

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA E
MONITORAMENTO AMBIENTAL

APLICAÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM NANOPARTÍCULAS DE
QUITOSANA PARA LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES NPK

Rafael Augusto Franco

Sorocaba-SP
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA E
MONITORAMENTO AMBIENTAL

APLICAÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM NANOPARTÍCULAS DE
QUITOSANA PARA LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES NPK

Rafael Augusto Franco

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Biotecnologia e Monitoramento Ambiental
como requisito à obtenção do título de
MESTRE EM BIOTECNOLOGIA E
MONITORAMENTO AMBIENTAL

Orientadora: Dra. Marystela Ferreira

Agência Financiadora: (CAPES - Processo: 88887.838498/2023-00)

Sorocaba-SP

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento

Relatório de Defesa de Dissertação

Candidato: **Rafael Augusto Franco**

Aos 02/04/2025, às 09:00, realizou-se na Universidade Federal de São Carlos, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental, a defesa de dissertação de mestrado sob o título: **APLICAÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA PARA LIBERAÇÃO**

LENTA DE NUTRIENTES NPK, apresentada pelo candidato Rafael Augusto Franco. Ao final dos trabalhos, a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento, tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca

Profa. Dra. Marystela Ferreira
Profa. Dra. Cristiane Carla Maciel
Profa. Dra. Jéssica de Souza Rodrigues

Função Instituição

President UFSCar
e Titular UFSCar
Titular UNESP

Conceito

aprovado
aprovado
aprovado

Resultado Final: aprovado

Parecer da Comissão Julgadora

O discente se comprometeu a fazer as correções necessárias na dissertação. Respondeu as questões de modo satisfatório.

Encerrada a sessão reservada, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar, eu, Marystela Ferreira, representante do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental, lavrei o presente relatório, assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.



Documento assinado digitalmente
MARISTELA FERREIRA
Data: 14/04/2025 18:28:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Marystela Ferreira



Documento assinado digitalmente
CRISTIANE CARLA MACIEL
Data: 15/04/2025 11:18:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Cristiane Carla Maciel



Documento assinado digitalmente
JESSICA DE SOUZA RODRIGUES
Data: 15/04/2025 16:13:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Jéssica de Souza Rodrigues

Representante do PPG: Marystela Ferreira

() Não houve alteração no título (X) Houve alteração no título. O novo título passa a ser:

APLICAÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA PARA LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES NPK.

Observações:

- Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.
- Para gozar dos direitos do título de Mestre ou Doutor em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental, o candidato ainda precisa ter sua dissertação ou tese homologada pelo Conselho de Pós-Graduação da UFSCar

AGRADECIMENTOS

É uma honra para mim, poder me incluir na classe de estudantes deste país. Ousar trilhar um caminho que só os mais virtuosos decidem trilhar. E é nosso dever, como pesquisadores, divulgarmos a ciência, com todo o respeito àqueles que não têm acesso a ela ou que não sabem como se informar corretamente, em tempos em que não há mais referencial teórico para o que se é dito. Agradeço à Espiritualidade que guia meu caminho, por entre sendas de conhecimento de Fé. Conhecimento eu busco a respeito desse mundo. Fé eu busco ter na humanidade.

Agradeço também a todos os professores que, ao longo de minha caminhada de ensino básico e universitário, me incentivaram a continuar no caminho dos estudos e, principalmente, a seguir neste caminho da pós-graduação. Em especial, à professora Marystela Ferreira que muito me ajudou e, além de ser uma excelente orientadora, também se mostrou alguém a qual posso contar. Gostaria de agradecer a todo o Grupo de Pesquisa em Nanociência e Nanotecnologia Aplicada em Sensoriamento (GPNNS). Em especial, às amigas: Amanda Freitas e Eliane Merklein, que muito me auxiliaram em laboratório, ao longo destes últimos anos.

Agradeço também aos amigos do Departamento de Engenharia Florestal da UFSCar Sorocaba: Lindomar Alves da Silva, Júlio César Tannure Faria e ao professor José Mauro, que tanto me ajudaram na reta final do Mestrado. Por fim, e não menos importante, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), por financiar esta pesquisa, juntamente com todo o corpo docente e de estudantes do Programa de Pós Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental (PPGBMA), que proporcionaram o palco para esta etapa tão importante de minha vida.

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

Resumo

Produziu-se e caracterizou-se filmes de amido termoplástico (TPS) contendo nutrientes NPK e aditivados com nanopartículas de quitosana, visando a adsorção dos nutrientes às mesmas. O intuito foi de formular um dispositivo de liberação lenta de nutrientes NPK. Escolheu-se o amido como substrato, por ser um polissacarídeo biodegradável e extremamente abundante na natureza. A quitosana possui propriedades carreadoras em escala nanométrica, devido ao aumento da sua superfície de contato e a presença de grupos eletrostáticos em sua composição. Obteve-se a nanoquitosana por meio de sua gelificação iônica, em combinação com a polimerização radicalar do ácido metacrílico. Utilizando a técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) observou-se um tamanho médio de $130,41 \pm 1,45$ nm e um potencial zeta de $24,7 \pm 0,7$ mV. Em seguida, incorporou-se nutrientes NPK à nanoquitosana. As partículas obtidas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), antes e depois da incorporação de nutrientes NPK. Estas, foram adicionadas ao preparo de filmes de amido termoplástico (TPS) por via úmida (Casting). As espessuras dos filmes com e sem nanoquitosana não apresentaram diferenças significativas. Os filmes com nanoquitosana são mais resistentes à solubilização em relação aos filmes contendo apenas NPK. Realizou-se a caracterização dos filmes por espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e análise de ângulo de contato. As bandas que aparecem com mais intensidade de absorção nos filmes fazem referência às ligações C-O (1600 cm^{-1}) e às ligações C-O-C (entre 750 cm^{-1} e 1000 cm^{-1}) presentes nos anéis cíclicos da estrutura do amido. O ângulo de contato foi maior no filme com nanoquitosana, indicando que esta é capaz de diminuir a interação do filme com a água. Estudou-se sua liberação em laboratório, por meio da análise de amostras percoladas de solo simulado no espectrofotômetro UV-vis e no enraizamento de mudas de propagação vegetativa da espécie *Trema Micrantha*. As amostras percoladas com menor presença de íons foram as obtidas do solo simulado contendo os filmes com nanopartículas. Observou-se um melhor enraizamento entre as mudas com nanopartículas. Assim sendo, os filmes TPS contendo nanoquitosana apresentaram melhores propriedades físicas e efeito benéfico no enraizamento de mudas de propagação vegetativa.

Palavras-chave: Biopolímeros, Amido Termoplástico, Quitosana, Nanopartículas, NPK.

ABSTRACT

For this study, thermoplastic starch (TPS) films containing NPK nutrients reinforced with chitosan nanoparticles were produced and characterized, aiming at the adsorption of nutrients to them. A device for slow release of NPK nutrients was prepared. Starch was chosen as the substrate, because it is a biodegradable polysaccharide and extremely abundant in nature. Chitosan has carrier properties on a nanometric scale, due to the increase in its contact surface and the presence of electrostatic groups in its composition. Nanochitosan was obtained through its ionic gelation, in combination with the radical polymerization of methacrylic acid. Using the dynamic light scattering (DLS) technique, an average size of 130.41 ± 1.45 nm and a zeta potential of 24.7 ± 0.7 mV were observed. Then, NPK nutrients were incorporated into the nanochitosan. The particles obtained were analyzed by transmission electron microscopy (TEM), before and after the incorporation of NPK nutrients. These were added to the preparation of thermoplastic starch (TPS) films by wet casting. The thicknesses of the films with and without nanochitosan did not show significant differences. The films with nanochitosan are more resistant to solubilization compared to films containing only NPK. The films were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR) and contact angle analysis. The bands that appear with greater absorption intensity in the films refer to the C-O bonds (1600 cm^{-1}) and the C-O-C bonds (between 750 cm^{-1} and 1000 cm^{-1}) present in the cyclic rings of the starch structure. The contact angle was greater in the film with nanochitosan, indicating that it is capable of making the film less hydrophilic. Its release was studied in the laboratory, through the analysis of percolated samples of simulated soil in the UV-vis spectrophotometer and in situ, through application in the rooting of vegetatively propagated seedlings of the *Trema Micrantha* species. The percolated samples with the lowest presence of ions were those obtained from the simulated soil containing the films with nanoparticles. Better rooting was observed among the seedlings with nanoparticles. Therefore, the TPS films containing nanochitosan presented better physical properties and beneficial effect on the rooting of vegetatively propagated seedlings.

Keywords: Biopolymers; Thermoplastic Starch; Chitosan; Nanoparticles; NPK.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Dimensões de objetos conhecidos em escala manométrica.....	4
Figura 2 – Mecanismos de síntese de nanopartículas por vias <i>Top-down</i> e <i>Bottom-up</i>	5
Figura 3 – A razão superfície/volume é maior nas partículas em escala nanométrica.....	7
Figura 4 – Efeitos da aplicação de nanopartículas na agricultura.....	9
Figura 5 – As estruturas da quitina e da quitosana são formadas por monômeros de (a) N-acetilglucosamina; e (b) N-glucosamina.....	10
Figura 6 – Imagens de nanopartículas de quitosana obtidas por reticulação.....	11
Figura 7 – Mecanismo de reticulação para a formação de nanopartículas de quitosana.....	12
Figura 8 – Mecanismo de protonação da quitosana, quando em meio ácido.....	13
Figura 9 – Mecanismo de reação da quitosana protonada com o ácido metacrílico, para a formação da nanoquitosana.....	13
Figura 10 – (a) Estrutura da amilose. (b) Estrutura da amilopectina.....	15
Figura 11 – (a) e (b): Uso convencional de fertilizantes de NPK com maior quantidade e perda de material adicionado. (c) e (d): Uso dos filmes de amido com fertilizante de NPK, em sistemas de liberação controlada, com menor quantidade e perda de material adicionado.....	19
Figura 12 – Mecanismo de carreamento em nanopartículas.....	20
Figura 13 – Representação da dupla camada elétrica em uma partícula coloidal.....	21
Figura 14 – Fluxograma simplificado das etapas do projeto.....	22
Figura 15 – Formação das nanopartículas de quitosana.....	23

Figura 16 – Metodologia <i>Casting</i> para produção dos filmes TPSNQ com as nanopartículas de quitosana previamente carregadas com nutrientes NPK.....	24
Figura 17 – Sistemas de lixiviação, montados com tubos Falcon, terra orgânica, lã de vidro e béqueres de 10 mL.....	28
Figura 18 – Miniestacas de <i>Trema Micrantha</i> , cujo enraizamento com e sem a adubação dos filmes de amido termoplástico foi acompanhado: (a) tratamento controle; (b) tratamento NPK; (c) tratamento com filmes TPSNPK e (d) tratamento com filmes TPSNQ.....	30
Figura 19 – Tamanho médio das nanopartículas obtidas em pH entre 3 e 4, em função do tempo de reação.....	33
Figura 20 – Potencial Zeta das nanopartículas obtidas em pH entre 3 e 4, em função do tempo de reação.....	33
Figura 21 - Imagem das nanopartículas de quitosana em suspensão, obtida por meio de Rastreamento de Nanopartículas (NTA).....	35

Figura 22 – Espectros de FT-IR para a quitosana e as nanopartículas de quitosana obtidas.....	36
Figura 23 – Nanopartículas de quitosana com NPK, visualizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) com (a) escala de aproximação de 1 μm ; e (b) escala de aproximação de 5 μm	38
Figura 24 – Imagens obtidas por MET, em escala 500 nm, para (a) Nanoquitosana sem NPK; e (b) Nanoquitosana com NPK.....	39
Figura 25 – Histogramas obtidos pela contagem dos tamanhos de 100 nanoesférias (em cada foto), com auxílio do software ImageJ. Em (a) Nanopartículas de quitosana-polimetacrilato sem NPK; e em (b) Nanopartículas de quitosana-polimetacrilato com NPK.....	40
Figura 26 – Espectro de FT IR obtido para os filmes de amido termoplástico.....	44
Figura 27 – Análise de ângulo de contato das gotas de água com os filmes: (a) TPSC; (b) TPSNPK e (c) TPSNQ.....	45
Figura 28 – Espectros de absorção obtidos a partir de soluções de concentração conhecidas de íons NH_4^+	47
Figura 29 – Espectros de absorção obtidos a partir de soluções de concentração conhecidas de íons H_2PO_4^-	48
Figura 30 – Curva analítica para os íons NH_4^+ , analisados por UV-vis.....	49
Figura 31 – Curva analítica para os íons H_2PO_4^- , analisados por UV-vis.....	51
Figura 32 – Curva analítica para os íons K^+ , analisados pelo fotômetro de chamas.....	52
Figura 33 – Gráfico da concentração de íons NH_4^+ , obtidos por meio da técnica UV-vis, para cada uma das amostras, ao longo dos doze dias analisados.....	53
Figura 34 – Gráfico da concentração de íons H_2PO_4^- , obtidos por meio da técnica UV-vis, para cada uma das amostras, ao longo dos doze dias analisados.....	53

Figura 35 – Gráfico da concentração de íons K^+ , obtidos por meio do fotômetro de chama, para cada uma das amostras, ao longo dos doze dias analisados.....	54
Figura 36 – A adição semanal de NPK líquido às estacas resultou em lixiviação, que aumentou o crescimento de musgo embaixo das estacas deste tratamento.....	55
Figura 37 – Comparação entre miniestacas dos diferentes tratamentos, após 45 dias de enraizamento.....	56
Figura 38 – Comparação entre alturas das miniestacas dos diferentes tratamentos, durante o enraizamento, a partir de 45 dias.....	57
Figura 39 – Comparação entre os diâmetros das miniestacas dos diferentes tratamentos, durante o enraizamento, a partir de 45 dias.....	58
Figura 40 – Análise de biodegradação dos filmes: (a) Triplicatas na semana 0 e (b) Triplicatas após 21 dias.....	59
Figura 41 – Acompanhamento da biodegradação, ao longo de 35 dias, de uma triplicata de cada filme.....	60
Figura 42 – Hifas de fungos, observados nas triplicatas de filmes TPSNQ, após 35 dias de ensaio de biodegradação.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alterações nos tamanhos médios das partículas de nanoquitosana, em função do carreamento com nutrientes NPK de fertilizante líquido.....	37
Tabela 2 – Alterações no potencial zeta das partículas de nanoquitosana, em função do carreamento com nutrientes NPK de fertilizante líquido.....	40
Tabela 3 – Alterações nos tamanhos médios das partículas de nanoquitosana, em função do aquecimento prévio para confecção dos filmes.....	42
Tabela 4 – Resultados de caracterização da espessura e da solubilidade dos filmes produzidos, em diferentes valores de pH.....	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ATR *Attenuated Total Reflection* (Reflexão Total Atenuada)
- CD *Carbon Dots* (Pontos Quânticos)
- CMC Concentração Micelar Crítica
- CTAB Brometo de Cetiltrimetilamônio
- DIC Delineamento Inteiramente Casualizado
- DLS *Dynamic Light Scattering* (Espalhamento Dinâmico de Luz)
- FT-IR *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
- LASEM Laboratório de Sementes da UFSCar Sorocaba
- NPK (Nitrogênio, Fósforo e Potássio)
- NTA *Nanoparticle Tracking Analysis* (Análise de Rastreamento de Nanopartícula)
- MET Microscopia Eletrônica de Transmissão
- PDI Polidispersividade
- RPM Rotações por minuto
- TO₂ Óxido de titânio
- TPP Tripolifosfato de Sódio
- TPS *Thermoplastic Starch* (Amido Termoplástico)
- TPSC Filmes de Amido Termoplástico Controle
- TPSNPK Filmes de Amido Termoplástico com Fertilizante NPK
- TPSNQ Filmes de Amido Termoplástico com Nanoquitosana e NPK

ÍNDICE DE ASSUNTOS

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
3.1 Nanomateriais.....	4
3.1.1 Breve histórico.....	4
3.1.2 Propriedades e aplicações.....	8
3.2 Quitosana.....	11
3.2.1 Composição.....	11
3.2.2 Nanopartículas de quitosana	11
3.2.3 Propriedades e aplicações das nanopartículas de quitosana.....	15
3.3 Amido.....	15
3.3.1 Composição.....	15
3.3.2 Propriedades e aplicações.....	16
3.4 Fertilizantes	17
3.4.1 Breve histórico.....	17
3.4.2 Impactos causados pelo uso exacerbado de fertilizantes	18
3.4.3 Liberação controlada de nutrientes no solo.....	19
3.5 Carreamento de nanopartículas.....	20
3.5.1 Mecanismos.....	20
3.5.2 Carreamento de nanopartículas de quitosana com nutrientes NPK	21
4 MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1 Síntese das nanopartículas de quitosana	24

4.2	Carreamento das nanopartículas com nutrientes NPK.....	25
4.3	Síntese dos filmes TPS com as nanopartículas.....	25
4.4	Caracterização.....	27
4.4.1	Tamanho médio das nanopartículas.....	27
4.4.2	Potencial Zeta.....	27
4.4.3	Espectroscopia de infravermelho.....	27
4.4.4	Microscopia eletrônica de transmissão.....	28
4.4.5	Espessura.....	28
4.4.6	Solubilidade.....	28
4.4.7	Ângulo de contato.....	29
4.4.8	Acompanhamento da liberação de íons em solo simulado.....	29
4.4.8.1	Espectrofotometria de UV-vis.....	30
4.4.8.1.1	Construção da curva de calibração de N.....	31
4.4.8.1.2	Construção da curva de calibração de P.....	31
4.4.8.1	Espectrofotômetro de chamas.....	31
4.4.9	Efeito no crescimento de mudas de propagação vegetativa.....	32
4.4.10	Biodegradação.....	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1	Síntese e caracterização das nanopartículas.....	34
5.2	Carreamento das nanopartículas com nutrientes NPK.....	39
5.3	Síntese e caracterização dos filmes TPS com as nanopartículas.....	44
5.4	Lixiviação dos nutrientes NPK.....	49
5.5	Efeito no enraizamento de mudas de propagação vegetativa.....	56
5.6	Biodegradação dos filmes em solo.....	61
6	CONCLUSÕES.....	64
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

Biomateriais são materiais de origem natural ou derivados diretos de outros materiais naturais. Dentre esses, os biopolímeros vêm recebendo grande atenção nas últimas décadas, em função de suas propriedades diversas e de sua biocompatibilidade com o organismo humano (KALIA; KUMAR; SHARMA, 2020). Em termos de disponibilidade, o amido é um dos biopolímeros mais abundantes na natureza junto da celulose e a quitina (MIKULA; WORONIECKA; SKIBA, 2020) e possui grande potencial no desenvolvimento de materiais biodegradáveis. Sua estrutura, formada por monômeros de glicose (SALIMI et al, 2023), faz com que ele seja um excelente substrato de liberação controlada.

Para melhorar a flexibilidade, ductilidade e processabilidade, plastificantes são frequentemente adicionados ao amido para reduzir o número de locais disponíveis para ligações de hidrogênio, enfraquecendo as ligações entre suas cadeias poliméricas (GARCÍA et al., 2015; LIU et al., 2009). O plastificante mais comum para o amido é a água, contudo outros compostos são empregados, como o glicerol (KAHVAND; FASIHI, 2020). A partir deste método, obtém-se o amido termoplástico (Thermoplastic Starch – ou TPS), que tem sido alvo de estudos para uso como substrato de liberação controlada.

Atualmente, tem aumentado o número de estudos sobre a quitosana, um composto obtido por meio da desacetilação da quitina. Essas pesquisas visam buscar novas fontes para o tratamento de doenças, enfermidades e de plantas em silvicultura, em função de suas propriedades carreadoras (ALZANDI, A; L.; NAGUIB. D. M.; ABAS, A. S., 2023). Desde os anos 90, pesquisas têm se mostrado promissoras principalmente em elucidar as características de nanocompostos formados por quitosana que, ao serem utilizados como aditivos em materiais comuns, possuem fortes efeitos sobre estes. Seus impactos são positivos em diversos materiais, desde embalagens (RAMEZANI; ZAREI; RAMINNEJAD, 2015) até aparelhos neuroeletrônicos (MIN; CHO, 2021).

NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) são macronutrientes fundamentais para as plantas, atuando na elaboração dos açúcares e do amido, aumentando a rigidez dos tecidos e a resistência das plantas às pragas e moléstias. No solo

atuam diretamente com o sistema radicular das plantas. Estes, porém, chegam aos lençóis freáticos por meio da lixiviação, que é um processo empobrecedor do solo no qual seus nutrientes são perdidos devido à ação de chuvas ou enxurradas. Seus efeitos são mais facilmente observados em regiões equatoriais, com clima úmido e precipitações sazonais (MORAES & LACERDA, 2007).

A liberação controlada de fertilizantes no solo pode possibilitar a redução da quantidade destes utilizados nas plantações. Além disso, pode minimizar ou até mesmo solucionar problemas como contaminação do solo e proliferação de plantas aquáticas em represas, devido à lixiviação dos fertilizantes convencionais. Uma liberação mais lenta destes nutrientes para o solo reduz impactos ambientais e aumentam o custo-benefício das plantações. Análises químicas, geralmente são realizadas para assegurar que as doses destes elementos estejam adequadas.

