UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

CAMILA GRUBER CHIAREGATO

**Desenvolvimento de materiais contendo macro e micronutrientes para
liberação programada: uma agricultura sustentável**

CAMILA GRUBER CHIAREGATO

**Desenvolvimento de materiais contendo macro e micronutrientes para
liberação programada: uma agricultura sustentável
(versão corrigida)**

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria

Orientadora: Profa. Dra. Roselena Faez

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP, com
os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C532d Chiaregato, Camila Gruber
Desenvolvimento de materiais contendo macro e
micronutrientes para liberação programada: uma
agricultura sustentável / Camila Gruber Chiaregato
; orientadora Roselena Faez. -- Pirassununga, 2021.
133 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade
de Zootecnia e Engenharia de Alimentos,
Universidade de São Paulo.

1. Agricultura sustentável. 2. Fertilizantes de
eficiência melhorada. 3. Microesferas. 4. Spray-
Drying. 5. TDR. I. Faez, Roselena , orient. II.
Título.

"And again, my stubbornness came into play, because I'm also not a quitter. So, I'd have voices in my head doubting what I was doing—but then I'd have contradictory voices saying, "But you're not going to quit." I'm stubbornly going to continue to do this because I think it's the right thing to be doing. I think, at some level, we all face these doubts and have to figure out ways to overcome them."

Jennifer Doudna - 2020 Nobel Prize in Chemistry

Agradecimentos

Eu agradeço as duas instituições que me contemplaram com uma bolsa de mestrado, inicialmente à CAPES e depois à FAPESP (2019/02793-4). Ter essas bolsas foi imprescindível para que eu pudesse chegar aqui. Obrigada por manterem o compromisso com a Ciência Brasileira, mesmo em meio às adversidades.

À minha orientadora Profa. Dra. Roselena Faez por ter aceitado fazer esse projeto (maluco) que criamos (não sei onde estávamos com a cabeça!!!), mas que bom que seguimos com a ideia, meu crescimento foi enorme. Obrigada por cada voto de confiança, bem como todas as oportunidades que me proporcionou. Mas acima de tudo, por compartilhar comigo a paixão pela ciência de polímeros, o qual ensina com tanto carinho. Finalizar esse projeto durante uma pandemia não foi nada fácil, e eu sei que você fez o possível e impossível para que pudéssemos continuar com as atividades presenciais. E eu sabia que a todo momento você estava com a gente, em especial comigo, eu não teria conseguido sem o seu apoio. Obrigada a cada conselho durante esses anos, por ser a minha amiga, professora e orientadora. Nunca me esquecerei disso. Prof. Dr. Claudinei Fonseca Souza, obrigada por ter tido sempre muita paciência com a não agrônoma, pela parceria nesse projeto e por tantos aprendizados. Obrigada por ter compartilhado seus conhecimentos comigo. Prof. você sempre será meu professor favorito da agronomia, sempre me propondo desafios em áreas que não domino, meu crescimento foi enorme.

Agradeço aos meus amigos e colegas do grupo de pesquisa Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorbentes (LAB-MPB), principalmente à Débora, Felipe, Gabriella, Lucas, Luciana, Rodrigo, Sahmira, Tamires e Vilma, que fizeram dos meus dias de trabalho mais divertidos (desde sempre). De 7 dias, 5 eu passei com vocês, obrigada por serem minha família (mesmo aos que estiveram longe)! O Lab-MPB será sempre muito especial e importante, um lugar que sempre vou querer voltar. Obrigada pelos 7 anos de lembranças. Agradeço ao Rodrigo Ragazzi pelo apoio na fase final deste trabalho. Você me lembrou que é preciso estar na arena da vida e encarar os desafios de frente, mesmo quando estamos com medo. Estar vulnerável é ser forte.

Agradeço, em especial, aos três amigos que estiveram comigo desde o princípio de tudo, Débora, Lucas e Tamires, com quem cresci e compartilhei muitas lembranças, quais levarei sempre comigo. Sinto que sempre teremos essa amizade

forte entre nós, trabalhar com vocês foi uma honra, muito obrigada. Agradeço à Tamires, por ter sido fonte de inspiração para este projeto (onde tudo começou com uma conversa e micronutriente...). Sem dúvidas seu projeto foi responsável por eu ter escolhido trabalhar com micronutrientes. Obrigada por tudo.

Agradeço em especial ao Felipe B. Villa, sem dúvidas, te orientar e aprender a orientar foi uma das experiências mais significativas desse período. Cada vitória sua, era uma vitória nossa. Foi um prazer poder compartilhar com você meus conhecimentos e te ensinar os primeiros passos na ciência. Espero não ter errado muito. Além disso, você me ajudou muito, mas muito mesmo, no desenvolvimento do meu projeto, e, sem a sua ajuda, eu não teria dado conta de fazer tudo em um período tão curto de tempo. Obrigada pela parceria.

Agradeço a minha família pelo apoio e amor incondicional nesta jornada. Quase sempre longe, mas conseguiram se fazer presentes de tantas formas. Muito obrigada por cada gesto de carinho, a cada palavra de incentivo e força. A cada tombo, vocês estenderam a mão para mim. Aos meus pais gratidão profunda, quantas vezes se abdicaram dos próprios sonhos para que eu pudesse ter melhores oportunidades? Quantos ensinamentos e conselhos eu recebi, extremamente importantes na minha formação como pessoa, cidadã e profissional. Sem dúvidas eu carrego um pouquinho de cada um em mim.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais (PPG EnCiMat) – USP/FZEA.

Aos técnicos Humberto, Yves, Leonardo e João da UFSCar-*campus* Araras pelas análises e por fazerem esse projeto ser possível nos pequenos detalhes. Vocês foram imprescindíveis.

Resumo

CHIAREGATO, C. G. Desenvolvimento de materiais contendo macro e micronutrientes para liberação programada: uma agricultura sustentável.

Incentivar o desenvolvimento de uma agricultura sustentável é muito importante para diminuir os impactos negativos do uso excessivo do solo. O uso de fertilizantes de eficiência melhorada, que liberam nutrientes de forma prolongada, em conjunto com políticas sustentáveis, pode contribuir para atingir uma agricultura com menor impacto ambiental. É interessante que estes materiais sejam obtidos através de processos verdes e que utilizem materiais biodegradáveis em suas formulações. A partir dessa premissa, objetivou-se desenvolver materiais com macro e micronutrientes por duas diferentes técnicas: (i) Spray-Drying, obtendo-se microesferas de amido de milho carregadas com micronutrientes (Mn, Fe, Cu), e (ii) Processamento térmico em câmara de mistura, obtendo-se compósitos contendo as microesferas (Micro) ou macronutrientes (K, N) (Macro) incorporadas à uma matriz plastificada de Poli (álcool vinílico). Os processos de obtenção dos materiais foram otimizados para a preparação de filmes multicamadas contendo filmes externos Macro e um filme interno Micro, base do material Multicamadas multielementar (Multi). Os materiais foram caracterizados térmica (TGA, DSC), estrutural (FTIR, DRX) e morfologicamente (MEV) e avaliados quanto a liberação em água e em solo. Microesferas com diferentes micronutrientes apresentaram um perfil de liberação em água distintos. Quanto maior o tamanho de partícula, maior o intumescimento e mais lenta foi a liberação. Para os compósitos Macro, Micro e Multi/M, a liberação dos micronutrientes foi mais prolongada quando encapsulados primeiro pelo amido. Já os macronutrientes, na presença dos micronutrientes (Multi/M), apresentaram uma liberação mais prolongada comparada à formulação Macro. A avaliação da liberação em solo demonstrou que a liberação é dependente do tipo de formulação, em relação aos nutrientes presentes, bem como da interação nutriente-solo. Resultados de TDR e extração da solução de solo mostraram que os micronutrientes interagiram mais com o solo, principalmente para os materiais Basacote® e Multi/M, lixiviando menos. Já os macronutrientes liberaram mais rápido para os materiais Basacote® e Multi/M, pois interagem pouco com a matriz de solo, comparado com a formulação Macro. A formulação Multi/M apresentou perfil de liberação semelhante

ao material comercial Basacote®, o que demonstra a potencialidade do material para a aplicação como EEFs, além de ser à base de materiais que possuem potencial de biodegradação.

Palavras chaves: Amido; Agricultura sustentável; Fertilizantes de eficiência melhorada; Macronutrientes; Microesferas, Micronutrientes; PVA; Processamento térmico; *Spray-Drying*, TDR.

Abstract

CHIAREGATO, C. G. Development of materials containing macro and micronutrients for programmed release: sustainable agriculture.

Encouraging the development of sustainable agriculture is very important to reduce the negative impacts of excessive land use. Thus, using materials with improved efficiency, which delays the nutrient release, and sustainable policies can contribute to achieving agriculture with less environmental impact. Multilayer films composed of external Macro films and an internal Micro film constituted the Multi-material, with macro and micronutrients. It is interesting to use green processes and biodegradable materials to obtain these materials. From this premise, the objective was to develop materials with macro and micronutrients by two different techniques: (i) Spray-drying, obtaining corn starch microspheres loaded with micronutrients (Mn, Fe, Cu) and (ii) Thermal processing in a mixing chamber, obtaining composites containing microspheres (Micro) or macronutrients (K, N) (Macro) incorporated into a plasticized Poly (vinyl alcohol) matrix. We optimized both used processes to obtain these materials. The materials were characterized thermally (TGA, DSC), structural (FTIR, DRX), and morphologically (MEV), and the release in water and soil were evaluated. Microspheres with different micronutrients showed a distinct release profile in the water. The larger the particle size, the greater the swelling and the slower the release. For Macro, Micro, and Multi composites, the release of micronutrients was more prolonged when first encapsulated by starch. In the presence of micronutrients (Multi), the macronutrients presented a more prolonged release compared to the Macro formulation. The nutrients released in soil depend on the type of formulation, nutrients present. TDR results and soil solution extraction showed that micronutrients interacted more with the soil, mainly for Basacote and Multi/M materials, leaching less. On the other hand, macronutrients are released faster for Bascote and Multi/M materials, as they interacted less with the soil than the Macro formulation. The Multi/M formulation presented a release profile similar to the commercial material Basacote, which demonstrates the material's potential for application as EEFs and is based on materials that biodegrade.

Keywords: Enhanced Efficiency Fertilizer, Macronutrients; Micronutrients; Microspheres; Spray-Drying; Sustainable agriculture; TDR; Thermal processing.

Lista de figuras

Figura 1 Estrutura dos polissacarídeos (a) Amilose e (b) Amilopectina	26
Figura 2 Estrutura química do PVA (a) totalmente hidrolisado e (b) parcialmente hidrolisado	27
Figura 3 Obtenção da dispersão de amido gelatinizado com micronutrientes e secagem das microesferas de CS/micronutriente	36
Figura 4 Teste de liberação dos micronutrientes em água	38
Figura 5 Difratoograma de raios X do CS comercial	41
Figura 6 Gelatinização do amido (a) 3%, 57 °C, 10 min; (b) 3%, 97°C, 10 min; (c) 3%, 97 °C, 15 min; (d) 3%, 97 °C, 30 min	42
Figura 7 Curvas termogravimétricas (a, b, c) de TGA; (d, e, f) de dTG; (g, h i) DRX pós pirólise das microesferas de CS/micronutriente	45
Figura 8 Espectros de FTIR (a) CS e microesferas de CS-puro CS/micronutriente; (b) Sais utilizados como fonte de micronutriente	50
Figura 9 Micrografias de MEV para (a, b, c) CS; (d, e, f) microesferas de CS-puro; (g, h, i) CS-Fe; (j, k, l) CS-Mn; (m, n, o) CS-Cu, com ampliações de 1,000x, 5,000x e 5,000	52
Figura 10 Distribuição de tamanho de CS e microesferas (n = 46)	53
Figura 11 Grau de intumescimento de CS e microesferas	54
Figura 12 Liberação dos micronutrientes em água	56
Figura 13 Fluxograma das etapas de processamento do PVA.....	63
Figura 14 Obtenção da matriz de PVA plastificada	63
Figura 15 Perfil de torque do PVA plastificado com diferentes plastificantes	66
Figura 16 Materiais obtidos após o processamento em câmara de mistura ..	67
Figura 17 Curvas de torque (a) PVA plastificado com glicerol, (b) Platô estável adquirido ao final do processamento para PVA plastificado com glicerol, (c) PVA plastificado com ureia e (d) Platô estável adquirido ao final do processamento para PVA plastificado com ureia	68
Figura 18 Curvas DSC (2° aquecimento) do PVA plastificado em diferentes temperaturas de processamento utilizando plastificantes (a) glicerol/água e (b) ureia/água	69
Figura 19 Difratoogramas do PVA plastificado com (a) glicerol; (b) ureia; para diferentes temperaturas de processamento	71

Figura 20 Espectros de FTIR dos componentes puros e para o PVA plastificado com (a) glicerol; (b) ureia; para diferentes temperaturas de processamento	72
Figura 21 Moldagem por compressão dos materiais (a) Macro e micro; (b) Multi/M	78
Figura 22 Processamento PVA/plastificante/Micro (a) Curvas de torque; (b) Material plastificado com ureia; (c) Material plastificado com glicerol	80
Figura 23 Curvas de torque para o PVA plastificado com glicerol em 140 e 160 °C.....	81
Figura 24 Curvas de DSC (2° aquecimento) para PVA plastificado com glicerol	82
Figura 25 (a) Perfil de torque para os compósitos com macronutriente; (b) Macro 1; (c) Macro 2	83
Figura 26 (a) Perfil de torque para os compósitos com micronutriente; (b) Micro 1; (c) Micro 2	84
Figura 27 (a) Perfil de torque do compósito multielementar, contendo macro e Microesferas de CS/micronutrientes; (b) Multi/P	85
Figura 28 Curvas de DSC (2° aquecimento) (a) Macro 1; (b) Macro 2; (c) Micro; (d) Multi/P; (e) Ampliação da região do gráfico do material Micro	86
Figura 29 Micrografias de MEV (a, b, c, d) PVA plastificado; (f, g, h, i) Macro; (k, l, m, n) Micro; (p, q, r, s) Multi; e EDS para (e) PVA plastificado; (j) Macro; (o) Micro; (t) Multi/M	87
Figura 30 Espectros de FTIR (a) Micro plastificado com glicerol; (b) Micro plastificado com ureia; (c) Micro 1; (d) Micro 2	89
Figura 31 Espectros de FTIR (a) PVA plastificado; (b) KNO ₃ ; (c) Macro; (d) Micro; (e) Multi/P	90
Figura 32 Difractogramas dos materiais (a) Matriz de PVA e formulações com macro e micronutrientes; (b) Sais utilizados como fonte de nutrientes	93
Figura 33 Perfil de liberação dos nutrientes em água (a) Mn; (b) K; (c) Fe; (d) NO ₃ ⁻ ; (e) Cu; (f) Material Multi/M	95
Figura 34 Imagem representativa da montagem do sistema-balde	100
Figura 35 Foto do sistema de extração da solução de solo (a) Sucção da solução de solo; (b) extração da solução de solo	102

Figura 36 Perfis de condutividade elétrica do solo (a) Sonda central; (b) Sonda lateral; (c) Sonda fundo; (d) Umidade do solo	104
Figura 37 Perfis de condutividade elétrica do solo para os materiais (a) Macro; (b) Multi; (c) Testemunha; (d) Micro; (e) Basacote®.....	106
Figura 38 Análise de macronutrientes na solução de solo extraída (a) K^+ acumulativo; (b) K^+ diário; (c) NO_3^- acumulativo; (d) NO_3^- diário.....	107
Figura 39 Análise de micronutrientes na solução de solo extraída (a) Mn^{2+} valores acumulativos; (b) Mn^{2+} valores diários; (c) Fe^{2+} valores acumulativos; (d) Fe^{2+} valores diários; (e) Cu^{2+} valores acumulativos; (f) Fe^{2+} valores diários	109
Figura 40 Micrografias de MEV (a, d, g, j) Macro; (b, e, h, k) Micro; (c, f, i, l) Multi; e EDS para (m) Macro; (n) Micro (o) Multi	110
Figura 41 Fotos do sistema-balde (a) Em que ocorreu a elevação do solo; (b) Em que não ocorreu a elevação do solo	112
Figura 42 Espectro de FTIR de antes e após o teste em solo (a) Materiais Macro e Micro; (b) Material Multi/M (camadas interna Micro e externas Macro).....	113
Figura 43 Difrátogramas de raios-x de antes de depois o teste em solo (a) Materiais Macro e Micro; (b) Material Multi/M (camadas interna Micro e externas Macro).....	114
Figura 44 Curvas de DSC (2° aquecimento) de antes de depois o teste em solo (a) Materiais Macro e Micro; (b) Material Multi/M (camadas interna Micro e externas Macro)	115

Lista de tabelas

Tabela 1 Parâmetros estudados no processo de gelatinização do CS	35
Tabela 2 Composição e condições de secagens no <i>spray dryer</i> das microesferas de amido (CS).....	36
Tabela 3 Composição das microesferas desenvolvidas	37
Tabela 4 Equações dos modelos cinéticos	39
Tabela 5 Rendimento obtido variando as condições de secagem no <i>Spray Dryer</i> em função da concentração da dispersão de amido.....	43
Tabela 6. Rendimento médio obtido para cada formulação.....	45
Tabela 7 Perda de massa (%) em cada etapa de degradação. A faixa de temperatura em que o evento ocorreu está indicada entre parênteses	47
Tabela 8 Atribuições as bandas dos espectros de FTIR das microesferas e componentes puros.....	51
Tabela 9 Distribuição de tamanho de CS e microesferas (n = 46)	54
Tabela 10 Parâmetros e estatísticas de diferentes modelos cinéticos ajustados aos dados de liberação de micronutrientes	58
Tabela 11 Formulações dos materiais desenvolvidos	64
Tabela 12 Propriedades térmicas do PVA plastificado em diferentes temperaturas utilizando dois plastificantes (2° aquecimento)	70
Tabela 13 Atribuições as bandas dos espectros de FTIR da matriz de PVA plastificada com glicerol e ureia em diferentes temperaturas de processamento	73
Tabela 14. Formulações propostas para os materiais mono (Macro) e multielementares (Multi, Micro)	76
Tabela 15 . Atribuições às bandas dos espectros de FTIR dos compósitos e PVA plastificado.....	92
Tabela 16 Caracterização química do solo Neossolo quartzarênico.....	99
Tabela 17 Propriedades térmicas dos materiais antes e após o teste em solo	116

Lista de equações

Equação 1 $GI = wt - wowo \times 100$	37
Equação 2 $\% \text{ liberada} = [\text{nutriente}]_{\text{inicial}} \text{nutriente final} \times 100$	38
Equação 3 $X_c = \Delta H_m \Delta H_m^\circ \times w \times 100$	64
Equação 4 $CEs = 1,1472 \times \theta TDR + 1,5191 \times ECTDR + 0,041$	100
Equação 5 $CUC = 1001 - i = 1n Xi - x nx$	101

Sumário

1	Introdução.....	21
1.1	Motivação da pesquisa.....	21
1.2	Revisão bibliográfica	21
1.2.1	Fertilizantes e o ambiente.....	21
1.2.2	Fertilizantes de eficiência melhorada.....	23
1.2.3	Polímeros e materiais de EEFs	24
1.2.4	Amido de milho.....	25
1.2.5	Poli (álcool vinílico).....	27
1.2.6	Materiais EEFs multielementares	28
1.2.7	Avaliação de materiais EEFs em solo.....	29
1.3	Justificativa.....	31
1.4	Objetivos	32
1.4.1	Objetivos específicos.....	32
1.4.2	Hipótese	32
2	Microesferas de amido e micronutrientes.....	34
2.1	Introdução	34
2.2	Material e métodos	34
2.2.1	Material	34
2.2.2	Gelatinização do amido	34
2.2.3	Otimização dos parâmetros de secagem no equipamento Spray Dryer	35
2.2.4	Preparo das microesferas de CS/micronutriente	36
2.2.5	Teste de intumescimento.....	37
2.2.6	Liberação em água dos micronutrientes	37
2.2.7	Cinética de liberação de micronutrientes	38
2.3	Caracterização dos materiais obtidos	40

2.3.1	Difratometria de raios X (DRX)	40
2.3.2	Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	40
2.3.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	40
2.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
2.3.5	Estatística.....	41
2.4	Resultados e discussão.....	41
2.4.1	Processo de gelatinização do amido para produção de microesferas	41
2.4.2	Obtenção de microesferas de amido	43
2.4.3	Microesferas de CS/micronutriente.....	44
2.4.4	Caracterização estrutural e morfológica das microesferas de CS/micronutriente	49
2.4.5	Grau de intumescimento das microesferas de CS/micronutriente	54
2.4.6	Liberação dos micronutrientes em água	55
2.4.7	Cinética de liberação das microesferas de CS/micronutriente	57
2.5	Considerações parciais	59
3	Matriz plastificada de Poli (álcool vinílico)	62
3.1	Introdução	62
3.2	Material e métodos	62
3.2.1	Material	62
3.2.2	Plastificação do PVA por processamento térmico em câmara de mistura interna	62
3.3	Caracterização dos materiais obtidos.....	64
3.3.1	Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	64
3.3.2	Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	64
3.3.3	Difratometria de raios-X (DRX)	65

3.4	Resultados e discussão.....	65
3.4.1	Avaliação do processo de plastificação do PVA	65
3.4.2	Caracterização estrutural da matriz plastificada	70
3.5	Considerações parciais	73
4	Obtenção de matriz plastificada de PVA contendo macro e micronutrientes	75
4.1	Introdução	75
4.2	Material e métodos	75
4.2.1	Material	75
4.2.2	Proposta de formulação.....	75
4.2.3	Desenvolvimento da formulação Micro utilizando os plastificantes glicerol e ureia.....	76
4.2.4	Avaliação dos parâmetros de processamento das formulações ..	76
4.2.5	Desenvolvimento de materiais comparativos	77
4.2.6	Obtenção de filmes por moldagem por compressão	77
4.2.7	Teste de liberação em água de macro e micronutrientes	78
4.3	Caracterização dos materiais obtidos	78
4.3.1	Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	78
4.3.2	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	79
4.3.3	Difratometria de raios-X (DRX)	79
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	79
4.4	Resultados e discussão.....	79
4.4.1	Formulação Micro utilizando os plastificantes glicerol e ureia	79
4.4.2	Avaliação do novo glicerol	80
4.4.3	Avaliação dos parâmetros de processamento das formulações ..	82
4.4.4	Aspectos morfológicos dos compósitos	86
4.4.5	Caracterização estrutural dos compósitos	88
4.4.6	Teste de liberação em água	93

4.5	Considerações parciais	95
5	Avaliação em solo dos materiais	98
5.1	Introdução	98
5.2	Liberação dos nutrientes em solo	98
5.2.1	Local do experimento	98
5.2.2	O solo	98
5.2.3	Reflectometria no domínio do tempo (TDR).....	99
5.2.4	Montagem dos sistemas-baldes	100
5.2.5	Sistema de irrigação	101
5.2.6	Extração da solução de solo	102
5.3	Caracterização dos materiais pós teste em solo.....	102
5.4	Resultados e discussão.....	102
5.4.1	Liberação dos nutrientes em solo	102
5.4.2	Extração de solução de solo	106
5.4.3	Aspectos morfológicos dos materiais.....	109
5.4.4	Caracterização estrutural dos materiais.....	112
5.4.5	Caracterização térmica dos materiais	114
5.5	Considerações parciais	116
5.6	Considerações finais	117
5.7	Propostas futuras	118
6	Referências bibliográficas	118

Estrutura do trabalho

Este trabalho possui três etapas principais, dessa forma, o escrito foi dividido em capítulos para facilitar a leitura. O Capítulo 1 aborda uma introdução geral do trabalho, bem como a revisão bibliográfica do tema. O Capítulo 2 aborda o desenvolvimento de microesferas de amido contendo micronutriente. O Capítulo 3 aborda o estudo do processo de plastificação da matriz de PVA. O Capítulo 4 aborda o desenvolvimento de materiais contendo macro e micronutrientes, tendo como matriz o PVA plastificado. O Capítulo 5 aborda a avaliação dos materiais desenvolvidos quanto ao seu desempenho na liberação dos nutrientes em solo.

Capítulo 1	• Introdução geral e revisão bibliográfica
Capítulo 2	• Microesferas de amido e micronutriente
Capítulo 3	• Matriz plastificada de PVA
Capítulo 4	• Matriz plastificada de PVA contendo macro e micronutrientes
Capítulo 5	• Avaliação em solo dos materiais

Capítulo 1

Introdução

1 Introdução

1.1 Motivação da pesquisa

A agenda de 2030 para o desenvolvimento sustentável estabelece como meta 2 promover uma agricultura sustentável (ONUBR, 2017). Dessa forma, a agricultura possui o desafio de produzir alimento considerando o custo ambiental da expansão agrícola, que inclui degradação do solo, perda de biodiversidade, estresse do ecossistema e emissão de gases do efeito estufa (FAO, 2018).

Uso demasiado dos recursos naturais, de forma desenfreada, pode comprometer a fertilidade futura do planeta (FAO, 2018). Atualmente, tem-se discutido a eficiência do processo tradicional de adubação, bem como o custo ambiental (CALABI-FLOODY et al., 2018). Devido a volatilização, lixiviação e alta mobilidade dos íons em conjunto com a tendência do produtor de sempre aumentar a quantidade utilizada devido aos bons resultados alcançados com o seu uso, a quantidade aplicada de fertilizante é superior a necessária à cultura (GARCÍA-GARIZÁBAL; CAUSAPÉ; ABRAHAO, 2012; SHALEV et al., 2015; WICK; HEUMESSER; SCHMID, 2012). Estas ações têm como principais consequências a eutrofização dos lagos e rios e contaminação do lençol freático, relacionados ao uso excessivo de fertilizante.

