDDY, Narendra; YANG, Yiqi. Citric acid cross-linking of starch films. *Food chemistry*, v.118, n. 3, p. 702-711, 2010.

REGITANO-DARCE, Marisa Aparecida Bismara; SPOTO, Marta Helena Fillet; CASTELLUCCI, Ana Carolina Leme. Processamento e industrialização do milho para alimentação humana. *Visão Agrícola*, Piracicaba, v. 13, p. 138-140, 2015.

RIBEIRO, Daniel. Processo de Haber-Bosch. *Revista de Ciência Elementar*, v. 1, n. 1, 2013.

ROY, A. et al. Controlled pesticide release from biodegradable polymers. *Open Chemistry*, v. 12, n. 4, p. 453–469, 1 abr. 2014.

SAINI, S. et al. Surface cationized cellulose nanofibrils for the production of contact active antimicrobial surfaces. *Carbohydrate Polymers*, v. 135, p. 239–247, jan. 2016.

SAINI, S. et al. Surface cationized cellulose nanofibrils for the production of contact active antimicrobial surfaces. *Carbohydrate Polymers*, v. 135, p. 239–247, jan. 2016.

SANTOS, Rodrigo Vergne de Abreu. *Polímeros superabsorventes: processos de produção, aplicações e mercado*. 2015. 218 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Engenharia Industrial, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015. Disponível em:

<https://repositorio.ufba.br/bitstream/ri/19157/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o.pdf>. Acesso em: 08 jan. 2025.

SILVA, M. A.; FRANCO, J. M. P. *Fenômenos de Transporte: Fundamentos e Aplicações*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

SILVA, Marcia C. et al. Processamento de amido de milho em câmara de mistura. *Food Science and Technology*, v. 24, p. 303-310, 2004.

SOUZA, Roberta CR; ANDRADE, Cristina T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polímeros*, v. 10, p. 24-30, 2000.

TIMILSENA, Y. P. et al. Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 95, n. 6, p. 1131–1142, abr. 2015.

TRENKEL, M.E. Slow-and controlled-release and Stabilized Fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. *International Fertilizer Industry Association (IFA)*, 2010.

ULINIUC, A. et al. *Modified Starch-Based Hydrogels Cross-Linked with Citric Acid and their use as Drug Delivery Systems for Levofloxacin*. *Soft Materials*, [S.L.], v. 11, n. 4, p. 483-493, out. 2013. Informa UK Limited. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/1539445x.2012.710698>. Acesso em: 02 jan. 2025.

YANG Y, TONG Z, GENG Y et al. Biobased polymer composites derived from corn stover and feather meals as double-coating materials for controlled-release and water-retention urea fertilizers. *J Agric Food Chem*, 61:8166–8174, 2013.

ZHANG, Q. et al. Adsorptivity of cationic cellulose nanocrystals for phosphate and its application in hyperphosphatemia therapy. *Carbohydrate Polymers*, v. 255, p. 117335, mar. 2021.