Diante disso, o presente estudo corresponde a uma proposta alternativa sustentável, contribuindo para a redução dos impactos negativos ao ambiente causados por fertilizantes comuns. Ao TPS obtido, utilizando glicerina como plastificante, foram incorporadas nanopartículas de quitosana e fertilizante NPK líquido. Buscando avaliar o comportamento dos filmes com nanopartículas, suas propriedades foram comparadas com a de filmes TPS contendo apenas fertilizante líquido. Os filmes que apresentaram resultados de desempenho mais promissores foram os aditivados com a nanoquitosana. Elas conferiram melhores propriedades física aos filmes desenvolvidos e ofereceram um enraizamento mais efetivo às mudas de propagação vegetativa da espécie *Trema Micrantha*.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Esse estudo teve como objetivo produzir e caracterizar filmes de amido termoplástico aditivados com nanopartículas quitosana e fertilizante líquido. Visou-se a aplicação em cultivos de mudas de propagação vegetativa da espécie *Trema Micrantha*.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de quitosana, por meio de sua gelificação iônica, em combinação com a polimerização radicalar do ácido metacrílico;
- Incorporar fertilizante líquido às nanopartículas de quitosana;
- Caracterizar as nanopartículas, antes e após o transporte, por meio de técnicas de análise de tamanho médio, potencial zeta e espectroscopia de infravermelho;
- Sintetizar os filmes TPS com fertilizante líquido, com e sem a presença da nanoquitosana;
- Caracterizar os filmes TPS, por meio de técnicas de espectroscopia de infravermelho e molhabilidade;
- Analisar a eficiência dos filmes por meio da aplicação em solo simulado e posterior análise de íons NPK presentes nos lixiviados coletados, utilizando a técnica de espectrofotometria no UV-vis;
- Analisar o efeito dos filmes no enraizamento de estacas de propagação vegetativa da espécie *Trema Michantra*.

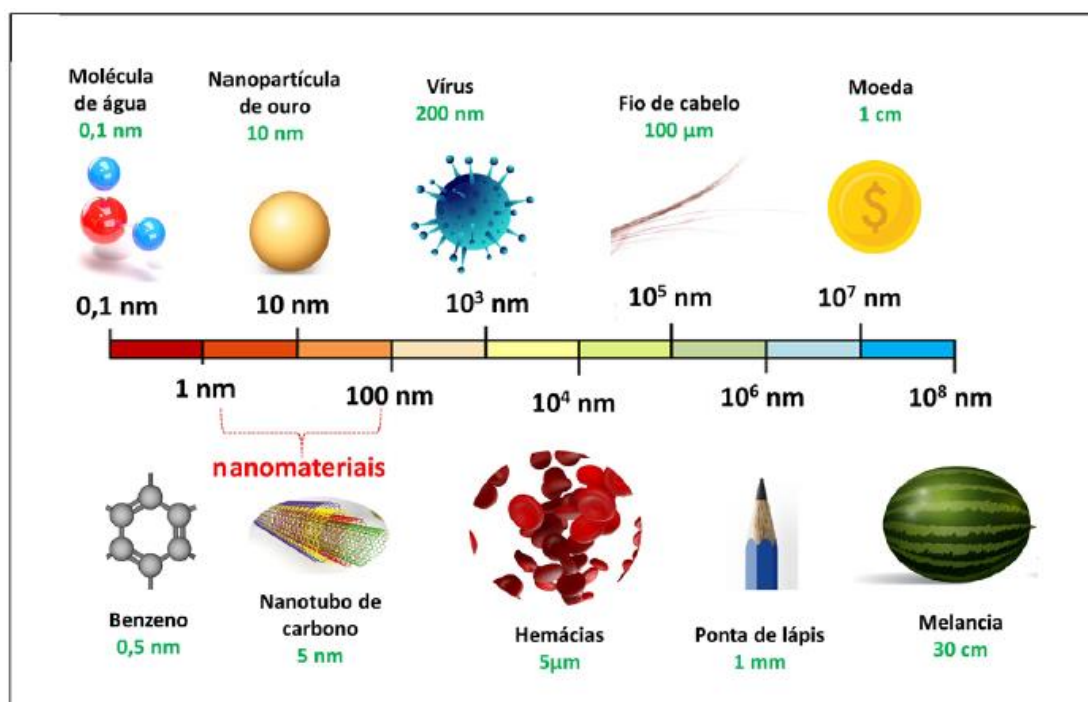
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Nanomateriais

3.1.1 Breve histórico

“Há muito espaço no fundo”. Essa foi a célebre frase dita pelo físico norte-americano Richard Feynman, em 1959, durante a reunião anual da Sociedade Americana de Física, referindo-se à necessidade de aprendermos a manipular materiais em escala atômica. Um material que tenha pelo menos uma de suas três dimensões compreendida em escala nanométrica, é um nanomaterial (HULLA; SAHU; HAYES, 2015). O termo “nanotecnologia” surge em 1974, com o pesquisador japonês Norio Taniguchi (HULLA; SAHU; HAYES, 2015). Todavia, foi com o engenheiro norte-americano Eric Drexler, autor do livro “Máquinas da Criação”, de 1986, que a ideia de uma área de pesquisa, voltada para a manipulação de materiais em escala manométrica, se consolidou (HULLA; SAHU; HAYES, 2015). A Figura 1, abaixo, compara objetos em escala nanométrica.

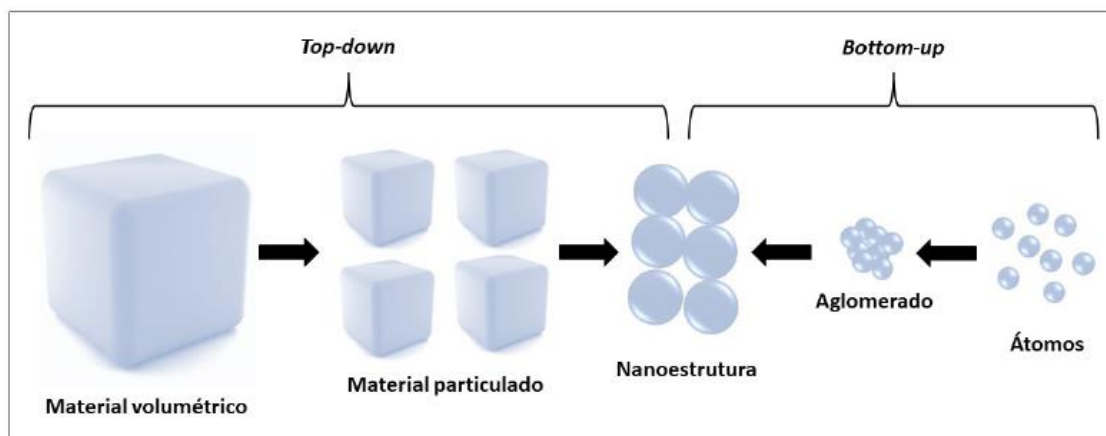
Figura 1. Dimensões de objetos conhecidos em escala nanométrica.



Fonte: (SANFELICE; PAVINATTO; CORRÊA, 2022).

Os dois métodos principais de síntese de nanopartículas são definidos em função de sua formação a partir de estruturas maiores, *top-down*, ou a partir de estruturas menores, *bottom-up* (NEWFANG; JOHNSON; HARBISON, 2015). Conforme a Figura 2, nos mecanismos *top-down*, ocorre a formação de estruturas nanométricas, a partir de estruturas macroscópicas, por métodos que podem variar desde químicos, eletroquímicos ou físicos. Enquanto que nos mecanismos *bottom-up*, as estruturas são “montadas” a partir da união de átomos ou de moléculas, geralmente por vias químicas (NEWFANG; JOHNSON; HARBISON, 2015).

Figura 2. Mecanismos de síntese de nanopartículas por vias *Top-down* e *Bottom-up*.



Fonte: (SANFELICE; PAVINATTO; CORRÊA, 2022).

A síntese de nanopartículas a partir de biomateriais pode ser realizada por diversos métodos verdes. Existem biomoléculas presentes em plantas, microrganismos ou outros organismos vivos que atuam como redutores e estabilizadores, reforçando o caráter sustentável dessa tecnologia (SOARES; ARRUDA, 2016). Assim, o uso de biomateriais para a produção de nanopartículas combina sustentabilidade com grande potencial tecnológico, abrangendo aplicações na biomedicina, engenharia de tecidos, liberação de fármacos e outras áreas emergentes. Essa abordagem se apresenta como uma alternativa promissora e ecologicamente viável às nanopartículas

sintéticas, impulsionando avanços significativos na ciência e tecnologia dos materiais (SOARES; ARRUDA, 2016).

As nanopartículas produzidas a partir de biomateriais também constituem uma área de estudo inovadora, especialmente no campo da nanobiotecnologia. Esses materiais naturais, como proteínas, polissacarídeos, lipídios e outros compostos de origem biológica, oferecem várias vantagens para a síntese de nanopartículas, entre elas a biocompatibilidade, a biodegradabilidade e a menor toxicidade quando comparados a materiais sintéticos (SOARES; ARRUDA, 2016).

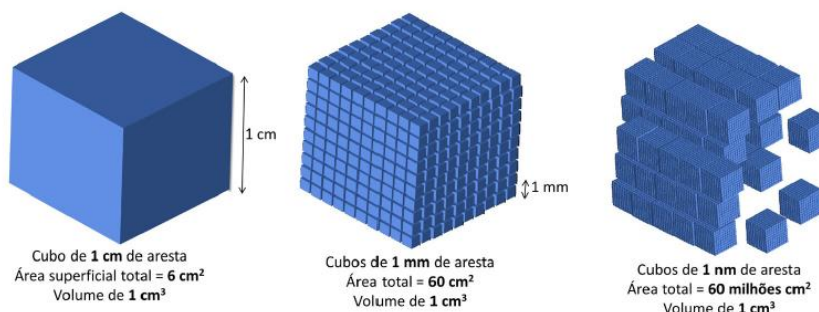
Os nanobiomateriais vêm sendo muito aplicados na área da biomimética. Esta é uma abordagem multidisciplinar que busca espelhar-se na natureza para resolver problemas humanos e até mesmo para desenvolver novas tecnologias (LEITE; FERREIRA; OLIVEIRA, 2014). Um clássico exemplo de tecnologia desenvolvida a partir da biomimética é o velcro, inspirado nas sementes de cardo que se prendem ao pelo de animais por meio de ganchos (SOARES; ARRUDA, 2016).

Uma das principais divulgadoras do conceito, Janine Benyus, em seu livro intitulado “biomimética: inovação inspirada pela natureza” explica que ela envolve três aspectos fundamentais da natureza, devendo ser vista como modelo, medida e mentora. Na prática, isso significa que, em vez de extrair recursos da natureza, a biomimética se concentra em aprender com ela para criar soluções sustentáveis e inovadoras para problemas do dia a dia e que respeitem os processos naturais (SOARES; ARRUDA, 2016).

3.1.2 Propriedades e aplicações

As propriedades das partículas, em escala nanométrica, são muito diferentes das propriedades que os mesmos materiais possuem quando em escala macroscópica devido a sua maior superfície de contato com o meio, conforme a Figura 3. Sabe-se que quando a razão superfície/volume é elevada, ocorre um aumento na energia da superfície deste material, em contraste como a diminuição de seu número de coordenação (SANFELICE; PAVINATTO; CORRÊA, 2022).

Figura 3. A razão superfície/volume é maior nas partículas em escala nanométrica.



Fonte: (SANFELICE; PAVINATTO; CORRÊA, 2022).

As nanopartículas ainda possuem propriedades térmicas que as tornam valiosas em aplicações de controle de calor e em materiais de isolamento térmico (QI et al., 2016). Nanopartículas de óxidos metálicos podem ser empregadas em revestimentos térmicos, aumentando a eficiência energética de edificações e dispositivos eletrônicos. A capacidade dessas partículas de conduzir ou isolar o calor pode ser modulada conforme sua composição e estrutura, permitindo ajustes personalizados para diferentes finalidades (QI et al., 2016).

As propriedades mecânicas das nanopartículas, como elasticidade, dureza e resistência ao desgaste, são cruciais em aplicações industriais. Por exemplo, a incorporação de nanopartículas em matrizes de polímeros ou metais pode resultar em materiais compósitos com maior resistência e durabilidade (KHAN; SAEED; KHAN, 2019).

Um dos principais benefícios das nanopartículas derivadas de biomateriais está em suas aplicações como dispositivos de liberação controlada de medicamentos. Nanopartículas são capazes de aderir grupos funcionais de outras substâncias à sua superfície, devido a interações eletrostáticas. Além disso, essas nanopartículas podem ser modificadas com moléculas de reconhecimento para oferecer maior especificidade (KHAN; SAEED; KHAN, 2019).

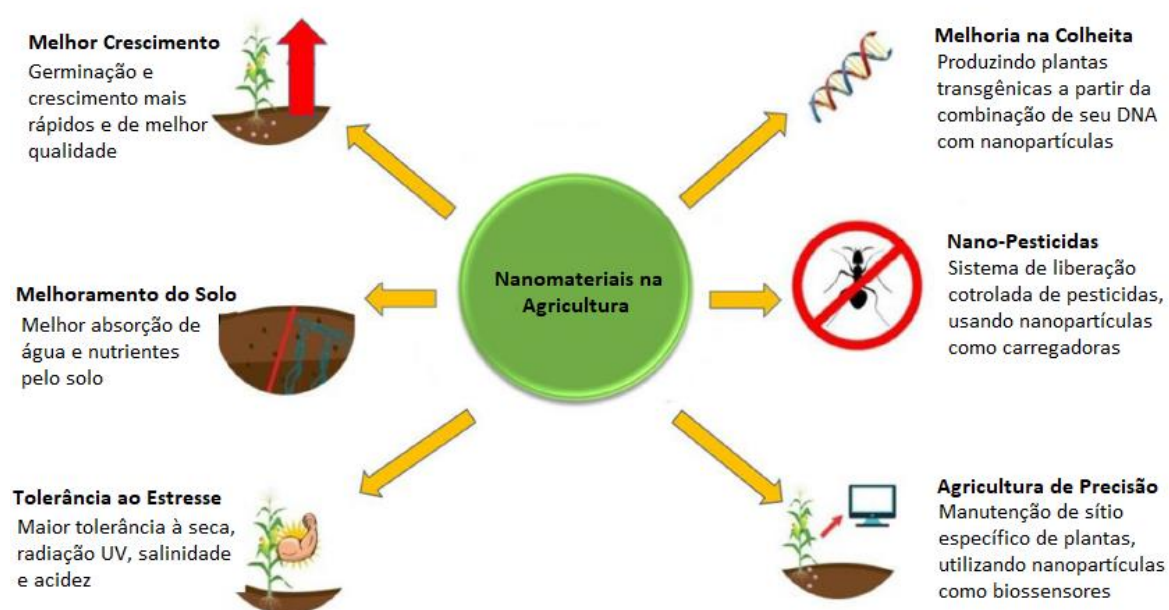
Na agricultura, muitos são os benefícios da aplicação de nanopartículas. O óxido de zinco (ZnO), por exemplo, foi um dos primeiros nanomateriais a

serem estudados nesta área, devido à sua baixa biodisponibilidade nos solos de muitas regiões (BEIG et al., 2022). Elas não só melhoram a absorção de zinco pelas plantas, como também ajuda a mitigar estresses abióticos, como seca e salinidade (DUHAN et al., 2017).

Nanopartículas de Titânio (TiO_2) são capazes de agir diretamente nos cloroplastos das plantas sob estresse luminoso, aumentando a eficiência da fotossíntese em espinafres (HONG et al, 2005). A incorporação de nanopartículas de cobre, em sistemas de hidrogel feitos de quitosana-PVA, demonstrou melhorar o crescimento e expressar genes relacionados ao estresse salino em mudas de tomate. O cobre é um micronutriente essencial e suas nanopartículas podem ter efeitos significativos na saúde das plantas (HERNÁNDEZ et al., 2018).

Os estudos mais recentes, conforme indica a Figura 4, destacam que as nanopartículas, especialmente quando utilizadas em nanofertilizantes e nanopesticidas, aumentam a eficiência do uso de nutrientes pelas plantas. Também são capazes de promover o crescimento vegetal e ainda ajudam a mitigar estresses ambientais, como seca e toxicidade por metais pesados (BEIG et al., 2022).

Figura 4. Efeitos da aplicação de nanopartículas na agricultura.



Fonte: Adaptado de (BEIG et al., 2022).

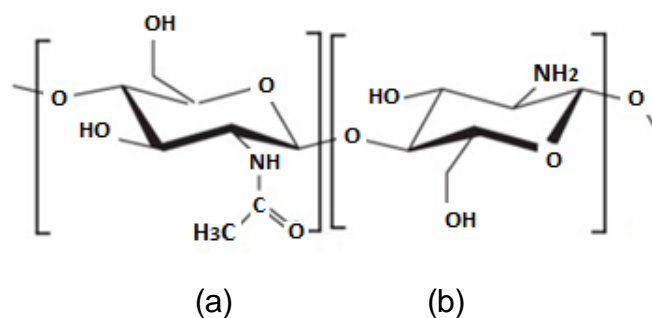
3.2 Quitosana

3.2.1 Composição

Nos fungos, a quitina é o principal componente estrutural da parede celular, contribuindo para a rigidez e integridade da célula. A quitina é formada por polímeros de N-glucosamina (2-amino-2-desoxi-d-glucose) e N-acetilglucosamina (2-acetamido-2-desoxi-d-glucose), conforme a Figura 5. Estes se encontram unidos em sua estrutura por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4). Se o grau de N-desacetilação da quitina for acima de 50%, então o composto passa a ser chamado de quitosana (RISEH et al., 2022).

A quitosana, por ser uma forma desacetilada, contendo maior quantidade grupos aminos, é presente em diversas espécies de fungos, como fungos Zygomycetes. Isso está relacionado à adaptabilidade dos fungos a diversos tipos de meio, pois, diferente dos crustáceos que possuem apenas a quitina, tornando seus exoesqueletos mais rígidos (TAN et al., 1996). A quitina é tratada quimicamente (geralmente com álcalis, como hidróxido de sódio) para remover grupos acetil, resultando na formação de quitosana (NAS, M.Y.; SULAIMAN, S. A., 2016).

Figura 5. As estruturas da quitina e da quitosana são formadas por monômeros de (a) N-acetilglucosamina; e (b) N-glucosamina.



Fonte: Adaptado de (RISEH et al., 2022).

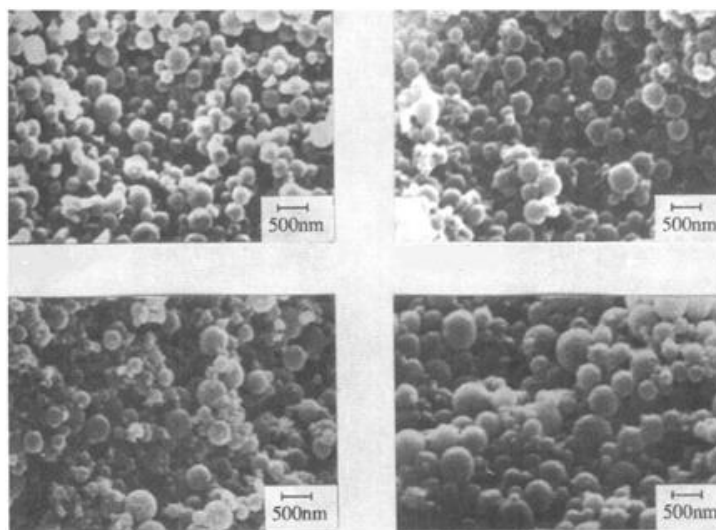
3.2.2 Nanopartículas de quitosana

No Brasil, há patentes registradas no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) que fazem referência ao uso de compostos de quitosana. Até fevereiro de 2025, 271 resultados eram fornecidos pelo banco de dados do site

do INPI, ao se utilizar a palavras-chave “quitosana”. Dentre os métodos mais comuns de síntese de nanopartículas de quitosana se encontram a galeificação iônica e a polimerização radicalar (YANAT; SCHROËN, 2021).

A primeira síntese bem sucedida de nanopartículas de quitosana, classificadas como “nanoesferas de quitosana” ocorreu no início dos anos 90 e podem ser observadas na Figura 6 (OHYA et al., 1994). Desde então, diversos métodos de síntese vêm sendo desenvolvidas por pesquisadores das mais diversas áreas. Neste artigo, seus autores solubilizaram a quitosana em uma solução de ácido acético e depois sintetizam nanocompostos a partir da reação emaranhamento de seus grupos amino, com os grupos aldeídos do glutaraldeído, um agente reticulante.

Figura 6. Imagens de nanopartículas de quitosana obtidas por reticulação.



Fonte: Adaptado de (OHYA et al., 1994).

Os agentes reticulantes possuem baixa massa molar e pelo menos um grupo que irá reagir como o grupo amino (YANAT; SCHROËN, 2021). Em outra metodologia elaborada alguns anos mais tarde (CALVO et al., 1997), o agente reticulante utilizado é o tripolifosfato de sódio (TPP). Ao ser ionizado negativamente em meio aquoso, o TPP reage por meio de interações eletrostáticas com os grupos amino protonados da quitosana em solução de ácido acético, conforme Figura 7. Essa reação de emaranhamento, camada de gelificação iônica, acontece sob agitação e leva algumas horas até que ocorra

toda a difusão das moléculas de TPP ali presentes para o meio contendo as moléculas de quitosana positivamente carregadas.

Figura 7. Mecanismo de reticulação para a formação de nanopartículas de quitosana.

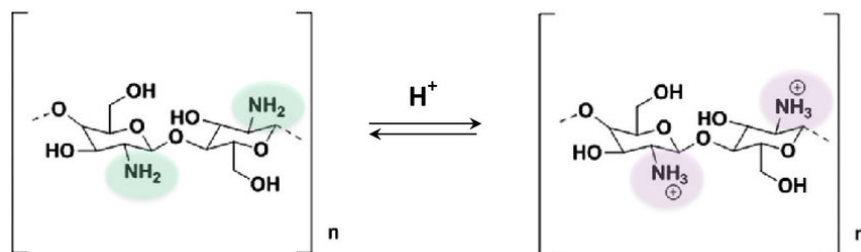


Fonte: Adaptado de (YANAT; SCHROËN, 2021).