Neste sentido, torna-se inviável sustentar este modelo de adubação considerando a diminuição das reservas de extração de nutrientes para a produção de fertilizantes (DANESHGAR et al., 2018), bem como as consequências ambientais a curto e longo prazo. Existem alternativas para solucionar o problema do uso de fertilizante, como fracionar a aplicação, fertirrigação (GARCÍA-GARIZÁBAL; CAUSAPÉ; ABRAHAO, 2012) e adotar tecnologias no campo, como materiais que controlam a disponibilidade do fertilizante no solo (CALABI-FLOODY et al., 2018).

1.2 Revisão bibliográfica

1.2.1 Fertilizantes e o ambiente

A utilização de agroquímicos pela agricultura pode ser considerado uma revolução ao possibilitar o uso da terra de forma mais eficiente, expandindo a produção de alimentos frente ao aumento populacional e diminuição do espaço agrícola. A classe dos agroquímicos é composta por pesticidas, reguladores,

fertilizantes químicos, condicionadores de solo e substâncias químicas utilizadas na criação de animais (KOLI; BHARDWAJ; MAHAWER, 2019).

Fertilizantes são materiais inorgânicos com uma composição definida utilizados para fornecer macro ou micronutrientes necessários para o crescimento da planta (KOLI; BHARDWAJ; MAHAWER, 2019). Macronutrientes como nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S) são necessários em maior quantidade pelas plantas. Já os micronutrientes como boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e zinco (Zn) são necessários em menores quantidades, porém tão essenciais quanto os macronutrientes. A formulação de fertilizantes é a combinação de diferentes nutrientes em uma determinada proporção de acordo com as especificidades nutricionais de cada cultura (FAQUIN, 2005).

Os fertilizantes químicos tornaram-se uma ameaça ambiental a partir do momento que seu uso foi desenfreado, devido aos bons resultados obtidos, sem considerar os impactos ambientais, principalmente os de longo prazo. Segundo o Painel Internacional sobre Mudanças Climáticas, o setor agrícola é responsável por cerca de 24 % das emissões de gases de efeito estufa, onde, entre os fertilizantes, o maior contribuidor é o gás N_2O (processo de volatilização) (FAO et al., 2014).

Os problemas ambientais, causados em decorrência da lixiviação, principalmente, de nitrato, são comumente relacionados a agricultura. Os fertilizantes possuem alta mobilidade no solo, sendo facilmente perdidos por lixiviação, o que representa diminuição da fertilidade do solo e da eficiência do nutriente, bem como uma ameaça ao ambiente e saúde humana (PADILLA; GALLARDO; MANZANO-AGUGLIARO, 2018). A contaminação de um aquífero significa a impossibilidade de utilizá-lo por décadas, e tem como principal consequência a migração dos contaminantes para rios e lagos devido ao ciclo hidrológico (BURRI et al., 2019). Estima-se que 30 a 50 % do fertilizante aplicado é perdido, o que demonstra a relevância em se otimizar o manejo do fertilizante (JAROSIEWICZ; TOMASZEWSKA, 2003; WU; LIU, 2008a). Nesse contexto, torna-se necessário mudar a forma de como o fertilizante é manejado na agricultura, tendo como principais objetivos aumentar a eficiência e diminuir os impactos ambientais.

1.2.2 Fertilizantes de eficiência melhorada

O uso de tecnologias no campo como fertilizantes de eficiência melhorada (EEF, da sigla em inglês Enhanced Efficiency Fertilizer) é uma das alternativas viáveis para solucionar os problemas enfrentados pelo uso de fertilizantes na agricultura, que tem como principais funções proteger o fertilizante e controlar a liberação para o meio (SIKDER et al., 2021). EEF é a utilização de materiais que disponibilizam os nutrientes de forma mais otimizada para as plantas, o que na prática significa diminuir as perdas por processos de lixiviação e volatilização, com consequente melhoria da eficiência e redução da contaminação (AZEEM et al., 2014; CALABI-FLOODY et al., 2018; DAVIDSON; GU, 2012; SHAVIV, 2001). Estes materiais apresentam propriedades de interesse de modo que sejam mais vantajosos que os fertilizantes tradicionais.

Os EEFs podem ser desenvolvidos utilizando-se uma ampla classe de materiais, ou uma combinação deles, com o objetivo de alcançar-se propriedades relevantes como biodegradabilidade, melhor desempenho na liberação e retenção de água (CALABI-FLOODY et al., 2018). Dessa forma, busca-se materiais que não comprometam o ecossistema, que possam, ao final de seu uso, serem incorporados pelo ambiente, sem gerar resíduos, baixo custo, ampla disponibilidade, que possibilite produção em grande escala.

Entre as classes de materiais, já foram propostas o uso de polímeros de origem natural e sintética (DUMROESE; RILEY; LANDIS, 2004; JACOBS, 2004; SIKDER et al., 2021), fibras naturais como celulose e nanocelulose (FRANÇA; BARROS; FAEZ, 2021; MESSA; FAEZ, 2020), lignina (GU et al., 2019), bagaço de cana-de-açúcar (CHIAREGATO; SOUZA; FAEZ, 2021; PEREIRA et al., 2020), argilas e materiais inorgânicos (LI et al., 2019; PEREIRA; BINOTTO; FAEZ, 2020; SANTOS et al., 2015), biológicos (ARAÚJO et al., 2017), bem como a combinações dessas classes (compósitos, blendas).

Já foram propostas diversas metodologias para a obtenção de materiais de EEF utilizando-se os materiais mencionados. Algumas estratégias desenvolvidas são aprisionar o nutriente em cápsulas ou microesferas (FRANÇA et al., 2018; MESSA; SOUZA; FAEZ, 2019), recobrimento do grão do nutriente (WU; LIU, 2008b), sorção do nutriente por materiais porosos (SOUZA et al., 2018), hidrogéis (PUSHPAMALAR et al., 2018), filmes como suporte para o nutriente (BOYANDIN et al., 2017;

RYCHTER et al., 2016), extrusão e processamento térmico em câmara de mistura interna (GIROTO et al., 2017).

Quanto ao mecanismo de liberação, a saída do nutriente pode ser controlada através de um estímulo externo como temperatura, pH e umidade (água), que depende do material utilizado no desenvolvimento dos EEFs (CALABI-FLOODY et al., 2018). Além disso, a liberação dos nutrientes pode ocorrer através da difusão e intumescimento, degradação do material utilizado para recobrir o nutriente, rompimento do material utilizado para recobrir o nutriente ou solubilização (AZEEM et al., 2014).

O desenvolvimento dessa tecnologia é promissor ao diminuir a perda do fertilizante, e, como consequência, a quantidade necessária, o que representa diminuição dos custos de produção, aumento de eficiência e proteção ambiental (ACHARI; KOWSHIK, 2018). Para tanto, busca-se utilizar materiais que tenham origem renovável e que não gerem resíduos no solo após o uso, que possuam alguma propriedade de interesse, baixo custo, fácil disponibilidade e metodologias que possibilitem produzir a tecnologia em escala industrial (CHEN et al., 2018a).

1.2.3 Polímeros e materiais de EEFs

Polímero é uma macromolécula composta pela repetição de uma unidade chamada mero, interligados por ligações do tipo covalente. Diferentes monômeros, molécula que deriva o mero, origina polímeros com características e propriedades distintas (GAD, 2014). Essa classe de material é muito versátil, sendo cada vez mais utilizada para uma vasta gama de aplicações. O uso de polímeros na agricultura é crescente devido a possibilidade de facilmente modificá-lo para uma aplicação específica ou combiná-lo com outros materiais.

Inicialmente, os materiais de EEFs eram produzidos utilizando-se polímeros sintéticos, de origem petroquímica, não biodegradáveis, o que implica na geração de resíduos no ambiente. Já os polímeros de origem natural e biodegradáveis atendem a dois principais pré-requisitos, ampla disponibilidade e baixo custo (com exceções), além de não gerarem resíduos no solo. Entretanto, os polímeros de origem natural apresentam algumas desvantagens, em alguns cenários, como baixa resistência mecânica (SIKDER et al., 2021). Atualmente existem materiais comerciais que são produzidos utilizando-se polímeros sintéticos não biodegradáveis, que atualmente não representa o material ideal para esta aplicação. Neste cenário, polímeros de

origem natural e com potencialidade à biodegradação apresentam grande potencial para serem aplicados no desenvolvimento de EEFs.

Dentre os polímeros de origem natural aplicado à agricultura, destaca-se a celulose, nanocelulose, amido, quitosana, carboximetilcelulose, alginato e carragena por apresentarem as características adequadas e atenderem os pré-requisitos já destacados, considerados ideais para o desenvolvimento de EEFs (CHEN et al., 2018a; FERTAH et al., 2021; PANG et al., 2019; SIKDER et al., 2021; SINHA RAY, 2013).

1.2.4 Amido de milho

Amido é um polímero de origem natural, biodegradável, sendo as principais fontes milho, arroz, trigo, mandioca e batata (KHAN et al., 2017; LIU et al., 2009a). O amido é constituído por grânulos de 1 a 100 μm , onde seu tamanho e formato são dependentes da fonte utilizada para sua extração (KHAN et al., 2017; TEODORESCU; BERCEA; MORARIU, 2018). A morfologia em grânulo do amido impossibilita que o mesmo intumescça em temperatura ambiente (FU et al., 2012).

O amido é constituído por dois polissacarídeos, a amilose e amilopectina, Figura 1. A amilose possui uma cadeia linear formada por unidades de D-Glucose interligadas por ligações $\alpha - 1,4$ glicosídicas, Figura 1 (a). Já a amilopectina possui estrutura ramificada com cadeias curtas de D-Glucose interligadas por ligações $\alpha - 1,4$ glicosídicas, onde as cadeias curtas são interligadas por ligações $\alpha - 1,6$ glicosídicas, Figura 1 (b). A principal diferença entre as fontes de amido são as variações nos teores de amilose e amilopectina (KHAN et al., 2017). O amido é considerado um polímero semicristalino, onde a cristalinidade varia de 20 - 45 % (LIU et al., 2009a). A região amorfa do amido corresponde às cadeias de amilose e os pontos de ramificação da amilopectina. Já a região cristalina corresponde às cadeias curtas e ramificadas de amilopectina (RUSS, 2016).

Figura 1 Estrutura dos polissacarídeos (a) Amilose e (b) Amilopectina

Fonte: autora.

Quando o amido é aquecido na presença de excesso de água ele passa por um processo endotérmico irreversível denominado gelatinização (KADAM; TIWARI; O'DONNELL, 2015). O processo de gelatinização consiste na ruptura dos grânulos de amido, onde a principal consequência é a perda de cristalinidade devido ao inchaço dos grânulos de amido durante o processo (HAN et al., 2019; KADAM; TIWARI; O'DONNELL, 2015), resultando em um amido gelatinizado que incha à temperatura ambiente. O intumescimento é uma propriedade chave dos materiais EEF, uma vez que possibilita manter a umidade do solo e diminuir a perda de água por evapotranspiração.

Na literatura encontra-se trabalhos que usam amido no desenvolvimento de materiais de EEFs, como microesferas de amido gelatinizado e quitosana pelo processo de coacervação, mas implica em um gasto de água no processo de lavagem das microesferas (PEREZ; FRANCOIS, 2016), amido termoplástico (TPS), mas demanda do uso de plastificantes (RYCHTER et al., 2016), e amido em compósitos (FRANÇA et al., 2021; MAJEED et al., 2018). O amido também pode ser utilizado para obter-se microesferas pela técnica de *Spray Drying*, onde não é necessário plastificá-lo ou passar pelo processo de lavagem (FU et al., 2012). Pôde-se alrear a cristalinidade através da secagem da dispersão de amido pela técnica

Spray Drying, que contribui para a diminuição da cristalinidade, obtendo-se um material amorfo (DOS SANTOS et al., 2018).

A técnica *Spray-Drying* é baseada no processo de aspersão de uma solução através da bomba peristáltica, de forma que passe pelo bico atomizador, formando um spray de gotículas, secas através do fluxo de ar quente, que promove a evaporação do solvente, produzindo partículas sólidas (NIAZI, 2013; O'SULLIVAN et al., 2019; RUSS, 2016). Dessa forma, este processo possibilita revestir o nutriente com um material polimérico de forma rápida e com possibilidade de produção em escala industrial, visto que, estima-se que existam mais de 15000 spray drying em escala industrial no mundo (NIAZI, 2013). No entanto, não foram encontrados trabalhos no qual o objetivo fosse produzir microesferas contendo fertilizante em sua constituição, o que demonstra a relevância e originalidade da proposta.

1.2.5 Poli (álcool vinílico)

O poli (álcool vinílico) (PVA) é um polímero sintético linear, organiza-se na estrutura cristalina ortorrômbica, semicristalino, biocompatível, com possibilidade de biodegradação e solúvel em solvente verde (ASLAM; KALYAR; RAZA, 2018). O PVA é interessante para a obtenção de blendas com amido, devido a boa compatibilidade entre os polímeros através das ligações de hidrogênio entre as cadeias (PANG et al., 2011). Adicionalmente, o amido favorece o processo de biodegradação do PVA no solo, visto a facilidade em ser biodegradado e diminuição do custo do material final (JULINOVÁ; VAŇHAROVÁ; JURČA, 2018).

Um aspecto importante do PVA é o grau de hidrólise do polímero, Figura 2. O grau de hidrólise do PVA determina suas propriedades e está relacionado a quantidade de grupos acetato remanescentes após a polimerização (TEIXEIRA, 2007), Figura 2 (b). Dessa forma, o PVA considerado totalmente hidrolisado (com alto grau de hidrólise), Figura 2 (a), possui mais grupos hidroxilas disponíveis para interagir com as cadeias de amido, o que permite uma maior e melhor compatibilização entre cadeias (ZANELA et al., 2017).

Figura 2 Estrutura química do PVA (a) totalmente hidrolisado e (b) parcialmente hidrolisado

Fonte: a autora

Já foram desenvolvidos materiais de EEF com PVA a partir de diversas metodologias como semi – IPN de PVA e penas de galinha como uma material superabsorvente como fonte de P e N (KONG et al., 2019), hidrogéis de PVA como fonte de N e Fe (SARKAR; SEN, 2018) e fibras de PVA com argila montmorilonita, através da técnica de eletrofiação, como fonte de N (AZARIAN et al., 2018). Entretanto, estes materiais foram obtidos através de metodologias ou uso de reagentes que não são interessantes no desenvolvimento de materiais de EEF. Adicionalmente, os materiais apenas forneciam um ou dois nutrientes em uma mesma formulação.

Blendas de amido e PVA foram amplamente estudadas. Azahari e col. desenvolveram filmes de amido e PVA e avaliaram o processo de biodegradação. Os filmes que possuíam amido na formulação apresentaram uma maior biodegradabilidade (AZAHARI; OTHMAN; ISMAIL, 2011). Du e col. desenvolveram filmes de amido e PVA plastificados com diferentes sais inorgânicos. A presença dos sais aumentou a compatibilidade entre os polímeros (DU et al., 2019). Zanela e col. desenvolveram um filme de PVA e amido plastificado com glicerol através do processo de extrusão com calandragem. Todas as formulações propostas apresentaram boa compatibilidade do amido com o PVA (ZANELA et al., 2017). Estes trabalhos destacados demonstram que a presença de amido em blendas de PVA/amido é favorável e pode contribuir com o processo de biodegradação.

1.2.6 Materiais EEFs multielementares

Durante o crescimento das plantas são necessários 17 tipos de elementos químicos para o seu completo desenvolvimento. Estes são separados em quatro grupos: (i) estruturais (C, O, H); (ii) macronutrientes primários (N, P, K); (iii) macronutrientes secundários (Ca, Mg, S) e (iv) micronutrientes (Zn, Cu, Fe, Mn, Cu, Ni, B, Cl, Mo). De modo geral, os macronutrientes são requeridos em maiores

quantidades, mas os micronutrientes são igualmente importantes e cada um desempenha uma função diferente (DANILO RHEINHEIMER DOS SANTOS; LEANDRO SOUZA DA SILVA, 2010; MIKULA et al., 2020).

No início do ciclo há maior demanda por macronutrientes, e os micronutrientes são necessários ao longo do ciclo da cultura. Melhorar a eficiência dos micronutrientes favorece a absorção de macronutrientes, o que corrobora para o desenvolvimento de materiais que combinem macro e micronutriente (DIMKPA; BINDRABAN, 2018; QI et al., 2019). Dessa forma, é importante a busca por estratégias para desenvolver materiais que disponibilizem o macronutriente primeiro e, retarde a liberação do micronutriente, não tão necessário no início do ciclo, de modo que possam ser aplicados em conjunto com o macro, sem lixiviam até serem absorvidos pela planta. Além disso, materiais de EEFs que contenham macro e micronutrientes podem representar uma economia financeira ao produtor, pois um mesmo material pode suprir ambas as demandas.

Na literatura foram encontrados trabalhos em que o objetivo foi o desenvolvimento de materiais multielementares. Lateef e colaboradores desenvolveram um nanocompósito à base de biochar, derivado de espiga de milho, contendo K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , PO_4^{3-} , NO_3^- , Na^+ (LATEEF et al., 2019). Já Pereira e colaboradores desenvolveram filmes multicamadas à base de CMC e zeólita clinoptilolita-Na contendo K^+ , NO_3^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} (PEREIRA; BINOTTO; FAEZ, 2020). Cerri e colaboradores desenvolveram micropartículas de pectina e quitosana, onde a fonte dos nutrientes (N, P_2O_5 , K_2O , CaO , MgO , SO_4^{2-} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) foi a vinhaça (CERRI et al., 2020). Bortolin e colaboradores desenvolveram hidrogéis nanocompósitos à base de PAAc, CMC e argila montmorilonita-Ca contendo ureia e B. Estes trabalhos evidenciam a importância e a relevância de desenvolver-se materiais que contenham macro e micronutrientes.

1.2.7 Avaliação de materiais EEFs em solo

Dentro do desenvolvimento de materiais EEFs existe a necessidade por avaliá-los em um contexto mais real, em relação ao seu desempenho quanto a liberação dos nutrientes. Ou seja, avaliar o comportamento do material no solo ou sistema solo/planta. Entretanto, este é, ainda, um dos principais desafios da área. De modo geral, nos trabalhos encontrados na literatura, os materiais são avaliados, quanto a liberação, no meio aquoso, o que não representa o ambiente em que o

material será aplicado. No entanto, ainda é a forma mais fácil de selecionar o melhor material entre os desenvolvidos. Entre as dificuldades de se avaliar os materiais em um contexto mais real são as múltiplas variáveis do sistema, como tipo de solo, clima da região, época do ano, tamanho do experimento (de forma que seja estatisticamente representativo), com ou sem cultura (planta), utilização de técnica destrutiva ou indestrutível. Além disso, destaca-se a heterogeneidade das metodologias empregadas para se avaliar a liberação dos nutrientes em solo, o que dificulta a comparação dos resultados.

Na literatura foram encontrados trabalhos que buscaram avaliar a liberação dos nutrientes em solo, como Giroto e colaboradores que desenvolveram nanocompósitos à base de amido termoplástico com ureia e partículas de hidroxiapatita e incubaram os materiais por um período de tempo no solo. Os resultados de liberação em água mostraram que 55% do total de ureia foi liberado em 10-15 h, e em solo cerca de 50% de NH_3 volatilizada em 7 dias (GIROTO et al., 2017). Essawy e colaboradores desenvolveram hidrogéis superabsorventes de quitosana e celulose contendo NPK. Os resultados de liberação em água mostraram que a liberação do NPK atingiu um equilíbrio em 4,5 h, e em solo 74,98 %, 72,56 % e 73,23 % respectivamente para N, P e K em 30 dias utilizando-se a metodologia coluna de solo (ESSAWY et al., 2016). Angelo e colaboradores desenvolveram microcápsulas de quitosana argila e contendo KNO_3 . Os autores utilizaram a técnica de Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR) para avaliar a liberação dos nutrientes em solo, onde estabeleceram a relação que 1 h de liberação em água equivale a 20 dias de liberação em solo (ANGELO; FRANÇA; FAEZ, 2021). Existem diferentes metodologias para se medir a liberação em solo, mas a técnica TDR apresenta características relevantes.

A TDR baseia-se na emissão de ondas eletromagnéticas de alta frequência, propagadas através de sondas inseridas no solo. Dessa forma, é possível estimar a umidade volumétrica do solo (quantidade de água), bem como a constante dielétrica do solo. Para isso, considera-se o tempo em que a onda eletromagnética leva para percorrer uma distância conhecida, refletindo no final da sonda, sendo possível calcular a velocidade de propagação. Através da velocidade de propagação, determina-se a constante dielétrica e a umidade volumétrica do solo. E, atenuando-se o sinal refletido obtém-se a condutividade elétrica do solo. A velocidade de

propagação é inversamente proporcional a umidade volumétrica do solo, ou seja, quanto menor a velocidade de propagação maior a umidade volumétrica do solo (TOPP et al., 1988; TOPP; DAVIS, 1985). A partir da condutividade elétrica do solo, é possível acompanhar a movimentação dos íons no solo, neste caso, a liberação dos nutrientes presentes nos materiais.

As principais vantagens da técnica TDR são medição em tempo real da condutividade elétrica e umidade do solo de forma concomitante, técnica indestrutível, sendo possível acompanhar a liberação dos nutrientes no solo em pequena escala, e simplicidade da análise. Esta metodologia já foi aplicada em diversos trabalhos no grupo de pesquisa (CHIAREGATO; SOUZA; FAEZ, 2021; FRANÇA et al., 2018; MESSA; SOUZA; FAEZ, 2019; SANTOS et al., 2015; SOUZA et al., 2017). Além disso, é possível combinar a técnica TDR com uso do extrator de solução de solo. O extrator consiste em uma cápsula de cerâmica conectada a um tubo de PVC, e esse sistema é inserido no solo. Dessa forma, nos dias em que se realiza a irrigação, é possível extrair-se a solução de solo e analisar os nutrientes presentes através de técnicas analíticas. Desse modo, pode-se relacionar a concentração liberada de nutrientes, determinada na solução de solo, com o perfil de condutividade elétrica do solo (PEREIRA et al., 2021).

1.3 Justificativa

Após o exposto, o amido de milho apresenta propriedades de interesse que demonstram o potencial para desenvolver microesferas contendo micronutrientes revestidos por amido pela técnica de *Spray-Drying*. Essas microesferas, incorporadas à uma matriz de PVA através do processamento térmico, favorecem o processo de biodegradação do PVA, que, por sua vez, funcionará como uma segunda camada protetora ao micronutriente. O micronutriente, mais protegido, será disponibilizado após o macronutriente, que estará apenas incorporado à matriz de PVA. Isso possibilita que o macronutriente, mais necessário no início do crescimento da planta, seja disponibilizado primeiro, e o micronutriente, mais necessário em etapas de crescimento posteriores, seja disponibilizado depois. A combinação de materiais de diferentes classes, bem como metodologias de obtenção de EEFs, são fatores importantes para obtenção aprimorada de propriedades. Adicionalmente, o método de obtenção de EEFs influencia drasticamente nas propriedades.

1.4 Objetivos

Desenvolver fertilizantes de eficiência melhorada, tendo com matriz o polímero PVA, contendo macronutriente e microesferas de amido/micronutrientes.

1.4.1 Objetivos específicos

- Otimizar o processo de gelatinização do amido;
- Obter microesferas de amido com micronutrientes pela técnica de *spray drying*;
- Otimizar os parâmetros de secagem (do amido gelatinizado sem ativo e das microesferas amido/micronutriente) no equipamento *spray dryer*;
- Avaliar a liberação dos micronutrientes em água;
- Avaliar a influência das condições de processamento na plastificação do PVA utilizando os plastificantes glicerol e ureia;
- Avaliar a liberação em água de macro e micronutrientes contidos nos compósitos de PVA plastificado;
- Avaliar a liberação em solo dos nutrientes pela técnica TDR;
- Caracterizar estrutural, morfológica e termicamente os materiais obtidos (microesferas e matriz).

1.4.2 Hipótese

A hipótese deste trabalho é que os micronutrientes encapsulados pelo amido, ao serem incorporadas em matriz plastificada de PVA com macronutrientes, a liberação dos micronutrientes será prolongada.

Capítulo 2

Obtenção de microesferas de amido e
micronutrientes

2 Microesferas de amido e micronutrientes

2.1 Introdução

Neste capítulo serão discutidos o desenvolvimento de microesferas de amido com os micronutrientes Mn, Fe e Cu. Inicialmente procuramos avaliar as melhores condições para gelatinizar o amido, considerando os parâmetros tempo, temperatura, concentração da dispersão, bem como otimizar os parâmetros de secagem no spray dryer, considerando o fluxo de solução, temperatura *inlet*, e concentração da dispersão, onde, para a escolha das melhores condições, considerou-se a o rendimento da secagem (massa seca obtida). Após, realizou-se dispersões monoelementar de amido contendo micronutriente, e obteve-se microesferas de amido e micronutrientes através da secagem por atomização da dispersão utilizando o equipamento *Spray Dryer* de escala laboratorial. Estes materiais foram avaliados quanto a liberação em água, cinética de liberação nutriente em água, e intumescimento. Os materiais foram caracterizados térmica, estrutural e morfologicamente.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Material

O amido de milho comercial (CS) utilizado foi seco em estufa a 45 °C durante 2 h. Os sais sulfato de cobre penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Nuclear), sulfato de manganês hidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Synth), e sulfato de ferro hepta hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Synth) foram utilizados como fonte dos micronutrientes e nenhum tratamento prévio foi realizado. A água utilizada para soluções padrão foi a ultrapura (pH = 7,5), obtida pelo sistema de purificação de água Milli-q *Reference* da Merck-Millipore Sigma Direct-Q3. Para a gelatinização do amido, utilizou-se água destilada.

2.2.2 Gelatinização do amido

A metodologia de gelatinização foi otimizada com base em trabalhos encontrados na literatura (LIU et al., 2009b; SANTOS et al., 2018; SIN et al., 2010). Os parâmetros avaliados foram: temperatura (57 e 97 °C), tempo (10, 15 e 30 min) e concentração de amido (3, 5, 6 e 7 % em massa), onde o volume foi mantido em 200 mL (Tabela 1). O processo foi realizado em banho de óleo de silicone sob agitação magnética. A suspensão de CS gelatinizado foi retirada do banho de óleo de silicone

e permaneceu em agitação até atingir a temperatura ambiente. Após, a suspensão foi homogeneizada por Turrax (IKA T18) a 10.000 rpm durante 5 min.