A reações descritas, com glutaraldeído e TPP, são reações na qual um hidrogel permanente é formado (YANAT; SCHROËN, 2021). Este tipo de hidrogel possui maior estabilidade que hidrogéis reversíveis, que são estruturas unidas por emaranhamentos de cadeias, em função de interações iônicas ou interações secundárias, como ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas (PELLÁ et al., 2018). As próximas metodologias apresentadas para a formação das nanopartículas de quitosana são todas de natureza permanentes.

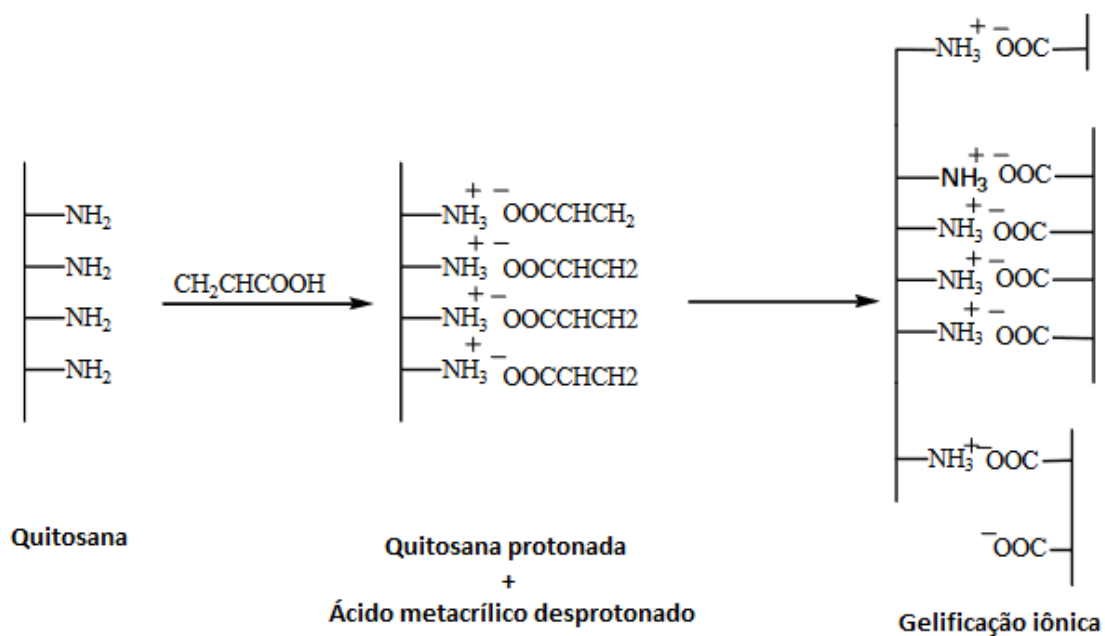
Outra forma comum e eficiente de síntese de nanopartículas de quitosana se dá por meio da gelificação iônica da quitosana, em combinação com a polimerização radicalar. Nesta metodologia, descrita pela primeira vez por (HU et al., 2002), a polimerização do ácido metacrílico, gerando uma cadeia polianiônica, é responsável pela formação das nanoesferas de quitosana, numa metodologia *top-down*. O iniciador da polimerização do ácido metacrílico é o persulfato de potássio. Para que a cadeia polianiônica reaja com a quitosana dissolvida, é necessário que ela esteja protonada, conforme ilustram as Figuras 8 e 9.

Figura 8. Mecanismo de protonação da quitosana em meio ácido.



Fonte: (HU et al., 2002).

Figura 9. Mecanismo de reação da quitosana protonada com o ácido metacrílico, para a formação da nanoquitosana.



Fonte: Adaptado de (LOREVICE; DE MOURA; MATTOSO, 2014).

3.2.3 Propriedades e aplicações das nanopartículas de quitosana

O primeiro teste de aplicação (OHYA et al., 1994) de nanoesferas de quitosana foi para o revestimento das nanopartículas de quitosana com 5-fluorouracil, que tem a propriedade de inibir a ação de uma enzima chamada *timidilato sintetase*. Esta enzima atua na replicação do DNA e está associada a diversos tumores (PINHO, 2007). O 5-fluorouracil, apesar de ser utilizado em tratamentos quimioterápicos, possui propriedades tóxicas às células de tecido não cancerígenas e, devido a isto, o artigo em questão estudou a interação das nanopartículas carregadoras deste fármaco com outros polissacarídeos.

As nanopartículas de quitosana carregadas com 5-fluorouracil liberam esta substância com uma menor taxa no organismo, quando também outros poliânions, como o ácido hialurônico, estão unidos a estas partículas. Essa liberação de fármaco se torna mais lenta devido a uma imobilização do 5-fluorouracil, causada por polissacarídeos de carga negativa.

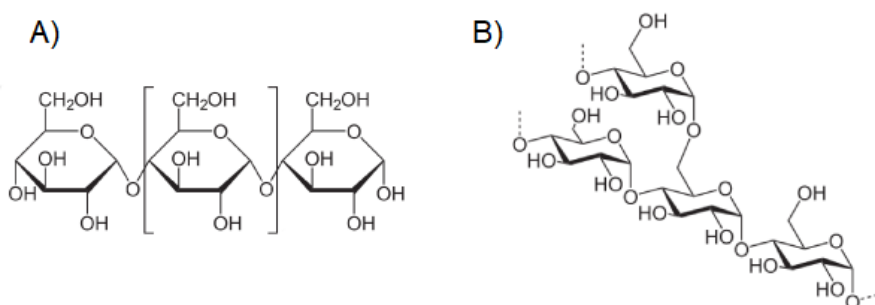
Outras aplicações importantes quando pensa-se em nanocompostos de quitosana ocorrem devido sua propriedade antimicrobiana (YANAT; SCHROËN, 2021). A estabilidade de filmes de carboximetilcelulose é maior quando nanopartículas de quitosana são adicionadas a estes (DE MOURA; AOUADA; MATTOSO, 2008). Outra pesquisa demonstrou que filmes poliméricos de hidroxipropil-metilcelulose e poupa de mamão, quando incorporados com nanopartículas de quitosana, sofrem menor permeabilidade ao vapor de água e também decomposição mais lenta (LOREVICE; DE MOURA; MATTOSO, 2014).

3.3 Amido

3.3.1 Composição

O amido é um dos principais carboidratos encontrados em plantas e serve como uma importante fonte de energia para muitos organismos, incluindo os seres humanos. Ele é armazenado em grãos, tubérculos e sementes, sendo encontrado em alimentos como batatas, arroz, milho e trigo. Em sua composição encontram-se a amilose e a amilopectina, conforme indica a Figura 10 (SALIMI et al., 2014).

Figura 10. (a) Estrutura da amilose. (b) Estrutura da amilopectina.



Fonte: Adaptado de (SALIMI et al., 2014).

A amilose é formada por unidades de glicose unidas em ligações glicosídicas α -1,4, originando uma cadeia linear. A amilopectina, por sua vez, é formada por unidades de glicose unidas em ligações glicosídicas α -1,4 e α -1,6, que formam estruturas ramificadas (WATERSCHOOT et al., 2015). De modo geral, a quantidade de amilopectina será sempre maior, devido ao fato de suas moléculas serem maiores que as de amilose. Dependendo do tipo de amido, a quantidade de amilopectina pode variar de 75-80% (WATERSCHOOT et al., 2015).

3.3.2 Propriedades e aplicações

O amido é amplamente utilizado na indústria alimentícia como espessante, estabilizante e agente de textura. Além disso, é utilizado em processos de encapsulação e emulsificação, devido suas propriedades de solubilidade em água fria e capacidade de estabilizar emulsões (QIN, Y. et al., 2016). O amido também é utilizado em indústrias não alimentícias, como na fabricação de papel, têxteis e produtos farmacêuticos. Sua estabilidade em suspensão depende de vários fatores, como concentração, viscosidade e solvente utilizado. Todavia, sua estabilidade é determinada principalmente pelo seu efeito estérico, uma vez que as moléculas de amido se adsorvem na interface das moléculas de água, criando uma barreira que impede sua completa dissolução (TESCH; GERHARDS; SCHUBERT, 2002).

3.4 Fertilizantes

Quando os seres humanos deixaram de ser simples caçadores e coletores para cultivar seus próprios grãos, surgiu uma nova atividade essencial para a sobrevivência: a agricultura. Esse marco significou o início de uma nova era na produção de alimentos. Contudo, durante milênios, incluindo a Antiguidade, a Idade Média e o Renascimento, a produção de alimentos em larga escala continuou sendo um dos maiores desafios enfrentados pela humanidade (FELDENS, 2018).

Somente a partir do século XVIII, com o surgimento da agricultura moderna, esse problema começou a ser abordado. Máquinas, como tratores, começaram a substituir a força humana e animal, tanto nas cidades quanto nas áreas rurais. No entanto, o aumento constante da população global fez com que a simples mecanização não fosse suficiente para atender à crescente demanda por alimentos (FELDENS, 2018).

Foi apenas no século XIX, com as pesquisas do cientista Justus von Liebig, que a produção de fertilizantes sintéticos se tornou possível. O avanço das técnicas analíticas permitiu a identificação e medição dos elementos que compõem as plantas. Inicialmente, acreditava-se que a importância de um elemento para a planta estava diretamente relacionada à sua quantidade, mas os estudos de Liebig desafiaram essa ideia (TEIXEIRA, 2005).

NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) são macronutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas, desempenhando papéis importantes na produção de açúcares e amido, além de fortalecer os tecidos vegetais e aumentar a resistência das plantas contra pragas e doenças. No solo, esses nutrientes atuam diretamente no sistema radicular, formado pelas raízes das plantas (PEREZ, J. J.; FRANCOIS, N. J., 2016). O fertilizante mais utilizado para fornecer potássio é o cloreto de potássio (KCl), frequentemente aplicado na forma de fertilizante composto de NPK (FELDENS, 2018). Como fonte de nitrogênio, os mais utilizados contêm íons amônio (NH_4^+) ou nitratos (NO_3^-) (PEREZ, J. J.; FRANCOIS, N. J., 2016) e, como fonte de fósforo, óxidos de fósforo e fontes de íons fosfato (H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-}) são os mais comuns (FELDENS, 2018).

3.4.1 Impacto causado pelo uso exacerbado de fertilizantes

A agricultura no Brasil é caracterizada pela produção em larga escala, com elevado nível de mecanização e uso intensivo de agrotóxicos. A adoção de práticas agrícolas mais sustentáveis surge como uma alternativa para combater a degradação do solo, podendo se tornar uma estratégia viável caso receba amplo incentivo do mercado, ou seja, impulsionada por regulamentações governamentais (MESSINA, M., 2022).

O uso excessivo de fertilizantes sintéticos, especialmente os que contêm nitrogênio, pode provocar sérios impactos ambientais, como a eutrofização de estuários e zonas costeiras. Devido à baixa eficiência desses fertilizantes, eles precisam ser aplicados repetidamente, o que aumenta o risco de lixiviação para rios e lagos, agravando o processo de eutrofização (ZHANG et al., 2021).

A ação humana, particularmente por meio da agricultura, tem causado impactos significativos em corpos d'água como lagos, rios e reservatórios utilizados para consumo humano em várias regiões do mundo. Fertilizantes contendo fosfato e amônio, podem ser transportados para ecossistemas aquáticos, estimulando o crescimento excessivo de fitoplâncton, fenômeno conhecido como eutrofização (STRUJIS, 2011).

Em estágios avançados, forma-se uma densa camada na superfície da água, que bloqueia a passagem da luz solar, impedindo a fotossíntese das plantas aquáticas. Sem fotossíntese, as plantas morrem, e sua decomposição aumenta a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), o que pode levar à morte de diversas espécies aquáticas (STRUJIS, 2011).

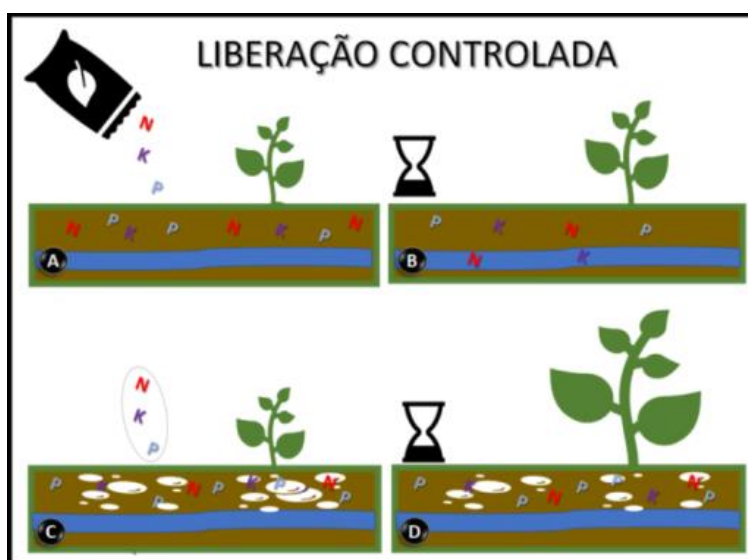
3.4.2 Liberação controlada de nutrientes no solo

A aplicação de filmes para a liberação controlada de fertilizantes pode diminuir a quantidade necessária desses insumos nas plantações. Essa técnica também contribui para reduzir ou até eliminar problemas como a contaminação do solo e o crescimento excessivo de plantas aquáticas em reservatórios, causados pela lixiviação dos fertilizantes, resultando em menos impactos ambientais e custos agrícolas mais baixos. Para assegurar que as doses desses nutrientes sejam apropriadas, análises químicas são frequentemente realizadas (ZHANG et al., 2021).

Os materiais que podem ser utilizados como substrato para a confecção de filmes de liberação controlada incluem três classes principais: polissacarídeos; proteínas e lipídios. Polissacarídeos são frequentemente utilizados devido à sua biodegradabilidade e propriedades de formação de filme (DARBASI et al., 2017). Exemplos incluem amido, quitosana e alginato. Proteínas, como gelatina e caseína, também são uma escolha bem comum para a confecção de filmes, oferecendo boas propriedades mecânicas e de barreira. Embora os lipídios não formem filmes coesivos independentes como os polissacarídeos e proteínas, eles podem ser incorporados em matrizes de filmes para melhorar certas propriedades, como a impermeabilidade (DARBASI et al., 2017).

A Figura 11 ilustra a diferença entre o processo de liberação de nutrientes no solo por meio de fertilizantes comuns e por meio de filmes de liberação controlada de fertilizantes. Esses filmes são projetados para liberar o princípio ativo em uma taxa específica ao longo do tempo, proporcionando uma liberação mais estável e prolongada do medicamento em comparação com formas convencionais de administração.

Figura 11. (a) e (b): Uso convencional de fertilizantes de NPK com maior quantidade e perda de material adicionado. (c) e (d): Uso dos filmes de amido com fertilizante de NPK, em sistemas de liberação controlada, com menor quantidade e perda de material adicionado.



Fonte: Próprio autor.

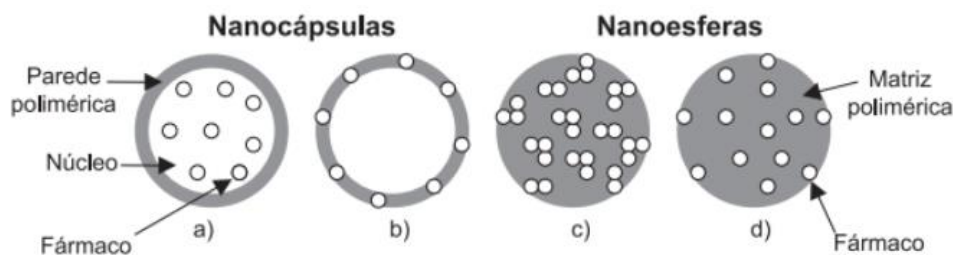
3.5 Carreamento de nanopartículas

3.5.1 Mecanismos

O método de transporte de nutrientes ou fármacos por nanopartículas ocorrerá de acordo com a estrutura destas. Há quatro meios de carreamento, conforme a Figura 12 (SCHAFFAZICK et al., 2003). O primeiro mecanismo se refere ao encapsulamento por redes poliméricas que isolam o material (no caso, um fármaco) do meio, enquanto o segundo envolve a adesão do material a ser carregado na própria rede polimérica do composto. Esses são os tipos de carregamento para nanopartículas não esféricas (nanocápsulas).

Os outros dois mecanismos de carregamento conhecidos funcionam por adesão eletrostática. No primeiro deste, conforme Figura 12c, apenas alguns íons estão retidos na parede polimérica da nanoesfera, enquanto no segundo eles estão retidos de forma bem dispersa ao longo dessa superfície, conforme Figura 12d. Essa retenção de íons pode acontecer em sítios específicos, detentores de cargas eletrostáticas, que podem atuar como bases de Lewis, atraindo os cátions livres do fármaco para seus pares eletrônicos livres na camada de valência (SCHAFFAZICK et al., 2003).

Figura 12. Mecanismo de carregamento em nanopartículas.



Fonte: (SCHAFFAZICK et al., 2003).

3.5.1 Carreamento de nanopartículas de quitosana com nutrientes NPK

Sabe-se que o persulfato de potássio age, durante a reação de formação das nanopartículas (DE MOURA; AOUADA; MATTOSO, 2008), como um agente reticulante e que as ligações poliméricas, sob a ação desses tipos de compostos, formam ligações cruzadas entre suas cadeias, gerando macromoléculas que podem, durante esse processo, encapsular os íons desejados pelo mecanismo de adsorção eletrônica, conforme Figura 12.

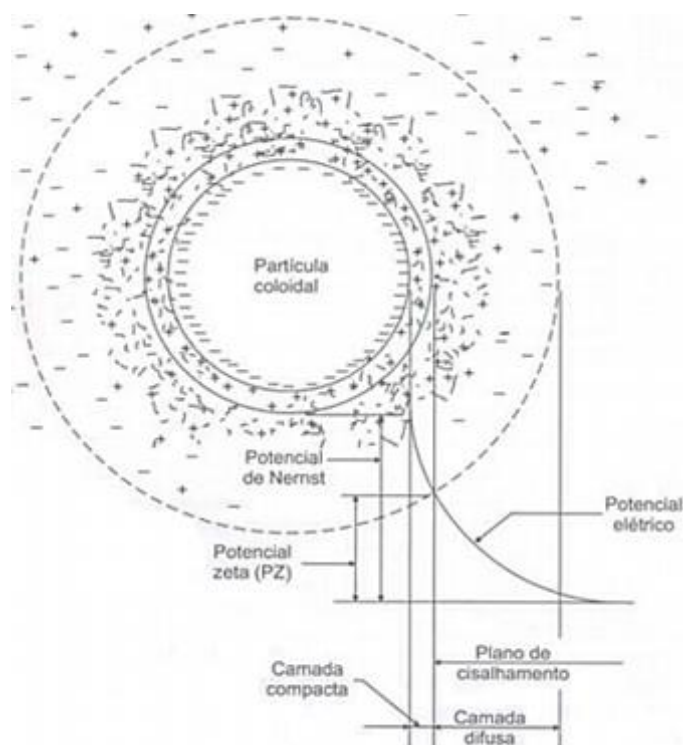
Na metodologia de (CORRADINI; DE MOURA; MATTOSO, 2010), o estudo denominado “preliminar” foi realizado deixando-se as soluções, sob agitação leve, durante 6 horas. Foi destinada uma amostra para o carregamento de íons N, provindos de uma solução contendo íons amônio; outra amostra para o carregamento de íons fosfato e outra para o carregamento de íons K. Cada amostra, todavia, teve a concentração de íons variando em diferentes testes. Esse estudo preliminar influenciou outros dois trabalhos de (M. et al., 2014; ABDEL-AZIZ; HASANEEN; OMER, 2016), que estudaram um pouco mais esse carregamento e ainda aplicaram sua liberação em solo para avaliar sua influência no cultivo de trigo.

Autores já explicaram o efeito de atração de cargas ao redor de partículas coloidais (com tamanhos menores que 1 μm) e como essas atrações alteram o potencial elétrico de uma suspensão coloidal (DI BERNARDO, L. 2014). Um esquema representativo das camadas elétricas ao redor de partículas em suspensão pode ser visto na Figura 13. A primeira camada elétrica que se forma ao redor de uma partícula coloidal eletricamente

carregada é chamada de *camada compacta*. Ela é formada pelos íons com cargas elétricas opostas (contra-íons), adsorvidos pela nanopartícula, e está localizada próxima à sua superfície. A segunda, mais externa, é chamada de *camada difusa*, e forma-se quando íons de carga semelhante à da partícula aproximam-se da camada compacta, englobando-a. Estas duas camadas deixam o meio circundante de tais partículas, eletricamente neutro (DI BERNARDO, L. 2014).

Potencial zeta é o potencial elétrico que existe entre o meio e a camada difusa que circunda a nanopartícula. Existe um outro potencial (de Nerst) que é medido a partir da camada compacta (mais próxima das nanopartículas) até o meio. O potencial zeta é um parâmetro crucial para entender a estabilidade e as propriedades de superfície das nanopartículas em suspensão.

Figura 13. Representação da dupla camada elétrica em uma partícula coloidal.

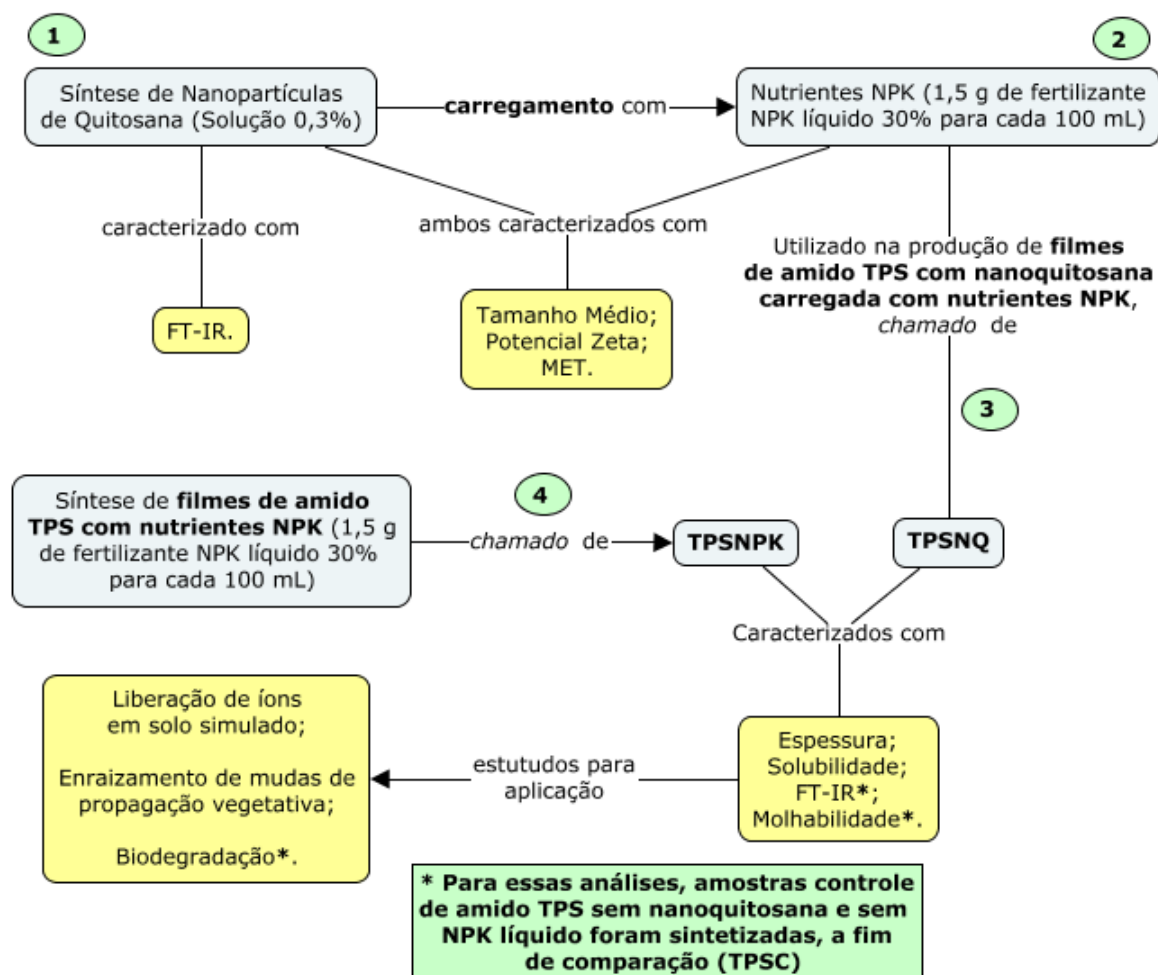


Fonte: (DI BERNARDO, L. 2014).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Esta seção apresenta as metodologias e técnicas de caracterização, bem como a aplicação nas quais os filmes de amido TPS produzidos foram submetidos. De posse dos filmes, montou-se um aparato de lixiviação para analisar a liberação dos do amido termoplástico contendo apenas NPK (TPSNPK) e do amido termoplástico contendo as nanopartículas de quitosana carregando o fertilizante (TPSNQ). A Figura 14 apresenta um fluxograma das etapas seguidas neste trabalho.

Figura 14. Fluxograma simplificado das etapas do projeto.



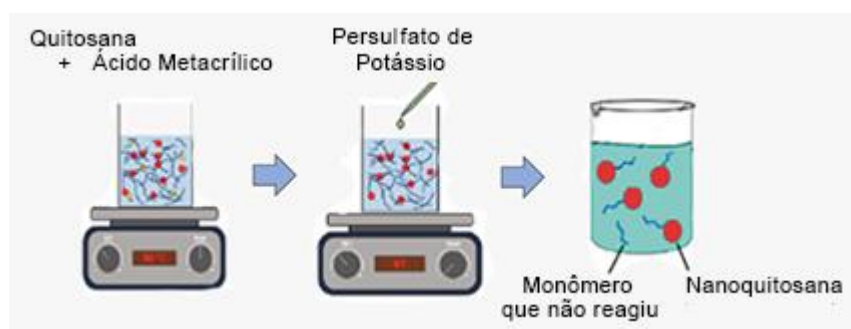
Fonte: Próprio autor.

Para a caracterização do material foram utilizadas as seguintes análises: espessura, solubilidade, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR); molhabilidade por ângulo de contato (Goniômetro), espalhamento de luz dinâmico (DLS), Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e biodegradação. O desempenho da liberação de íons pelos filmes foi estudado aplicando-os no enraizamento de miniestacas de propagação vegetativa, da espécie florestal *Trema Micrantha*, tratadas em solo controle e solo contendo os filmes.

4.1 Síntese das nanopartículas de quitosana

Uma das formas mais comuns e eficientes de síntese destes materiais nanoparticulados se dá por meio da gelificação iônica. Neste estudo, adaptou-se a metodologia descrita pela primeira vez por (HU et al., 2002), na qual a polimerização das nanopartículas de quitosana se deu a partir da Quitosana P.A, 90% (Êxodo Científica), Ácido Metacrílico (NEON) e Persulfato de Potássio P.A (Êxodo Científica). Sendo o ácido metacrílico, responsável pela protonação da quitosana em sua dissolução com pH entre 3 e 4 e o persulfato de potássio o iniciador da polimerização radicalar do ácido metacrílico, que age como agente reticulante, conforme ilustra a Figura 15.

Figura 15. Formação das nanopartículas de quitosana.



Fonte: Próprio autor.

Primeiro, foi dissolvido 0,75 g de quitosana em 250 mL de solução aquosa de ácido metacrílico 0,9% (v/v). Essa formulação mantém uma proporção de 3:1 de ácido/quitosana. A mistura foi deixada sob agitação de 250

rpm por aproximadamente 12 horas. A solução foi levada para aquecimento até atingir temperatura de 60°C, a partir daí, adicionou-se 0,1 g de persulfato de potássio. Manteve-se a solução sob agitação em temperatura entre 60°C e 70°C por cerca de doze minutos. Após esse período, o erlenmeyer foi colocado em banho de gelo por aproximadamente 30 minutos.

4.2 Carreamento das nanopartículas com nutrientes NPK

O carreamento foi realizado adaptando-se a metodologia de (CORRADINI; DE MOURA; MATTOSO, 2010). Aos 250 mL de solução de nanoquitosana sintetizada na seção anterior, foi adicionado 2 mL de fertilizante líquido convencional (Dimy), em baixa agitação (150 rpm), durante o período de 24 horas à solução de nanopartículas previamente sintetizada.

A concentração, em %, de fertilizante incorporado foi de 15% (m/m) em relação ao que foi adicionado de amido posteriormente à solução, para a produção do amido termoplástico. Estudos prévios sobre a incorporação de nutrientes NPK em nanopartículas de quitosana fizeram uso de soluções específicas para o carreamento de cada um dos íons envolvidos (CORRADINI; DE MOURA; MATTOSO, 2010; M. et al., 2014; HARTOYO et al., 2023). Em todas as três referências utilizadas, de autores diferentes, a concentração dos íons era baixa, a fim de se obter uma estabilidade elétrica de solução.

4.3 Síntese dos filmes TPS com as nanopartículas

Para a confecção do amido termoplástico utilizou-se como matriz o amido solúvel P.A (Synth), a solução de nanopartículas já carregadas com NPK e glicerina P.A 99,5% (Anidrol) como agentes plastificantes. As soluções filmogênicas foram preparadas em constante agitação e aquecimento até aproximadamente 70 °C por 15 minutos para obter a gelificação do material. Volumes pré-determinados de 20 mL foram transferidos para placas de Petri de 5 cm de diâmetro, por método *Casting*. Na sequência, as placas foram levadas à estufa para posterior secagem, sendo 12 horas para os filmes sem nanopartículas e 14 horas para os filmes contendo nanoquitosana. As quantidades de NPK líquido por mL de solução foi padronizada para 15% em

relação à massa de amido. Essa quantidade havia sido utilizada já no carregamento das nanopartículas.

A Figura 16 exemplifica a metodologia utilizada na confecção dos filmes TPS com a nanoquitosana. Os filmes sem nanopartículas como aditivo foram produzidos de forma semelhante, porém contendo apenas água. A fim de padronizar este trabalho, os filmes TPS com nanoquitosana foram chamados de TPSNQ, enquanto que os filmes contendo apenas nutrientes NPK foram chamados de TPSNPK.

Figura 16. Metodologia *Casting* para produção dos filmes TPSNQ com as nanopartículas de quitosana previamente carregadas com nutrientes NPK.



Fonte: Próprio autor.

4.4 Caracterização

4.4.1 Tamanho médio das nanopartículas

As medidas de tamanho médio foram realizadas a partir de três leituras em série das nanopartículas com e sem a incorporação de NPK líquido. As médias foram calculadas por meio do equipamento de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), da marca Anton Paar Kalliope, localizado no Laboratório de Pesquisa em Poluição Plástica da UFSCar Campus Sorocaba, em leituras realizadas com o software Kalliope.

Por meio da utilização do equipamento de rastreamento de nanopartícula, Nanoparticle Tracking Analysis (NTA), da marca Malvern Panalytical, localizado no Laboratório de Materiais Nanoestruturados da UNESP Sorocaba, foi possível obter imagens das nanopartículas em suspensão. O movimento browniano (aleatório) dessas partículas em suspensão é monitorado por um microscópio acoplado a uma câmera, que registra vídeos de alta resolução.

4.4.2 Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas a partir de três leituras em série das nanopartículas com e sem a incorporação de NPK líquido. As médias foram calculadas por meio do equipamento de Espalhamento Dinâmico de Luz (*Dynamic Light Scattering* - DLS), da marca Anton Paar Kalliope, localizado no Laboratório de Pesquisa em Poluição Plástica da UFSCar Campus Sorocaba, em leituras realizadas com o software Kalliope.

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho

A caracterização qualitativa de grupo funcionais presentes nas amostras foram realizadas com a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro Nicolet Summit FT-IR 200, situado no Laboratório de Materiais Nanoestruturados da UFSCar, campus Sorocaba. Para a caracterização geral das nanopartículas de quitosana e dos filmes as medidas foram feitas no modo transmissão. As análises foram feitas no modo ATR (Reflexão Total Atenuada). Os estudos

foram feitos utilizando 32 varreduras, resolução nominal de $4,0\text{ cm}^{-1}$, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

As nanopartículas de quitosana foram analisadas após secagem da água presente na dispersão, via método *drop casting*, onde três gotas despejadas com duas horas de intervalo cada uma, foi suficiente para se obter um pequeno pedaço de filme do nanomaterial. O FT-IR obtido foi comparado com o da quitosana comercial. Com relação aos filmes, também se preparou uma amostra TPS controle (nomeado TPSC), sem fertilizante e sem nanopartículas, a fim de comparação de espectros.

4.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma técnica de imagem avançada que possibilita a visualização da estrutura interna de amostras com altíssima resolução, chegando até o nível atômico. No MET, um feixe de elétrons atravessa uma amostra extremamente fina, e as interações entre os elétrons e a amostra resulta em uma imagem detalhada de sua estrutura. As análises foram feitas em parceria com o Instituto de Química da Unicamp.

4.3.5 Espessura

As medidas de espessura foram realizadas a partir de cinco leituras de áreas distintas do filme, escolhidas com a maior dispersão possível. As médias foram calculadas para obter a espessura média do filme. Para as medidas foi utilizado o paquímetro digital, da marca Starrett, modelo N° 799^a-6/150, de 0 – 150 mm, com incerteza de $\pm 0,005\text{ mm}$.

4.3.6 Solubilidade

O teste de solubilidade das amostras em água foi realizado a partir da adaptação do método de (GONTARD, 1992). Verificou-se a solubilidade dos filmes em três valores de pH tampão: um ácido (pH 4 Buffer, fornecido pela LabSynth), um neutro (pH 7 Buffer, fornecido pela LabSynth), e um alcalino (pH 9 Buffer, fornecido pela LabSynth). Foram cortados e pesados 3 filmes de cada

uma das amostras TPSNPK e TPSNQ. Cada uma das amostras fora pesada e, posteriormente, imersa em um Erlenmeyer de 125 mL \pm 5 mL com 50 mL de água deionizada e mantida por 24 horas a temperatura ambiente.

Concluída a etapa anterior, os discos foram retirados da água e secos, em temperatura ambiente por 4 horas. Depois, elas foram pesadas novamente para determinar a massa que não foi solubilizada em água. Para calcular a porcentagem de material solubilizado foi utilizada a equação:

$$\%MS = \frac{MI-MS}{MI} \times 100\% \quad (1)$$

Onde %MS é a porcentagem de material seco solubilizado, MI é a massa inicial da amostra (em gramas) e MS é a massa da amostra seca após a solubilização (em gramas).

4.3.7 Ângulo de Contato

Os polímeros naturais são muito sensíveis à água e seu caráter hidrofóbico tende a diminuir ou aumentar, em função dos aditivos neles incorporados (DEBEAUFORT; VOILLEY, 2009). A fim de analisar as interações dos filmes obtidos com a água, realizou-se a análise do ângulo de contato e posterior análise estatística dos dados obtidos.

A molhabilidade dos filmes foi medida pela técnica da gota séssil em um goniômetro Ramé Hart (modelo 100-00) com água deionizada, situado na sala 400A2 do laboratório de Estudos e Projetos FINEP 4 da UFSCar campus Sorocaba. Além dos filmes TPSNPK e TPSNQ, também foi analisado uma amostra de filme TPSC, a fim de comparação. Para cada amostra, três gotas de água foram depositadas em diferentes pontos da superfície, cada uma com 10 medidas de ângulo de contato (CA). Os resultados corresponderão à média das 30 medições. Foi realizada a análise estatística ANOVA dessas medidas.

4.3.8 Acompanhamento da liberação de íons em solo simulado

Os testes de liberação controlada foram realizados em triplicata a temperatura ambiente e pH neutro, adaptando o método descrito por

(HIMMAH; DJAJAKIRANA; DARMAWAN, 2018). Buscou-se simular as condições reais de lixiviação do solo utilizando tubos Falcon com 27,3 mm de diâmetro e capacidade de $45,00 \pm 1,25$ mL, preenchidos com terra para adubação orgânica da marca MecPlant. A base dos tubos foi cortada e preenchida com lã de vidro para criar um sistema de filtração simples. A Fig. 17, da seção de metodologia, ilustra o resultado dos sistemas de lixiviação para algumas das amostras.

Os filmes TPSNPK e TPSNQ foram enterrados em triplicatas, com massas próximas de 0,5 g, aproximadamente 15 mm abaixo da superfície do solo. Triplicatas contendo apenas NPK líquido (0,207 mL) também foram estudadas, assim como triplicatas contendo apenas o solo, para fins de controle, conforme Figura 17. O teste foi realizado com a adição de 25 mL de água destilada a cada dois dias. Ao longo de 12 dias, avaliou-se a quantidade de íons N (NH_4^+), P ($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$) e K (K^+) presentes nas amostras percoladas dos sistemas de lixiviação, por meio da técnica de espectrofotometria UV-vis. Para o teste de liberação de íons K^+ utilizou-se o fotômetro de chamas.

Figura 17. Sistemas de lixiviação, montados com tubos Falcon, terra orgânica, lã de vidro e béqueres de 10 mL.



Fonte: Próprio autor.

4.3.8.1 Espectrofotometria de UV-vis

A liberação do fertilizante de NPK fora monitorada por UV-vis, usando espectrofotômetro no UV-vis (Thermo Scientific, Genesys 6), situado no Laboratório de Materiais Nanoestruturados da UFSCar, campus Sorocaba. Uma curva de calibração padrão foi construída a partir de várias soluções dos principais íons presentes nos fertilizantes convencionais (NH_4^+ , H_2PO_4^-). Em todas as medidas, uma cubeta de quartzo de 3,0 mL foi usada. A curva de

calibração é calculada através da absorbância para soluções de fertilizante e por meio desse resultado é realizado o acompanhamento, pela lei de Lambert-Beer, da liberação do fertilizante em diferentes concentrações.

4.3.8.1.1 Construção da curva de calibração de N

Para o preparo da curva de calibração de nitrogênio, pipetou-se 1,0 mL de solução padrão de NH_4^+ , 1,0 mL de solução de ácido salicílico (5%), 1,0 mL solução de nitroprussiato de Na (0,1%) e 1,0 mL da solução de NaOCl (0,15%) em um tubo de ensaio com mais 6,0 mL de água (EMBRAPA, 2009).

4.3.8.1.2 Construção da curva de calibração de P

Na construção da curva de calibração de P, foram preparadas: a) uma solução de molibdato de amônio 2%, a partir da dissolução de 20 g de $(\text{NH}_4^+)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24}$ P.A. em 200 mL de água e b) uma solução contendo 500 mL de H_2O , 2 g de subcarbonato de bismuto e 150 mL de H_2SO_4 98% P.A. As soluções foram misturadas e o volume acertado para 1 L com água destilada. Pipetou-se 10 mL da solução diluída de molibdato (300 mL da solução citada anteriormente foi transferida para um frasco de 1 L, completo com H_2O até a marca do menisco), 5 mL da solução padrão de P (feita com 4,3928 g de KH_2PO_4 , com a adição de 3 mL de H_2SO_4 em um béquer de 1 L, completado com H_2O), uma pitada de ácido ascórbico P. A. e agitou-se bem a mesma (EMBRAPA, 2009).

4.3.8.2 Espectrofotômetro de chamas

A curva de calibração para a identificação de íons K no espectrofotômetro de chamas (Analyser, modelo 910) foi construída a partir de soluções de concentrações conhecidas de KCl. Primeiro preparou-se uma solução 1.000 mg L^{-1} , a partir de 1,9067 g de KCl P.A. em 500 mL de água destilada. A partir desta solução, se obteve, por meio de diluição, soluções com concentrações: 500 mg L^{-1} ; 250 mg L^{-1} ; $62,5 \text{ mg L}^{-1}$; $31,25 \text{ mg L}^{-1}$; $15,62 \text{ mg L}^{-1}$ e $7,81 \text{ mg L}^{-1}$ (EMBRAPA, 2009).

4.3.9 Efeito no enraizamento de mudas de propagação vegetativa

Os propágulos da espécie *Trema Micrantha*, obtidas por germinação de sementes selecionadas, provenientes de áreas de coleta com matriz marcada em 10 municípios diferentes do estado de São Paulo, pelo Laboratório de Sementes da UFSCar Sorocaba (LASEM). Os tratamentos foram padronizados em estacas com tamanho médio de $8 \pm 0,05$ cm, enterradas $4 \pm 0,05$ cm acima do solo, em tubetes de 180 cm³. Com o intuito de facilitar a inserção no substrato para enraizamento as folhas de cada estaca foram reduzidas pela metade, com a presença de duas a três gemas, cortadas na região basal em forma de bisel, conforme Figura 18. Os tubetes utilizados foram previamente desinfestados imergindo-os em solução de hipoclorito de sódio a 0,25 % de cloro ativo por 24 horas.

Figura 18. Miniestacas de *Trema Micrantha*, cujo enraizamento com e sem a adubação dos filmes de amido termoplástico foi acompanhado: (a) tratamento controle; (b) tratamento NPK; (c) tratamento com filmes TPSNPK e (d) tratamento com filmes TPSNQ.



Fonte: Próprio autor.

O preenchimento dos tubetes ocorreu com a mistura de substrato comercial, da marca MecPlant, de umidade 60% e especificação Florestal 2C (contendo casca de pinus, vermiculita, calcário, NPK e superfosfato simples). O experimento foi instalado em delineamento inteiramente casualizado (DIC), composto por quatro tratamentos, sendo eles: controle, NPK líquido, TPSNPK e TPSNC, cada uma composta por 24 estacas. Inicialmente, as estacas foram mantidas em casa de vegetação climatizada com umidade relativa do ar e temperatura controlados (UR > 80 %; temperatura entre 25 – 35 °C).

A partir dos 21 dias de experimento, adicionou-se NPK líquido semanalmente aos propágulos do grupo NPK e 0,5 g dos respectivos filmes a cada um dos propágulos TPSNPK e TPSNQ, semanalmente. Após 40 dias do estaqueamento, com a verificação do enraizamento dos propágulos por meio da emissão de novas brotações nas estacas, esses foram transferidos para casa de sombra coberta nas laterais e na parte superior com tela de sombreamento (sombrite) que permite a passagem de 75 % da luminosidade, com canteiros suspensos a 80 cm do solo e acima do teto de sombrite. Decorridos 45 dias os materiais foram transferidos para área de pleno sol, os quais permaneceram por mais 45 dias até as avaliações experimentais.