Tabela 1 Parâmetros estudados no processo de gelatinização do CS

Amostra	Parâmetros		
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Concentração (g/100mL)
1	57	10	3
2	97	10	3
3	97	15	3
4	97	30	3
5	97	30	5
6	97	30	6
7	97	30	7

2.2.3 Otimização dos parâmetros de secagem no equipamento *Spray Dryer*

Para se determinar os melhores parâmetros de secagem das microesferas de CS foram realizados testes no equipamento mini *Spray Dryer* Buchi B-290 utilizando o bico atomizador duplo fluido (2FN) com diâmetro de 0,5 mm (*nozzle tip*). Para tanto, avaliou-se o rendimento obtido em função da variação dos fatores temperatura de entrada (T_{inlet}) e vazão da bomba peristáltica (fluxo de alimentação), Tabela 2. Os parâmetros aspiração de ar e vazão de ar foram 100 % e ~50 mmHg, respectivamente, baseando-se em trabalhos com secagem por atomização realizados no grupo de pesquisa (FRANÇA et al., 2018; MESSA; SOUZA; FAEZ, 2019). Durante o processo de secagem a dispersão de CS gelatinizado foi mantida em agitação magnética.

Inicialmente, foi avaliada a influência da temperatura de entrada no rendimento para dispersões de CS gelatinizado nas concentrações 3 e 6 % em massa, mantendo a taxa de fluxo de alimentação em 10 %. Escolhida a temperatura de 130 °C, avaliou-se a influência do fluxo de alimentação em relação a concentração de amido, Tabela 2.

Tabela 2 Composição e condições de secagens no *spray dryer* das microesferas de amido (CS)

Material	Composição	Parâmetros	
	[CS] (%m)	Fluxo de alimentação (%)	Temperatura de entrada (°C)
CS-1	3	10	130
CS-2	6	10	130
CS-3	3	10	185
CS-4	6	10	185
CS-5	3	20	130
CS-6	6	20	130
CS-7	3	30	130
CS-8	6	30	130

2.2.4 Preparo das microesferas de CS/micronutriente

Nesta etapa foram realizadas dispersões monoelementares de amido contendo micronutriente, onde a proporção de amido/micronutriente foi de 1:0,2 (g/g), Tabela 3. Preparou-se a dispersão de amido gelatinizado 3 % em massa, descrito no item 2.1.2. Após, o micronutriente foi adicionado na dispersão e mantida em agitação magnética durante 1 h. A dispersão de CS/micronutriente foi homogeneizada por Turrax a 10,000 rpm durante 5 min, Figura 3.

Figura 3 Obtenção da dispersão de amido gelatinizado com micronutrientes e secagem das microesferas de CS/micronutriente

Para obtenção das microesferas de CS/micronutriente, foram utilizados os parâmetros otimizados no equipamento *Spray Dryer*, sendo temperatura de 130 °C e taxa de aspiração de 10 %. Durante o processo de secagem, a dispersão de CS/micronutriente foi mantida em agitação magnética, Figura 3. As secagens foram realizadas em triplicata para cada micronutriente, para obtenção do rendimento médio de microesferas secas. As microesferas foram designadas como CS-Cu, CS-Mn e CS-Fe, onde a composição dos materiais está descrita na Tabela 3.

Tabela 3 Composição das microesferas desenvolvidas

Polímero (% m)		Micronutrientes (% m)			
Material	CS	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	SO ₄ ⁻
CS-Cu	66,56	13,31	-	-	20,13
CS-Fe	64,77		12,95	-	22,28
CS-Mn	64,53	-	-	12,91	22,56

2.2.5 Teste de intumescimento

O grau de intumescimento (GI) foi avaliado para o CS, microesferas de CS puro (CS-puro) e CS/micronutriente (CS-Cu, CS-Fe, CS-Mn) (FRANÇA et al., 2018; PARIZE et al., 2012). Em triplicata, adicionou-se 0,5 g de polímero, considerando-se a % em massa do polímero na formulação, a um tubo falcon contendo 15 mL de água destilada. As amostras foram mantidas sob agitação (Novatecnica) a 144 rpm por 24 h em temperatura ambiente. Após, as amostras foram centrifugadas (Hettich zentrifugen, Rotina 380) a 3,000 rpm por 10 min e o sobrenadante foi removido. A porcentagem de intumescimento foi calculada pela Equação 1.

$$\text{Equação 1 } GI = \frac{w_t - w_o}{w_o} \times 100$$

Onde w_t é a massa do material inchado e w_o é a massa seca (inicial) do material.

2.2.6 Liberação em água dos micronutrientes

A liberação dos nutrientes em água segue uma metodologia já estabelecida no grupo de pesquisa, Figura 4 (FRANÇA et al., 2018; MESSA; SOUZA; FAEZ, 2019; SOUZA et al., 2019). Microesferas de CS/micronutriente (0,5 g) foram condicionadas em um sachê semipermeável de TNT (7 x 5 cm) e imergidos em um volume de 50 mL de água destilada. Em tempos pré-estabelecidos, o sachê contendo o material foi retirado e imergido em um novo recipiente contendo o mesmo volume de água

destilada. Os testes foram realizados em triplicata para cada micronutriente avaliado. Os micronutrientes liberados foram quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica (Perkin Elmer – PINAACLE 900T), no Laboratório de Análise Química de Solos e Planta – UFSCar – CCA. A porcentagem de nutriente liberado será calculado através de uma curva acumulativa de liberação, de acordo com a .

Figura 4 Teste de liberação dos micronutrientes em água

$$\text{Equação 2 } \% \text{ liberada} = \frac{[\text{nutriente}]_{\text{inicial}}}{[\text{nutriente}]_{\text{final}}} \times 100$$

2.2.7 Cinética de liberação de micronutrientes

Para avaliar a cinética de liberação de micronutrientes seis modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais de liberação. Foram estes: ordem-zero, primeira-ordem, Baker-Lonsdale, Korsmeyer-Peppas, Maikoid-Banakar e Peppas-Sahlin, Tabela 4. Todos os dados foram analisados estatisticamente pelo software DDSolver (ZHANG et al., 2010).

Tabela 4 Equações dos modelos cinéticos

Modelo Cinético	Equação	Referência
Ordem-zero	$f_i = \frac{M_i}{M_\infty} = k_0 t$	(BRUSCHI, 2015)
Primeira-ordem	$\log Q_i = \log Q_0 + \frac{k_1 t}{2.303}$	(BRUSCHI, 2015)
Baker-Lonsdale	$f_t = \frac{2}{3} \left[1 - \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right)^{2/3} \right] - \frac{M_t}{M_\infty}$ $= kt$	(BAKER; LONSDALE, 1974; BRUSCHI, 2015)
Korsmeyer-Peppas	$f_i = \frac{M_i}{M_\infty} = kt^n$	(KORSMEYER et al., 1983)
Makoid-Banakar	$f_i = \frac{M_i}{M_\infty} = k_{MB} t^n e^{-ct}$	(MAKOID; DUFOUR; BANAKAR, 1993)
Peppas-Sahlin	$f_i = \frac{M_i}{M_\infty} = k_1 t^m + k_2 t^{2m}$	(PEPPAS; SAHLIN, 1989)

Onde, para o modelo de ordem-zero f_i é $1 - (W_i / W_0)$ e representa o fertilizante dissolvido no tempo t , e k_0 é uma constante de velocidade aparente de dissolução. Para o modelo de primeira-ordem, Q_i é a quantidade de fertilizante liberada no tempo t , Q_0 é a concentração inicial de fertilizante, k_1 é a constante de primeira ordem. Para Baker-Lonsdale, k é a constante de liberação, M_t é a quantidade de fertilizante liberada no tempo t e M_∞ é a quantidade total de fertilizante. Para Korsmeyer-Peppas, M_t é a quantidade de fertilizante liberada ao longo do tempo t , M_∞ é a quantidade total de fertilizante, k é a constante cinética, n é o expoente da liberação e t é o tempo. Quando $n < 0,5$, é uma difusão quase Fickiana; $n = 0,5$, é uma difusão Fickiana (Caso I); para $0,5 < n < 1,0$, é um transporte não Fickiano ou anômalo, quando a liberação ocorre por difusão e relaxamento das cadeias; para $n = 1,0$, é um transporte do Caso II (liberação de ordem-zero), quando a liberação ocorre por dilatação ou relaxamento; para $n > 1$, é um transporte Super Caso II. Para Makoid-Banakar, M_t é a quantidade de fertilizante liberada ao longo do tempo t , M_∞ é a quantidade total de fertilizante, k_{MB} é a constante cinética e c é o parâmetro empírico. Para Peppas-Sahlin, M_t é a quantidade de fertilizante liberada ao longo do tempo t , M_∞ é a quantidade total de fertilizante, k_1 e k_2 são as constantes cinéticas, a é o comprimento de difusão da amostra e t é o tempo.

2.3 Caracterização dos materiais obtidos

2.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

As microesferas de CS/micronutriente foram pirolisadas em mufla, de 35 a 850 °C, utilizando-se 2 g de amostra. Após, o pó foi analisado no Difratometro de Raios X MiniFlex600 (Rigaku), disponível na Universidade Federal de São Carlos – *campus* Araras. As condições de análise foram varredura na faixa angular de 2θ (2 a 90°), com passo angular de 10° min⁻¹, com radiação de CuK α ($\lambda=1,5418$ Å) tensão de 45 kV e corrente de ânodo de 40 mA.

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

As análises de FTIR foram realizadas no Espectrômetro TERSOR II (Bruker) disponível na Universidade Federal de São Carlos – *campus* Araras. As condições de análise foram varredura na região de 400 a 4000 cm⁻¹, acúmulo de 64 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr.

2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Para as microesferas de amido, CS-Fe e o sal FeSO₄.7H₂O, as análises de TGA foram realizadas no TGA 4000 (Perkin Elmer) disponível na Universidade Federal de São Carlos – *campus* Araras. As condições de análise foram de 30 a 800 °C, rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL min⁻¹. Para as microesferas de CS-Cu, Mn-Mn e os sais CuSO₄.5H₂O e MnSO₄.H₂O, as análises de TGA foram realizadas no SDT Q600 (TA Instruments) disponível na Universidade de Araraquara (UNIARA). As condições de análise foram de 30 a 1000 °C, rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL min⁻¹.

2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL/modelo JSM7500F) foi realizada no Instituto de química na UNESP Araraquara. Uma pequena quantidade de microesferas foi depositada sobre a fita adesiva dupla-face de carbono, onde a superfície foi recoberta com uma fina camada de ouro. A tensão de aceleração usada foi de 2,0 kV, com ampliações de 1,000x, 5,000x e 10,000x. Realizou-se a distribuição de partículas através das imagens de MEV obtidas através do software Image J.

2.3.5 Estatística

A análise estatística foi realizada usando o software Origin Lab (versão 2020) com teste-t de Student e ANOVA. Um valor de 0,05 foi selecionado como o nível de significância, onde diferentes letras atribuídas às médias são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

2.4 Resultados e discussão

2.4.1 Processo de gelatinização do amido para produção de microesferas

Foi escolhido um CS comercial, já utilizado em trabalhos anteriores do grupo, para o desenvolvimento das microesferas. O CS apresenta os padrões de difração característicos do polimorfo tipo-A ($2\theta = 15,66^\circ$, $18,3^\circ$, $20,2^\circ$ e $23,56^\circ$) específico de CS de cereais, Figura 5 (WANG et al., 2016). Este polimorfo possui célula unitária monoclinica formando uma estrutura compacta (AI; JANE, 2017).

Figura 5 Difratoograma de raios X do CS comercial

Na literatura foram encontradas diversas metodologias de gelatinização do CS (LIU et al., 2009b; SANTOS et al., 2018; SIN et al., 2010). No processo são considerados os parâmetros temperatura, tempo e concentração de CS, sendo estes

escolhidos para serem otimizados de forma a encontrar a melhor condição experimental.

O primeiro parâmetro avaliado foi temperatura, 57 e 97 °C (LIU et al., 2009b; SANTOS et al., 2018; SIN et al., 2010), mantendo a concentração de CS em 3 % em massa e tempo em 10 min. Em 57 °C todo o CS encontrava-se precipitado no fundo do béquer, demonstrando que o amido não foi gelatinizado, e em 97 °C parte do CS se encontrava em suspensão e parte precipitada, o que sugere que o tempo do processo não estava adequado, Figura 6.

Figura 6 Gelatinização do amido (a) 3%, 57 °C, 10 min; (b) 3%, 97°C, 10 min; (c) 3%, 97 °C, 15 min; (d) 3%, 97 °C, 30 min

O segundo parâmetro avaliado foi tempo, 15 e 30 min, mantendo a concentração em 3 % em massa e 97 °C. Após, para 15 min uma maior fração de CS estava em suspensão, mas ainda ocorreu precipitação de CS não gelatinizado. Para 30 min todo o CS se encontrava gelatinizado sendo, esta, a condição escolhida, Figura 6.

O terceiro parâmetro avaliado foi concentração de CS, 3, 5, 6 e 7 % em massa. Para este aspecto avaliou-se qual seria a concentração máxima de sólidos respeitando a viscosidade limite da dispersão para secar no *Spray Dryer*. Neste caso utilizou-se um critério visual da dispersão para avaliar-se a viscosidade. As dispersões de CS gelatinizado nas concentrações 3, 5 e 6 % em massa apresentaram uma viscosidade adequada, mas para 7 % em massa o CS gelatinizado tinha um aspecto de gel com viscosidade muito alta. Dessa forma, as concentrações 3 e 6 % em massa foram escolhidas para produzir microesferas no *Spray Dryer*. Russ e colaboradores também verificaram que a concentração de 3 % em massa é uma condição para secagem por atomização para obtenção de microesferas de CS (RUSS, 2016).

2.4.2 Obtenção de microesferas de amido

Nesta etapa avaliou-se a influência dos parâmetros de secagem, bem como da concentração de CS gelatinizado no rendimento (obtenção das microesferas secas), Tabela 5. Comparando-se as temperaturas de secagem, o rendimento foi maior para 130 °C, sendo escolhida esta temperatura. Observa-se que quanto maior o fluxo de alimentação, menor o rendimento obtido, pois a quantidade de material aderida à câmara de secagem aumenta com o fluxo de alimentação. Os parâmetros de secagem escolhidos foram 130 °C, fluxo de 10 %. Como foi observada pouca diferença entre os rendimentos obtidos para as concentrações 3 e 6 % em massa nas condições experimentais escolhidas, as duas concentrações foram avaliadas, em relação a rendimento, quando incorporado o micronutriente na dispersão de amido gelatinizado. Os valores de rendimento obtidos são resultado de apenas uma repetição do experimento. Durante a secagem, não ocorreram entupimentos do bico atomizador e, para as dispersões de concentração 6% e fluxo de alimentação 20 e 30%, observou-se que uma grande quantidade de material ficou aderido à câmara de secagem, o que pode justificar o baixo rendimento das secagens nestas condições.

Tabela 5 Rendimento obtido variando as condições de secagem no *Spray Dryer* em função da concentração da dispersão de amido

Material	Composição	Parâmetro		Rendimento (%)
	[CS] (% m)	Fluxo de alimentação (%)	Temperatura (°C)	
CS-1	3	10	130	47
CS-2	6	10	130	48
CS-3	3	10	185	43
CS-4	6	10	185	14
CS-5	3	20	130	34
CS-6	6	20	130	34
CS-7	3	30	130	35
CS-8	6	30	130	17

2.4.3 Microesferas de CS/micronutriente

Como teste preliminar, avaliou-se o rendimento da secagem ao incorporar o micronutriente Fe na dispersão de CS gelatinizado. Para tanto, foram realizadas 3 secagens para cada concentração de CS. O rendimento médio obtido para a concentração de 3 e 6 % em massa foi de 39,54 % ($\pm 3,33$) e 13,63 % ($\pm 10,11$), respectivamente. O rendimento obtido para CS-puro para 3 e 6 % em massa foi de 47 e 49 %, respectivamente. Este resultado mostra que houve uma diminuição no rendimento ao incorporar o micronutriente. Dessa forma, escolheu-se a concentração de 3 % em massa, pois o rendimento obtido foi maior e o desvio padrão entre as secagens foi menor.

Como observado neste trabalho, alguns artigos também reportam que parte do material fica aderido à câmara durante o processo de secagem no equipamento *Spray Dryer*, o que pode alterar a proporção dos componentes da formulação no material final (BOUHELASSA et al., 2018; NIAZI, 2013). Dessa forma, realizou-se secagens em triplicata para cada dispersão monoelementar de amido/micronutriente, onde o rendimento médio foi calculado, Tabela 6.

Aqui, três hipóteses foram consideradas para explicar esse maior rendimento de CS/micronutriente em relação ao CS puro. Primeiro, o aumento do teor de sólidos na dispersão para as formulações com micronutrientes levou a um maior rendimento desses materiais. Segundo, a presença do micronutriente na dispersão de amido pode ter alterado a viscosidade da dispersão, e viscosidades mais altas tendem a aumentar o rendimento (SALAMA, 2020). Terceiro, diferentes micronutrientes alteraram adesão do material à parede da câmara. A viscosidade está relacionada a transição vítrea (T_g) do material. Quando a temperatura de entrada é inferior à T_g do material, o material adere-se mais a parede da câmara, por estar no estado borrachoso ($T_{inlet} > T_g$) (TONTUL; TOPUZ, 2017). Rożnowski e colaboradores avaliaram as propriedades do amido na presença de cobre e ferro. Eles descobriram que o cobre (II) diminuiu e o ferro (II) aumentou a viscosidade da dispersão (ROŻNOWSKI et al., 2016). Este comportamento pode explicar porque o CS-Cu apresenta menor rendimento, visto que o cobre diminui a viscosidade.

Tabela 6. Rendimento médio obtido para cada formulação

Material	Rendimento secagem (%)
CS-Cu	44,51 ($\pm 7,16$)
CS-Fe	39,54 ($\pm 3,33$)
CS-Mn	47,85 ($\pm 2,30$)

Dessa forma, para se determinar se houve alteração na proporção de CS/micronutriente nas microesferas (após secagem por atomização), misturou-se as triplicatas de cada micronutriente e a composição foi avaliada, em triplicata, a partir do perfil térmico obtido por TGA, Figura 7. As perdas de massa, em porcentagem, de cada etapa de degradação estão descritas na Tabela 7.

Figura 7 Curvas termogravimétricas (a, b, c) de TGA; (d, e, f) de dTG; (g, h, i) DRX pós pirólise das microesferas de CS/micronutriente

O processo de degradação térmica do sal FeSO₄·7H₂O, Figura 7 (a), pode ser dividido em 4 eventos, onde os três primeiros estágios de perda de massa estão relacionados à perda de água de hidratação, onde o mecanismo de desidratação

pode ser descrito com as reações 1, 2 e 3 (MASSET; POINSO; POIGNET, 2006; WANG; DEBELAK; ROTH, 2007). O 4º evento térmico ocorre o processo de decomposição de FeSO_4 em Fe_2O_3 , reação 4.

Já para o micronutriente $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o processo de degradação térmica pode ser dividido em 2 eventos, Figura 7 (b), onde o primeiro estágio de perda de massa está relacionado à perda de água de hidratação e o mecanismo de desidratação pode ser descrito com a reação 5 (GADALLA, 1984; TURNER; HALFPENNY; ROBERTS, 2017). A 2º etapa de degradação térmica está relacionada ao processo de decomposição de MnSO_4 em Mn_3O_4 descrito pela equação 6.

Para o micronutriente $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, o processo de degradação térmica pode ser dividido em 4 eventos, Figura 7 (c), onde os dois primeiros estágios de perda de massa estão relacionados à perda de água de hidratação e o mecanismo de desidratação pode ser descrito com as reações 7 e 8 (GADALLA, 1984; TURNER; HALFPENNY; ROBERTS, 2017). O 3º e 4º eventos térmicos estão relacionados com o processo de decomposição de CuSO_4 em CuO , e CuO em Cu_2O , descritos pelas reações 9 e 10, respectivamente.

Para os micronutrientes Fe e Mn, o processo de decomposição térmica é comum para as microesferas de CS/micronutriente. Dessa forma, utilizamos esta etapa de degradação térmica para calcular-se o teor de micronutriente na formulação pós secagem pelo *spray dryer*. Para o Cu, o evento de degradação térmica em que ocorreria a formação do CuO foi sobreposto ao de degradação térmica do amido, resultando na não separação dos eventos. Dessa forma, utilizamos a segunda decomposição, reação 10, para calcular-se o teor de micronutriente na formulação. A proporção teórica de CS/micronutriente é de 1:0,2 (g/g). O valor teórico de micronutriente era de 12,95 % para Fe, 12,91 % para Mn, e 13,31 % para Cu, respectivamente para os materiais CS-Fe, CS-Mn e CS-Cu. O teor experimental de micronutriente calculado foi de 11,52 % para Fe, 9,09 % para Mn, e 15,72 % para Cu.

Tabela 7 Perda de massa (%) em cada etapa de degradação. A faixa de temperatura em que o evento ocorreu está indicada entre parênteses

Material	Etapas de degradação ($\Delta m\%$)			
	I (T °C)	II (T °C)	III (T °C)	IV (T °C)
CS puro	8,39 (37-156)	68,89 (263-349)	-	-
FeSO₄.7H₂O	14,32 (32-102)	22,18 (102-167)	7,00 (227-297)	27,34 (502-676)
CS-Fe	11,65 (46-191)	26,16 (218-314)	42,25 (320-459)	14,87 (459-538)
CuSO₄.5H₂O	28,74 (39-138)	7,67 (182-273)	30,17 (586-757)	3,51 (891-947)
CS-Cu	12,06 (32-138)	72,60 (138-599)	*	1,88 (897-934)
MnSO₄.H₂O	10,19 (189-293)	43,56 (703-938)	-	-
Cs-Mn	12,87 (40-153)	56,02 (216-626)	13,58 (696-835)	-

*Para a formulação Amido-Cu, os eventos térmicos II e III ocorreram concomitantemente.

Em relação a estabilidade térmica do material, considerou-se o T_{onset} da etapa de decomposição, Figura 7. Todas as microesferas CS/micronutriente apresentaram

um decréscimo na estabilidade térmica em relação ao CS. Destaca-se duas etapas de decomposição, a T_{onset} da etapa de degradação do amido e a T_{onset} da etapa de degradação de sulfatos. A temperatura T_{onset} foi determinada através da dTG, onde considerou-se a temperatura qual o evento térmico iniciou. Primeiro, a presença de micronutrientes diminui a etapa de degradação do amido T_{onset} em 125 °C, 47 °C e 45 °C, respectivamente, para CS-Cu, CS-Mn, CS-Fe, Tabela 7. Segundo, o T_{onset} da degradação do sulfato diminui em 43 °C e 34 °C, respectivamente, para CS-Fe e CS-Mn, Tabela 7. Como o material CS-Cu não apresenta esta etapa, não foi possível fazer esta consideração. Du e colaboradores justificaram a diminuição da estabilidade térmica em decorrência da presença de sais inorgânicos, que diminuíram a cristalinidade do amido e do PVA, e o amido amorfo é mais acessível à degradação térmica (DU et al., 2019).

Nas curvas TGA teóricas, consideramos que não há interações entre os constituintes do material. A curva teórica de TGA permite avaliar se ocorreram interações entre o polímero e os micronutrientes, comparando-se com a TGA experimental. Se o TGA teórico difere dos experimentais, ocorreram interações (GIL et al., 2010). Todos os materiais apresentaram diferenças entre as curvas teóricas e experimentais, demonstrando interações entre o CS e os micronutrientes, Figura 7 (a, b, c). O evento que mais resultou em alterações foi a degradação térmica do CS para todas as formulações. O CS possui apenas uma única etapa de degradação bem definida. Além disso, observamos uma perda na estabilidade térmica, pois os eventos ocorreram em temperaturas mais baixas.

Para verificar-se a formação dos óxidos após o processo de degradação térmica, os sais puros e microesferas de CS/micronutriente foram pirolisados e analisados por DRX, Figura 7 (g, h, i).

Para o micronutriente Fe, Figura 7 (g), o padrão de difração encontrado é característico da formação de Fe_2O_3 (hematita) ($2\theta = 24,3^\circ, 33,3^\circ, 35,8^\circ, 41,0^\circ, 49,6^\circ, 64,1^\circ$), que corresponde aos planos (012), (104), (110), (113), (024), (300), respectivamente (VASILE et al., 2020). Para o micronutriente Mn, Figura 7 (h), o padrão de difração encontrado é característico do Mn_3O_4 (hausmannita) ($2\theta = 18,24^\circ, 29,1^\circ, 31,24^\circ, 32,54^\circ, 36,3^\circ, 38,2^\circ, 44,64^\circ, 50,02^\circ, 50,92^\circ, 54,08^\circ, 56,2^\circ$), que correspondem aos planos (101), (112), (200), (103), (211), (004), (220), (204), (105), (312), (303), respectivamente. Para o micronutriente Cu, Figura 7 (i), o padrão de difração encontrado é característico do CuO (tenorite) ($2\theta = 35,48^\circ, 36,34^\circ, 38,6^\circ$),

que corresponde aos planos (002), (111), (111), respectivamente, e Cu_2O (cuprite) ($2\theta = 29,48^\circ, 36,34^\circ, 42,16^\circ, 61,28^\circ$), que corresponde aos planos (110), (111), (200), (220), respectivamente (LIU et al., 2019; NASIHAT SHENO; MORSALI; WOO JOO, 2014). Para todos os materiais, as análises de DRX confirmaram a formação dos óxidos de cada um dos micronutrientes. Este resultado valida a metodologia utilizada, etapa de degradação térmica por TGA, para se determinar o teor de micronutriente nas microesferas.

2.4.4 Caracterização estrutural e morfológica das microesferas de CS/micronutriente

Aspectos estruturais das microesferas de CS/micronutriente foram avaliados através dos espectros de FTIR, Figura 8. As atribuições das bandas e número de onda são descritas na Tabela 8 (ABDULLAH et al., 2018; LUO et al., 2013; SHIVARAJU; VALLAYIL APPUKUTTAN; SUNNY KUMAR, 2019; ZANG; HOU; XU, 2011a). A interação entre sais inorgânicos e amido pode ser observada pela mudança da banda referente ao grupamento $-\text{OH}$ para maiores comprimentos de onda, como já reportado na literatura (ZHAO et al., 2019b). As bandas em 3422 e 3415 cm^{-1} correspondem ao grupo $-\text{OH}$ do amido puro e amido *spray dryer*, respectivamente. Para as microesferas contendo micronutriente este mesmo grupo se encontra em 3428 , 3427 e 3424 cm^{-1} para amido-Fe, amido-Mn e amido-Cu, respectivamente.

Figura 8 Espectros de FTIR (a) CS e microesferas de CS-puro CS/micronutriente; (b) Sais utilizados como fonte de micronutriente

Cada sal inorgânico refletiu em um maior ou menor deslocamento da banda – OH. Como todos os sais possuem a mesma valência, bem como mesmo ânion, o tamanho do raio iônico foi o fator que contribuiu para a mudança, onde a interação é mais forte para cátions menores (DU et al., 2019; ZHAO et al., 2019b). A ordem crescente de raio iônico hidratado para os sais é $\text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$, 0,198 nm, 0,210 nm e 0,217 nm (ERDEM; KARAPINAR; DONAT, 2004; MARCUS, 1988), respectivamente. As microesferas contendo Fe^{2+} e Mn^{2+} provocaram um deslocamento da banda –OH mais acentuado, demonstrando uma maior interação. Era esperado um maior deslocamento da banda –OH para as microesferas de amido-Cu pelo fato do Cu^{2+} possuir menor raio hidratado, o que não ocorreu. Isso pode ser explicado utilizando o conceito de ácido/base mole/dura. Ácidos duros tendem a interagir com bases duras, e ácidos moles tendem a interagir com bases moles. O

grupo –OH é uma base dura e o Cu^{2+} é um ácido mole/intermediário, o que justifica a interação ser mais fraca, bem como o menor deslocamento da banda –OH (ATKINS et al., 2010).

Tabela 8 Atribuições as bandas dos espectros de FTIR das microesferas e componentes puros

CS puro	CS Spray dryer	CS-Fe	CS-Mn	CS-Cu	Atribuições
3422	3415	3428	3427	3424	O–H
2930	2927	2924	2924	2929	C–H (CH_2)
1645	1645	1642	1641	1642	H–O–H (–OH)
1242	1240	-	-	-	CH_2 –OH
1159	1154	1157	1151	1156	C–O (C–C)
1083	1081	1080	1078	1078	C–O (C–O–H)
1014	1020	1021	1021	1021	C–O
930	931	932	932	937	α 1,4 ligação glicosídica (C–O–C)
765	762	761	761	762	C–C
-	-	603	603	605	SO_4^{2-}

A Figura 9 mostra a morfologia obtida por MEV das microesferas e de CS. A morfologia do CS, Figura 9 (a, b, c), apresenta-se de forma granular poligonal e superfície com microfissuras e poros, visíveis em maiores magnificações, Figura 9 (c). Os mesmos resultados foram descritos por Cai e colaboradores (CAI et al., 2014). As microesferas de CS-puro são côncavas e pouco esféricas, Figura 9 (d, e, f). A rápida evaporação do solvente, durante a secagem, causa esse tipo de morfologia, comum para partículas secas por *Spray Dryer* (DING et al., 2020; GARCÍA-TEJEDA et al., 2018). As microesferas apresentam integridade estrutural sem rachaduras ou poros após o processo de secagem.

Figura 9 Micrografias de MEV para (a, b, c) CS; (d, e, f) microesferas de CS-puro; (g, h, i) CS-Fe; (j, k, l) CS-Mn; (m, n, o) CS-Cu, com ampliações de 1,000x, 5,000x e 5,000

Para microesferas CS/micronutriente, cada nutriente alterou a morfologia de forma diferente, Figura 9 (d – o). As microesferas CS-Fe são mais aglomeradas e menos esféricas, em comparação com CS-Mn e CS-Cu. As microesferas CS-Mn têm morfologias semelhantes às CS-puras. As microesferas CS-Cu são mais esféricas e

possuem microesferas menores aderidas e microfissuras na superfície. Nossas hipóteses para diferentes morfologias são duas: (i) os sais alteraram a temperatura de evaporação do solvente, neste caso, a água, devido às propriedades coligativas. Assim, o solvente evaporou mais rápido para o CS-Fe, originando as microesferas côncavas e não esféricas; (ii) a interação sal-polímero, conforme discutido posteriormente, o Fe^{2+} interagiu mais com o CS, dificultando a formação de microesferas esféricas; (iii) o sal de ferro pode não ter sido encapsulado pelo CS.

Figura 10 Distribuição de tamanho de CS e microesferas (n = 46)

A Figura 10 mostra uma distribuição de tamanho unimodal e a Tabela 9 mostra o diâmetro médio, máximo e mínimo de CS e microesferas. Determinar-se o tamanho das microesferas é importante, pois este aspecto influencia o grau de intumescimento e a liberação de nutrientes no meio aquoso. O tamanho de partícula de CS diminuiu após o processo de gelatinização e secagem por pulverização (CS-puro), conforme relatado por Fu e colaboradores (2012). Quando o CS é aquecido a altas temperaturas e em excesso de água, ocorre o rompimento dos grânulos. Isso explica o diâmetro menor para CS-puro (SANTOS; FRANCO; LEONEL, 2020). As microesferas CS-Cu e CS-Mn com Cu e Mn não apresentam diferença de diâmetro do ponto de vista estatístico, e apresentam tamanho de partícula maior e distribuição de tamanho mais ampla. As microesferas CS-Fe têm um tamanho menor, semelhante ao CS-puro.

Tabela 9 Distribuição de tamanho de CS e microesferas (n = 46)

Material	Média (μm)	Máximo (μm)	Mínimo (μm)
CS	11,2 ($\pm 4,12$) ^a	18,6	4,35
CS-puro	2,36 ($\pm 1,69$) ^c	9,28	0,88
CS-Fe	2,59 ($\pm 1,97$) ^c	8,23	0,67
CS-Mn	7,66 ($\pm 3,48$) ^b	19,4	3,65
CS-Cu	7,67 ($\pm 4,74$) ^b	20,9	1,65

Médias com letras sobrescritas diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

2.4.5 Grau de intumescimento das microesferas de CS/micronutriente

A Figura 11 mostra o grau de intumescimento (GI), em porcentagem, para o CS e as microesferas, para determinar se as microesferas intumescem em água à temperatura ambiente. Após o teste, observamos que as partículas mantiveram sua integridade. Comparativamente, o material CS-puro inchou 10 vezes mais que o CS devido ao CS-puro ter sido previamente gelatinizado. O CS disperso em água na presença de calor (97 °C) resultou na perda da conformação do grânulo de CS. Assim, as cadeias poliméricas se abriram permitindo o intumescimento à temperatura ambiente (FU et al., 2012). Para CS, como as cadeias de amilose e amilopectina são organizadas em grânulos, sem o processo de gelatinização, o mesmo não incha à temperatura ambiente (insolúvel).

Figura 11 Grau de intumescimento de CS e microesferas

As microesferas de CS/micronutriente mostraram uma diminuição no GI em comparação com o CS puro, ou seja, CS-Fe < CS-Cu < CS-Mn < CS puro. O micronutriente diminuiu a mobilidade das cadeias, reduzindo o GI. Como todos os cátions usados neste trabalho têm a mesma carga (2+) e o mesmo ânion (SO_4^{2-}), o raio de hidratação dos cátions foi considerado, Cu^{2+} (0,198 nm) < Fe^{2+} (0,210 nm) < Mn^{2+} (0,217 nm) (ERDEM; KARAPINAR; DONAT, 2004; MARCUS, 1988). O íon Fe^{2+} tem menor raio menor comparado ao Mn^{2+} e forte interação com as cadeias poliméricas, conforme discutido na análise de FTIR. Assim, a mobilidade das cadeias poliméricas do CS diminui, limitando o intumescimento do CS-Fe. Além disso, a menor distribuição de tamanho do CS-Fe contribuiu para limitar o inchaço (FU et al., 2012). O Mn^{2+} possui o maior raio hidratado, separando as cadeias CS, facilitando a entrada de água e o processo de intumescimento. Cu^{2+} , entretanto, apesar de ter o menor raio, a interação entre o cátion e as cadeias CS poliméricas é fraca, conforme discutido nas análises de FTIR. A interação fraca facilitou o processo de intumescimento das cadeias CS poliméricas. Além disso, CS-Mn e CS-Cu têm uma distribuição de tamanho maior, o que contribuiu para um maior intumescimento do material (FU et al., 2012).

2.4.6 Liberação dos micronutrientes em água

A liberação de nutrientes na água é uma avaliação essencial para a melhor seleção de materiais. Podemos estabelecer relações entre as propriedades do material, o perfil e o mecanismo de liberação apresentado, bem como os fatores que o influenciam.

As microesferas CS/micronutriente apresentaram perfil de liberação semelhante, Figura 12. A liberação pode ser classificada como Burst bifásica e ocorre em dois estágios. Uma fase de “burst release” é definida como uma liberação rápida, e uma fase de “lei de potência” está relacionada à quantidade cumulativa de fertilizante liberada ao longo do tempo (YOO; WON, 2020).

A fase de “burst release” ocorreu nos primeiros 60 min, atingindo até 60% da liberação de nutrientes. O micronutriente Mn^{2+} tem liberação mais retardada dentro desse intervalo, seguindo a ordem crescente de liberação Mn^{2+} < Cu^{2+} < Fe^{2+} , com, respectivamente, 55, 70 e 91% liberados. Após 1 hora, ele entra na fase de lei de potência, onde a liberação de nutrientes é estabilizada; em cerca de sete horas, a

liberação atinge um patamar estável. O micronutriente liberado atingiu 100% em 8 dias.

Figura 12 Liberação dos micronutrientes em água

Podemos explicar o perfil de liberação de micronutrientes por dois aspectos, distribuição de tamanho e GI. Em primeiro lugar, o CS-Fe tem um tamanho de partícula menor, o que significa uma área superficial maior e, como consequência, a liberação ocorreu mais rapidamente. CS-Mn e Cs-Cu não têm uma diferença significativa no tamanho das partículas. Nesse caso, correlacionamos a diferença na liberação com o grau de intumescimento. CS-Mn inchou mais que CS-Cu (item 3.4), mostrando que a propriedade de intumescimento dos materiais interfere na liberação de nutrientes, melhor discutido no item 3.6.

Pereira e colaboradores desenvolveram um filme multicamadas de CMC/zeólita/macro e micronutriente. A liberação de nutrientes foi mais rápida para íons Fe, 80% em 24 h, e para Cu e Mn, cerca de 40% em 24 h (PEREIRA; BINOTTO; FAEZ, 2020). Skrzypczak e colaboradores desenvolveram um grânulo de micronutriente CMC/Na-alginato/ alfafa/Cu. A liberação de Cu foi de cerca de 20% em 7 dias (SKRZYPCZAK et al., 2019). Abedi-Koupai e colaboradores desenvolveram pellets de micronutriente EC/GMS/ Compritol/EVA/Fe. A liberação de Fe foi de cerca de 70% em 7 dias (ABEDI-KOUPAI et al., 2012). Em todos os casos, os íons Fe têm liberação mais rápida em comparação com Cu e Mn para diferentes matrizes de EEFs.

2.4.7 Cinética de liberação das microesferas de CS/micronutriente

Para compreender a cinética de liberação de micronutrientes, seis modelos foram ajustados para dados dos primeiros 60% da liberação (PEPPAS; SAHLIN, 1989; ZHANG et al., 2014): ordem zero, primeira ordem, Korsmeyer-Peppas, Peppas-Sahlin, Makoid-Banakar e Baker-Lonsdale. Para avaliar se o modelo se ajusta aos dados, utilizamos o coeficiente de determinação ajustado dos parâmetros (r^2_{ajustado}) e o Critério de Informação de Akaike (AIC), Tabela 10.

Diferentes modelos se ajustaram melhor a cada tipo de microesferas CS/micronutriente, com base no r^2_{ajustado} mais alto e no AIC mais baixo. Para CS-Fe, os modelos ajustados foram Makoid-Banakar e Peppas-Sahlin. Para CS-Cu, os modelos ajustados foram Makoid-Banakar, Peppas-Sahlin e Baker-Lonsdale. Para CS-Mn, os modelos ajustados foram Korsmeyer-Peppas, Baker-Lonsdale, Makoid-Banakar e Peppas-Sahlin. Nenhum deles ajustou-se para os modelos Zero e Primeira ordem.

O modelo Peppas-Sahlin ajustou-se a todos os materiais. Este modelo descreve a cinética que considera a difusão e o relaxamento da cadeia. O k_1 está relacionado à difusão e k_2 ao relaxamento da cadeia (BRUSCHI, 2015). Quando os valores constantes são negativos, há menor influência do fator cinético (ILANGO; ILANGO; KAVAIMANI, 2015). Para todos os materiais, o fator de difusão é mais proeminente. No entanto, há uma contribuição do relaxamento da cadeia durante a liberação. Entre os materiais, a influência de k_2 é mais ou menos significativa, demonstrada por um menor valor negativo do parâmetro. Observamos que o material com maior grau de intumescimento (CS-Mn) apresentou o menor valor negativo para k_2 , e o material com menor grau de intumescimento (CS-Fe) apresentou o maior valor negativo para k_2 . Quando a liberação foi mais influenciada pelo relaxamento da cadeia, houve uma liberação mais lenta, Figura 12.

Tabela 10 Parâmetros e estatísticas de diferentes modelos cinéticos ajustados aos dados de liberação de micronutrientes

Modelo	Parâmetros	Material		
		CS-Fe	CS-Mn	CS-Cu
Zero-ordem	k_0	22,37	23,005	25,95
	r^2_{ajustado}	0,3734	0,7852	0,6569
	AIC	79,16	64,56	72,34
Primeira-ordem	k_1	3,389	0,7690	1,523
	r^2_{ajustado}	0,9891	0,9378	0,9749
	AIC	42,56	52,35	48,91
Korsmeyer-Peppas	k	85,10	55,04	67,90
	n	0,1840	0,3840	0,3210
	r^2_{ajustado}	0,9638	0,9978	0,9864
	AIC	54,15	16,48	44,04
Peppas-Sahlin	k_1	148,7	65,69	100,6
	k_2	-54,37	-9,720	-27,40
	m	0,4530	0,5000	0,5240
	r^2_{ajustado}	0,9973	0,9997	0,9991
	AIC	27,22	4,786	19,29
Makoid-Banakar	k_{MB}	115,0	59,76	84,90
	n	0,3890	0,4710	0,4780
	c	0,1960	0,0620	0,1450
	r^2_{ajustado}	0,9971	0,9997	0,9989
	AIC	27,74	4,370	4,370
Baker-Lonsdale	k	0,1640	0,0720	0,1410
	r^2_{ajustado}	0,7576	0,9952	0,9923
	AIC	69,08	27,88	36,92

O modelo Makoid-Banakar é análogo ao Korsmeyer-Peppas quando o parâmetro c está próximo de zero. CS-Mn tem um valor de c próximo de zero, e o único material que o Korsmeyer-Peppas ajustou (ILANGO; ILANGO; KAVAIMANI,

2015; JAFRI et al., 2019). O modelo Baker-Lonsdale é derivado do modelo Higuchi e descreve a liberação de partículas esféricas (microesferas e microcápsulas) (BRUSCHI, 2015). O modelo foi ajustado para CS-Cu e CS-Mn, demonstrando que ambos os materiais são mais esféricos, conforme mostra a análise morfológica, Figura 9 (KASSEM; ABDALLAH; ELSHERIF, 2020). O parâmetro k corresponde ao coeficiente angular, a inclinação (BRUSCHI, 2015). Uma inclinação menor significa uma liberação mais lenta e constante. A comparação do parâmetro k obtido para CS-Cu e CS-Mn indica uma liberação mais lenta para Mn.

O modelo Korsmeyer-Peppas ajustou-se apenas ao material CS-Mn. O valor n indica um tipo de liberação quase Fickiana, indicando uma interação fraca entre o polímero-micronutriente (MARANI; BLOISI; PETRI, 2015). O maior valor de k_{KP} indica que ocorreu o efeito *burst*, ou seja, a liberação foi rápida nas primeiras horas (ILANGO; ILANGO; KAVAIMANI, 2015). Considerando que a liberação de Mn foi a mais lenta, certamente o efeito *burst* ocorreu para os demais nutrientes. Esse fenômeno é comum para materiais microparticulados devido ao tamanho das partículas (KIM; PACK, 2006; YOO; WON, 2020).

2.5 Considerações parciais

Nesta etapa do trabalho otimizou-se o processo de gelatinização do amido, bem com os parâmetros de secagem no equipamento *spray dryer* e, obteve-se microesferas de CS/micronutriente (Fe^{2+} , Cu^{2+} e Mn^{2+}). Pôde-se estabelecer uma condição experimental de gelatinização do amido, onde se considerou a viscosidade da solução, e, para o processo de secagem, o rendimento do processo. Foi possível estabelecer as melhores condições de obtenção das microesferas pela técnica de *spray-drying*. As imagens de MEV mostraram que diferentes sais atingem morfologias e distribuição de tamanhos distintas, com um tamanho médio variando de 2,36 a 7,67 μm . A distribuição de tamanho e a interação entre os sais e o polímero influenciaram o grau de intumescimento. As partículas maiores incharam mais para as microesferas CS / micronutriente, e as interações mais fortes reduziram o inchaço. Foi possível determinar o teor de micronutrientes experimental com TGA por meio da degradação térmica dos sulfatos em óxidos, com uma composição final de, respectivamente, 11,52, 9,09 e 15,72 % para Fe, Mn e Cu, comprovando que a composição mudou durante a secagem. A liberação de micronutrientes apresentou uma forma bifásica (dois estágios), liberando 55, 70 e 91% respectivamente para Mn,

Cu e Fe (fase *burst* de liberação), com cinética de liberação regida principalmente pelo modelo Peppas-Sahlin (adaptado a todos os materiais). Este resultado confirmou nossa hipótese de que um inchaço CS retarda a liberação. A liberação ocorreu mais lentamente quando ocorreu o inchaço por relaxamento da cadeia de polímero. Portanto, as microesferas desenvolvidas apresentam potencial para diminuir a perda de micronutrientes e abrir novas tendências de pesquisa sobre micronutrientes.

Capítulo 3

Matriz plastificada de PVA

3 Matriz plastificada de Poli (álcool vinílico)

3.1 Introdução

Nesta etapa buscou-se avaliar o processo de plastificação do polímero PVA com dois plastificantes, o glicerol e a ureia, bem como a mistura dos mesmos com água. Para tanto, os materiais foram obtidos por processamento térmico em câmara de mistura interna Reômetro de torque Haake. Realizou-se o processo de plastificação em quatro diferentes temperaturas de processamento, onde a eficiência de plastificação foi avaliada através da variação da temperatura de transição vítrea do PVA. Os materiais obtidos foram caracterizados térmica (DSC) e estruturalmente (FTIR e DRX). Os melhores materiais obtidos com cada um dos plastificantes foram escolhidos para serem utilizados na próxima etapa do projeto, incorporação das microesferas de CS/micronutriente e do macronutriente nitrato de potássio (fonte de K e N).

3.2 Material e métodos

3.2.1 Material

PVA com grau de hidrólise de 87–89 % (Neon), glicerol (Gli) (Synth, PA) e ureia (Synth, PA) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. A água utilizada foi a ultrapura (pH = 7,5), obtida pelo sistema de purificação de água Milli-q *Reference* da Merck-Millipore Sigma Direct-Q3.

3.2.2 Plastificação do PVA por processamento térmico em câmara de mistura interna

O processamento térmico do PVA foi realizado no equipamento Reômetro de torque Haake Poly OS (Thermo Fisher Scientific) em duas principais etapas, Figura 13. Na etapa 1 avaliou-se a possibilidade de processar o PVA puro ou PVA/amido sem a adição de nenhum aditivo. Na etapa 2 avaliou-se a plastificação do PVA utilizando três plastificantes diferentes, sendo água, e a mistura de Gli/água ou ureia/água na proporção 1:1.

Figura 13 Fluxograma das etapas de processamento do PVA

Na etapa 1, as condições de processamento testadas foram temperatura de 160 e 180 °C, rotação de 50 rpm. Na etapa 2, a proporção de PVA/plastificante foi 70:30. Para a plastificação do PVA avaliou-se as temperaturas 105, 120, 140 e 160 °C, rotação de 50 rpm e tempo de processamento de 5 min. Para plastificar o PVA, inicialmente incorporou-se o plastificante ao PVA, misturou-se os materiais e deixou-se a mistura em repouso por 24 h. Após, o material estava pronto para ser processado na câmara de mistura, Figura 14. Os materiais avaliados (e siglas utilizadas), bem como as condições de processamento estão descritas na Tabela 11.

Figura 14 Obtenção da matriz de PVA plastificada

Tabela 11 Formulações dos materiais desenvolvidos

Material*	Composição (%)					Condição de processamento
	CS	PVA	Água	Gli	Ureia	Temperatura (°C)
PVA-1		100				135
PVA-2		100				180
PVA/CS	30	70				180
PVA/água		70	30			160
PVA/G		70		30		160
PVA/U		70			30	160
G160		70	15	15		160
G140		70	15	15		140
G120		70	15	15		120
G105		70	15	15		105
U160		70	15		15	160
U140		70	15		15	140
U120		70	15		15	120
U105		70	15		15	105

3.3 Caracterização dos materiais obtidos

3.3.1 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises de DSC foram realizadas no Perkin Elmer 6000 disponível na Universidade Federal de São Carlos – *campus* Araras. As condições de análise foram isoterma de 1 min em 30 °C, primeiro aquecimento de 30 a 140 °C, resfriamento de 140 a –30 °C, isoterma de 1 min em –30 °C, segundo aquecimento de –30 a 220 °C ou –30 a 250 °C, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mLmin⁻¹, rampa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min⁻¹. A cristalinidade foi calculada utilizando-se a Equação 3, onde ΔH_m é a entalpia do PVA experimental, ΔH_m° é a entalpia do PVA 100 % cristalino e w é a fração de PVA na amostra.

$$\text{Equação 3 } X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ \times w} \times 100$$

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

As análises de FTIR foram realizadas no Espectrômetro TERSOR II (Bruker) disponível na Universidade Federal de São Carlos – *campus* Araras. As condições de análise foram varredura na região de 400 a 4000 cm⁻¹, acúmulo de 64 varreduras

e resolução de 4 cm^{-1} . Para os filmes de PVA plastificado foi utilizado o módulo de reflexão total atenuada (ATR) no FTIR.

3.3.3 Difratometria de raios-X (DRX)

Para as matrizes plastificadas de PVA, as condições de análise foram varredura na faixa angular de 2θ (2 a 50°), com passo angular de 1° min^{-1} , com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{ \AA}$) tensão de 45 kV e corrente de ânodo de 40 mA. Preparo de amostra: obteve-se filmes através do processo de prensagem à quente (Tecnal modelo TE – 098 E1) a temperatura depende da utilizada no processamento, com pressão de 3 ton durante 5 min.

3.4 Resultados e discussão

3.4.1 Avaliação do processo de plastificação do PVA

Inicialmente avaliou-se a possibilidade de processar o polímero PVA sem a adição de plastificante em duas temperaturas de processamento, 160 e 180 °C. Entretanto, isso não foi possível visto que o PVA não chegou a fundir na câmara de mistura durante o processamento, o que demonstrou a necessidade do uso de plastificante. Isto pode ter acontecido devido a presença de ligações tipo interação de hidrogênio entre os grupos $-\text{OH}$ das cadeias poliméricas do PVA. Além disso, o PVA é um polímero termoplástico de difícil processamento (TANG; ALAVI, 2011). Para solucionar-se este problema, a principal alternativa é o uso de plastificantes, que diminuem as forças intermoleculares entre as cadeias, tendo como consequência a redução da temperatura de fusão do polímero. Na literatura o plastificante mais utilizado é o glicerol, mas o mesmo foi apontado como um possível contaminante do solo, dificultado o crescimento das plantas (RYCHTER et al., 2016; TANG; ALAVI, 2011). Dessa forma, propôs-se também avaliar a combinação de glicerol e água (1:1) e uso da ureia ou a combinação de ureia e água (1:1) como agente plastificante.

Em relação ao perfil de torque obtido, Figura 15, ao se adicionar o PVA + plastificante à câmara de mistura, há um aumento do torque durante 1 min 30 s, relacionado à força necessária para os rotores girarem e cisalharem o material. Após, atingiu-se um platô estável, exceto à matriz plastificada apenas com água. As condições de processamento foram 160 °C, 50 rpm durante 5 min. Para a matriz plastificada apenas com glicerol ou ureia, os valores de torque obtidos são menores

e constantes, mostrando que o material fluía na câmara de mistura, não deixando espaços vazios, que fazem o torque oscilar. Para as combinações de plastificante/água os valores de torque obtidos no platô estável foram mais altos o que indica um material mais rígido, e mais constantes com ureia do que glicerol. Para a matriz plastificada apenas com água, os valores de torque obtidos foram mais altos em relação a todos os outros e mais variáveis, e não atingiu um platô estável até o término do processamento. Zhiqiang e colaboradores avaliaram o uso de diversos plastificantes para plastificar o PVA, como glicerol, glicerol e água, somente água. Seus resultados indicaram que plastificar o PVA com glicerol era mais efetivo, bem como sugeriram que a mistura de glicerol e água era o processo mais eficiente (LIU et al., 1999).