4.3.10 Biodegradação

A biodegradação dos filmes foi acompanhada durante o período de 35 dias. Três amostras de cada filme, incluindo também um filme controle, foram enterradas em um recipiente com substrato comercial, da marca MecPlant, de umidade 60% e especificação Florestal 2C. As amostras foram denominadas: TPSC, TPSNPK e TPSNQ. O aparato montado permitia a remoção da parte de cima compactada do solo, e semanalmente foi fotografado o estado em que os filmes se encontravam.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e caracterização das nanopartículas

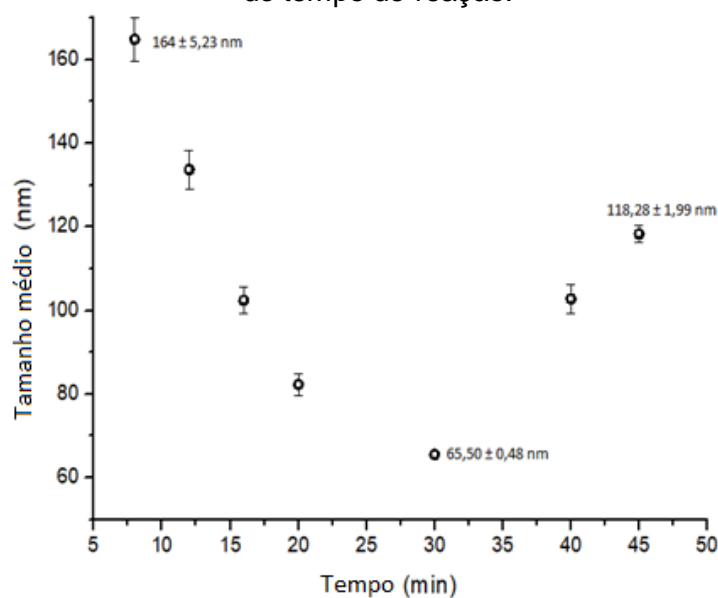
O tamanho médio das nanopartículas sintetizadas que foram utilizadas na produção do amido TPS foi de $130,41 \pm 1,45$ nm. Este valor está próximo dos valores obtidos por (CORRADINI, DE MOURA, MATTOSO, 2010), (HASANEEN et al., 2014) e (HARTOYO et al., 2023) em seus respectivos trabalhos com nanoquitosana, também sintetizadas pelo método de gelificação iônica para posterior carregamento com nutrientes NPK. O potencial zeta medido foi de $24,7 \pm 0,7$ mV, indicando uma boa estabilidade da solução. Sabe-se que quando as partículas de uma suspensão apresentam cargas eletrostáticas, existe uma repulsão entre elas, o que impede sua agregação (DI BERNARDO, L. 2014). Ambas as análises foram obtidas por meio de triplicatas no equipamento DLS. A polidispersividade (PDI) das partículas foi de 0,2 correspondendo estar dentro da faixa ideal (0,1 a 0,3), o que indica uniformidade na distribuição do tamanho das partículas. Devido à natureza desta metodologia, muitos autores chamam essas nanopartículas de quitosana-polimetacrilato ou por abreviações da mesma (YANAT; SCHROËN, 2021; CORRADINI; DE MOURA; MATTOSO, 2010; ABDEL-AZIZ; HASANEEN; OMER, 2016).

Durante a formação das nanopartículas, os ânions do ácido metacrílico são induzidos a uma polimerização pelo persulfato de potássio, formando uma rede polianiônica que é responsável por sequestrar pedaços cada vez menores da quitosana, ao reagir com seus grupos amino protonados devido o pH do meio (YANAT; SCHROËN, 2021). A formação da nanoquitosana ocorre entre 5 e 10 minutos decorridos de reação (a partir da adição do sal de persulfato, a 60°C) e pode ser observada a olho nu pelo surgimento de uma opalescência na solução.

A distribuição de tamanhos obtidos para as nanopartículas nesta etapa, em decorrência do tempo de reação, pode ser observada no gráfico da Figura 19, que foi construído a partir da análise de tamanho de amostras coletadas durante sua síntese. Para avaliar o que ocorre com a estabilidade das nanopartículas, à medida que a reação de polimerização avança, mediu-se

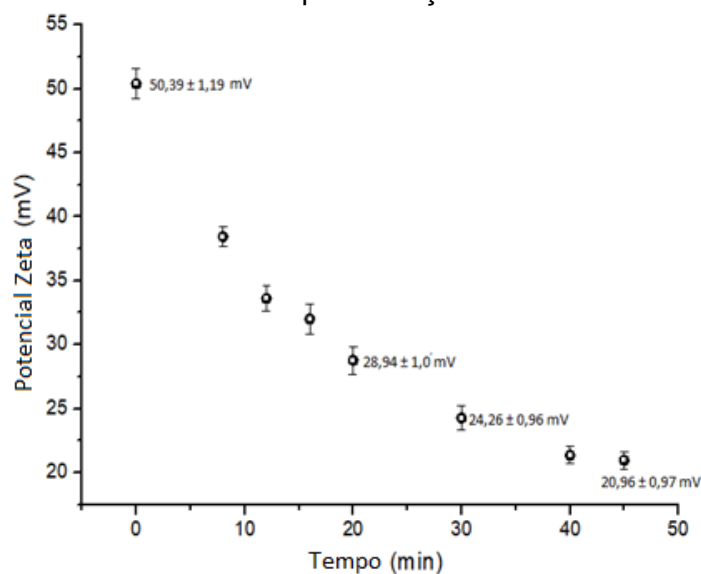
também o potencial zeta em diferentes pontos e um gráfico de estabilidade de solução em função do tempo decorrido de reação foi construído, conforme Figura 20. As análises de tamanho médio e de potencial zeta, em cada ponto, foram realizadas em triplicatas.

Figura 19. Tamanho médio das nanopartículas obtidas em pH entre 3 e 4, em função do tempo de reação.



Fonte: Próprio autor.

Fig. 20. Potencial Zeta das nanopartículas obtidas em pH entre 3 e 4, em função do tempo de reação.



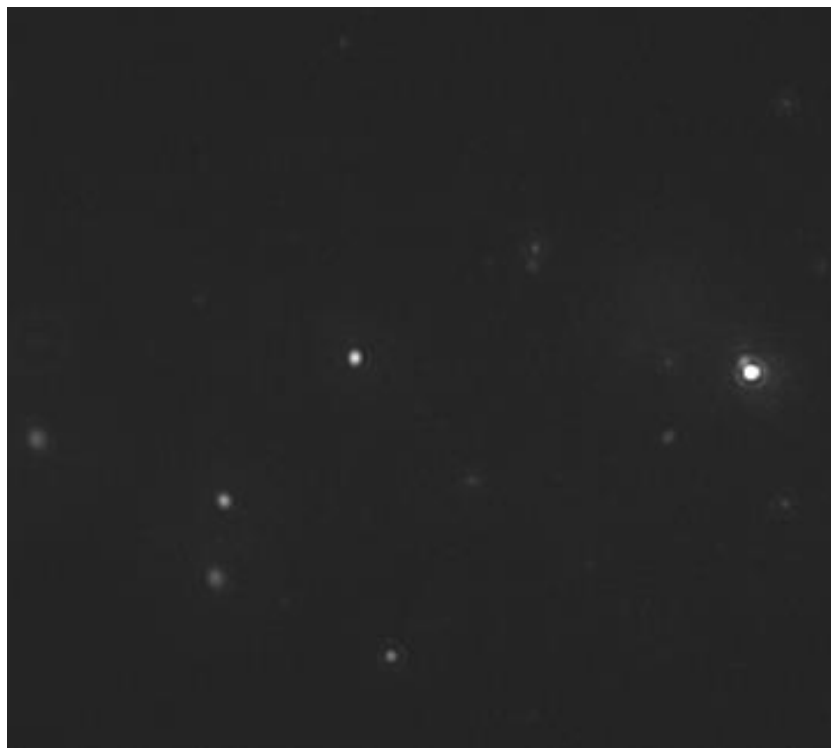
Fonte: Próprio autor.

A partir das figuras 19 e 20, observa-se que o tamanho das partículas, após sua formação, tende a diminuir até certo ponto da reação. Inicialmente, a medida de potencial zeta obtida para as partículas de quitosana dissolvidas foi de $50,39 \pm 1,19$ mV. Este valor indica uma suspensão estável, com cargas positivas em excesso. A reação então começa e as nanopartículas se formam, enquanto as interações eletrostáticas diminuem. A partir dos 30 minutos as nanopartículas se aglomeram, como observado na mudança de tamanho entre os pontos 30 e 40 da Figura 19, e o tamanho médio das partículas medido começa a crescer. Isso ocorre devido à constante desestabilização e decaimento do potencial zeta da solução que, entre 30 e 40 minutos da reação, já atinge valores muito próximos aos 20 mV, conforme Figura 20. Neste ponto, a desestabilização das cargas superficiais das nanopartículas ocorre de forma exponencial e é suficiente para fazê-las se aglomerarem, formando estruturas maiores.

O principal fator responsável por desestabilizar o potencial zeta após a adição do persulfato é o calor (YANAT; SCHROËN, 2021). A literatura recomenda que após ter atingido o tamanho esperado das partículas, o béquer contendo as mesmas seja levado a um banho de gelo. Só depois de estabilizar a formação da nanoquitosana em banho de gelo por meia hora, após 12 minutos decorridos de reação, as análises de tamanho médio e potencial zeta foram realizadas.

Por análise de Rastreamento de Nanopartículas (NTA), obteve-se uma imagem das partículas ainda em dispersão, logo após sua síntese, conforme Figura 21. O NTA ainda proporcionou uma média de $148,0 \pm 67,4$ nm para o tamanho das partículas e apontou que algumas atingiram mais de 300 nm, o que justifica o alto desvio padrão. Isso está de acordo com a polidispersividade analisada também no DLS, pois há partículas presentes em solução cujo tamanho está acima da média, devido à aglomeração destas ou simplesmente pela não reação de alguns grupos amino com a rede polianiónica do ácido metacrílico (CORRADINI; DE MOURA; MATTOSO, 2010).

Fig. 21. Imagem das nanopartículas de quitosana em suspensão, obtida por meio de Rastreamento de Nanopartículas (NTA).

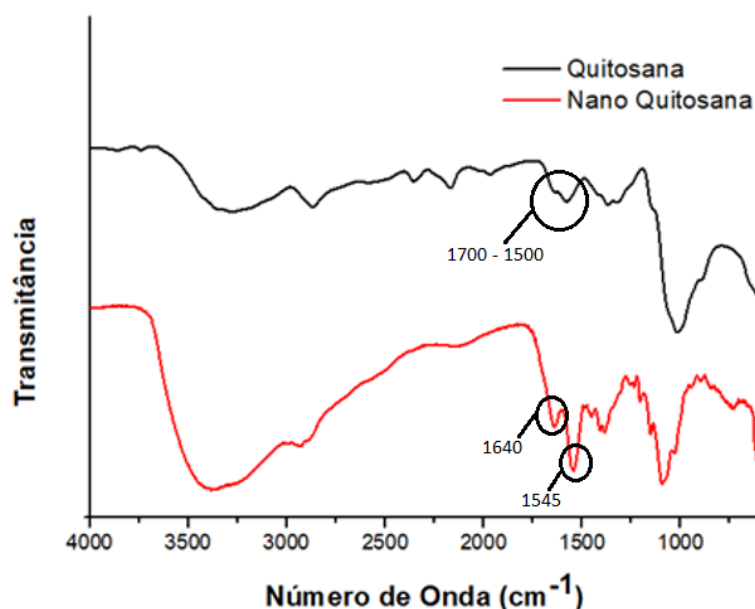


Fonte: Próprio autor.

As imagens obtidas no NTA são geradas a partir da observação direta das partículas em suspensão em um líquido, capturadas por um laser e uma câmera de alta resolução. O movimento browniano (aleatório) das partículas é visível como pontos brilhantes na imagem escura (WELLS et al., 2024). Percebe-se, por análise da Figura 21, que algumas partículas são mais nítidas que outras. Isso se deve ao movimento delas estar mais acelerado no momento de captura do *frame*, pela câmera do equipamento.

Os espectros de transmitância obtidos por meio da análise de FT-IR para a quitosana comercial e as partículas de nanoquitosana estão apresentadas na Figura 22. Ambas as análises foram realizadas a partir de amostras secas, em módulo de Reflectância Total Atenuada (ATR). A quitosana comercial já se encontra em estado sólido, enquanto as nanopartículas, por serem sintetizadas em suspensão, foram secas a partir de 3 gotas da suspensão, pelo método *Drop Casting*, que gera um filme.

Figura 22. Espectros de FT-IR para a quitosana e as nanopartículas de quitosana obtidas.



Fonte: Próprio autor.

A primeira observação da Figura 22 é a semelhança entre os espectros de quitosana comercial e da nanopartícula de quitosana. A banda larga próxima da região de 3435 cm^{-1} é atribuída à presença de hidroxilas e de grupos amino não protonados (HU et al, 2002). A banda localizada entre 1500 e 1700 cm^{-1} se relaciona com o estiramento de grupos carbonila presentes na estrutura da quitosana (SALAM et al, 2023). Essa banda está presente em maior intensidade no espectro de absorção da quitosana comercial. A banda localizada em 1580 cm^{-1} se relaciona com o estiramento de grupos carbonila associados a amidas, que pode estar presente na quitosana, devido à natureza de sua estrutura polimérica, com cadeias heterogêneas (CORRADINI; DE MOURA; MATTOSO, 2010).

No espectro da nanoquitosana porém, ela dá espaço a outras duas bandas que se destacam e que representam, especificamente, grupos amino protonados (1545 cm^{-1}) e grupos carboxila desprotonados (1640 cm^{-1}). O surgimento dessas bandas nas partículas de nanoquitosana está de acordo com os resultados de FT-IR presentes na literatura (CORRADINI; DE MOURA;

MATTOSO, 2010; ABDEL-AZIZ; HASANEEN; OMER, 2016) e corroboram o mecanismo de formação destas por vias eletrostáticas.

5.2 Carreamento das nanopartículas com nutrientes NPK

As análises de DLS, inicialmente, mostraram um aumento no tamanho médio das partículas após a incorporação dos nutrientes. Na primeira medida, o tamanho passou de $130,41 \pm 1,45$ nm para $136,22 \pm 3,06$ nm. A fim de avaliar a repetibilidade do carreamento, realizou-se a análise como outras duas amostras (amostra 2 e 3). Estas, porém, não indicaram alterações significativas no tamanho das partículas, após o carreamento de 24 horas, como indicado na Tabela 1.

Tabela 1. Alterações nos tamanhos médios das nanopartículas de quitosana, em função do carreamento com nutrientes NPK de fertilizante líquido.

	Tamanho inicial	Tamanho após 6 horas de incorporação	Tamanho final, após 24 horas de incorporação
Amostra 1	$130,41 \pm 1,45$ nm	$133,84 \pm 3,78$ nm	$136,22 \pm 3,06$ nm
Amostra 2	$172,22 \pm 1,91$ nm	$166,1 \pm 13,06$ nm	$172,65 \pm 9,05$ nm
Amostra 3	$139,22 \pm 2,27$ nm	$135,24 \pm 3,36$ nm	$136,29 \pm 4,29$ nm

Fonte: Próprio autor.

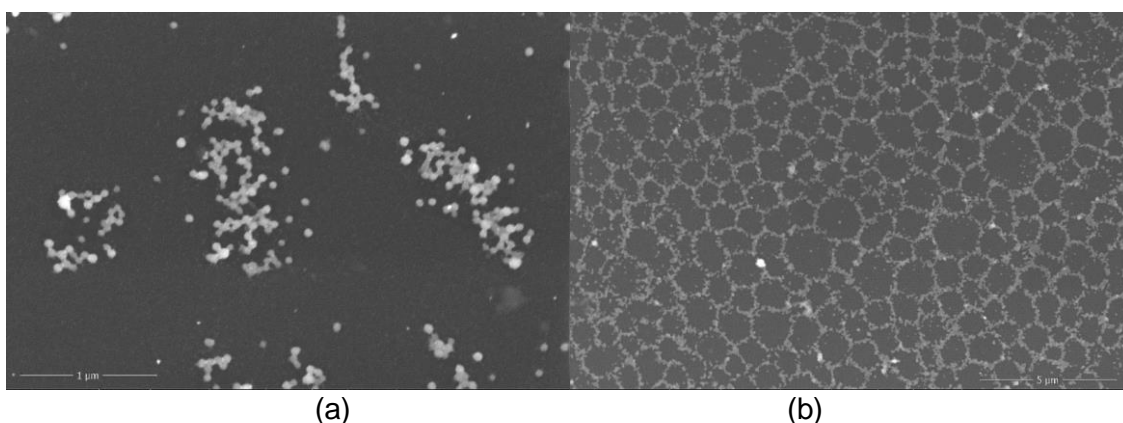
A tabela 1 mostra que o único carreamento que acarretou em um aumento linear e crescente do tamanho das amostras, após 24 horas, foi a primeira delas. As amostras 2 e 3 não apresentaram variações significativas de tamanho durante este período. Além do mais, possuem desvios padrões muito altos. Esses desvios, entretanto, com relação à amostra 2, mostram que houve um aumento no tamanho de algumas das partículas, mesmo que não em todas. Após 6 horas de incorporação, a amostra 2 teve um desvio muito alto ($\pm 13,06$ nm), o que indica um aumento de uma parcela das partículas em suspensão analisadas.

Na amostra 3, os desvios são apenas levemente maiores que os da amostra 1 e não há mudança significativa no tamanho médio das partículas. O

carreamento não implica em uma alteração significativa no tamanho das amostras, devido a não repetibilidade dos bons resultados de crescimento linear do tamanho.

Na Figura 23 são dispostas micrografias de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das nanopartículas de quitosana, já com NPK incorporado. Sua forma esférica pode ser observada na Figura 23a, enquanto que a distribuição entre as partículas é melhor observada na Figura 23b. Trabalhos prévios elucidaram que essas partículas apresentam uma distribuição homogênea de tamanho e que esse tamanho é influenciado pelo intumescimento que a nanoquitosana sofre, quando em suspensão (HU et al., 2002) (CORRADINI; DE MOURA; MATTOSO, 2010). Todavia, as análises de MET, diferente das análises de NTA, são realizadas com as partículas secas e isso pode justificar a diferença de tamanho.

Figura 23. Nanopartículas de quitosana com NPK, visualizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) com (a) escala de aproximação de 1 μm ; e (b) escala de aproximação de 5 μm .

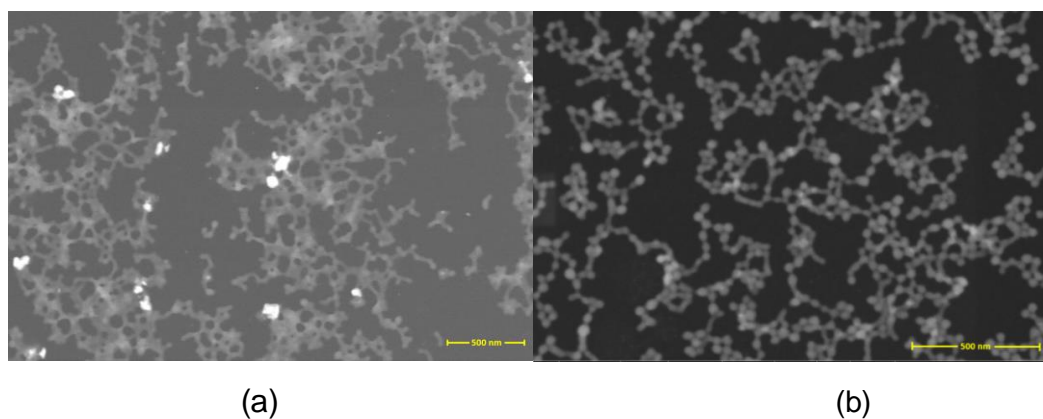


Fonte: Próprio autor.

A Figura 23a se assemelha com a imagem obtida por NTA, porém, com as nanoesferas mais próximas umas das outras. Já a Figura 22b mostra um padrão de cristalização das nanopartículas, quando evaporada a água da suspensão, que já foi observado em trabalhos anteriores (CORRADINI; DE MOURA; MATTOSO, 2010). Como o objetivo de comparar as estruturas das nanopartículas com e sem NPK, a Figura 24 apresenta imagens obtidas por

MET em uma escala menor (500 nm), analisando amostras tanto com a incorporação do fertilizante quanto sem.

Figura 24. Imagens obtidas por MET, em escala 500 nm, para (a) Nanoquitosana sem NPK; e (b) Nanoquitosana com NPK.

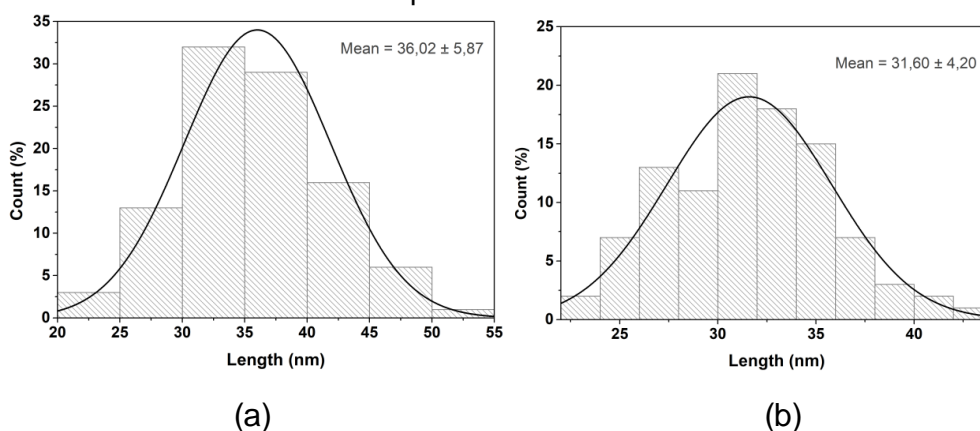


Fonte: Próprio autor.

Comparando as estruturas formadas, após a evaporação da água, percebe-se que as nanopartículas com NPK (Figura 24b) apresentam menos interações entre si, podendo inclusive ser distinguidas mais umas das outras, enquanto as nanopartículas em (Figura 24a) apresentam maior afinidade entre si, formando uma rede polimérica mais homogênea na ausência do NPK.

Os pontos mais claros em (Figura 24a) se devem a aglomerados maiores de quitosana, porém, é possível observar as estruturas esféricas das partículas ao longo da rede polimérica formada. A distribuição de tamanhos, medidos a partir das próprias imagens da Figura 25, por meio do software ImageJ, e plotados na forma de histograma também foi realizada estão dispostas na Figura 25.

Figura 25. Histogramas obtidos pela contagem dos tamanhos de 100 nanoesféricas (em cada foto), com auxílio do software ImageJ. Em (a) Nanoquitosana sem NPK; e em (b) Nanoquitosana com NPK.



Fonte: Próprio autor.

Os histogramas apresentados na Figura 25 indicam que as partículas tem seus tamanhos diminuídos após o carregamento. É perceptível que ocorre uma interação maior entre as nanopartículas sem incorporação de íons, fazendo com que estas se aglomerem umas nas outras.

Uma diminuição gradativa do potencial zeta, a partir do início da adsorção até sua completa adsorção (24 horas) indica que íons de carga positiva estão migrando da camada difusa, em direção à camada compactada ao redor das nanopartículas. Medidas da variação do potencial zeta das partículas em suspensão, enquanto o carregamento avança, foram realizadas para três amostras diferentes, ao longo das 24 horas escolhidas para o carregamento. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Alterações no potencial zeta das partículas de quitosana, em função do carregamento com nutrientes NPK de fertilizante líquido.

	Potencial Zeta inicial	Potencial Zeta após 6 horas de incorporação	Potencial Zeta final, após 24 horas de incorporação
Amostra 1	24,7 ± 0,7 mV	22,7 ± 0,3 mV	20,03 mV (não apresentou desvio)
Amostra 2	26,3 ± 0,9 mV	25,4 ± 1,06 mV	21,9 ± 0,05 mV
Amostra 3	27,3 ± 1,1 mV	26,1 ± 1,36 mV	23,2 ± 0,7 mV

Fonte: Próprio autor.

Da Tabela 2, nota-se o decaimento do potencial zeta durante o carreamento dos íons. As nanopartículas de quitosana, por serem colóides, são capazes de realizar a adsorção de outras partículas menores por meios eletrostáticos (Di Bernardo, L. 2014). Essa retenção de íons deve acontecer em três sítios das nanonestruturas: 1) grupos carbonila ainda presentes nos monômeros (N-acetilglucosamina) da quitosana; 2) grupos carbonila presentes na rede polianiónica advinda do ácido metacrílico e que compõe as nanopartículas; e 3) em grupos amino da quitosana que não estão protonados e que não reagiram para a formação das (CORRADINI; DE MOURA; MATTOSO, 2010).

Nos três casos, os grupos mencionados atuam como bases de Lewis, atraindo os cátions livres do fertilizante para seus pares eletrônicos livres na camada de valência (SCHAFFAZICK et al., 2003). O excesso de nutrientes NPK presentes na estrutura do filme, que não foi carregado pelas nanopartículas deve ser liberado primeiro no solo, principalmente quando em contato com a umidade. Os nutrientes carregados serão liberados posteriormente.

5.3 Síntese e caracterização dos filmes TPS com as nanopartículas

Para o presente trabalho, o tamanho de nanopartículas escolhido foi próximo a 130 nm. A escolha do tamanho está relacionada com a estabilidade dessas partículas, antes da reação com o amido para a posterior formação do filme. Há muitos grupos amino disponíveis para ligação e isso faz com que a polimerização volte a ocorrer, no momento e que a solução é aquecida novamente, para o preparo dos filmes. O tamanho final das amostras, recolhidas no instante em que a temperatura já estava próxima de 60° (ideal para a adição do amido) estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3. Alterações nos tamanhos médios das partículas de nanoquitosana, em função do aquecimento prévio para confecção dos filmes.

	Tamanho inicial	Tamanho no momento de produção dos filmes (a 60°C)
Amostra 1	130,41 ± 1,45 nm	128,22 ± 3,87 nm
Amostra 2	172,22 ± 1,91 nm	159,25 ± 5,06 nm
Amostra 3	139,22 ± 2,27 nm	136,31 ± 2,97 nm

Fonte: Próprio autor.

Há a necessidade de se esquentar a suspensão de nanopartículas, dando novamente sequência à sua reação de formação/polimerização de nanopartículas por alguns instantes, antes da adição do amido que originará o filme TPS. Por esse motivo, é natural que o tamanho final das amostras, já carregadas, diminua antes da formação do filme. Os dados apresentados na tabela 3 confirmam a redução no tamanho das partículas no momento da adição do amido. A tabela 4 contém valores de caracterização de espessura e de solubilidade dos filmes TPSNPK e TPSNQ em diferentes valores de pH.

Tabela 4. Resultados de caracterização da espessura e da solubilidade dos filmes produzidos, em diferentes valores de pH.

Filme	Espessura média (mm)	Porcentagem solubilizada, em pH 4 (%)	Porcentagem solubilizada, em pH 7 (%)	Porcentagem solubilizada em pH 9 (%)
TPSNPK	0,240 ± 0,002	57,231 ± 1,08	60,491 ± 1,412	68,874 ± 1,736
TPSNQ	0,308 ± 0,002	45,536 ± 0,667	38,498 ± 4,188	55,39 ± 1,869

Fonte: Próprio autor.

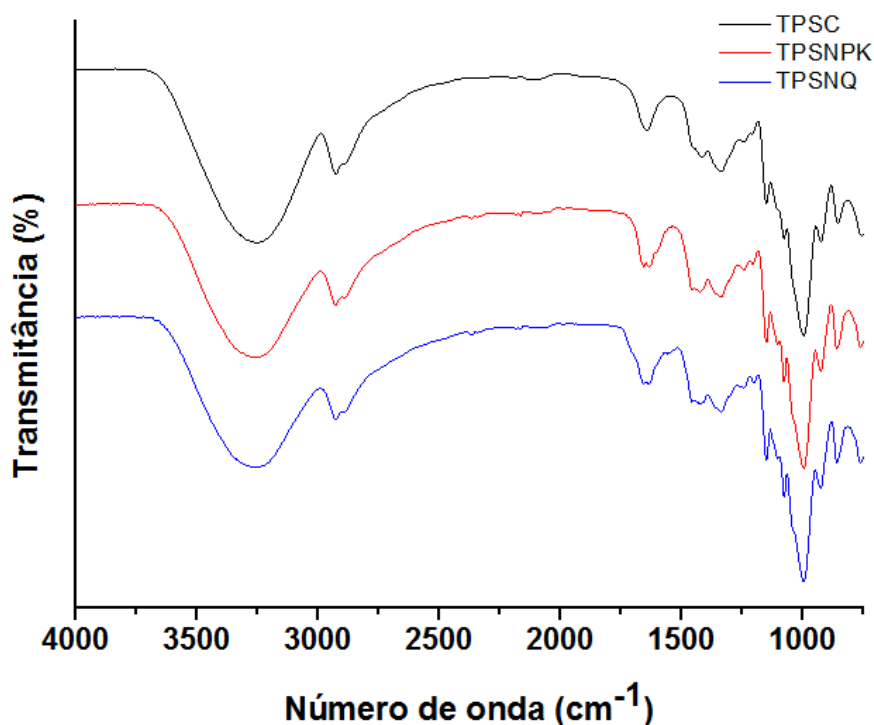
A espessura dos filmes está dentro da faixa de espessura encontrada na literatura para filmes de amido produzidos por método *casting*. (MOLIN, B. D., 2022), ao sintetizar filmes TPS com 0,1% de nanocelulose e até 2,3% de outros solventes, obteve espessuras entre $0,2548 \pm 0,0250$ mm e $0,3133 \pm 0,1075$ mm. Pelo teste de Tukey, os valores de espessura obtidos, utilizados para calcular as médias apresentadas na tabela 4, não possuem diferença significativa entre si, dado o valor de $p > 0,05$. Sabe-se que presença de íons NPK na formulação dos filmes faz com que ocorra a maior absorção de água por estes, aumentando assim sua pressão osmótica (LUCHESE et al., 2015). Consequentemente, menos água é perdida no processo de evaporação em estufa, durante sua produção, o que afeta diretamente sua espessura.

A análise de solubilidade permite avaliar a resistência dos filmes à dissolução em água (MAIA, 2022). De acordo com a tabela 4, a solubilidade dos filmes é menor quando há a presença da nanoquitosana. Em pH acima de 5 a nanoquitosana perde estabilidade e acaba por precipitar (YANAT; SCHROËN, 2021). Isso implica numa maior solubilidade dos filmes TPSNQ no pH 9. O mesmo meio alcalino também dissolve melhor os filmes TPSNPK do que o pH 4.

A glicerina, atuando como plastificante, interage com a estrutura do amido de forma a aumentar o espaço entre suas estruturas poliméricas, facilitando a migração destas para o meio aquoso (MATTA et al., 2011), ou seja, aumentando assim sua solubilidade. A adição da nanoquitosana, entretanto, parece diminuir este efeito plastificante da glicerina, tornando os filmes menos solúveis.

Os espectros de FT-IR obtidos no modo transmitância, comparando os filmes de amido termoplástico controle (TPSC), amido termoplástico com NPK (TPSNPK) e amido termoplástico com nanoesferas carreadoras de NPK (TPSNQ) podem ser vistos na Figura 26. Observa-se que, nesses espectros, praticamente não há diferença entre os filmes. A baixa proporção de quitosana no filme TPSNQ (0,3 % m/m na solução aquosa utilizada) é insuficiente para causar alterações significativas no espectro em relação ao filme controle (TPSC). Além disso, a adição de fertilizante líquido ao filme (TPSNPK) também não causa alterações nas ligações das moléculas de amido.

Fig. 26. Espectro de FT-IR obtido para os filmes de amido termoplástico.



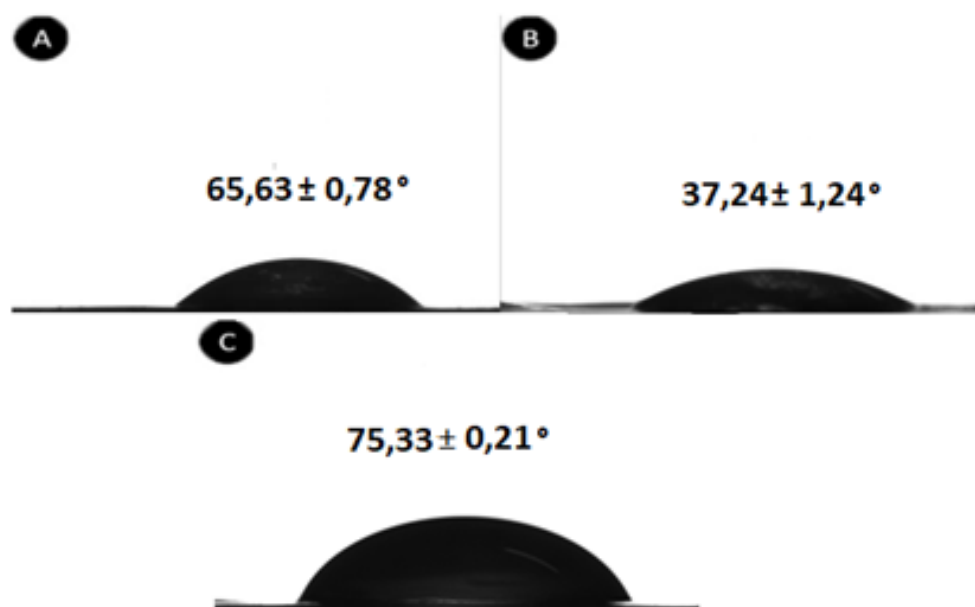
Fonte: Próprio autor.

Os espectros da Figura 26 são muito semelhantes entre si, devido à natureza do substrato nos três filmes ser o amido TPS. A transmitância ocorre nas mesmas faixas de comprimentos de onda nos três filmes, com diferenças apenas nas intensidades de transmissão. A banda em 3300 cm^{-1} é atribuída ao estiramento nos grupos hidroxila das ligações hidrogênio (QIN et al., 2016), enquanto as bandas entre 2800 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento

sofrido por grupos $-CH_2-$, que estão muito presentes nas ramificações da amilose, um dos componentes do amido (AZEEM et al., 2014).

Outras bandas intensas nos três filmes fazem referência às ligações C-O que estão associadas a grupos hidroxila (1600 cm^{-1}) e às ligações C-O-C (entre 750 cm^{-1} e 1000 cm^{-1}) presentes nos anéis cíclicos da estrutura do amido, tanto na amilose quanto na amilopectina (AZEEM et al., 2014). A partir da análise do ângulo de contato foi montada a Figura 27, onde pode-se perceber como se dá a interação de uma gota de água com as amostras TPSC, TPSNPK e TPSNQ.

Figura 27. Análise de ângulo de contato das gotas de água com os filmes: (a) TPSC; (b) TPSNPK e (c) TPSNQ.



Fonte: Próprio autor.

É possível perceber que o filme controle (Figura 27a) possui baixo caráter hidrofílico, devido a abertura do ângulo interno de contato, formado por sua interação com a água. O ângulo de abertura do filme controle é de $65,63 \pm 0,78$ °. A adição de NPK líquido, mesmo que em baixa proporção (1% m/m), faz com que esse ângulo caia quase pela metade, mostrando uma tendência do filme TPS a se tornar mais hidrofílico, e conseqüentemente será mais solúvel em água (MATTA et al., 2011), quando adicionado o fertilizante.

O filme TPS é, no geral, amorfo, porém, há a possibilidade de redes cristalinas de amilose estarem presentes nos mesmos, o que pode vir a impedir a ação até mesmo dos plastificantes (glicerina e água) em torná-los mais hidrofílico (MATTA et al., 2011). Isso explica o alto valor de ângulo de contato medido para o filme controle. Todavia, a presença de íons eletricamente carregados faz com que a interação das moléculas de amido com a água aumente, o que deve ocasionar uma quebra das redes cristalinas, principalmente de amilose, e a consequente diminuição do valor do ângulo de contato medido para o filme TPSNPK (Figura 27b).

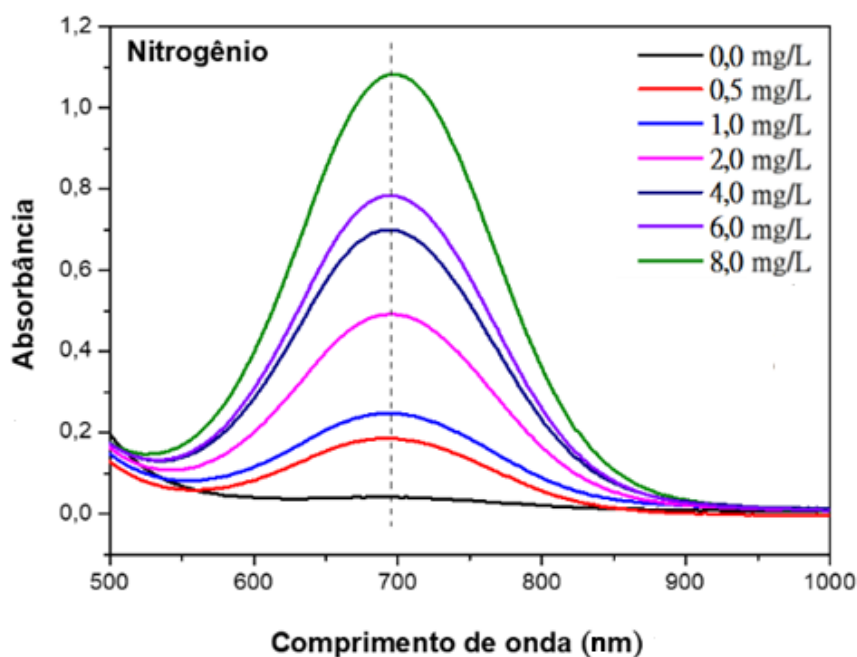
Ainda de acordo com as análises de ângulo de contato dos filmes, pôde-se observar que a natureza polimérica e também amorfa (ILLUM L, 1998) da quitosana, por mais que em escala manométrica, reforça a propriedade pouco hidrofílica do filme TPS, mesmo com a presença dos íons NPK ao seu redor. Os filmes contendo nanopartículas (Figura 27c) apresentaram a maior abertura de ângulo de contato medidas. A maior abertura do ângulo de contato, indica que a tendência desse filme é ter uma menor absorção de água do ambiente, em relação aos filmes sem nanoquitosana.

O teste estatístico ANOVA foi realizado, a fim de se comparar o quão distante os valores medidos estão de uma média global, dentro dos grupos analisados. O valor de $-p$ foi muito abaixo de 0,05, indicando uma diferença relevante entre os valores médios obtidos (FERREIRA; PATINO, 2015). Comparando os grupos, tem-se que a maior diferença entre grupos ocorre entre os filmes TPSNPK e TPSNQ, por apresentar o menor valor de P bi-caudal. A menor diferença de hidrofobicidade, por sua vez, ocorre entre os filmes TPSC e TPSNQ.

5.4 Lixiviação dos nutrientes NPK

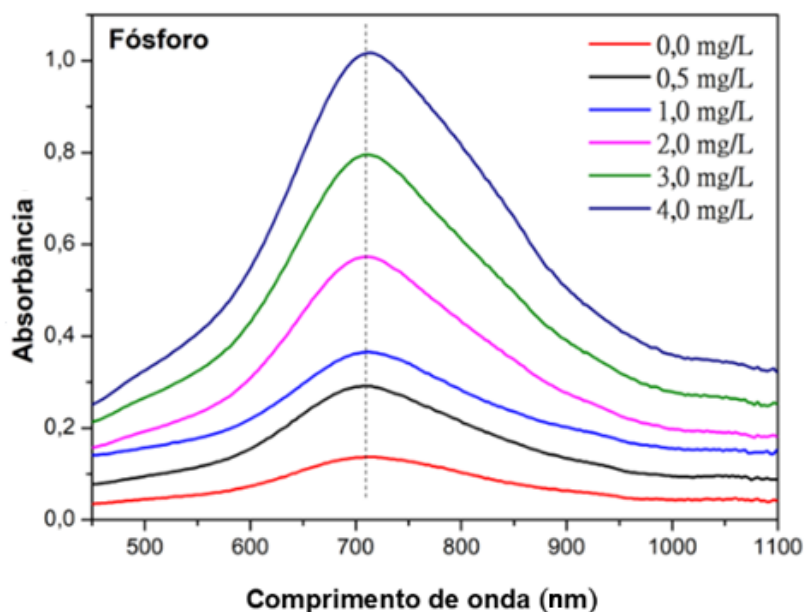
As curvas de absorção, obtidas em laboratório a partir de soluções de concentrações conhecidas, por meio da técnica de espectrofotometria UV-vis, para os íons NH_4^+ e HPO_4^{2-} , estão dispostas nas Figuras 28 e 29. A partir das curvas de absorção, construiu-se as curvas analíticas (Figuras 30 e 31) para os íons NH_4^+ e HPO_4^{2-} , cuja função é correlacionar a absorvância de determinado comprimento de onda (específica para cada íon em questão) versus concentração de solução. Construiu-se também a curva de calibração para os íons K^+ (Figura 32), por meio do fotômetro de chamas, utilizando soluções de diferentes concentrações de KCl.

Figura 28. Espectros de absorção obtidos a partir de soluções de concentração conhecidas de íons NH_4^+ .



Fonte: (Próprio autor).

Figura 29. Espectros de absorção obtidos a partir de soluções de concentração conhecidas de íons $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$.

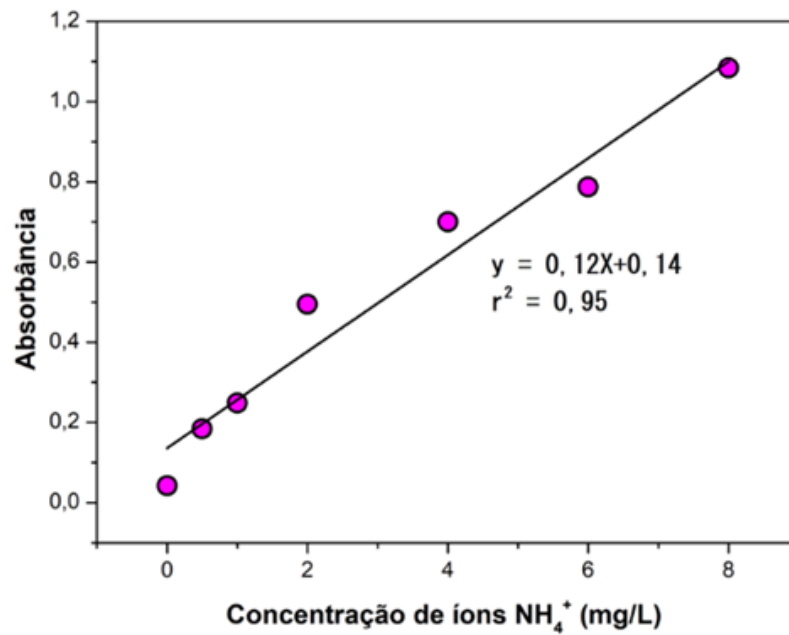


Fonte: (Próprio autor).

Os espectros de absorção da Figura 28 relacionam a intensidade de absorbância de determinados comprimentos de onda, para cada concentração pré-determinada de solução de azul-de-salicílico, que possui absorção na faixa 700 nm, e é formado após a reação de ácido salicílico e NaOCl com os íons NH_4^+ , adicionadas anteriormente em solução. Deste modo, os íons NH_4^+ são medidos de forma indireta.

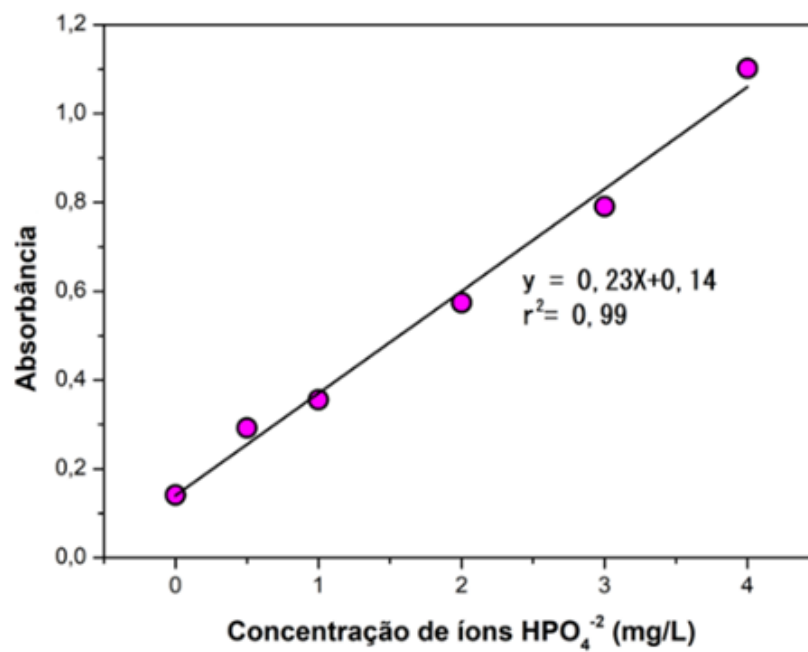
As curvas analíticas de absorção do fósforo (Figura 29), também foram obtidas por meio de soluções de concentrações conhecidas destes. Como foi descrito na metodologia deste trabalho, a solução contém íons HPO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e VO_3^{2-} , que reagem entre si, formando um complexo de coloração azulada e identificados por meio da absorção de comprimentos de onda próximos a faixa de 700 nm.