Figura 15 Perfil de torque do PVA plastificado com diferentes plastificantes

Com base nas curvas de torque, foram escolhidas as combinações de plastificante/água para plastificar o PVA, mesmo que formulações contendo apenas glicerol e ureia apresentaram torques mais estáveis. Como o objetivo era diminuir a quantidade de glicerol utilizado, para ficar comparativo, também se optou por utilizar a combinação ureia/água.

Figura 16 Materiais obtidos após o processamento em câmara de mistura

Os materiais processados com glicerol em 160 °C apresentaram uma coloração amarela, Figura 16, o que, segundo a literatura, pode indicar início de degradação térmica (PHUNG, 1998; ZANELA et al., 2018). Para avaliar este problema, processou-se os materiais em 105, 120, 140 e 160 °C (GRANDE; PESSAN; CARVALHO, 2015; LIU et al., 2016; TIAN et al., 2017; ZHOU et al., 2009), Figura 17.

Em relação a plastificação, Figura 17 (a), para ambos os plastificantes, quanto maior a temperatura de processamento, menor o torque obtido, devido a diminuição da viscosidade do material na câmara de mistura. Para a matriz plastificada com ureia, o torque durante o processamento foi mais estável e com menores valores no patamar, Figura 17 (c). Já para a matriz plastificada com glicerol, o torque é mais estável apenas nas temperaturas de 160 e 140 °C, para temperaturas de 120 e 105 °C, não havia energia necessária para amolecer o material, aumentando a viscosidade e, consequentemente, o torque.

Figura 17 Curvas de torque (a) PVA plastificado com glicerol, (b) Platô estável adquirido ao final do processamento para PVA plastificado com glicerol, (c) PVA plastificado com ureia e (d) Platô estável adquirido ao final do processamento para PVA plastificado com ureia

Para avaliar qual a melhor temperatura para plastificar o PVA, foi considerada a temperatura de transição vítrea (T_g), Figura 18, levando-se em consideração que quanto menor a diminuição da T_g mais eficaz foi o processo de plastificação.

Para o PVA plastificado com glicerol, Figura 18 (a), houve uma diminuição da temperatura T_g em relação ao PVA_{puro} em todas as temperaturas avaliadas, mas não de forma linear, Tabela 12. A menor T_g foi encontrada utilizando a temperatura de processamento de 140 °C, sendo também uma das temperaturas que apresentaram torque estável durante o processamento. Em relação ao PVA plastificado com ureia, não houve uma redução significativa na T_g , Tabela 12, pois as interações formadas entre a ureia e as cadeias do PVA são mais fortes (MA; YU; WAN, 2006). De modo geral, o PVA plastificado com glicerol/água apresentou torque menos estável, mas maior redução na temperatura T_g , e o PVA plastificado com ureia/água apresentou torque mais estável, mas menor redução na T_g .

Figura 18 Curvas DSC (2º aquecimento) do PVA plastificado em diferentes temperaturas de processamento utilizando plastificantes (a) glicerol/água e (b) ureia/água

Em relação a T_m e X_c dos materiais obtidos, Tabela 12, para o PVA plastificado com glicerol, houve uma redução da T_m comparando-se com o PVA puro. Isto ocorreu, pois, o glicerol é uma molécula pequena que consegue facilmente permear entre as cadeias do PVA. Como resultado, forças atrativas polares são estabelecidas entre o plastificante e os segmentos das cadeias poliméricas, rompendo as interações entre cadeia, tendo como consequência principal a redução da cristalinidade do PVA (GOHIL; BHATTACHARYA; RAY, 2006; XIANG et al., 2018; ZHOU et al., 2009). Já para o PVA plastificado com ureia, Tabela 12, as novas interações formadas entre o plastificante e o polímero são mais fortes, o que resultou em um aumento da T_m , bem como reduziu a mobilidade das cadeias da fase amorfa, tendo como consequência uma T_g mais alta, bem como o aumento da X_c do polímero (MA; YU; WAN, 2006).

Tabela 12 Propriedades térmicas do PVA plastificado em diferentes temperaturas utilizando dois plastificantes (2º aquecimento)

Material		T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	X_c (%)
PVA _{puro}		43,96	186,4	42,14	30,40
Glicerol	G160	20,14	171,7	12,74	13,13
	G140	15,13	167,3	12,67	13,06
	G120	21,00	172,5	22,89	23,59
	G105	16,19	182,0	12,06	12,42
Ureia	U160	46,03	205,1	51,11	52,68
	U140	38,15	204,8	44,78	46,16
	U120	36,53	207,5	61,63	63,52
	U105	32,40	205,3	31,45	32,42

3.4.2 Caracterização estrutural da matriz plastificada

O PVA possui dois principais picos cristalográficos, Figura 19, referentes a fase cristalina em 19,72° e 22,7°, que correspondem aos planos (101) e (200), respectivamente (XIANG et al., 2018). Para ambos os plastificantes usados não houve o aparecimento de novas fases cristalinas, o que indica que os plastificantes permearam as cadeias poliméricas do PVA sem alterar os planos cristalográficos.

Entretanto, verifica-se que os picos ficaram menos definidos, mais alargados como consequência da amorficidade do material, como observado também pela diminuição dos valores de X_c para PVA plastificado com glicerol. Apesar de observarmos também picos menos definidos para PVA/ureia e aumento de X_c podemos atribuir este resultado a formação de diferentes cristalitos (como observado pela formação de vários picos no DSC) e o alargamento dos picos no DRX. Além disso, para o PVA plastificado com ureia não houve o aparecimento do pico de difração referente a ureia, o que demonstra que a ureia não está em uma fase individual, mas interagindo com o PVA de forma homogênea (não houve separação de fase) (YAN et al., 2015).

Figura 19 Difratogramas do PVA plastificado com (a) glicerol; (b) ureia; para diferentes temperaturas de processamento

Em relação a caracterização por FTIR, Figura 20 (a) e Tabela 13, para o PVA plastificado com glicerol, não há mudanças significativas nas bandas (SUKUDOM et al., 2019). Houve um deslocamento da banda -CH_2 para menores números de onda. Para o grupo C-O remanescente do PVA não hidrolisado do acetato de vinila (GOHIL; BHATTACHARYA; RAY, 2006) houve um pequeno deslocamento para maiores números de onda e a banda em 1023 e 1732 cm^{-1} (para o PVA puro) ficou mais fina e mais evidente, o que também foi reportado em outros trabalhos (GOHIL; BHATTACHARYA; RAY, 2006; SUKUDOM et al., 2019). A banda em 1732 cm^{-1} corresponde ao grupo funcional C=O remanescente do PVA não hidrolisado do acetato de vinila.

Figura 20 Espectros de FTIR dos componentes puros e para o PVA plastificado com (a) glicerol; (b) ureia; para diferentes temperaturas de processamento

Para o PVA plastificado com ureia ocorreram diversas mudanças significativas nas bandas. A banda --OH do PVA perdeu a conformação característica do grupo funcional, adquirindo o aspecto da ureia (grupo --NO_2). Para o PVA plastificado em $160\text{ }^\circ\text{C}$, a banda está menos definida, comparado as outras temperaturas. O grupo funcional C=O está presente no PVA parcialmente hidrolisado (grupo acetato de vinila) e da ureia. Estas duas bandas, apesar de vibrarem em comprimentos de onda próximos, não se sobrepuseram.

O grupo --OH deslocou para comprimentos de onda menores para o PVA plastificado. Isso pode ser explicado por novas ligações de hidrogênio mais estáveis tenham sido formadas entre os grupos do plastificante (C=O ou --NH_2) com os grupos --OH do PVA (VERSINO; URRIZA; GARCÍA, 2019; YAN et al., 2015). Comparando-se o deslocamento da banda --OH para o plastificante glicerol e ureia, o deslocamento da banda foi mais significativo para o plastificante ureia, devido a eletronegatividade da ureia ser maior, interação mais forte (NI; WANG; ZHAO, 2017; YAN et al., 2015).

Estes aspectos explicam o comportamento térmico dos materiais. Como as novas ligações de hidrogênio formadas entre a ureia e o PVA são mais fortes, houve um aumento da T_g , bem como da T_m , pois a energia necessária para fundir o material era maior. Já para o PVA plastificado com glicerol, a interação é mais fraca, resultando em uma diminuição da T_g mais significativa, bem como do ponto de fusão, pois as cadeias estavam menos rígidas.

Tabela 13 Atribuições as bandas dos espectros de FTIR da matriz de PVA plastificada com glicerol e ureia em diferentes temperaturas de processamento

	PVA	160 °C	140 °C	120 °C	105 °C	Atribuição
Ureia	3311	3209	3216	3217	3215	–OH
	2938/2910	2918	2923	2923	2940/2914	–CH ₂
	1087/1023	1087/1045	1090/1045	1088/1045	1090/1045	C–O
	1732/1712	1711	1715	1674	1717	C=O (PVA)
	-	1664	1658	1621	1671	C=O (ureia)
	-	1622/1433	1624/1443	1621/1460	1622/1459	N–H
	-	3338	3346	3428/3339	3432/3339	–NH ₂
Glicerol	3311	3302	3000	3302	3000	–OH
	2938/2910	2917/2848	2921/2853	2920/2853	2920/2851	–CH ₂
	1087/1023	1091/1040	1091/1035	1091/1035	1091/1038	C–O
	1732/1712	1729/1714	1734/1712	1731/1712	1729/1714	C=O

3.5 Considerações parciais

Nesta etapa do trabalho buscou-se avaliar o processo de plastificação da matriz de PVA com os plastificantes glicerol e ureia. Para tanto, quatro temperaturas de processamento foram avaliadas, para o PVA plastificado com glicerol, a temperatura ideal foi a 140 °C, pois apresentou menor T_g . Para o PVA plastificado com ureia, a temperatura ideal foi a 105 °C, pois apresentou a menor T_g . Entretanto, como neste caso, a diminuição da T_g não foi tão significativa, optou-se por utilizar a mesma condição de processamento do PVA plastificado com glicerol para seguir os próximos estudos. Outro aspecto que justifica a escolha da temperatura é o perfil de torque mais estável do material PVA/U140, comparando-se ao material PVA/U105. Além disso, através das caracterizações por FTIR e DRX, pôde-se compreender o perfil térmico dos materiais (DSC), onde interações mais fortes foram estabelecidas entre o plastificante e as cadeias poliméricas quando se utilizou a ureia.

Capítulo 4

Obtenção de matriz plastificada de PVA contendo
macro e micronutrientes

4 Obtenção de matriz plastificada de PVA contendo macro e micronutrientes

4.1 Introdução

Neste capítulo será descrito os resultados referentes ao processamento da matriz de PVA plastificada com glicerol e ureia, contendo nitrato de potássio (KNO_3) como fonte de macronutriente (K e N), e as microesferas de amido como fonte de micronutriente (Cu, Fe, Mn). Inicialmente procuramos determinar as melhores condições de processamento na câmara de mistura do equipamento Reômetro de Torque Haake. Variamos o tempo de permanência do material na câmara de mistura avaliando-se a temperatura de transição vítrea e aspectos organolépticos (visual) do material. Realizou-se caracterizações térmica (DSC), morfológica (MEV) e estruturais (FTIR e DRX). Os materiais foram, também, avaliados quanto a liberação em água dos nutrientes.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Material

PVA com grau de hidrólise de 87–89 % (Neon), glicerol (Gli) (Synth e Dinâmica, PA) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. O fertilizante nitrato de potássio (KNO_3) (Yara Brasil) foi macerado e, após, passou-se pela peneira com malha de 120 mesh (0,125 mm), obtendo-se partículas com 0,125 mm ou menores. As microesferas utilizadas foram obtidas conforme descrito no capítulo 2. A água utilizada foi a ultrapura (pH = 7,5), obtida pelo sistema de purificação de água Milli-q Reference da Merck-Millipore Sigma Direct-Q3.

4.2.2 Proposta de formulação

A Tabela 14 mostra a formulação proposta para os materiais mono e multielementares. Esta proposta de formulação foi baseada no material comercial Basacote Plus 3M®, produzido pela empresa Compo Expert. Entretanto, avaliando-se a porcentagem de micronutriente na formulação comercial, consideramos que o teor poderia ser maior na formulação proposta no presente trabalho.

Tabela 14. Formulações propostas para os materiais mono (Macro) e multielementares (Multi, Micro)

Componente		Macro	Micro	Multi	Basacote®
		(%)			
Nutrientes	K ₂ O	16,0	-	16,0	16,0
	NO ₃ ⁻	4,27	-	4,27	5,00
	Fe	-	1,00	1,00	0,15
	Cu	-	1,00	1,00	0,05
	Mn	-	1,00	1,00	0,06
	S	-	1,66 ^a	1,66 ^a	10,0
Polímeros	Amido	-	14,9	14,9	-
	PVA	55,9	56,3	42,1	-
	Glicerol ou ureia	11,9	12,1	9,00	-
	Água	11,9	12,1	9,00	-
Total		100	100	100	-

^aS proveniente do SO₄⁻ dos micronutrientes

4.2.3 Desenvolvimento da formulação Micro utilizando os plastificantes glicerol e ureia

Nesta etapa buscamos avaliar a possibilidade de se incorporar todos os nutrientes em uma formulação única, utilizando uma matriz de PVA plastificada com glicerol ou ureia. A metodologia utilizada foi a descrita no item 3.2.2. A mistura de PVA/plastificante, KNO₃ e microesferas de CS/micronutriente foi adicionada à câmara de mistura do Reômetro de torque Haake (Thermal Scientific), onde as condições experimentais foram, temperatura de 140 °C, rotação de 50 rpm, e tempo 4,5 min.

4.2.4 Avaliação dos parâmetros de processamento das formulações

Para as formulações Macro, Micro e Multi, avaliou-se dois aspectos, a melhor forma de incorporar o KNO₃ ou microesferas à matriz, e o tempo de retenção do material à câmara de mistura. Em relação ao tempo de retenção, alíquotas do material foram retiradas a cada 2,5 min de processamento, a fim de examinar de

forma organoléptica (visual) a incorporação dos materiais e caracterizar por DSC para determinar-se a temperatura de transição vítrea.

Em relação a metodologia de incorporação dos materiais à matriz polimérica PVA, para o macro: (I) adicionou-se o macro após 2,5 min de retenção da matriz à câmara de mistura (Macro 1); (II) misturou-se o macro à matriz e adicionou-se a mistura à câmara (Macro 2). Selecionada a metodologia II, as formulações Micro e Multi/processado (Multi/P) foram obtidas utilizando esta metodologia. As condições de processamento foram 160 °C, 50 rpm, e tempo de 5 a 12,5 min, o tempo necessário para atingir um platô estável do torque.

4.2.5 Desenvolvimento de materiais comparativos

Foram propostos dois materiais comparativos à formulação Micro: (i) Micro-sal, que possui a mesma formulação do material Micro, mas o micronutriente não foi encapsulado pelo amido, o sal foi adicionado à matriz e processado; (ii) Micro-estufa, onde a dispersão de CS/micronutriente foi seca em estufa e não pela técnica de Spray-Drying. As condições de secagem foram 30 °C, 15 mL em barquinhas de Polipropileno (PP) até completa evaporação do solvente. As condições de processamento utilizadas foram as mesmas para a obtenção do compósito com formulação denominada Micro.

4.2.6 Obtenção de filmes por moldagem por compressão

Para a obtenção de filmes, os materiais foram prensados termicamente da seguinte forma: colocou-se o material (compósito Micro ou Macro) entre duas placas de alumínio e filmes de teflon®, Figura 21, onde as condições foram temperatura 165 °C para o material Macro, 175 °C para o material Micro, pressão de 3 ton durante 3 min. Após, os materiais foram cortados utilizando um cortador, obtendo-se filmes circulares de dois tamanhos, 15 mm e 25 mm de diâmetro. O material Multi/Multicamadas (Multi/M) é composto por multicamadas, filmes externos compostos do material Macro (25 mm) e um filme interno composto do material Micro (15 mm), Figura 21. Os três filmes foram prensados nas condições, temperatura de 165 °C, pressão de 3 ton durante 1 min, utilizando as placas de alumínio e filmes de teflon®.

Figura 21 Moldagem por compressão dos materiais (a) Macro e micro; (b) Multi/M

Fonte: autora

4.2.7 Teste de liberação em água de macro e micronutrientes

O teste de liberação em água foi realizado conforme descrito no item 2.4.6. Determinou-se o K^+ pela técnica Fotometria de chama (Digimed), e o NO_3^- por Espectroscopia de UV-Vis (GENESYS 10S, Thermo Scientific), onde utilizou-se o kit de determinação de nitrato (Alfakit) pela metodologia NTD. Determinou-se os micronutrientes (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) por Espectrometria de Absorção Atômica (Perkin Elmer – PINAACLE 900T), no Laboratório de Análise Química de Solos e Planta – UFSCar – CCA.

4.3 Caracterização dos materiais obtidos

4.3.1 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises de DSC foram realizadas no Perkin Elmer 6000 disponível na Universidade Federal de São Carlos – *campus* Araras. As condições de análise foram isoterma de 1 min em 30 °C, primeiro aquecimento de 30 a 140 °C, resfriamento de 140 a -30 °C, isoterma de 1 min em -30 °C, segundo aquecimento de -30 a 220 °C, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL min⁻¹, rampa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min⁻¹.

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no Espectrômetro TERSOR II (Bruker) disponível na Universidade Federal de São Carlos – *campus* Araras. As condições de análise foram varredura na região de 400 a 4000 cm^{-1} , acúmulo de 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Preparo de amostra: foram preparados filmes conforme descrito no item 4.2.6 utilizando o módulo de reflexão total atenuada (ATR).

4.3.3 Difratometria de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no Difratometro de Raio X MiniFlex600 (Rigaku), disponível na Universidade Federal de São Carlos – *campus* Araras. As condições de análise foram varredura na faixa angular de 2θ (2 a 90°), com passo angular de 1° min^{-1} , com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) tensão de 45 kV e corrente de ânodo de 40 mA. Preparo de amostra: foram preparados filmes conforme descritos no item 4.2.6

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL/modelo JSM7500F) foi realizada no Instituto de Química na UNESP Araraquara. A tensão de aceleração usada foi de 2,0 kV, com ampliações de 1,000x, 5,000x e 10,000x. Preparo de amostra: foram preparados filmes conforme descritos no item 4.2.6 com dimensões de 1x 1 cm (para análise da secção transversal) e 0,5 x 0,5 cm (para análise da superfície). Para a análise da secção transversal, os materiais foram criofraturados com nitrogênio líquido. Os filmes foram aderidos a uma fita de carbono dupla face, e recobriu-se as superfícies com uma fina camada de ouro.

4.4 Resultados e discussão

4.4.1 Formulação Micro utilizando os plastificantes glicerol e ureia

Nesta etapa buscou-se avaliar se seria possível seguir com os dois tipos de plastificantes, glicerol e ureia, e processar os três micronutrientes juntos (presentes na microesfera). Dessa forma, preparou-se dois materiais utilizando a formulação Micro, Tabela 14, um utilizando o glicerol e, outro, utilizando a ureia como plastificante. A Figura 22 (a) mostra o perfil do torque durante o processamento. Observa-se que o perfil de torque foi diferente ao se utilizar diferentes plastificantes. Para o material com glicerol, os valores do torque foram mais estáveis e menores até

2,5 min, o que indica menor viscosidade, favorecendo a incorporação das microesferas. Entre 2,5 e 3,5 min, houve um aumento do torque, formando-se um pico alargado. Para o material com ureia, os valores do torque foram menos estáveis e mais altos, onde atingiu-se um platô estável em 2,5 min de processamento.

Figura 22 Processamento PVA/plastificante/Micro (a) Curvas de torque; (b) Material plastificado com ureia; (c) Material plastificado com glicerol

Avaliando-se de forma organoléptica os materiais obtidos após o processamento, Figura 22 (b, c), verificou-se que a plastificação com ureia proporcionou degradação, demonstrado pela coloração escura e fragilidade do material. Para o material plastificado com glicerol, as microesferas parecem bem incorporadas, demonstrada pela homogeneidade de cor, e sem pontos visíveis de aglomeração. Dessa forma, o plastificante selecionado foi o glicerol, pois não seria possível dar continuidade ao trabalho utilizando a ureia.

4.4.2 Avaliação do novo glicerol

Durante o desenvolvimento do projeto, o plastificante glicerol utilizado perdeu a validade. Dessa forma comprou-se um novo plastificante de uma marca diferente. Para avaliar se o processo de plastificação do polímero PVA seria o mesmo, decidimos reavaliar a temperatura de processamento, 160 e 140 °C.

Figura 23 mostra o perfil de torque para o PVA plastificado em duas temperaturas diferentes. O tempo de processamento foi determinado quando o

torque atingisse um platô estável. Observa-se que o platô estável foi atingido quando a temperatura da câmara atingia a temperatura estabelecida (linha tracejada no gráfico). O PVA processado em 160 °C apresentou um perfil de torque mais estável, comparado ao PVA plastificado em 140 °C. Isto significa que o PVA fluía melhor dentro da câmara, condição melhor para posteriormente incorporar as microesferas, bem como o macronutriente. Vale ressaltar que o glicerol recém-adquirido resultou em um melhor processo e, então, isto deve ser algo a ser considerado.

Figura 23 Curvas de torque para o PVA plastificado com glicerol em 140 e 160 °C

Figura 24 mostra as curvas de DSC para o PVA processado em duas temperaturas diferentes. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi o parâmetro utilizado para avaliar o processo de plastificação. A T_g foi calculada através do ponto de inflexão, estabelecido através de duas tangentes traçadas acima e abaixo da transição. Para tanto, foi utilizado o software do equipamento DSC. Observa-se que os novos valores de T_g obtidos são menores que anteriormente (20,14°C para 13,17°C e 15,13 para 14,60°C, para $T=160^\circ$ e 140° , respectivamente). Anteriormente, a temperatura escolhida era 140 °C, entretanto, ao mudar o glicerol, alterou-se o comportamento do material. Dessa forma, a temperatura de processamento para as formulações posteriores será em 160°C.

Figura 24 Curvas de DSC (2º aquecimento) para PVA plastificado com glicerol

4.4.3 Avaliação dos parâmetros de processamento das formulações

Inicialmente buscamos avaliar a forma de incorporação do macronutriente à matriz plastificada de PVA. Dessa forma, propôs-se duas metodologias, (I) primeiro o PVA seria plastificado e, depois de 2,5 min de retenção do material na câmara, o KNO_3 seria incorporado (Macro 1). Esta metodologia buscava garantir que o processo de plastificação não fosse comprometido. Já a metodologia (II) avaliou-se a influência do KNO_3 no processo de plastificação do PVA, já que o mesmo já seria misturado ao PVA/plastificante antes do processamento (Macro 2).

Figura 25 (a) mostra o perfil de torque durante o processamento para as metodologias I e II. Observa-se que, o perfil de torque entre os materiais, é distinto até 3 min. Analisando-se o perfil de torque até 2,5 min, o valor médio de torque para Macro 1 foi 15,31 Nm ($\pm 3,06$), e para Macro 2 foi 7,7 Nm ($\pm 2,8$). Misturar o KNO_3 à matriz antes do processamento diminuiu o valor de torque, o que significa menor viscosidade, condição favorável para incorporação do nutriente. Trabalhos anteriores do grupo mostraram que o KNO_3 pode atuar como plastificante de PHB (FRANÇA et al., 2021; SOUZA et al., 2019). Figura 25 (b e c) mostra o aspecto dos materiais obtidos ao final do processamento. Avaliando-se de forma organoléptica os materiais,

o KNO_3 foi melhor incorporado quando se utilizou a metodologia II. Este resultado corrobora o perfil de torque apresentado.

Figura 25 (a) Perfil de torque para os compósitos com macronutriente; (b) Macro 1; (c) Macro 2

Figura 26 (a) mostra o perfil de torque para os compósitos contendo microesferas de CS/micronutriente. Como a metodologia II foi a melhor para a incorporar o KNO_3 , nesta etapa buscamos avaliar o tempo necessário de retenção do material à câmara de mistura. Dessa forma, avaliamos dois tempos 5 e 10 min. Após 5 min de processamento, observa-se um aumento dos valores de torque, o que indica um aumento da viscosidade do material, bem como uma maior variação do valor do torque. Figura 26 (b e c) mostra o aspecto dos materiais obtidos ao final do processamento. Avaliando-se de forma organoléptica os materiais, o compósito processado por 10 min, Figura 26 (b), é mais rígido e menos flexível que o processado por 5 min, Figura 26 (c). Este resultado já era esperado visto o perfil de torque dos dois compósitos.

Figura 26 (a) Perfil de torque para os compósitos com micronutriente; (b) Micro 1; (c) Micro 2

Figura 27 (a) mostra o perfil de torque para o compósito constituído por macro e micronutriente, Multi/P. Inicialmente seguiu-se a metodologia II e, após 2,5 min, adicionou-se as microesferas contendo micronutriente. Após 0,5 min ocorreu um rápido decaimento do valor de torque, o que é um indicativo de degradação da amostra. A Figura 27 (b) mostra o aspecto do material obtido após o processamento. Avaliando-se de forma organoléptica, a presença da coloração escura corrobora com o perfil de torque, a amostra degradou durante o processamento. Dessa forma, não foi possível processar uma formulação multielementar contendo macro e micronutriente.

Figura 27 (a) Perfil de torque do compósito multielementar, contendo macro e Microesferas de CS/micronutrientes; (b) Multi/P

Para se avaliar a plastificação da matriz de PVA nos compósitos Macro 1, Macro 2 e Micro 1, alíquotas dos materiais foram retiradas a cada 2,5 min de processamento, a fim de avaliar a temperatura T_g . Figura 8 mostra as curvas de DSC para os compósitos feitos.