Figura 30. Curva analítica para os íons NH_4^+ , analisados por UV-vis.



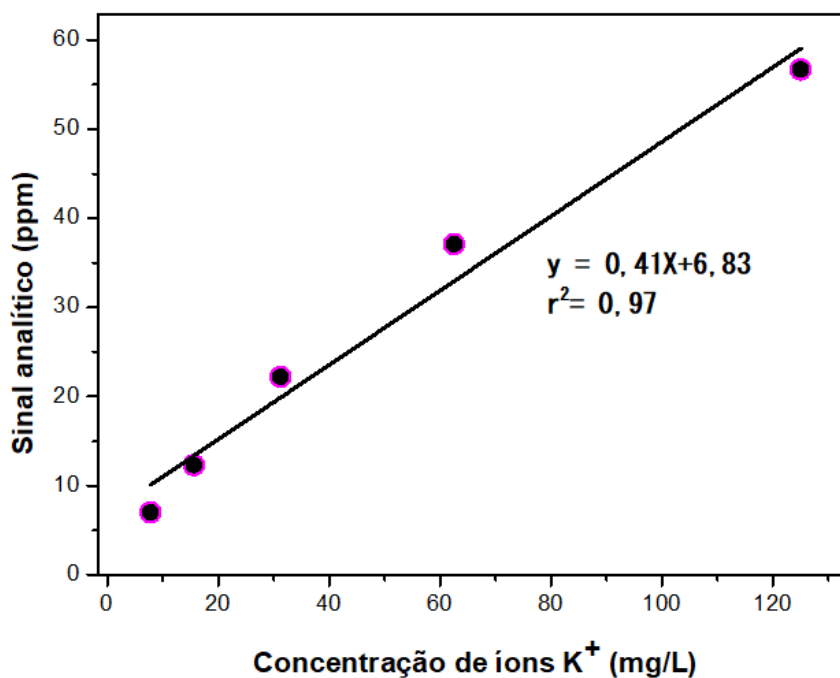
Fonte: (Próprio autor).

Figura 31. Curva analítica para os íons HPO_4^{2-} , analisados por UV-vis.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 32. Curva analítica para os íons K^+ , analisados pelo fotômetro de chamas.

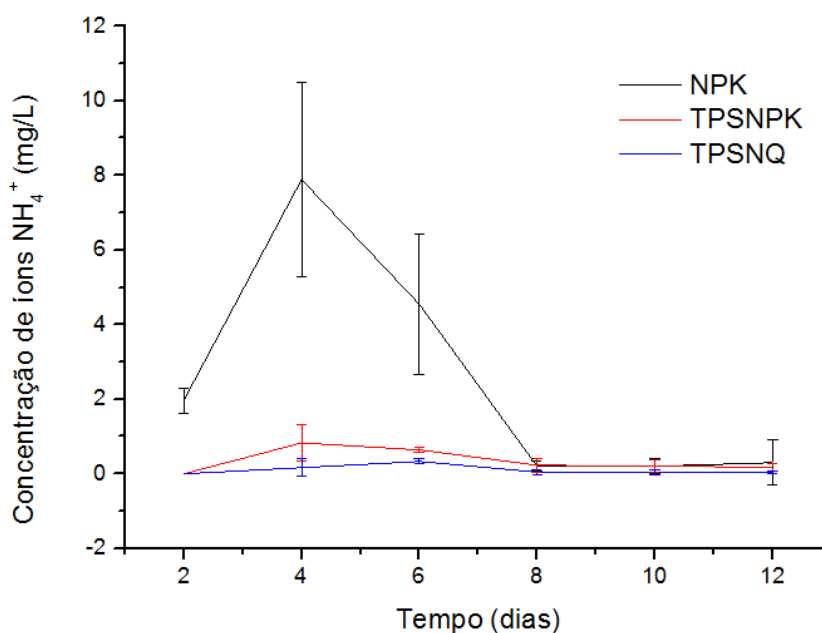


Fonte: (Próprio autor).

Nas figuras 30, 31 e 32 há um fator chamado de r^2 . Este é o coeficiente de determinação da reta e seu valor pode variar de -1 a 1. Quanto mais perto ele está de 1, mais precisa é a linearização dos pontos do gráfico. Todos os valores de r^2 obtidos estão acima de 0,9, o que indicam maior confiabilidade na reta obtida por meio dos valores medidos.

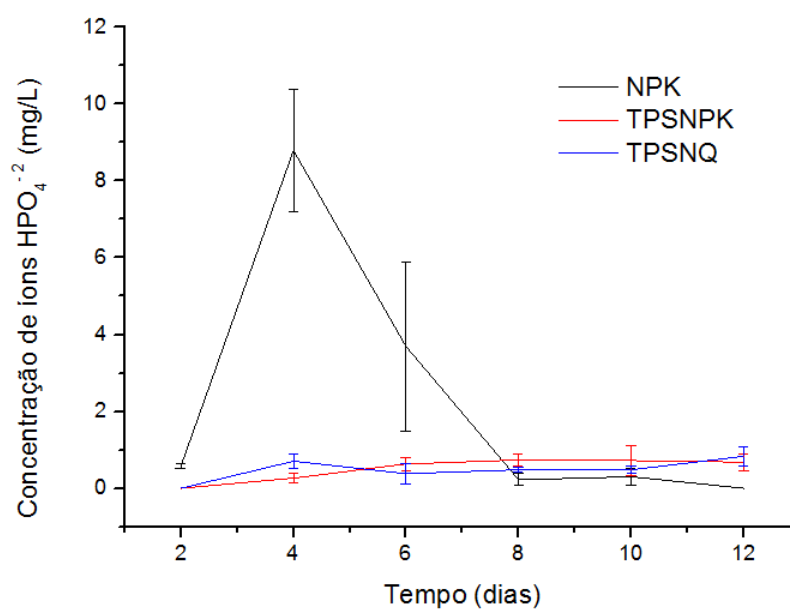
Os espectros de absorção para os íons NH_4^+ , íons HPO_4^{2-} e íons K^+ presentes nas soluções percoladas, durante o período de doze dias, se encontram respectivamente nas figuras 33, 34 e 35. A cada dois dias, a água percolada nos aparatos foi analisada. Depois do décimo segundo dia, não houve mais mudanças na colocação das soluções após a adição das amostras, indicando que já não havia mais uma presença significativa de íons nas amostras. Devido a isso, o experimento não foi estendido para um período maior.

Figura 33. Gráfico da concentração de íons NH_4^+ , obtidos por meio da técnica UV-vis, para cada uma das amostras, ao longo dos doze dias analisados.



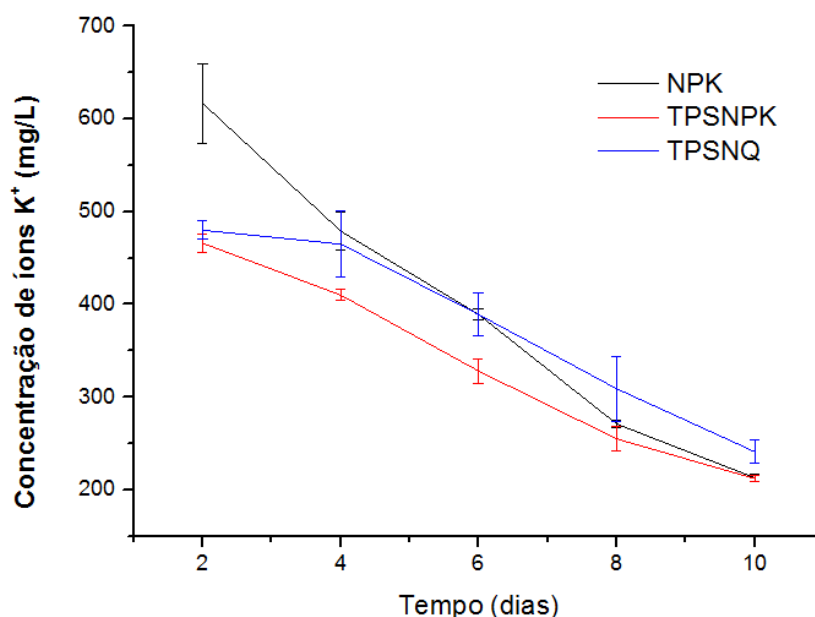
Fonte: Próprio autor.

Figura 34. Gráfico da concentração de íons HPO_4^{2-} , obtidos por meio da técnica UV-vis, para cada uma das amostras, ao longo dos doze dias analisados.



Fonte: Próprio autor.

Figura 35. Gráfico da concentração de íons K^+ , obtidos por meio do fotômetro de chamas, para cada uma das amostras, ao longo dos doze dias analisados.



Fonte: Próprio autor.

A finalidade desta análise foi quantificar a liberação de íons NPK pelos filmes TPSNPK e TPSNQ, contendo quantidade iguais destes nutrientes. A quantidade de fertilizante 10-10-10 em cada filme foi de 15% (m/m) em relação ao amido presente no filme. Tendo os filmes sido enterrados secos com 0,5 g, a quantidade de nutrientes ali presentes foi calculada para ser aplicada diretamente, a partir do fertilizante líquido, no solo de triplicatas denominadas NPK. Nenhuma amostra percolada das triplicatas de solo controle apresentou quantidade significativas de íons lixiviados. Isso ocorreu devido à baixa quantidade destes nutrientes presentes no solo.

O potássio é um cátion monovalente facilmente carregado pela água em movimento, enquanto o nitrogênio, dependendo da sua forma pode apresentar diferentes níveis de mobilidade no solo (Brady, N.C., Weil, R.R., 2016). Já o fósforo, geralmente presente como ânions fosfatos, é fortemente adsorvido pelas partículas de argila e óxidos de ferro e alumínio, o que limita sua lixiviação (PHARES et al., 2022). Assim, a maior quantidade de K lixiviada (em mg/L), conforme indica a Figura 35, ocorre devido sua maior mobilidade dentre

os íons presentes no fertilizante convencional aqui utilizado. Os íons K possuem menor interação com as partículas do solo, em comparação ao N e ao P, cujas dinâmicas parecem ser mais influenciadas por fatores específicos do solo utilizado.

Com exceção da primeira percolação, após dois dias, onde a quantidade de íons K lixiviada pelas amostras NPK foram significativamente maiores, mesmo considerando o desvio padrão, nos dias seguintes foi possível notar uma quantidade muito próxima de íons sendo lixiviados por este grupo e pelo grupo TPSNQ. Para os íons potássio, houve menor taxa de liberação pelas amostras TPSNPK, sem nanoquitosana. A interações eletrostáticas entre os grupos protonados da nanoquitosana e dos íons potássio ocorrem de forma repulsiva, devido suas cargas serem positivas, acarretando nesta maior liberação de íons pelo amido TPSNQ.

É possível observar, por meio da análise da figura 33, que a quantidade de íons NH_4^+ presentes nas soluções lixiviadas das amostras contendo os filmes TPSNPK e TPSNQ é sempre menor do que a quantidade presente nas amostras contendo apenas NPK líquido, sendo esta diferença maior nos dias 4 e 6. Os íons estão retidos nos filmes, enquanto este não é biodegradado. Todavia, a pressão osmótica no interior deles tende a aumentar, conforme a água do próprio solo intumescer o filme. Isso retarda também a liberação destes íons para o meio (MATTOSO; VAS; MUMIS; AOUADA, 2009). Após seis dias, a quantidade de íons liberados de nitrogênio não foi significativa.

Com relação aos íons P (Figura 34), as triplicatas NPK também liberaram mais íons no solo do que as triplicatas contendo filmes TPS, principalmente nos primeiros dias, onde essa diferença foi mais significativa. No oitavo e décimo dia, a quantidade de íons lixiviadas pelos solos contendo os filmes foi levemente maior e no décimo segundo dia os solos contendo o fertilizante líquido já não liberaram quantidades significativas de íons P.

Desconsiderando o desvio padrão, no quarto dia houve a lixiviação de pelo menos 6 mg a mais de íons P pelos sistemas contendo apenas o fertilizante líquido. O alto desvio padrão observado no dia 6 ocorreu devido a uma das triplicatas NPK que acabou por liberar uma quantidade bem menor de

íons P no dia 2 e acabou sendo o que mais liberou no quarto dia. (CORRADINI; DE MOURA; MATTOSO, 2010) relatam que os íons fosfato são incorporados às nanopartículas de quitosana em concentrações menores que os outros dois íons, não ultrapassando 60 ppm. Os íons N e K, por sua vez, podem ser carregados em quantidades de até 500 ppm em suspensão, antes que a desestabilização das cargas eletrostáticas ocorra, precipitando a nanoquitosana. A retenção dos íons P no substrato dos filmes também ocorre com certa facilidade e sua liberação ocorre de forma lenta, como observado na figura 34 e em outros trabalhos (NAKARAMONTRI et al., 2022).

5.5 Efeito no enraizamento de mudas de propagação vegetativa

Ao longo de 80 dias, acompanhou-se o enraizamento de propágulos da espécie *Trema Micrantha*, que é uma espécie de reflorestamento (SOUZA et al., 2019). As plantas matrizes que originaram estes propágulos, chamadas de minicepas, foram germinadas no jardim clonal da UFSCar, a partir de sementes selecionadas pelo LASEM. O enraizamento dos propágulos se deu pelo método de estaqueamento, que faz com que este seja um enraizamento do tipo adventício, ou seja, realizado com algum material de outra planta, que não a semente (ALTMANN et al. 2023).

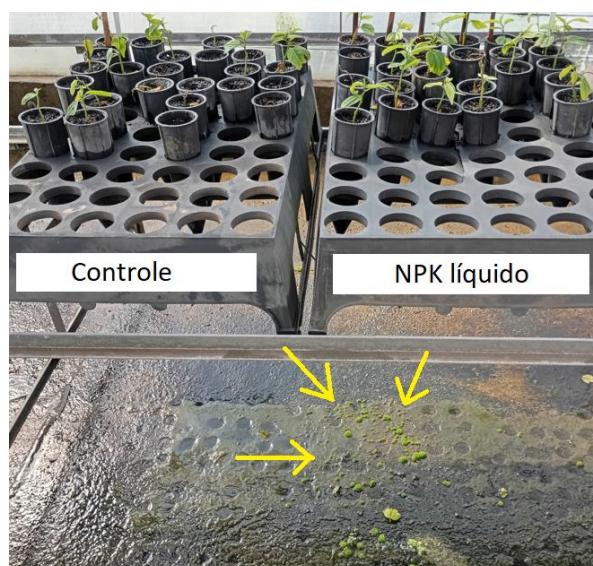
O clima da região de Sorocaba é classificado como subtropical úmido, sendo marcado por constantes chuvas e temperaturas elevadas durante o verão (SILVA; SILVA, 2015), período em que este experimento foi realizado. No primeiro momento de estaqueamento, as mudas foram mantidas em estufa com umidade e temperatura controladas, por meio de irrigações programadas, durante 45 dias.

A partir do vigésimo primeiro dia de enraizamento, novas quantidades de fertilizante líquido ao tratamento NPK e novos filmes de 0,5 g passaram a ser adicionados, semanalmente, nos tratamentos TPSNPK e TPSNQ. Dos quatro tratamentos, contendo 24 miniestacas cada, o grupo controle foi o que apresentou menos sobrevivência de estacas na estufa. Apenas nove destes propágulos tiveram êxito no enraizamento, para continuar seu desenvolvimento sob condições mais estressantes, com exposição ao sol e a chuva.

Dentre os outros grupos de estacas, 16 do tratamento com NPK líquido, 18 do tratamento com os filmes TPSNPK e 20 do tratamento com os filmes TPSNQ conseguiram iniciar seu enraizamento. Isso mostra que a adubação realmente favorece o enraizamento de estacas e já foi corroborado por outros trabalhos, como o de (HARTOYO et al., 2023), onde compósitos de quitosana comum e nanoquitosana, incorporados com nutrientes NPK e óleo de dendê também foram capazes de melhorar o enraizamento de plantas que crescem em turfeira.

Durante esses primeiros dias de adição de filmes e NPK líquido aos respectivos tratamentos, pôde-se perceber que abaixo dos tubetes onde se localizavam as estacas tratadas com NPK líquido, musgo se desenvolvia em maior quantidade, indicando que estes nutrientes são lixiviados e perdidos, como mostrado na Figura 36. No solo, esses nutrientes chegam a lençóis freáticos, contaminando-os (ZHANG et al., 2021).

Fig. 36. A adição semanal de NPK líquido às estacas resultou em lixiviação, que aumentou o crescimento de musgo embaixo das estacas deste tratamento.

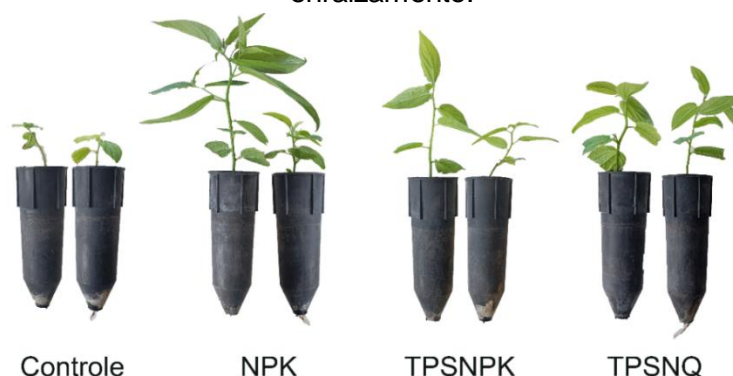


Fonte: Próprio autor.

Decorridos os 45 dias iniciais, onde destes 40 dias foram na estufa e 5 dias na casa de sombra, as mudas foram levadas à pleno sol para receberem exposição direta ao tempo. O ambiente à qual elas foram levadas continuava

sendo irrigado, porém, a partir daí as plantas sofrem mais estresse solar (HARTOYO et al., 2023). A Figura 37 mostra diferenças entre algumas estacas de cada tratamento, ao fim desse período. No geral, as mudas com o tratamento TPSNQ foram as que mais apresentaram crescimento de raiz para fora do tubete.

Fig. 37. Comparação entre miniestacas dos diferentes tratamentos, após 45 dias de enraizamento.



Fonte: Próprio autor.

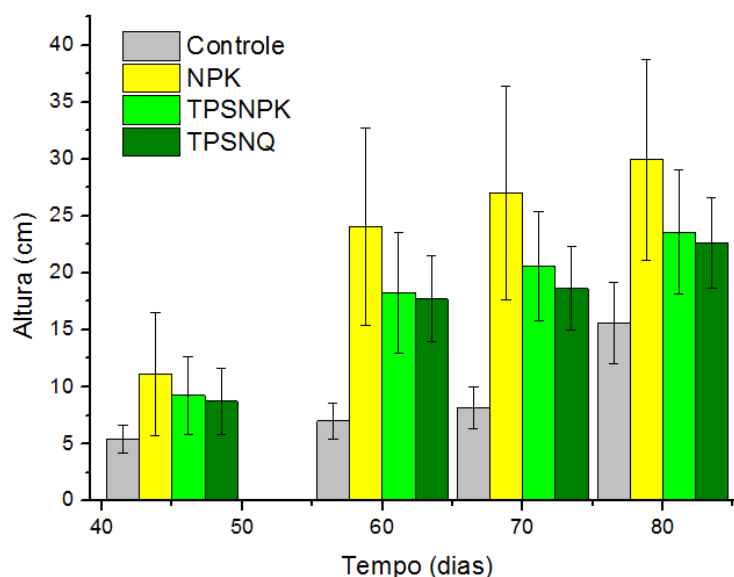
A fim de comparação, a Figura 37 foi montada a partir da escolha de duas amostras de cada tratamento que melhor representam as características gerais de seus respectivos grupos. O tratamento controle, além de ser o que teve a maior mortalidade (62,5% das miniestacas morreram), foi o grupo no qual as plantas menos se desenvolveram. Sabe-se que a formação do sistema radicular das plantas depende principalmente do elemento P, enquanto que o crescimento dos caules e das folhas depende muito mais do nutriente N (ZHANG et al., 2021). A ausência destes nutrientes no solo, mesmo que nos estágios iniciais de desenvolvimento dos propágulos, foi responsável pela sua menor taxa de enraizamento.

O grupo NPK, com adubação direta, teve uma taxa de mortalidade de 33,3%, bem menor do que a o grupo controle. Todavia, há mais perda destes íons por lixiviação do que os grupos contendo os filmes. O grupo com os filmes TPSNPK teve 25% de mortalidade e o grupo TPSNQ teve 16,6%. Apesar do número favorável para o grupo TPSNQ, essa porcentagem de mortalidade entre os grupos contendo filmes diminui quase 10% em função da morte de

duas estacas apenas. Isso poderia ser diferente se os grupos possuísem uma amostragem maior, como 100 unidades ou mais, o que tornaria a análise mais confiável. Também foi possível perceber no grupo TPSNQ um grande número de miniestacas com as raízes aparentes por debaixo dos tubetes, em relação aos outros tratamentos.