Analisando-se as curvas do material Macro 1, Figura 8 (a), observa-se um pequeno aumento na temperatura T_g , comparado ao PVA plastificado ($T_g = 13,17^\circ\text{C}$), Figura 24. Entretanto, o PVA continua plastificado mesmo após a incorporação do KNO_3 à formulação. Já para Macro 2, Figura 8 (b), inicialmente há um aumento da temperatura T_g , entretanto, após 5 min de processamento, a mesma encontra-se em $18,86^\circ\text{C}$, valor próximo ao compósito Macro 1 em 7,5 min (5 min após a incorporação do KNO_3 à formulação). Podemos afirmar que são necessários 5 min de processamento para que o PVA possa ser plastificado na presença do KNO_3 desde o início do processamento. Após 7,5 min de processamento, para Macro 1, houve uma diminuição da T_g , para Macro 2, houve um aumento da T_g . Este aumento da T_g está relacionado a perda de mobilidade das cadeias poliméricas, o que pode ser um indicativo de interação entre o nutriente e a matriz, ou uma consequência do tempo de retenção do material à câmara de mistura, em conjunto com o cisalhamento do material. Avaliando-se a T_g do compósito com micronutrientes, Figura 28 (c), podemos confirmar que o tempo de processamento de 5 min é ideal, visto que, após esse tempo, houve um aumento da T_g . Este aumento corrobora com o aumento do

torque em 7,5 min, indicando aumento de viscosidade, perda de mobilidade das cadeias. Além disso, são necessários 5 min para que a matriz de PVA plastifique na presença das microesferas de CS/micronutrientes, assim como para a formulação Macro.

Já nas curvas de DSC do compósito Multi/P, Figura 28 (d), dois aspectos são observados. Primeiro, houve um aumento significativo da T_g para este material, comparando-se com PVA plastificado, bem como os compósitos Macro e Micro, o que é um indicativo de aumento da viscosidade e perda da mobilidade das cadeias poliméricas. Segundo, após 200 °C, dá-se o início ao pico referente a degradação térmica, não presente nas curvas de DSC dos outros materiais. Este aspecto pode indicar que o material degradou durante o processamento. Além disso, não há o aparecimento de um pico referente fusão.

Figura 28 Curvas de DSC (2° aquecimento) (a) Macro 1; (b) Macro 2; (c) Micro; (d) Multi/P; (e) Ampliação da região do gráfico do material Micro

4.4.4 Aspectos morfológicos dos compósitos

Os compósitos desenvolvidos foram caracterizados quanto a aspectos morfológicos referentes à superfície e secção transversal (fratura), Figura 29. O material PVA plastificado, Figura 29 (a, b), apresenta uma superfície homogênea,

com regiões lisas e rugosas. Esta região mais rugosa e irregular pode ser em decorrência ao processo de prensagem do material. Em relação a região transversal, Figura 29 (c, d), apresenta espessura média de 325 μm ($\pm 7,2$), com morfologia lisa, semelhante à superfície. Em relação à análise semiquantitativa feita por EDS, Figura 29 (e), realizada na região destacada em azul, Figura 29 (a), os picos entre 0 e 1 keV estão relacionados aos elementos C e O da cadeia polimérica do PVA.

Figura 29 Micrografias de MEV (a, b, c, d) PVA plastificado; (f, g, h, i) Macro; (k, l, m, n) Micro; (p, q, r, s) Multi; e EDS para (e) PVA plastificado; (j) Macro; (o) Micro; (t) Multi/M

Para o material Macro, Figura 29 (f, g), apresenta uma superfície irregular, com estruturas organizadas em forma de bastonetes, referentes ao nutriente KNO_3 , dispersas sob a superfície do material. Em relação a secção transversal, Figura 29 (h, i), apresenta espessura média de 447 μm ($\pm 5,5$), com morfologia irregular e rugosa. É possível identificar que ocorreu a formação de duas fases, uma polimérica e outra referente ao nutriente KNO_3 , que conferiu a característica rugosa ao material. A análise semiquantitativa EDS, Figura 29 (j), realizada na região destacada em verde, apresentou quatro picos, dois entre 0 e 1 keV, que correspondem ao C e O presentes na cadeia polimérica, e entre 3 e 4 keV, referentes ao K presente no nutriente. Esta

análise confirma que essas estruturas organizadas presentes na superfície da amostra estão relacionadas ao nutriente KNO_3 .

O material Micro, Figura 29 (k, l), apresenta uma superfície lisa, semelhante ao material PVA plastificado, Figura 29 (a, b). As regiões onde são possíveis observar uma textura podem ser em decorrência ao processo de prensagem, ou aglomeração das microesferas incorporadas à matriz. Em relação a secção transversal, Figura 29 (m, n), possui espessura média de $374 \mu\text{m}$ ($\pm 6,7$), com uma morfologia semelhante a superfície. Na imagem com maior magnificação da secção transversal, Figura 29 (n), apesar de não ser possível observar a morfologia das microesferas após serem incorporadas à matriz, nossa hipótese é de que estejam homogêneas na matriz de PVA, visto a distribuição das regiões mais claras (microesferas) na imagem. A análise semiquantitativa por EDS, Figura 29 (o), realizada na região destacada em amarelo, apresentou três picos, dois entre 0 e 1 keV, referentes ao C e O presentes no PVA, e entre 2 e 2,5 keV, referentes ao enxofre presente nos sulfatos usados como fonte de micronutriente.

Para o material Multi/M, Figura 29 (p, q, r, s) apresenta a micrografia da secção transversal do material. A superfície (camada externa) é composta pelo material Macro, Figura 29 (f, g). Os filmes externos de Macro possuem espessura de $545 \mu\text{m}$ ($\pm 50,6$) e $269 \mu\text{m}$ ($\pm 24,4$), e o filme interno de Micro possui espessura de $285 \mu\text{m}$ ($\pm 21,2$). Destaca-se que o processo de prensagem com temperatura foi efetivo, devido a boa interação interfacial que garantiu uma adesão entre os filmes, pois não se observa a presença de fendas entre os filmes. A análise semiquantitativa por EDS, Figura 29 (t), foi realizada nas regiões destacadas em verde e amarelo. Os picos apresentados estão relacionados à presença do nutriente KNO_3 (K) e micronutrientes (S), assim como nas análises de EDS realizadas anteriormente.

4.4.5 Caracterização estrutural dos compósitos

Os materiais desenvolvidos foram caracterizados estruturalmente pela técnica de FTIR. Inicialmente buscamos compreender dois aspectos, a degradação do material com formulação Micro quando plastificado com ureia, e confirmar a degradação do material Micro 1, quando o tempo de permanência na câmara de mistura foi de 10 min, Figura 30.

Figura 30 Espectros de FTIR (a) Micro plastificado com glicerol; (b) Micro plastificado com ureia; (c) Micro 1; (d) Micro 2

Comparando-se os materiais Micro/Ureia e Micro/Glicerol (referentes aos materiais descritos no item 4.4.1), em relação a degradação do material Micro quando plastificado com ureia, observa-se que não houveram alterações (deslocamento de banda) significativas das principais bandas relacionadas ao polímero PVA, Figura 30 (a, b). As únicas diferenças entre os espectros estão relacionadas à presença da ureia. Primeira diferença, as bandas em 3326, 3269 e 3202 cm⁻¹, referentes ao grupo -OH e interações intermoleculares de ligação de hidrogênio entre a ureia e a cadeia polimérica do PVA (ZHANG et al., 2012). Segunda diferença, as bandas em 1708, 1664 e 1625 cm⁻¹, referentes ao grupo carbonila (C=O) presente na ureia e no PVA (WANG et al., 2014). Já para os materiais onde variou-se o tempo de processamento, Micro 1 (10 min) e Micro 2 (5 min), observa-se uma redução da intensidade para todas as bandas do material Micro 1, o que pode ser um indicativo de que ocorreu uma degradação térmica durante o processamento. Este resultado está de acordo

com os dados de DSC, bem como a mudança de cor e rigidez do material obtido, em comparação a Micro 2.

Após encontrada as condições ideais para a obtenção dos materiais, os materiais Macro, Micro e Multi/P foram caracterizados estruturalmente através da técnica de FTIR, Figura 31, onde as atribuições para as bandas e o Número de onda estão descritas na Tabela 15. De modo geral, as principais bandas do polímero PVA não foram alteradas após a adição do macronutriente KNO_3 , formulação Macro, ou as microesferas de CS/micronutriente, formulação Micro. Para a formulação Macro, em 1377 e 825 cm^{-1} correspondem, respectivamente, a vibração de alongamento simétrico da banda de $-\text{NO}_3^-$ e $-\text{NO}$ do nutriente KNO_3 (FRANÇA et al., 2018). A banda em 1377 cm^{-1} sobrepõe a banda $-\text{CH}_3$ em 1373 cm^{-1} do polímero PVA.

Figura 31 Espectros de FTIR (a) PVA plastificado; (b) KNO_3 ; (c) Macro; (d) Micro; (e) Multi/P

Para o material Micro, devido à presença das microesferas de amido, as bandas referentes ao grupamento C-O, da região amorfa da cadeia polimérica, apresenta um aspecto mais característico do amido, expresso pelo afinamento da

banda e deslocamento de 1038 cm^{-1} para 1024 cm^{-1} , região em que ocorre a vibração do mesmo grupo no amido (KUMAR; GHOSHAL; GOYAL, 2019). Além disso, observa-se a presença da banda na região de 600 cm^{-1} , que corresponde ao grupo SO_4^{2-} presente nos sais utilizados como fonte de micronutriente (ZANG; HOU; XU, 2011b).

Para o material Multi/P, duas principais alterações ocorreram para bandas referentes ao polímero PVA. Primeira, o deslocamento da banda -OH de 3248 cm^{-1} para 3424 cm^{-1} , segunda, na região entre 1500 a 1000 cm^{-1} , a banda em 1338 cm^{-1} apresenta um aspecto mais característico do grupo -NO_3^- , com menor influência de grupos relacionados a presença do polímero, e em 1114 cm^{-1} ocorreu uma diminuição da intensidade das bandas, que correspondem ao grupo C-O da região amorfa das cadeias poliméricas. Estas mudanças nas principais bandas referentes a presença do polímero PVA pode ser um indicativo da degradação do material, como observado na avaliação organoléptica do material (mudança da coloração) e abrupta diminuição do torque durante o processamento. Entretanto, esta caracterização do material não foi suficiente para responder por que o material degradou ao adiciona-se o KNO_3 e as microesferas de CS/micronutriente.

Dessa forma, como não ocorreram mudanças significativas nas bandas, podemos inferir que apenas interações físicas ocorreram entre a cadeia polimérica e os componentes KNO_3 e microesferas de CS/micronutrientes.

Tabela 15 . Atribuições às bandas dos espectros de FTIR dos compósitos e PVA plastificado

PVA	Macro	Micro	Multi/P	Atribuição
3298	3306	3299	3424	–OH
2917/2850	2918/2853	2916/2848	2926/2854	–CH₂/C–H
1731/1714	1729/1714	1732/1715	1735/1719	C=O
1373	-	1373	-	CH₃
-	1377	-	1383	NO₃⁻
1327	-	1330	-	C–H
1141	1140	1140	-	C–O (cristalino)
1091/1038	1090/1040	1078/1024	1114/1053	C–O (amorfo)
-	825	-	825	NO
-	-	600	618	SO₄²⁻

Os materiais desenvolvidos também foram caracterizados por DRX, Figura 32. As cadeias da região cristalina do PVA organizam-se no sistema ortorrômbico, onde os principais picos cristalográficos foram identificados $2\theta = 13,7^\circ$, $16,5^\circ$, $21,2^\circ$, $24,1^\circ$ e $33,5^\circ$ que correspondem, respectivamente, aos planos cristalográficos (100), $(10\bar{1})$, (200) e (002) para o PVA plastificado. (CHEN et al., 2018b; GONG et al., 2014; PINGAN et al., 2017). Após a incorporação das microesferas de CS/micronutrientes ou KNO₃, os picos referentes aos planos (100) e $(10\bar{1})$ apresentam-se de forma mais intensa, o que demonstra uma interferência dos materiais incorporados na cristalização do polímero PVA. Adicionalmente, observa-se que os picos cristalográficos referentes ao KNO₃ estão presentes no difratograma, onde $2\theta = 28,9^\circ$, $31,3^\circ$, $33,9^\circ$, $34,3^\circ$, $40,8^\circ$, $42,7^\circ$ e 46° correspondem, respectivamente, aos planos cristalográficos (012), (102), (200), (112), (221), (041) e (132) (JURADO-LASSO et al., 2016; XIE; PENG; CHEN, 2006). Após a incorporação do sal à matriz de PVA, não ocorreram deslocamentos de picos cristalográficos, exceto para os picos referentes ao PVA.

Figura 32 Difratomogramas dos materiais (a) Matriz de PVA e formulações com macro e micronutrientes; (b) Sais utilizados como fonte de nutrientes

Para a formulação Micro, como os micronutrientes foram encapsulados primeiro pelo amido, observou-se apenas três picos cristalográficos referentes ao nutriente Mn e Fe, onde $2\theta = 26,9^\circ$, $29,8^\circ$ e 48° (HUANG; NI; RAHMAN, 2016; YANG et al., 2015). O não aparecimento de um maior número de picos cristalográficos referentes aos micronutrientes pode indicar que as microesferas não foram destruídas, em sua totalidade, durante o processamento térmico.

4.4.6 Teste de liberação em água

Os materiais desenvolvidos foram avaliados quanto a liberação de macro e micronutrientes em água, Figura 33. Os gráficos de liberação foram separados por nutriente, de forma a compararmos a influência de cada material na liberação. Em relação a liberação dos macronutrientes K^+ e NO_3^- , Figura 33 (b, d), observa-se que a liberação foi mais retardada para ambos os nutrientes para o material Multi/M. Nos primeiros 5 min, para K^+ liberou-se cerca de 20 e 70 %, respectivamente, para Multi/M e Macro. Já para NO_3^- liberou-se cerca de 10 e 70%, respectivamente, para Multi/M e Macro. Isso pode ser explicado que, para o material Multi/M, existia uma competição com o micronutriente presente, o que retardou a liberação do

macronutriente. As análises de MEV da superfície do material Macro mostraram estruturas organizadas relacionadas ao nutriente. Este aspecto contribuiu para uma liberação muito rápida logo no início do teste de liberação.

Já em relação a liberação dos micronutrientes Mn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} , Figura 33 (a, c, e), observa-se que o tipo de formulação proposta influenciou no perfil de liberação de todos os micronutrientes. O perfil de liberação das microesferas de CS/micronutriente também foi apresentado. Para todos os micronutrientes, a liberação foi mais rápida para a formulação Micro-sal, onde o sal puro foi incorporado a matriz. Este resultado mostra que a presença do amido na formulação influenciou na liberação do nutriente, sendo o material seco em estufa ou pela técnica de *Spray-Drying*. Comparando-se os materiais Micro e Micro-estufa, para todos os micronutrientes, quando o micro foi encapsulado pelo amido, a liberação foi mais prolongada, o que demonstra que a interação do CS com o micronutriente na dispersão não é suficiente, a técnica de secagem e obtenção final do material fez diferença, justificando a obtenção de microesferas de CS/micronutriente.

Em relação ao material Multi/M, Figura 32 (f), o micronutriente teve uma liberação mais lenta comparando-se com os macronutrientes. Este comportamento ocorreu, pois, o material Multi/M é multicamadas composto por três filmes. O filme contendo micronutriente é o mais interno, dessa forma, os íons Cu^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} precisaram percorrer um caminho mais longo para serem liberados. Além disso, o micronutriente foi primeiro encapsulado pelo amido antes de adicionado à matriz de PVA, o que também contribuiu para uma liberação mais retardada. Este resultado confirma a hipótese inicial do trabalho, bem como o objetivo de desenvolver um material que disponibiliza primeiro o macronutriente e, em um segundo momento, os micronutrientes.

Figura 33 Perfil de liberação dos nutrientes em água (a) Mn; (b) K; (c) Fe; (d) NO_3^- ; (e) Cu; (f) Material Multi/M

4.5 Considerações parciais

Nesta etapa do projeto buscamos desenvolver materiais contendo macro e micronutrientes incorporados em uma matriz de PVA plastificada com ureia ou glicerol. Após testes iniciais, não foi possível a continuidade com a matriz plastificada com ureia, pois o material degradou durante o processamento térmico para a formulação Micro. Foi possível determinar as melhores condições de processamento térmico para as formulações Micro e Macro (5 min, 160 °C, 50 rpm), bem como a melhor metodologia de incorporação dos materiais, onde os parâmetros

utilizados foram a variação da temperatura de transição vítrea e avaliação organoléptica do material obtido. Entretanto, não foi possível obter uma formulação Multi/P processando-se todos os componentes juntos na câmara de mistura, pois o material se degradava. Dessa forma, o material Multi/M foi estruturado em multicamadas, dois filmes externos de Macro e um filme interno de Micro. Os materiais foram caracterizados morfolologicamente por MEV, onde o principal resultado está relacionado ao processo de moldagem por compressão do filme multicamadas Multi/M, onde os filmes possuem boa interface e interação interfacial, o que demonstra que o processo de prensagem foi efetivo. A caracterização estrutural mostrou que apenas interações físicas ocorreram entre os materiais, pois não ocorreram mudanças significativas nas principais bandas. A avaliação da liberação em água mostrou que, para os macronutrientes, a liberação foi mais retardada para o material Multi/M, devido a competição com os micronutrientes presentes na formulação. Para os micronutrientes, o principal resultado está relacionado a liberação mais lenta para o material Micro, que possui microesferas de CS/micronutriente, o que justifica o uso da técnica de *Spray-Drying*. Além disso, para o material Multi/M, o micronutriente foi liberado de forma mais lenta, o que representa o cumprimento do principal objetivo do projeto, desenvolver um material que libere macronutrientes antes do micronutriente.

Capítulo 5

Avaliação em solo dos materiais

5 Avaliação em solo dos materiais

5.1 Introdução

Neste capítulo será abordado a avaliação da liberação dos nutrientes em solo. Neste contexto, escolheu-se os materiais com a formulação Macro, Micro, Multi/M, descritas no Capítulo 4, onde os desempenhos foram comparados com o material comercial Basacote®, o qual baseamos a formulação dos materiais. A técnica TDR foi utilizada para avaliar a liberação dos nutrientes, em conjunto com a extração de solução de solo. A liberação foi acompanhada durante 80 dias, entre os meses de fevereiro a abril, que compreende o final do verão e início do outono. O experimento foi conduzido na casa de vegetação (estufa agrícola).

5.2 Liberação dos nutrientes em solo

5.2.1 Local do experimento

Realizou-se o experimento em estufa agrícola, nas instalações do Departamento de Recursos Naturais e Proteção Ambiental – DRNPA no Centro de Ciências Agrárias – CCA da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, localizado no município de Araras – SP com latitude igual a 22°18'53,23" Sul e longitude igual a 47°23'00,91" Oeste. Segundo Souza e Bizari (2018), o clima da região de acordo com a classificação de Koppen é a do tipo Cwa (Subtropical), com duas estações bem definidas (SOUZA; BIZARI, 2018). O período de seca corresponde ao período de abril a setembro, e outra chuvosa de outubro a março, com precipitação média de 1300 mm.

5.2.2 O solo

O solo utilizado pertence ao grupo Neossolo quartzarênico de textura arenosa, proveniente da cidade de Leme – SP, removido de uma camada superficial, entre 0,0-0,30 m de profundidade. O solo foi caracterizado quimicamente, Tabela 16.

Este solo possui baixo teor de matéria orgânica, considerado um solo pobre.

Tabela 16 Caracterização química do solo Neossolo quartzarênico

MO	(gdm ⁻³)	1
pH	CaCl ₂	4,5
K	(mmol _c dm ⁻³)	0,80
Ca		3,0
Mg		3,0
H+Al		12
SB		6,8
CTC		19
S	(mgdm ⁻³)	18
B		0,59
Cu		0,20
Fe		18
Mn		0,60
Zn		0,20

Nomenclatura: MO: matéria orgânica; pH: potencial hidrogeniônico; K: potássio; Ca: cálcio; Mg: magnésio; H+Al: acidez potencial; SB: soma de bases; CTC: capacidade de troca iônica; S: enxofre; B: boro; Cu: cobre; Fe: ferro; Mn: magnésio; Zn: zinco.

5.2.3 Reflectometria no domínio do tempo (TDR)

Para a avaliação da liberação dos nutrientes, utilizou-se a técnica Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR). Esta técnica baseia-se na propagação de uma onda eletromagnética por um sensor (sondas), o que possibilita acompanhar a mobilidade dos íons no solo em tempo real através da condutividade elétrica do solo (CE), concomitante a medição da umidade do solo.

As sondas de TDR são compostas por um cabo coaxial RG 58 de 50 Ω de 5 m, conectores do tipo BNC macho, e três hastes de aço inox. Neste experimento foram utilizados dois tamanhos de sondas, de 15 cm e 10 cm. As medidas de condutividade elétrica (CE_{TDR}) umidade do solo (θ_{TDR} , m³m⁻³) foram obtidas pelo equipamento TDR-100 (Campbell Scientific), utilizando-se o software PC-TDR. A condutividade elétrica do solo foi calculada utilizando a Equação 4 (CHIAREGATO; SOUZA; FAEZ, 2021; SOUZA; FOLEGATTI, 2010).

Equação 4 $CE_s = (1,1472 \times \theta_{TDR}) + (1,5191 \times EC_{TDR}) + 0,041$

5.2.4 Montagem dos sistemas-baldes

Os materiais foram avaliados em um sistema composto por: um recipiente com dimensões de 24 cm de diâmetro e 18 cm de altura (volume de 8 dm³), 10 kg de solo, 4 sondas (3 sondas de 15 cm e 1 sonda de 10 cm), um dreno, um sistema de extração, composto por um cano de PVC de 2 pol de diâmetro e 10 cm de altura e uma cápsula de cerâmica de 6 cm de altura, Figura 34.

Inicialmente, o dreno foi coberto com um pano do tipo Perflex®, para evitar perda de solo com a saída do excesso de água. Após, adicionou-se 1 kg de solo e dispôs-se a sonda de 10 cm na horizontal no fundo do balde. O extrator foi posicionado à 3 cm da lateral do balde e preencheu-se o recipiente com o restante do solo, 9 Kg, até 2,5 cm da borda. Após, abriu-se uma cova de 10 cm de profundidade na região central do recipiente, onde adicionou-se o material diretamente no solo. Em seguida, o solo retirado foi repostado e adicionou-se as sondas de 15 cm na posição vertical, uma na região central, denominada sonda central, e duas sondas dispostas à 5 cm de distância da sonda central, denominadas sondas laterais. Por último, o gotejador foi posicionado ao lado da sonda central. Seguiu-se esta metodologia para todos os sistemas montados.

Figura 34 Imagem representativa da montagem do sistema-balde

Fonte: autora

O experimento foi composto por cinco tratamentos com quatro repetições, totalizando 20 sistemas-baldes, dispostos em um delineamento inteiramente ao acaso. Os cinco tratamentos foram constituídos por: material Macro, Micro, Multi/M, Basacote (material comercial), e Testemunha (sem material). Em relação a

quantidade de material colocado, considerou-se o teor de nutrientes na formulação, Tabela 14. Dessa forma, em cada recipiente, colocou-se 2 g de nutriente, o que correspondeu a 9,86 g, 66,66 g, 8,59 g e 4,28 g, respectivamente, para os materiais Macro, Micro, Multi/M e Basacote em cada balde. O material Micro possui um baixo teor de nutrientes na formulação, dessa forma, foi necessário colocar uma maior quantidade de material por balde, comparado aos outros materiais.

5.2.5 Sistema de irrigação

Para realizar-se a reposição hídrica, adição de água, nos sistemas, montou-se um sistema de irrigação. A irrigação foi realizada por gotejamento, utilizando tubos gotejadores com emissores espaçados 0,25 m, vazão de 4 L h⁻¹ e pressão de serviço de 1-4 bar (autocompensante), da marca NannDanJain, modelo Clicktif. Cada gotejador recebeu um conector de 4 saídas ligados a uma guia de aplicação por sistema-balde, o que resultou em um fluxo aplicação final de 1 L h⁻¹. Todos os tratamentos contaram com a mesma linha de irrigação, com cabeçal de controle ligado a um controlador digital, válvula antivácuo, um registro de esfera, um filtro de disco e um manômetro. O manejo do sistema de irrigação foi realizado através do monitoramento da umidade do solo pelas sondas de TDR, mantendo a umidade na capacidade de campo do solo (0,29 m³m⁻³, 46,4 mm de água). Ao atingir o ponto de murcha permanente (PMP) (0,16 m³m⁻³, 25,6 mm de água), realizava-se a irrigação do sistema. Este critério foi estabelecido para que tivéssemos um gradiente, uma situação com muita água e uma situação com pouca água no sistema-balde.

Inicialmente, realizou-se o teste de uniformidade da vazão dos gotejadores medindo-se a vazão por minuto (L h⁻¹) de todos os gotejadores, onde mediu-se o volume de água com uma proveta. Após, aplicou-se os dados na equação de Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC), Equação 5 (CUNHA et al., 2014; OULD MOHAMED EL-HAFEDH; DAGHARI; MAALEJ, 2001).

$$\text{Equação 5 } CUC = 100 \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{x}|}{n\bar{x}} \right)$$

Onde, n é igual ao número de gotejadores observados, X_i é a vazão de cada gotejador (L h⁻¹), e $\bar{x}$ é a vazão média dos gotejadores (L h⁻¹).

5.2.6 Extração da solução de solo

Nos dias em que ocorreram as reposições hídricas, realizou-se a extração da solução de solo, Figura 35. Este processo ocorreu da seguinte forma, primeiro realizou-se a sucção da solução de solo com o auxílio de uma bomba de vácuo durante 2,5 min, Figura 35 (a). A solução de solo permeou através da cápsula de cerâmica (um material poroso). Após, com um auxílio de uma seringa de 50 mL, a solução de solo acumulada dentro da cápsula de cerâmica, foi extraída e armazenada para análise dos nutrientes liberados, Figura 35 (b). Os micronutrientes Mn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} foram quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica (Perkin Elmer – PINAACLE 900T), o K^+ por Fotometria de Chama (Digimed) e o NO_3^- por Espectroscopia de UV-Vis (GENESYS 10S, Thermo Scientific).

Figura 35 Foto do sistema de extração da solução de solo (a) Sucção da solução de solo; (b) extração da solução de solo

5.3 Caracterização dos materiais pós teste em solo

Os materiais foram retirados do solo, limpos com um auxílio de um pincel e secos em estufa a 40 °C por 24h. Após, os materiais foram caracterizados por MEV, FTIR, DRX e DSC, onde as condições de análises foram as mesmas descritas no Cap. 4. (Item 4.3)

5.4 Resultados e discussão

5.4.1 Liberação dos nutrientes em solo

A liberação dos nutrientes foi avaliada em um solo considerado pobre em termos de fertilidade, devido ao baixo teor de matéria orgânica e nutrientes, Tabela

16. Neste contexto, a mobilidade dos íons é favorável. Dessa forma, escolheu-se este solo com o objetivo de avaliar o desempenho dos materiais quanto a liberação (mobilidade dos íons) em um meio com menor interferência. A técnica de TDR baseia-se a emissão de ondas eletromagnéticas no meio, que mede a CE do que está em solução (água no sistema) e, conseqüentemente, os íons presentes na solução. Os íons que foram liberados, mas estão interagindo com a matriz do solo, não são medidos. Portanto, precisa-se considerar este aspecto ao analisar os perfis de CE_s , bem como os dados de extração de solução de solo.

O perfil de liberação dos nutrientes em solo pode ser relacionado com os valores de CE_s , Figura 36 e 37. A CE_s foi acompanhada durante 80 dias, onde, durante esse período, realizou-se 12 irrigações, de forma a manter a umidade na capacidade de campo do solo, Figura 36 (d). Os dias em que ocorreram as irrigações estão indicados com uma seta. Em relação ao sistema de irrigação, a uniformidade da aplicação de água nos sistemas-baldes foi avaliada utilizando-se a equação de CUC. O valor de coeficiente de uniformidade encontrado foi de 95.15%, o que demonstra um grau de uniformidade alto, entre uma faixa que varia de 0-100%, quando maior o valor, mais uniforme a irrigação no sistema (MEDRADO et al., 2002).

A Figura 36 mostra o perfil de CE_s médio para as diferentes sondas, central, laterais e fundo. Em relação a sonda central, Figura 36 (a), os valores de CE_s foram superiores no início do experimento, o que indica uma maior liberação de nutrientes no meio neste período. Além disso, os materiais foram dispostos no recipiente na região da sonda central, o que explica o pico de CE_s ser mais acentuado nesta sonda. Outro aspecto interessante sobre a formação deste pico inicial é que ele apenas foi observado para os materiais Macro, Multi/M e Basacote, o que pode sugerir que a liberação inicial esteja relacionada principalmente aos macronutrientes K^+ e NO_3^- , não presentes na formulação Micro. Após o 20º dia, a CE_s estabilizou-se e manteve o mesmo perfil até o final do experimento. Os materiais Basacote e Multi/M possuem um perfil de CE_s semelhantes para a sonda central. Estes materiais possuem uma composição, em relação a nutrientes, semelhante, são multielementares.

Figura 36 Perfis de condutividade elétrica do solo (a) Sonda central; (b) Sonda lateral; (c) Sonda fundo; (d) Umidade do solo

Em relação a CE_s média para as sondas laterais, Figura 36 (b), o perfil é semelhante para os diferentes materiais avaliados, e apresentou valores constantes e baixos de condutividade. Já para a CE_s média das sondas do fundo, Figura 36 (c), os valores de condutividade foram mais altos, comparando-se a sonda lateral, o que indica que a mobilidade dos íons no recipiente ocorreu preferencialmente na vertical do que na horizontal. Isto ocorreu devido a maior influência do potencial gravitacional.

A Figura 37 mostra o perfil de CE_s para os diferentes materiais avaliados. Para o material Macro, Figura 37 (a), observa-se que após 38 dias, a diferença de condutividade entre as sondas é pequena, atingindo um equilíbrio e estabilização da liberação dos nutrientes.

Para o material Micro, observa-se um perfil de CE_s baixo comparado aos outros materiais. Os micronutrientes foram encapsulados pelo amido, antes de serem incorporados à matriz de PVA, o que pode justificar a menor CE_s para este material.

Outro aspecto que pode justificar a baixa CE_s é a interação dos íons com o solo. O solo possui cargas negativas, o que significa que retém íons de cargas positivas, no caso K^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , e lixivia íons com cargas negativas, no caso NO_3^- . Além disso, cátions com maior densidade de carga são mais retidos no solo, ou seja, como os micronutrientes possuem carga $2+$, espera-se que sejam mais retidos que o macronutriente K^+ (DANILO RHEINHEIMER DOS SANTOS; LEANDRO SOUZA DA SILVA, 2010). Como a CE_s está relacionado com os íons em solução, se os micronutrientes interagiram com o solo, a principal consequência são valores de CE_s mais baixos, comparando-se com os materiais Multi/M, Macro e Basacote®, que possuem macronutriente em sua constituição.

Outro aspecto relevante é o perfil de CE_s para os materiais Multi/M e Basacote®, materiais com formulações semelhantes. Este resultado torna-se relevante, pois demonstra que o material Multi desenvolvido possui um desempenho compatível com o material comercial. No entanto, os valores de CE_s foram superiores para o material Basacote®, o que pode indicar uma maior liberação para este material comparando-se ao material Multi/M. Para ambos os materiais, observou-se uma maior mobilidade dos íons da sonda central para a do fundo, do que para as sondas laterais. Para o recipiente Testemunha (apenas com solo, sem material), o perfil de CE_s do solo apresentou valores semelhante entre as sondas, com desvio padrão baixo, Figura 37 (c).

Figura 37 Perfis de condutividade elétrica do solo para os materiais (a) Macro; (b) Multi; (c) Testemunha; (d) Micro; (e) Basacote®

5.4.2 Extração de solução de solo

Como os materiais avaliados possuem diferentes nutrientes, apenas com o perfil de condutividade, não é possível determinar-se qual nutriente foi liberado e comparar o perfil de liberação. Dessa forma, analisou-se a solução de solo extraída, onde determinou-se os nutrientes presentes, Figura 38 e 39. Optou-se por apresentar os valores de liberação (mg L^{-1}) acumulativos e diários.

Em relação a liberação acumulativa dos macronutrientes, Figura 38 (a, c), a ordem de liberação variou de acordo com o tipo de íon. Para o K^+ , a ordem crescente de liberação foi Macro < Basacote® < Multi, e para o NO_3^- foi Macro < Multi < Basacote®. Observa-se que para os materiais contendo Multi/M e Basacote®, a liberação foi maior. Isso deve-se a interação dos micronutrientes com o solo deixando os macronutrientes mais disponíveis na solução de solo, maior concentração, liberação. Já para a liberação diária dos nutrientes, Figura 38 (b, d), observa-se que a liberação dos nutrientes não foi constante ao longo do período para a maioria dos materiais, exceto para K^+ (Basacote®) e NO_3^- (Macro) que apresentaram valores mais constantes. Outro aspecto é que, para os materiais Multi/M e Basacote®, cada um foi mais eficiente em retardar a liberação para um determinado nutriente.

Basacote® demonstrou ser mais eficiente para o nutriente K^+ , e Multi para o nutriente NO_3^- .

Figura 38 Análise de macronutrientes na solução de solo extraída (a) K^+ acumulativo; (b) K^+ diário; (c) NO_3^- acumulativo; (d) NO_3^- diário

Comparando-se o perfil de CE_s , obtido pela técnica TDR, e os valores de extração, é possível se fazer uma correlação. Inicialmente, o material Macro apresenta um pico de CE_s para a sonda central alto, o que indica uma maior liberação, mas isso não foi observado nos dados de extração. Já para os materiais Multi e Basacote®, este pico inicial tem valores de CE_s menores, mas apresentou valores maiores de concentração na extração. Isto pode ser explicado evidenciando-se o perfil de CE da sonda do fundo. Para o material Macro, a CE_s da sonda fundo começou a aumentar em 12 dias e atingiu um pico máximo inicial em 16 dias. Já para os materiais Multi e Basacote®, a CE_s começou a aumentar em 2 dias e atingiu um

pico máximo inicial em 4 dias, ou seja, a mobilidade dos íons foi mais rápida. Estes materiais possuem micronutrientes em sua formulação, que têm uma maior tendência em interagir com a matriz do solo, deixando os macronutrientes mais disponíveis e propensos a lixiviar, principalmente o NO_3^- devido a carga negativa. Como a formulação Macro apenas possui macronutrientes, estes também interagiram com o solo, resultando em uma menor mobilidade e, conseqüente, menor concentração na solução de solo extraída.

Em relação a liberação acumulativa e diária dos micronutrientes, Figura 39, para todos os nutrientes observou-se uma liberação baixa durante todo o período, principalmente para os materiais Multi e Basacote®. Este resultado corrobora a hipótese de que os micronutrientes interagiram com a matriz de solo, tornando-os menos disponíveis na solução de solo, o que resultou em uma menor concentração. O material Micro foi o que apresentou maior concentração de micronutrientes na solução de solo. Isto deve-se ao fato de não apresentar macronutrientes em sua formulação. Dessa forma, para manter o potencial osmótico entre a matriz de solo e solução de solo em equilíbrio, uma parte dos íons Cu^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{2+} liberados permaneceu em solução, o que possibilitou quantificar a liberação. Entre os íons, Mn^{2+} apresentou-se em maior concentração na solução e Cu^{2+} a menor concentração. Segundo Santos e Silva (2010), a interação dos micronutrientes com a matriz de solo em ordem decrescente de força de interação é $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Mn}$, o que justifica o resultados obtidos na extração de solução de solo (DANILO RHEINHEIMER DOS SANTOS; LEANDRO SOUZA DA SILVA, 2010; SANTOS, 2005)

Comparando-se os resultados de extração com TDR, observa-se que ambos estão de acordo, visto que a baixa CE_s para o material Micro pode ser justificada pela interação dos micronutrientes com a matriz do solo, menos presente na solução de solo.

Figura 39 Análise de micronutrientes na solução de solo extraída (a) Mn^{2+} valores acumulativos; (b) Mn^{2+} valores diários; (c) Fe^{2+} valores acumulativos; (d) Fe^{2+} valores diários; (e) Cu^{2+} valores acumulativos; (f) Fe^{2+} valores diários

5.4.3 Aspectos morfológicos dos materiais

Após o teste de liberação em solo, avaliou-se a morfologia dos materiais, Figura 40. O principal objetivo foi avaliar a integridade dos materiais após 80 dias no solo, superfície e secção transversal (fratura). Realizou-se análises semiquantitativas

por EDS para investigar se todo o nutriente presente no material foi liberado. De modo geral, os materiais apresentam uma superfície rugosa com bastante textura, o que indica o início de um processo degradativo dos materiais.

Figura 40 Micrografias de MEV (a, d, g, j) Macro; (b, e, h, k) Micro; (c, f, i, l) Multi; e EDS para (m) Macro; (n) Micro (o) Multi

Para o material Micro, Figura 40 (e, h), observa-se a formação de fendas, que facilitaram a entrada de água e, consequente, intumescimento do material. A principal diferença nesta formulação é a presença de microesferas de CS/micronutrientes. Hipotetiza-se que, as microesferas podem ter biodegradado mais facilmente, formando-se fendas na superfície do material. A formulação Macro não possui amido em sua constituição e a Multi apenas o filme interno de Micro possui as microesferas. Em relação à análise semiquantitativa feita por EDS, Figura 40 (n), realizada na região destacada em rosa, Figura 40 (b, k), destaca-se picos relacionados à presença do nutriente Fe e S na superfície.

Para os materiais Macro e Multi, apesar de ambos apresentarem a mesma formulação (filme externo de Macro para o material Multi), a superfície dos materiais são diferentes. Para Multi, há a formação de duas fases compostas por regiões lisas e rugosas, e para o Macro apenas regiões rugosas. Não foram observadas a presença de fendas, como para a formulação Micro, ou poros. As estruturas organizadas em forma de bastonetes, relacionada ao KNO_3 , presentes no material antes do teste em solo, não são mais observadas, Figura 29. O não aparecimento dessas estruturas reforça que o nutriente presente na superfície foi liberado, além disso, o pico de CE_s observado na Figura 37 (a, b, e) pode estar relacionado com a liberação desse nutriente mais superficial.

Em relação a secção transversal (fratura), ambos os materiais, independente da formulação, apresentam morfologias semelhantes, uma superfície lisa sem indícios de degradação, como a presença de poros ou fendas, que também indicassem a liberação do nutriente para o solo. Para o material com formulação Macro, antes da liberação do nutriente, observava-se uma superfície da secção transversal composta por duas fases, polimérica e nutriente, Figura 29, não mais presente após o teste em solo.

Em relação ao diâmetro da secção transversal, para o material Micro observou-se um aumento superior da espessura média após o teste, que passou de $373 \mu\text{m}$ ($\pm 6,6$) para $1501 \mu\text{m}$ (± 45), aspecto também ocorrido para o filme interno da formulação Multi/M, que passou de $285 \mu\text{m}$ (± 21) para $733 \mu\text{m}$ (± 12). Para o material Macro, a espessura média passou de $447 \mu\text{m}$ ($\pm 5,5$) para $744 \mu\text{m}$ (± 73). Para os filmes externos de Macro da formulação Multi, a espessura média foi de $277 \mu\text{m}$ (± 17) e $147 \mu\text{m}$ (± 15). Este aumento no diâmetro da secção transversal está relacionado

ao fato dos materiais intumescerem na presença de água, como observou-se quando os materiais foram retirados do solo. No sistema-balde que continha a formulação Micro, o inchamento do material foi tanto que ocorreu a elevação das acamadas superficiais do solo, Figura 41 (a).

Figura 41 Fotos do sistema-balde (a) Em que ocorreu a elevação do solo; (b) Em que não ocorreu a elevação do solo

5.4.4 Caracterização estrutural dos materiais

Os materiais foram caracterizados estruturalmente por FTIR após o teste em solo, Figura 42. De modo geral, identificou-se as principais bandas relacionadas a matriz polimérica de PVA, como $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, onde não se observou deslocamentos de banda significativos, apenas uma diminuição da intensidade das bandas.

Em relação a bandas relacionadas aos nutrientes, para o material Macro, Figura 42 (a), a banda em 1376 cm^{-1} corresponde ao grupo $-\text{NO}_3^-$. Para o material Micro, o espectro não apresentou vibrações relacionadas a presença do grupo SO_4^{2-} , relacionado ao sal utilizado como fonte de micronutrientes. Para a formulação Multi/M, Figura 42 (b), para o filme externo de Macro, observou-se uma diminuição significativa da intensidade das bandas, onde não foram identificadas bandas relacionadas ao nutriente KNO_3 . Já para o filme interno de Micro, a banda em 602 cm^{-1} corresponde ao grupo SO_4^{2-} . A presença de bandas relacionadas aos nutrientes evidencia que nem todo o nutriente foi liberado ao final de 80 dias de teste.

Figura 42 Espectro de FTIR de antes e após o teste em solo (a) Materiais Macro e Micro; (b) Material Multi/M (camadas interna Micro e externas Macro)

Os materiais foram caracterizados estruturalmente por DRX, Figura 43. Para os materiais Macro – pós TDR e Multi-Macro – pós TDR observou-se um pico cristalográfico em $2\theta = 25^\circ$ atribuído ao SiO_2 devido a presença de solo nos materiais (ZHAO et al., 2019a). Em relação ao material Macro – pós TDR, observou-se a presença de picos cristalográficos referentes ao KNO_3 , demonstrando que, após 80 dias de teste em solo, o material não liberou 100% do nutriente presente em sua constituição (JURADO-LASSO et al., 2016; XIE; PENG; CHEN, 2006). Já para o material Micro – pós TDR, observou-se apenas um pico cristalográfico referente ao nutriente Mn, que apresentou maior liberação durante o teste (HUANG; NI; RAHMAN, 2016; YANG et al., 2015). Este resultado demonstra, também, que o material ainda contém nutrientes a serem liberados. Análises semiquantitativas de EDS mostraram a presença de Fe no material, que não foi identificado por DRX e, através da análise por FTIR, não foi possível identificar bandas referentes aos nutrientes, o que demonstra a importância de realizar-se caracterizações distintas que se complementam.

Figura 43 Difratomogramas de raios-x de antes de depois o teste em solo (a) Materiais Macro e Micro; (b) Material Multi/M (camadas interna Micro e externas Macro)

Em relação ao material Multi/M, Figura 43 (b), os filmes das multicamadas foram separados e analisados de forma individual (camadas externas de Macro foram denominadas Multi-Macro-pós TDR, e a camada interna de Micro foi denominada de Multi-Micro-pós TDR). Para o filme externo, formulação Macro, identificou-se picos cristalográficos relacionado a presença de K, referente ao nutriente KNO_3 . Para o filme interno, formulação Micro, identificou-se picos cristalográficos relacionados a presença de Mn, Fe e Cu, referentes aos sais MnSO_4 , FeSO_4 e CuSO_4 . Estes resultados também mostram que ainda existem resquícios de nutriente no material após 80 dias de teste de liberação em solo. Comparando-se os difratogramas dos materiais Micro-pós TDR e Multi-Micro-pós TDR, supôs-se que a liberação dos micronutrientes foi alterada em função da formulação, visto que nem todos os picos cristalográficos referentes aos sais foram observados para o material Micro-pós TDR. Já para o material Multi-Micro-pós TDR, todos os micronutrientes foram observados, o que demonstra que os filmes externos retardaram a liberação dos micronutrientes.

5.4.5 Caracterização térmica dos materiais

Os materiais retirados do solo foram caracterizados termicamente por DSC, Figura 44 e Tabela 17. O pico referente a transição de fase do KNO_3 em 135°C (da fase II da aragonita (α) para a fase I romboédrica (β), presente na curva de DSC para

Macro, não é observado para os materiais Macro-pós TDR e Multi-Macro-pós TDR (JURADO-LASSO et al., 2016). Isso pode indicar que a quantidade remanescente de KNO_3 , identificado por outras análises, não é suficiente para que o evento térmico ocorresse.

Figura 44 Curvas de DSC (2° aquecimento) de antes de depois o teste em solo (a) Materiais Macro e Micro; (b) Material Multi/M (camadas interna Micro e externas Macro)

Em relação a fase amorfa dos materiais, observou-se um aumento da T_g para todos os materiais após o teste em solo. Isso pode indicar início de degradação do material com a quebra de cadeia da fase amorfa, diminuindo a mobilidade.

Em relação fase cristalina dos materiais, a temperatura T_m aumentou para os materiais Macro-pós TDR e Multi-Macro-pós TDR, respectivamente, 37 °C e 28°C. Já para Micro-pós TDR, a T_m não variou, e para Multi-Micro-pós TDR, a temperatura diminuiu 23 °C. Para o cálculo de cristalinidade (X_c), utilizou-se o pico de fusão (ΔH). Com exceção do material Micro-pós TDR, todos os materiais apresentaram aumento da X_c após o teste em solo. Este resultado sugere que processos biodegradativos ocorreram, pois, a biodegradação é iniciada nos segmentos da fase amorfa, que, ao ser consumida, resulta em um aumento da proporção da fase cristalina. O aumento da cristalinidade explica o aumento da T_m para os materiais com Macro, pois materiais mais cristalinos demandam de maior energia para amolecer o polímero. Em relação a X_c do material Multi-pós TDR, Multi-Micro-pós TDR apresentou menor

cristalinidade que Multi-Macro-pós TDR, que era o filme externo, em contato direto com o solo, o que sugere uma maior biodegradação dos filmes externos de Macro.

Tabela 17 Propriedades térmicas dos materiais antes e após o teste em solo

Material		T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J g ⁻¹)	X _c (%)
Antes TDR	PVA _{puro}	43,96	186,4	42,14	30,40
	PVA _{plastificado}	13,17	168,5	18,27	18,83
	Macro	17,86	169,3	5,434	7,015
	Micro	20,41	220,6	148,4	190,2
Pós TDR	Macro	38,43	206,0	29,26	37,76
	Micro	50,53	220,2	94,38	121,0
	Multi-Macro	58,11	197,1	19,11	24,66
	Multi-Micro	57,70	197,0	13,72	17,58

5.5 Considerações parciais

Através da técnica de TDR, em conjunto com a extração da solução de solo, foi possível avaliar a liberação dos nutrientes no solo para os materiais Macro, Micro, Multi/M e Basacote®. Em relação ao perfil de CE_s, os materiais que contém macronutriente apresentaram valores de CE_s iniciais para a sonda central mais elevados. O perfil de CE_s foi semelhante para os materiais Multi/M e Basacote®, que possuem formulações semelhantes. Em relação aos macronutrientes, o processo de lixiviação foi mais lento para o material Macro, comparando-se com Multi/M e Basacote®, pois a interação dos micronutrientes com a matriz de solo é favorecida, o que propiciou uma lixiviação mais rápida dos macronutrientes presentes nas formulações Multi/M e Basacote®. Foi possível correlacionar-se os resultados obtidos por TDR e extração, os micronutrientes interagiram mais com a matriz de solo, o que resultou em valores baixos de CE_s e concentração dos micronutrientes na solução de solo extraída, comparando-se aos outros materiais e aos macronutrientes. Em relação as caracterizações dos materiais após o teste em solo, os materiais apresentam uma morfologia da superfície irregular, a presença de fendas, para a formulação Micro, o que indica o início de um processo de degradação dos materiais. Análises semiquantitativas de EDS mostraram a presença de K⁺ na superfície do material Macro, e Fe²⁺ e S na superfície do material Micro. As análises de FTIR indicaram a presença de NO₃⁻ no material Macro e SO₃²⁻ no filme interno do

material Multi/M. As análises de DRX indicaram a presença de K^+ no material Macro e filmes externos de Multi/M, e a presença dos micronutrientes nos materiais Micro e filme interno de Multi/M. Estes resultados corroboram que existem resquícios de nutrientes no material após 80 dias no solo.

5.6 Considerações finais

Durante o desenvolvimento do projeto foi possível estabelecer as condições ideais para a gelatinização do amido de milho (97 °C, 30 min, 3 e 6 % em massa), bem como as condições experimentais para a obtenção de microesferas de amido no *Spray-Dryer* (130°C, 10 % fluxo de solução), onde considerou-se o rendimento da secagem. Microesferas de CS/micronutriente foram obtidas utilizando as condições otimizadas. Em relação a liberação em água, os micronutrientes apresentaram comportamentos distintos ($Mn < Cu < Fe$) regulado pelo tamanho de partícula e intumescimento. Quanto maior o tamanho de partícula, maior intumescimento, menor liberação. Foi possível estabelecer as condições ideais do processamento térmico utilizando o reômetro de torque Haake para plastificar o polímero PVA utilizando a mistura de glicerol/água e ureia/água (140°C, 50 rpm, 5 min), através da avaliação da T_g . Não foi possível incorporar as microesferas de CS/micronutriente na matriz plastificada com ureia devido a degradação térmica do material. Para os compósitos com PVA plastificado com glicerol obteve-se os materiais com formulação Macro e Micro, mas não foi possível se obter formulações Multi/P devido a degradação térmica do material durante o processamento. Materiais multicamadas contendo filmes externos de Macro e filme interno de Micro foi proposto como material Multi/M. Em relação a liberação em água, os macronutrientes apresentaram uma liberação mais retardada para a formulação Multi/M, bem como os micronutrientes nesta formulação liberaram de forma mais lenta, o que levou a cumprimento do principal objetivo e hipótese do trabalho. Análises estruturais dos materiais desenvolvidos mostraram que apenas interações físicas ocorreram entre os componentes. A avaliação da liberação em solo demonstrou que a liberação é dependente do tipo de formulação. Os micronutrientes possuem maior propensão de interagir com a matriz de solo, tendo como principal consequência baixos valores de CE_s , e concentração dos micronutrientes na solução de solo. Os macronutrientes liberaram mais rápido para as formulações que continham micronutrientes, pois interagiam pouco com a matriz de solo quando comparado à formulação Macro. A formulação Multi/M possui

um perfil de liberação semelhante ao material comercial Basacote®, o que demonstra a potencialidade do material para a aplicação como EEFs, além de ser a base de materiais que possuem potencial de biodegradação.

5.7 Propostas futuras

- Estudo a biodegradação dos materiais desenvolvidos;
- Estudo da matriz de PVA plastificada com ureia e suas interações com os micronutrientes;
- Estudo na matriz de PVA plastificada com ureia e macronutriente;
- Estudo de microesferas de PVA contendo micronutrientes e incorporação em uma matriz de PVA.

6 Referências bibliográficas

ABDULLAH, A. H. D. et al. **Physical and chemical properties of corn,**

cassava, and potato starchs. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. **Anais...**Institute of Physics Publishing, 18 jun. 2018

ABEDI-KOUPAI, J. et al. Controlled release of fertilizer microcapsules using ethylene vinyl acetate polymer to enhance micronutrient and water use efficiency. **Journal of Plant Nutrition**, v. 35, n. 8, p. 1130–1138, 15 maio 2012.

ACHARI, G. A.; KOWSHIK, M. **Recent Developments on Nanotechnology in Agriculture: Plant Mineral Nutrition, Health, and Interactions with Soil Microflora****Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>. Acesso em: 31 jan. 2019

AI, Y.; JANE, J. L. **Understanding Starch Structure and Functionality.** [s.l.] Elsevier Ltd, 2017.

ANGELO, L. M.; FRANÇA, D.; FAEZ, R. Biodegradation and viability of chitosan-based microencapsulated fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 257, p. 117635, 1 jan. 2021.

ARAÚJO, B. R. et al. Evaluation of the interactions between chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 122–131, 1 abr. 2017.

ASLAM, M.; KALYAR, M. A.; RAZA, Z. A. Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 58, n. 12, p. 2119–2132, 1 dez. 2018.

ATKINS, P. W. et al. **Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, Fifth Edition.** [s.l.: s.n.].

AZAHARI, N. A.; OTHMAN, N.; ISMAIL, H. Biodegradation studies of polyvinyl alcohol/corn starch blend films in solid and solution media. **Journal of Physical Science**, v. 22, n. 2, p. 15–31, 2011.