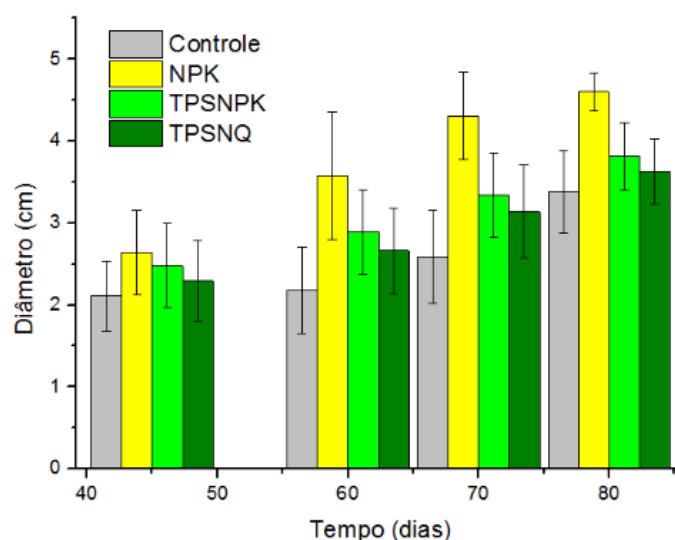
A partir dos 45 dias e já em pleno sol, realizou-se o acompanhamento da variação da altura e dos diâmetros das miniestacas, conforme Figuras 38 e 39, até os 80 dias. O processo ainda é de enraizamento adventício, até que se complete os 120 dias necessários para avaliação final da massa seca das estacas (SOUZA et al., 2019), entretanto, acompanhar a variação da altura e do diâmetro nos diz muito sobre a forma como as miniestacas que sobreviveram até aqui estão sendo capazes de absorver os nutrientes NPK, presentes no solo em que se encontram.

Figura 38. Comparação entre alturas das miniestacas dos diferentes tratamentos, durante o enraizamento, a partir de 45 dias.



Fonte: Próprio autor.

Figura 39. Comparação entre os diâmetros das miniestacas dos diferentes tratamentos, durante o enraizamento, a partir de 45 dias.



Fonte: Próprio autor.

É possível notar altos desvios padrões nas medidas de variação de altura das estacas do grupo NPK (Figura 38), isso devido a uma não uniformidade nos tamanhos que elas atingiram, acima do solo. Na chegada do tratamento com NPK líquido à etapa de pleno sol, 7 delas estavam com valores de altura igual ou abaixo de 10 cm, enquanto que 7 estavam com altura entre 10 e 20 cm e uma delas havia atingido 22,5 cm, tornando esse desvio ainda maior. Nas análises seguintes, com 60, 70 e 80 dias, essa desuniformidade se manteve para este grupo.

Levando em consideração os desvios, as miniestacas de todos tratamentos estavam com tamanhos muito semelhantes quando chegaram a ao pleno sol. A maior vantagem em utilizar a adubação, sobretudo com o amido termoplástico, se dá pelo enraizamento, ou seja, a quantidade de estacas que ali chegaram vivas de cada grupo, mas com relação às alturas não houve diferença significativa. Todavia, a partir dos 60 dias, tendo passado já 15 em pleno sol e com a contínua adubação dos tratamentos NPK, TPSNP e TPSNQ, é possível perceber o tratamento controle estagnando seu desenvolvimento, conforme Figura 38. Isso reforça a necessidade destes nutrientes serem adicionados de forma contínua às plantas, principalmente durante a parte mais estressante de seu enraizamento. Daqui para a frente, até o dia 80, apenas

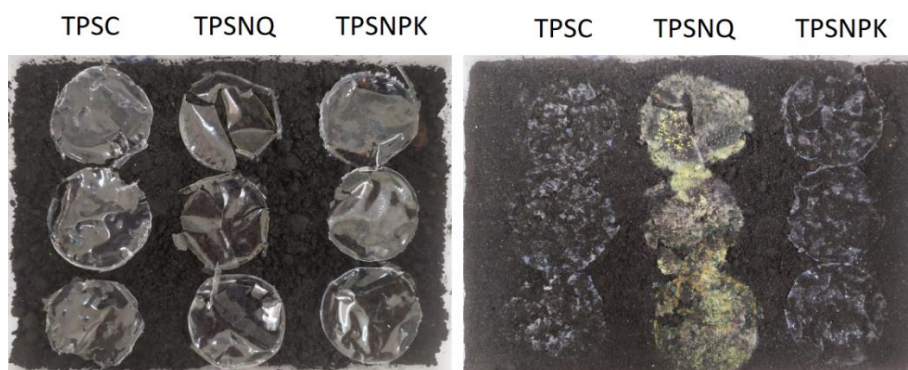
uma estaca de cada tratamento morreu. Estas estacas não foram consideradas nas médias das medidas seguintes.

Com relação ao diâmetro, as diferenças foram menos significativas, como indica a Figura 39. As miniestacas do tratamento NPK chegaram ao pleno sol com um diâmetro médio de $2,64 \pm 0,5$ cm e fecharam os 80 dias com $4,6 \pm 0,29$ cm, enquanto que o tratamento controle, grupo com menores dos valores, chegou ao pleno sol com $2,11 \pm 0,41$ cm e terminou o ciclo de 80 dias com $3,38 \pm 0,47$ cm. Os valores iniciais dos diâmetros das miniestacas dos tratamentos TPSNPK e TPSNQ estão muito próximos entre si, e estão contidos entre esses valores, sendo que o grupo TPSNQ desenvolveu menos seu diâmetro do que o grupo TPSNPK. Todavia, considerando os desvios, não há diferença significativa entre os diâmetros dos tratamentos controle, TPSNPK e TPSNQ, em nenhum dos dias analisados.

5.6 Biodegradação dos filmes em Solo

Durante o intervalo de 35 dias, acompanhou-se a degradação por ação microbiológica dos filmes TPSC, TPSNPK e TPSNQ, enterrados em triplicatas em solo simulação de laboratório. Nas colunas à esquerda das Figuras 40a e 40b estão dispostas as triplicatas de amido TPSC, nas colunas do meio estão dispostos os filmes TPSNQ e nas colunas à direita estão dispostos os filmes TPSNPK. A Figura 41 traz um acompanhamento semanal dessa biodegradação.

Figura 40. Análise de biodegradação dos filmes: (a) Triplicatas na semana 0 e (b) Triplicatas após 21 dias.



Fonte: Próprio autor.

Figura 41. Acompanhamento da biodegradação, ao longo de 35 dias, de uma triplicata de cada filme.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 41 mostra o acompanhamento da biodegradação de uma das triplicatas de cada filme, ao longo de 35 dias. Ao final desse período, os filmes TPSC e TPSNPK foram completamente degradados. Sabe-se que a quitosana possui características bactericidas (HARTOYO et al., 2023), porém, isso não significa que ela atua como fungicida. A presença de fungos pôde ser comprovada por vestígios de filamentos de hifas encontrados em meio a terra ao redor dos filmes TPSNQ. A Figura 42 destaca esses filamentos.

Os filamentos brancos de hifas na Figura 42 se assemelham muito aos da espécie *Fusarium oxysporum*, muito bem fotografados em trabalhos anteriores (RITZ; YOUNG, 2004) crescendo por entre dois agregados de solo. No trabalho citado, um destes agregados estava estéril, enquanto o outro não. E justamente no agregado de terra estéril, por menor competição com bactérias, o fungo se proliferou mais. O mesmo parece ocorrer com os filmes TPS obtidos. Os filmes que continham quitosana acabaram por impedir a proliferação de bactérias, permitindo o maior desenvolvimento de fungos, devido não haver competição por alimento entre os dois tipos de seres vivos.

Figura 42. Hifas de fungos, observados nas triplicatas de filmes TPSNQ, após 35 dias decorridos do ensaio de biodegradação.



Fonte: Próprio autor.

As triplicatas de filmes TPS controle e TPSNPK, por sua vez, não apresentaram vestígios de fungos. Entretanto, 35 dias após o enterro dos filmes, quase não havia mais vestígios destes em solo, indicando que bactérias se proliferaram em grande quantidade nestas amostras e foram responsáveis por sua degradação. Sabe-se que bactérias do gênero *Bacillus* e *Pseudomonas*, comumente encontradas no solo, possuem a amilase, enzima capaz de realizar a degradação de moléculas de amido (MISHRA; BEHERA, 2008).

6 CONCLUSÕES

O presente estudo mostrou que é possível a incorporação de fertilizante líquido às nanopartículas de quitosana, por vias eletrostáticas. Foram desenvolvidos filmes de amido termoplástico biodegradáveis, com a incorporação dessas nanopartículas previamente carregadas com fertilizante. Os resultados mostraram que, assim como os filmes TPS contendo apenas o fertilizante, o material com as nanopartículas atua de maneira eficiente como substrato para a liberação lenta de fertilizantes NPK. As vantagens do filme contendo nanoquitosana se dão principalmente em sua atividade antimicrobiana e em sua capacidade de auxiliar o enraizamento de mudas da espécie de reflorestamento *Trema Micrantha*. A biodegradabilidade dos filmes foi total, indicando que esses dispositivos de liberação não representam risco de contaminação ambiental. Assim, trata-se de um filme de impacto ambiental reduzido, capaz de proporcionar a liberação lenta de fertilizantes, mitigando os problemas relacionados ao uso excessivo e à perda de nutrientes por lixiviação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-AZIZ, H. M. M.; HASANEEN, M. N. A.; OMER, A. M. Nanochitosan-NPK fertilizers enhances the growth and productivity of wheat plant grown in sand soil. v. 14, n. 3, p. 1–9, 2016.

ALTMANN, Taís; SZUTKOSKI, Jucimar; FIORAVANÇO, Gabriela Paiva; SOUZA, Paulo Vitor Dutra de. Enraizamento adventício e desenvolvimento vegetativo de citrandaríneos (*Citrus sunki* hort. ex Tan. × *Poncirus trifoliata* (L.) Raf.) e progenitores propagados por estaquia. *Delos: desarrollo local sostenible*, Curitiba, v. 16, n. 46, p. 2200–2220, 2023.

AULAKH, M. S. et al. Yields and Nitrogen Dynamics in a Rice-Wheat System Using Green Manure and Inorganic Fertilizer. *Soil Science Society of America Journal*, v. 64, n. 5, p. 1867–1876, 2000.

Azeem, B., Kushaari, K., Man, Z. B., Basit, A., & Thanh, T. H. (2014). Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal of Controlled Release*, 181(1), 11–21.

BAKRY, R. et al. Medicinal applications of fullerenes. *International Journal of Nanomedicine*, v. 2, n. 4, p. 639–649, 2007.

BAKSHI, S.; HE, Z. L.; HARRIS, W. G. Natural nanoparticles: Implications for environment and human health. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 8, p. 861–904, 2015.

BANERJEE, T. et al. Preparation, characterization and biodistribution of ultrafine chitosan nanoparticles. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 243, n. 1–2, p. 93–105, 2002.

BREDEMEIER, C.; MUNDSTOCK, C. M. Regulação da absorção e assimilação do nitrogênio nas plantas. *Ciência Rural*, v. 30, n. 2, p. 365–372, 2000.

CALVO, P. et al. Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 63, n. 1, p. 125–132, 1997.

CORRADINI, E.; DE MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. A preliminary study of the incorporation of NPK fertilizer into chitosan nanoparticles. *Express Polymer Letters*, v. 4, n. 8, p. 509–515, 2010.

DARBASI, M. et al. Development of chitosan based extended-release antioxidant films by control of fabrication variables. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 104, p. 303–310, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.055>>.

DE MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. Preparation of chitosan nanoparticles using methacrylic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 321, n. 2, p. 477–483, 2008.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernardo; VOLTAN, Paulo Eduardo Nogueira. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 3. ed. [S.l.]: LDiBe, 2017. ISBN 978-8562324055

DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. *Edible Films and Coatings for Food Applications*. [s.l.: s.n.]

DURÁN, N. et al. Nanobiotechnology of carbon dots: A review. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, v. 12, n. 7, p. 1323–1347, 2016.

FERREIRA, J. C.; PATINO, C. M. O que realmente significa o valor-p? *Jornal Brasileiro de Pneumologia*, v. 41, n. 5, p. 485–485, 2015.

GONTARD, NATHALIE; GUILBERT, STÉPHANE; CUQ, JEAN-LOUIS -L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. *Journal of Food Science*, [S. l.], v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992.

HARTOYO, Adisti Permatasari Putri et al. Peatland plants growth performance of valorized oil palm microfibers infiltrated in chitosan/NPK and chitosan/PMAA/NPK composite. *Bioresource Technology Reports*, [S.l.], v. 23, p. 101580, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101580>.

HASANEEN, M. N. A. et al. Preparation of chitosan nanoparticles for loading with NPK fertilizer. *African Journal of Biotechnology*, [S.l.], v. 13, n. 31, p. 3158–3164, 30 jul. 2014. DOI: 10.5897/AJB2014.13699.

HIMMAH, N. I. F.; DJAJAKIRANA, G.; DARMAWAN, D. Nutrient Release Performance of Starch Coated NPK Fertilizers and Their Effects on Corn Growth. *SAINS TANAH - Journal of Soil Science and Agroclimatology*, v. 15, n. 2, p. 104, 2018.

HOLA, K. et al. Carbon dots - Emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics. *Nano Today*, v. 9, n. 5, p. 590–603, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2014.09.004>>.

HOWARD, M. B. et al. Detection and characterization of chitinases and other chitin-modifying enzymes. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 30, n. 11, p. 627–635, 2003.

HU, Y. et al. Synthesis and characterization of Chitosan-poly(acrylic acid) nanoparticles. *Biomaterials*, v. 23, n. 15, p. 3193–3201, 2002.

HULLA, J. E.; SAHU, S. C.; HAYES, A. W. Nanotechnology: History and future. *Human and Experimental Toxicology*, v. 34, n. 12, p. 1318–1321, 2015.

ILLIUM, L. Chitosan and its use as a pharmaceutical excipient. *Pharmaceutical Research*, v. 15, n. 9, p. 1326–1331, set. 1998. DOI: 10.1023/A:1011929016601

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, n. 7, p. 908–931, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>>.

KHLEBTSOV, N. G.; DYKMAN, L. A. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 111, n. 1, p. 1–35, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.07.012>>.

LEITE, F. L.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA, O. N. *Nanociência & Nanotecnologia: Princípios e Aplicações (Nanoestruturas)*. [s.l.: s.n.]

LOREVICE, M. V.; DE MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. Nanocompósito de polpa de mamão e nanopartículas de quitosana para aplicação em embalagens. *Quimica Nova*, v. 37, n. 6, p. 931–936, 2014.

MAIA NETO, Luiz da Silva. Avaliação da atividade antineoplásica e imunomoduladora *in vitro* e estudos *in silico* de compostos piridil-tiazolínicos. 2022. 129 f. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Recife, 2022.

M., N. A. H. et al. Preparation of chitosan nanoparticles for loading with NPK fertilizer. *African Journal of Biotechnology*, v. 13, n. 31, p. 3158–3164, 2014.
MANSOORI, G. A. Principles of Nanotechnology. *University Of Illinois at Chicago, USA*, p. 69–85, 2005.

MARAFON, G. J. Estado e Agricultura no Brasil: Política Agrícola e a Modernização Econômica. v. 3, n. Revista do Departamento de Geografia, UERJ, RJ., p. 137, 1998.

MATTA, C. F. et al. Can one take the logarithm or the sine of a dimensioned quantity or a unit? dimensional analysis involving transcendental functions. *Journal of Chemical Education*, v. 88, n. 1, p. 67–70, 2011.

MIN, J. G.; CHO, W. J. Chitosan-based flexible memristors with embedded carbon nanotubes for neuromorphic electronics. *Micromachines*, v. 12, n. 10, 2021.

MISHRA, S.; BEHERA, N. Amylase activity of a starch degrading bacteria isolated from soil receiving kitchen wastes. *African Journal of Biotechnology*, v. 7, n. 18, p. 3326–3331, 2008.

MOLIN, B. D. (2022). Obtenção e caracterização de filmes de amido termoplástico (TPS) adicionado de nanocelulose pela técnica casting film utilizando natural deep eutectic solvents (nades). 2022. 23 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Campo Mourão.

NAKARAMONTRI, Y. et al. Composites of thermoplastic starch/natural rubber blends for fertilizer-releasing in agriculture. *Industrial Crops and Products*, v. 187, n. PB, p. 115522, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115522>>.

NEWFANG, D. A.; JOHNSON, G. T.; HARBISON, R. D. Nanoparticles. *Hamilton and Hardy's Industrial Toxicology: Sixth Edition*, v. 5, n. June, p. 1025–1028, 2015.

OHYA, Y. et al. Release behavior of 5-fluorouracil from chitosan-gel nanospheres immobilizing 5-fluorouracil coated with polysaccharides and their cell specific cytotoxicity. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, v. 31, n. 5, p. 629–642, 1994.

PELLÁ, M. C. G. et al. Chitosan-based hydrogels: From preparation to biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, v. 196, n. May, p. 233–245, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.033>>.

PIGHINELLI, L. et al. Biodegradation study of microcrystalline chitosan and microcrystalline chitosan/ β -TCP complex composites. *International journal of molecular sciences*, v. 13, n. 6, p. 7617–7628, 2012.

PINHO, M. Resposta completa à terapia neoadjuvante no câncer de reto: apenas sorte ou um resultado previsível? *Revista Brasileira de Coloproctologia*, v. 27, n. 4, p. 474–478, 2007.

QI, M. et al. Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles: Synthesis by a solvothermal process and functionalization for a magnetic targeted curcumin delivery system. *New Journal of Chemistry*, v. 40, n. 5, p. 4480–4491, 2016.

QIN, Y. et al. Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type. *Industrial Crops and Products*, v. 87, p. 182–190, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.038>>.

RAMEZANI, Z.; ZAREI, M.; RAMINNEJAD, N. Comparing the effectiveness of chitosan and nanochitosan coatings on the quality of refrigerated silver carp fillets. *Food Control*, v. 51, p. 43–48, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.11.015>>.

REISS, G.; HÜTTEN, A. Magnetic nanoparticles: Applications beyond data storage. *Nature Materials*, v. 4, n. 10, p. 725–726, 2005.

RITZ, K.; YOUNG, I. M. Interactions between soil structure and fungi. *Mycologist*, v. 18, n. 2, p. 52–59, 2004.

SALEM, K. S.; KASERA, N.K.; RAHMAN M.A.; JAMEEL, H.; HABBIB, Y.; LUCIA S.J. Comparison and assessment of methods for cellulose crystallinity determination *Chemical Society Reviews*, 52 (18) (2023), pp. 6417-6446.

SALIMI, Mehri et al. A comprehensive review on starch: Structure, modification, and applications in slow/controlled-release fertilizers in agriculture. *Carbohydrate Polymers*, [S.l.], v. 322, p. 121326, 2023.

SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. Introdução à Nanotecnologia. *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*, p. 27–48, 2022.

SILVA, Alindomar Lacerda; SILVA, Edelci Nunes da. Aspectos do campo higrotérmico e a formação da ilha de calor urbana no município de Sorocaba-SP, Brasil. *Revista do Departamento de Geografia*, [S.l.], v. especial, p. 39–50, 2016. DOI: 10.11606/rdg.v0i0.117683.

SCHAFFAZICK, S. R. et al. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. *Química Nova*, v. 26, n. 5, p. 726–737, 2003.

SHI, J. et al. PEI-derivatized fullerene drug delivery using folate as a homing device targeting to tumor. *Biomaterials*, v. 34, n. 1, p. 251–261, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.09.039>>.

SOARES, T. L. de F.; ARRUDA, A. J. V. de. Fundamentos da Biônica e Biomimética Aplicados No Laboratório de Bidesign na UFPE. 2016.

SOLOMONS, G. FRYHLE, C. SNYDER S. Química Orgânica, Vol. 1. Editora LTC, 12ª Edição, 2018.

SOUZA, Natália Luiz de et al. Differential impacts of plant growth-promoting bacteria (PGPB) on seeds of neotropical tree species with contrasting tolerance to shade. *Trees*, [S.l.], v. 34, p. 121–132, 2020.

STOLARSKI, Oiliam Carlos et al. *Trema micrantha* (L.) Blume em plantações para restauração ecológica: desenvolvimento inicial na floresta subtropical brasileira. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 28, n. 3, p. 1217–1229, jul./set. 2018.

TAN, S. C. et al. The chitosan yield of zygomycetes at their optimum harvesting time. *Carbohydrate Polymers*, v. 30, n. 4, p. 239–242, 1996.

TESCH, S.; GERHARDS, C.; SCHUBERT, H. Stabilization of emulsions by OSA starches. *Journal of Food Engineering*, v. 54, n. 2, p. 167–174, 2002.

TUERHONG, M.; XU, Y.; YIN, X. B. Review on Carbon Dots and Their Applications. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, v. 45, n. 1, p. 139–150, 2017. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2040\(16\)60990-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2040(16)60990-8)>.

UNSER, S. et al. Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing: Current Challenges and Approaches. *Sensors (Switzerland)*, v. 15, n. 7, p. 15684–15716, 2015.

WATERSCHOOT, Jasmien; GOMAND, Sara V.; FIERENS, Ellen; DELCOUR, Jan A. Starch blends and their physicochemical properties. *Starch/Stärke*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, v. 66, n. 1–2, p. 1–13, 2014. DOI: 10.1002/star.201300214

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Research Letters*, v. 3, n. 11, p. 397–415, 2008.

XU, X. et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004.

YANAT, M.; SCHROËN, K. Preparation methods and applications of chitosan nanoparticles; with an outlook toward reinforcement of biodegradable packaging. *Reactive and Functional Polymers*, v. 161, n. December 2020, 2021.

ZHANG, L. et al. A comprehensive review on natural bioactive films with controlled release characteristics and their applications in foods and pharmaceuticals. *Trends in Food Science and Technology*, v. 112, n. December 2020, p. 690–707, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.03.053>>.