AZARIAN, M. H. et al. Nanoencapsulation of intercalated montmorillonite-urea within PVA nanofibers: Hydrogel fertilizer nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 10, p. 45957, 10 mar. 2018.

AZEEM, B. et al. **Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer****Journal of Controlled Release**Elsevier B.V., , 2014.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020>>

BAKER, R. W.; LONSDALE, H. K. Controlled Release: Mechanisms and Rates. In: TANQUARY, A. C.; LACEY, R. . (Eds.). . **Controlled Release of Biologically Active Agents**. 47. ed. [s.l.] Springer US, 1974. p. 15–71.

BOUHELASSA, M. et al. Impact of operating conditions on a single droplet and spray drying of hydroxypropylated pea starch: Process performance and final powder properties. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, p. e2268, 22 jan. 2018.

BOYANDIN, A. N. et al. Constructing Slow-Release Formulations of Ammonium Nitrate Fertilizer Based on Degradable Poly(3-hydroxybutyrate). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 32, p. 6745–6752, 2017.

BRUSCHI, M. L. Mathematical models of drug release. In: **Strategies to Modify the Drug Release from Pharmaceutical Systems**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 63–86.

BURRI, N. M. et al. **A review of threats to groundwater quality in the anthropocene** *Science of the Total Environment* Elsevier B.V., , 20 set. 2019.

CAI, C. et al. Morphology, structure and gelatinization properties of heterogeneous starch granules from high-amylose maize. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 606–614, 15 fev. 2014.

CALABI-FLOODY, M. et al. Smart Fertilizers as a Strategy for Sustainable Agriculture. **Advances in Agronomy**, v. 147, p. 1–59, 2018.

CERRI, B. C. et al. Evaluation of new environmental friendly particulate soil fertilizers based on agroindustry wastes biopolymers and sugarcane vinasse. **Waste Management**, v. 108, p. 144–153, 1 maio 2020.

CHEN, J. et al. Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. **Science of the Total Environment**, v. 613–614, p. 829–839, 2018a.

CHEN, Y. N. et al. Self-Assembled Polyvinyl Alcohol-Tannic Acid Hydrogels with Diverse Microstructures and Good Mechanical Properties. **ACS Omega**, v. 3, n. 9, p. 11788–11795, 30 set. 2018b.

CHIAREGATO, C. G.; SOUZA, C. F.; FAEZ, R. The fertilizer release into water and soil as the biodegradation process in the sustainable material enhancing the fertilizer efficiency. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 101417, 1 fev. 2021.

CUNHA, F. N. et al. Coeficientes de uniformidade em sistema de irrigação por gotejamento. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**, v. 8, n. 6, p. 444–454, 2014.

DANESHGAR, S. et al. The Potential Phosphorus Crisis: Resource Conservation and Possible Escape Technologies: A Review. **Resources**, v. 7, n. 2, p. 37, 2018.

DANILO RHEINHEIMER DOS SANTOS; LEANDRO SOUZA DA SILVA. **Fertilidade do solo e nutrição de plantas**. 1. ed. Santa Maria: [s.n.].

DAVIDSON, D.; GU, F. X. Materials for sustained and controlled release of nutrients and molecules to support plant growth. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 4, p. 870–876, 2012.

DIMKPA, C. O.; BINDRABAN, P. S. Nanofertilizers: New Products for the Industry? **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 26, p. 6462–6473, 2018.

DING, Z. et al. Influences of different carbohydrates as wall material on powder characteristics, encapsulation efficiency, stability and degradation kinetics of microencapsulated lutein by spray drying. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 7, p. 2872–2882, 20 jul. 2020.

DOS SANTOS, T. P. R. et al. Spray-drying and extrusion processes: Effects on morphology and physicochemical characteristics of starches isolated from Peruvian carrot and cassava. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 1346–1353, 15 out. 2018.

DU, W. et al. Structure and Properties of Starch/Poly (vinyl alcohol) Film Modified by Different Inorganic Salts. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 2, p. 600–607, 17 jan. 2019.

DUMROESE, R. K.; RILEY, L. E.; LANDIS, T. D. **National proceedings:**

Forest and Conservation Nursery Associations General Technical Report - US Department of Agriculture, Forest Service. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.fs.fed.us/rm>>. Acesso em: 19 maio. 2020.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 309–314, 15 dez. 2004.

ESSAWY, H. A. et al. Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 89, p. 144–151, 1 ago. 2016.

FAO et al. Agriculture , Forestry and Other Land Use Emissions by Sources and Removals by Sinks. **ESS Working Paper No.2**, v. 2, p. 4–89, 2014.

FAO. **Transforming Food and Agriculture to Achieve the SDGs: 20 interconnected actions to guide decision-makers.** Roma: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/I9900EN/i9900en.pdf>>.

FAQUIN, V. **Nutrição Mineral De Plantas.** [s.l.] Universidade FEderalde Lavras, 2005.

FERTAHI, S. et al. **Recent trends in organic coating based on biopolymers and biomass for controlled and slow release fertilizers** **Journal of Controlled Release** Elsevier B.V., , 10 fev. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.026>>. Acesso em: 30 mar. 2021

FRANÇA, D. et al. Chitosan spray-dried microcapsule and microsphere as fertilizer host for swellable – controlled release materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 196, p. 47–55, 2018.

FRANÇA, D. et al. Biobased Poly(3-hydroxybutyrate)/Starch/Cellulose Nanofibrils for Nutrients Coatings. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 3, n. 6, p. 3227–3237, 26 maio 2021.

FRANÇA, D.; BARROS, J. R. S.; FAEZ, R. Spray-dried cellulose nanofibrils microparticles as a vehicle for enhanced efficiency fertilizers. **Cellulose**, 2 jan. 2021.

FU, Z. Q. et al. Effects of partial gelatinization on structure and thermal

properties of corn starch after spray drying. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 4, p. 1319–1325, 2012.

GAD, S. E. Polymers. In: **Encyclopedia of Toxicology: Third Edition**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 1045–1050.

GADALLA, A. M. Kinetics of thermal decomposition of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ to CuO . **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 16, n. 6, p. 655–668, 1984.

GARCÍA-GARIZÁBAL, I.; CAUSAPÉ, J.; ABRAHAO, R. Nitrate contamination and its relationship with flood irrigation management. **Journal of Hydrology**, v. 442–443, p. 15–22, 2012.

GARCÍA-TEJEDA, Y. V. et al. Preparation and characterization of octenyl succinylated normal and waxy starches of maize as encapsulating agents for anthocyanins by spray-drying. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 6, p. 2279–2287, 27 jun. 2018.

GIL, M. V. et al. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5601–5608, 1 jul. 2010.

GIROTO, A. S. et al. Role of Slow-Release Nanocomposite Fertilizers on Nitrogen and Phosphate Availability in Soil. **Scientific Reports**, v. 7, n. March, 2017.

GOHIL, J. MS. ON THE CROSS-LINKING OF POLY (VINYL ALCOHOL); BHATTACHARYA, A.; RAY, P. Studies on the Cross-linking of Poly(Vinyl Alcohol). **Journal of Polymer Research**, v. 13, n. 2, p. 161–169, 2006.

GONG, X. et al. Characterization of poly(vinyl alcohol) (PVA)/ZnO nanocomposites prepared by a one-pot method. **Composites Part B: Engineering**, v. 60, p. 144–149, 1 abr. 2014.

GRANDE, R.; PESSAN, L. A.; CARVALHO, A. J. F. Ternary melt blends of poly(lactic acid)/poly(vinyl alcohol)-chitosan. **Industrial Crops and Products**, v. 72, p. 159–165, 15 out. 2015.

GU, H. et al. Lignin improves release behavior of slow-release fertilizers with high content of urea. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 47, p. 48238, 15 dez. 2019.

HAN, H. et al. Insight on the changes of cassava and potato starch granules during gelatinization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 37–43, 1 abr. 2019.

HUANG, Y.; NI, H.; RAHMAN, S. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of lithium-based fluorosulfate nanoparticles as cathode for lithium-ion batteries. **Ionics**, v. 22, n. 10, p. 1775–1780, 1 out. 2016.

ILANGO, K. B.; ILANGO, K. B.; KAVAIMANI, S. In vitro evaluation and mechanism of drug release from natural mucilage-based colon-site specific drug delivery system. **International Journal of PharmTech Research**, v. 7, n. 1, p. 185–195, 2015.

JACOBS, D. F. Variation in Nutrient Release of Polymer-Coated Fertilizers. In: **General Technical Report - US Department of Agriculture, Forest Service**. [s.l.: s.n.]. p. 113–118.

JAFRI, I. et al. Effect of permeation enhancers on in vitro release and transdermal delivery of lamotrigine from Eudragit®RS100 polymer matrix-type drug in adhesive patches. **Progress in Biomaterials**, v. 8, n. 2, p. 91–100, 2019.

JAROSIEWICZ, A.; TOMASZEWSKA, M. Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 413–417, 2003.

JULINOVÁ, M.; VAŇHAROVÁ, L.; JURČA, M. **Water-soluble polymeric xenobiotics – Polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone – And potential solutions to environmental issues: A brief review** *Journal of Environmental Management* Academic Press, , 15 dez. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718310016?via%3DiHub>>. Acesso em: 5 fev. 2019

JURADO-LASSO, F. et al. Thermal dielectric and Raman studies on the KNO₃ compound high-temperature region. **DYNA**, v. 83, n. 198, p. 244, 2016.

KADAM, S. U.; TIWARI, B. K.; O'DONNELL, C. P. **Improved thermal processing for food texture modification**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2015. v. 1

KASSEM, M. A.; ABDALLAH, F. I.; ELSHERIF, Y. A. Design, evaluation and

bioavailability of oxybutynin chloride nanosponges on healthy human volunteers. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 60, p. 101943, 1 dez. 2020.

KHAN, B. et al. Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material—A Review. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 3, 2017.

KIM, K. K.; PACK, D. W. Microspheres for Drug Delivery. In: **BioMEMS and Biomedical Nanotechnology**. [s.l.] Springer US, 2006. p. 19–50.

KOLI, P.; BHARDWAJ, N. R.; MAHAWER, S. K. **Agrochemicals: Harmful and Beneficial Effects of Climate Changing Scenarios**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

KONG, W. et al. A biodegradable biomass-based polymeric composite for slow release and water retention. **Journal of Environmental Management**, v. 230, p. 190–198, jan. 2019.

KORSMEYER, R. W. et al. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 15, n. 1, p. 25–35, 1983.

KUMAR, R.; GHOSHAL, G.; GOYAL, M. Moth bean starch (*Vigna aconitifolia*): isolation, characterization, and development of edible/biodegradable films. **Journal of Food Science and Technology**, v. 56, n. 11, p. 4891–4900, 2019.

LATEEF, A. et al. Synthesis and characterization of environmental friendly corncob biochar based nano-composite – A potential slow release nano-fertilizer for sustainable agriculture. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 11, p. 100212, 1 maio 2019.

LI, T. et al. Chitosan and Graphene Oxide Nanocomposites as Coatings for Controlled-Release Fertilizer. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 230, n. 7, p. 1–9, 1 jul. 2019.

LIU et al. Thermoplastic Starch/PVAI Compounds: Preparation, Processing, and Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 2667–2673, 1999.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 12, p. 1348–1368, 2009a.

LIU, P. et al. Glass transition temperature of starch studied by a high-speed DSC. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 250–253, 10 jun. 2009b.

LIU, Y. et al. Effects of silica on the morphology, structure, and properties of thermoplastic cassava starch/poly(vinyl alcohol) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 40, 20 out. 2016.

LIU, Y. et al. Valence-State Controllable Fabrication of Cu₂-xO/Si Type-II Heterojunction for High-Performance Photodetectors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 46, p. 43376–43382, 20 nov. 2019.

LUO, Z. et al. Preparation and properties of enzyme-modified cassava starch-zinc complexes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 19, p. 4631–4638, 15 maio 2013.

MA, X. F.; YU, J. G.; WAN, J. J. Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 2, p. 267–273, 11 maio 2006.

MAJEED, Z. et al. Lignin linked to slow biodegradability of urea-crosslinked starch in an anaerobic soil environment. **e-Polymers**, v. 18, n. 6, p. 473–483, 25 out. 2018.

MAKOID, M. C.; DUFOUR, A.; BANAKAR, U. V. **Modelling of dissolution behaviour of controlled release systems**S.T.P. Pharma Pratiques, 1993.

MARANI, P. L.; BLOISI, G. D.; PETRI, D. F. S. Hydroxypropylmethyl cellulose films crosslinked with citric acid for control release of nicotine. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3907–3918, 1 dez. 2015.

MARCUS, Y. Ionic Radii in Aqueous Solutions. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 8, p. 1475–1498, 1988.

MASSET, P.; POINISO, J. Y.; POIGNET, J. C. TG/DTA/MS Study of the thermal decomposition of FeSO₄ · 6H₂O. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, n. 2, p. 457–462, 2006.

MEDRADO, E. et al. **Análise de Desempenho da Irrigação**. [s.l: s.n.].

MESSA, L. L.; FAEZ, R. Spray-dried chitosan/nanocellulose microparticles:

synergistic effects for the sustained release of NPK fertilizer. **Cellulose**, p. 1–17, 29 set. 2020.

MESSA, L. L.; SOUZA, C. F.; FAEZ, R. Spray-dried potassium nitrate-containing chitosan/montmorillonite microparticles as potential enhanced efficiency fertilizer. **Polymer Testing**, p. 106196, out. 2019.

MIKULA, K. et al. Controlled release micronutrient fertilizers for precision agriculture – A review. **Science of the Total Environment**, v. 712, p. 136365, 10 abr. 2020.

NASIHAT SHENO, N.; MORSALI, A.; WOO JOO, S. Synthesis CuO nanoparticles from a copper(II) metal-organic framework precursor. **Materials Letters**, v. 117, p. 31–33, 15 fev. 2014.

NIAZI, M. B. K. **Production of plasticized thermoplastic starch by spray drying**. [s.l.] University of Groningen, 2013.

O'SULLIVAN, J. J. et al. **Atomisation technologies used in spray drying in the dairy industry: A review** **Journal of Food Engineering**, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.08.027>>. Acesso em: 31 jan. 2019

ONUBR. **Objetivos de desenvolvimento sustentável 1, 2, 3, 5, 9 e 14. Documentos temáticos**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.br.undp.org/content/brazil/pt/home/library/ods/documentos-tematicos--ods-1--2--3--5--9--14.html>>.

OULD MOHAMED EL-HAFEDH, A. V.; DAGHARI, H.; MAALEJ, M. Analysis of several discharge rate-spacing-duration combinations in drip irrigation system. **Agricultural Water Management**, v. 52, n. 1, p. 33–52, 12 dez. 2001.

PADILLA, F. M.; GALLARDO, M.; MANZANO-AGUGLIARO, F. Global trends in nitrate leaching research in the 1960–2017 period. **Science of the Total Environment**, v. 643, p. 400–413, 2018.

PANG, L. et al. **Cellulose based materials for controlled release formulations of agrochemicals: A review of modifications and applications** **Journal of Controlled Release** Elsevier B.V., , 28 dez. 2019.

PANG, S. C. et al. Starch-maleate-polyvinyl alcohol hydrogels with controllable

swelling behaviors. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 424–429, 2011.

PARIZE, A. L. et al. Evaluation of chitosan microparticles containing curcumin and crosslinked with sodium tripolyphosphate produced by spray drying. **Quimica Nova**, v. 35, n. 6, p. 1127–1132, 2012.

PEPPAS, N. A.; SAHLIN, J. J. A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 57, n. 2, p. 169–172, 22 dez. 1989.

PEREIRA, T. DOS S. et al. Chitosan-Sugarcane Bagasse Microspheres as Fertilizer Delivery: On/Off Water Availability System. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 11, p. 2977–2987, 1 nov. 2020.

PEREIRA, T. DOS S. et al. Biodegradable Enhanced Efficiency Fertilizer Based on Biopolymers/ Zeolites Films' Assembly. **ACS Agricultural Science & Technology**, 2021.

PEREIRA, T. DOS S.; BINOTTO, V. D. N.; FAEZ, R. Multilayer films of carboxymethylcellulose/zeolite as smart materials for macro and micronutrients delivery. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 302, n. February, p. 110195, 2020.

PEREZ, J. J.; FRANCOIS, N. J. Chitosan-starch beads prepared by ionotropic gelation as potential matrices for controlled release of fertilizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 148, p. 134–142, 2016.

PHUNG, K. VAN. **Non yellowing, thermally stable polyvinyl alcohol**, 29 jan. 1998. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US6046272A/en>>. Acesso em: 10 jul. 2019

PINGAN, H. et al. A silica/PVA adhesive hybrid material with high transparency, thermostability and mechanical strength. **RSC Advances**, v. 7, n. 5, p. 2450–2459, 12 jan. 2017.

PUSHPAMALAR, J. et al. Eco-friendly smart hydrogels for soil conditioning and sustain release fertilizer. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 10, p. 2059–2074, 2018.

QI, T. et al. A multielement compound fertilizer used polydopamine and sodium

carboxymethyl starch matrices as coatings. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 582–590, 1 mar. 2019.

ROŻNOWSKI, J. et al. Effect of Phosphorylation and Copper(II) or Iron(II) Ions Enrichment on Some Physicochemical Properties of Spelt Starch. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 59, n. 0, p. 16160069, 2016.

RUSS, N. **Rheology and Thermodynamics of Starch-Based Hydrogel – Mixtures**. [s.l.] Johannes Gutenberg-Universität, 2016.

RYCHTER, P. et al. Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 127–138, 2016.

SALAMA, A. H. Spray drying as an advantageous strategy for enhancing pharmaceuticals bioavailability. **Drug Delivery and Translational Research**, v. 10, n. 1, 2020.

SANTOS, B. R. DOS et al. Chitosan-montmorillonite microspheres: A sustainable fertilizer delivery system. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 340–346, 2015.

SANTOS, G. C. G. DOS. **Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico**. [s.l.] Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo (USP), 2005.

SANTOS, T. P. R. et al. Spray-drying and extrusion processes: Effects on morphology and physicochemical characteristics of starches isolated from Peruvian carrot and cassava. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 1346–1353, 15 out. 2018.

SANTOS, T. P. R.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M. Gelatinized sweet potato starches obtained at different preheating temperatures in a spray dryer. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 149, p. 1339–1346, 15 abr. 2020.

SARKAR, K.; SEN, K. Polyvinyl alcohol based hydrogels for urea release and Fe(III) uptake from soil medium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 736–744, fev. 2018.

SHALEV, N. et al. Nitrate contamination sources in aquifers underlying

cultivated fields in an arid region - The Arava Valley, Israel. **Applied Geochemistry**, v. 63, p. 322–332, 2015.

SHAVIV, A. Advances in controlled-release fertilizers. In: **Advances in Agronomy**. [s.l.] Academic Press, 2001. v. 71p. 1–49.

SHIVARAJU, V. K.; VALLAYIL APPUKUTTAN, S.; SUNNY KUMAR, S. K. The Influence of Bound Water on the FTIR Characteristics of Starch and Starch Nanocrystals Obtained from Selected Natural Sources. **Starch/Staerke**, v. 71, n. 5–6, p. 1700026, 24 fev. 2019.

SIKDER, A. et al. **Recent Trends in Advanced Polymer Materials in Agriculture Related ApplicationsACS Applied Polymer Materials**, 2021. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1021/acsapm.0c00982>>. Acesso em: 9 maio. 2021

SIN, L. T. et al. Detection of synergistic interactions of polyvinyl alcohol-cassava starch blends through DSC. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 1, p. 224–226, 5 jan. 2010.

SINHA RAY, S. Environmentally friendly polymer nanocomposites using polymer matrices from renewable sources. In: **Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites**. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 89–156.

SKRZYPCZAK, D. et al. Immobilization of biosorbent in hydrogel as a new environmentally friendly fertilizer for micronutrients delivery. **Journal of Cleaner Production**, v. 241, 20 dez. 2019.

SOUZA, C. F. et al. IN SITU MONITORING OF A CONTROLLED RELEASE OF FERTILIZERS IN LETTUCE CROP. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 4, p. 656–664, ago. 2017.

SOUZA, C. F.; BIZARI, D. R. Soil solution distribution in subsurface drip irrigation in sugarcane. **Engenharia Agrícola**, v. 38, n. 2, p. 217–224, 1 mar. 2018.

SOUZA, C. F.; FOLEGATTI, M. V. Spatial and temporal characterization of water and solute distribution patterns. **Sci. Agric.**, v. 67, n. 1, p. 9–15, 2010.

SOUZA, I. M. S. et al. The use of clinoptilolite as carrier of nitrogenated fertilizer with controlled release. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n.

4, p. 4171–4177, 1 ago. 2018.

SOUZA, J. L. et al. PHB and Montmorillonite Clay Composites as KNO₃ and NPK Support for a Controlled Release. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 9, p. 2089–2097, 2019.

TANG, X.; ALAVI, S. **Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability** *Carbohydrate Polymers*, 22 abr. 2011.

TEIXEIRA, E. D. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2007.

TEODORESCU, M.; BERCEA, M.; MORARIU, S. Biomaterials of PVA and PVP in medical and pharmaceutical applications: Perspectives and challenges. **Biotechnology Advances**, v. 37, n. 1, p. 109–131, 1 jan. 2018.

TIAN, H. et al. Effect of Sorbitol Plasticizer on the Structure and Properties of Melt Processed Polyvinyl Alcohol Films. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 12, p. 2926–2932, 1 dez. 2017.

TONTUL, I.; TOPUZ, A. **Spray-drying of fruit and vegetable juices: Effect of drying conditions on the product yield and physical properties** *Trends in Food Science and Technology* Elsevier Ltd, , 1 maio 2017.

TOPP, G. C. et al. Determination of electrical conductivity using time domain reflectometry: Soil and water experiments in coaxial lines. **Water Resources Research**, v. 24, n. 7, p. 945–952, 1988.

TOPP, G. C.; DAVIS, J. L. **TIME-DOMAIN REFLECTOMETER (TDR) AND ITS APPLICATION TO IRRIGATION SCHEDULING**. [s.l.] Academic Press, 1985. v. 3

TURNER, T. D.; HALFPENNY, P. J.; ROBERTS, K. J. Pharmaceutical solid-state characterisation techniques. In: **NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology**. [s.l.] Springer Verlag, 2017. v. Part F1 p. 367–393.

VASILE, E. et al. TiO₂/Fe₂O₃ photoanodes for solar water oxidation prepared via electrodeposition of amorphous precursors. **Materials Research Bulletin**, v. 121, 1 jan. 2020.

WANG, S. et al. Influence of urea and glycerol on functional properties of biodegradable PVA/xylan composite films. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 495–505, fev. 2014.

WANG, S. et al. Changes of multi-scale structure during mimicked DSC heating reveal the nature of starch gelatinization. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 28271, 20 set. 2016.

WANG, T.; DEBELAK, K. A.; ROTH, J. A. Dehydration of iron(II) sulfate heptahydrate. **Thermochimica Acta**, v. 462, n. 1–2, p. 89–93, 15 out. 2007.

WICK, K.; HEUMESSER, C.; SCHMID, E. Groundwater nitrate contamination: Factors and indicators. **Journal of Environmental Management**, v. 111, p. 178–186, 2012.

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 240–247, 5 maio 2008a.

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 240–247, 5 maio 2008b.

XIANG, A. et al. Melt processing of high alcoholysis poly(vinyl alcohol) with different polyol plasticizers. **Journal of Polymer Engineering**, v. 38, n. 7, p. 659–665, 28 ago. 2018.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 300, n. 1, p. 67–74, 2006.

YANG, L. et al. Effect of MnSO₄ on the removal of SO₂ by manganese-modified activated coke. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 5, p. 1689–1696, 11 fev. 2015.

YOO, J.; WON, Y. Y. **Phenomenology of the Initial Burst Release of Drugs from PLGA Microparticles** *ACS Biomaterials Science and Engineering* American Chemical Society, , 9 nov. 2020. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1021/acsbiomaterials.0c01228>>. Acesso em: 23 fev. 2021

ZANELA, J. et al. Biodegradable Sheets of Starch/Polyvinyl Alcohol (PVA): Effects of PVA Molecular Weight and Hydrolysis Degree. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 2, p. 1–8, 24 fev. 2017.

ZANELA, J. et al. Polyvinyl alcohol (PVA) molecular weight and extrusion temperature in starch/PVA biodegradable sheets. **Polímeros**, v. 28, n. 3, p. 256–265, 10 jul. 2018.

ZANG, Y.; HOU, W.; XU, J. Removal of Cu(II) from CuSO₄ aqueous solution by Mg-Al hydrotalcite-like compounds. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 847–852, 2011a.

ZANG, Y.; HOU, W.; XU, J. Removal of Cu(II) from CuSO₄ aqueous solution by Mg-Al hydrotalcite-like compounds. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 847–852, abr. 2011b.

ZHANG, J. et al. Synthesis of oxidized glycerol monooleate-chitosan polymer and its hydrogel formation for sustained release of trimetazidine hydrochloride. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 465, n. 1–2, p. 32–41, 25 abr. 2014.

ZHANG, X. et al. The plasticizing mechanism and effect of calcium chloride on starch/poly(vinyl alcohol) films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1677–1684, 6 nov. 2012.

ZHANG, Y. et al. DDSolver: An add-in program for modeling and comparison of drug dissolution profiles. **AAPS Journal**, v. 12, n. 3, p. 263–271, 6 set. 2010.

ZHAO, B. et al. Effects of dairy manure biochar on adsorption of sulfate onto light sierozem and its mechanisms. **RSC Advances**, v. 9, n. 9, p. 5218–5223, 5 fev. 2019a.

ZHAO, Z. et al. The Effects of Inorganic Salts with Different Anions on the Structure and Properties of Starch/Poly (Butylene Succinate) Blends Plasticized with Ionic Liquid. **Polymers**, v. 11, n. 12, p. 2004, 3 dez. 2019b.

ZHOU, X. Y. et al. Effect of a complex plasticizer on the structure and properties of the thermoplastic PVA/starch blends. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 48, n. 5, p. 489–495, 2009.