UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

GABRIELLA DAYANE ULRICH

Fibras de celulose como reforço em filmes de carragena e alginato para obtenção de fertilizantes de eficiência melhorada

GABRIELLA DAYANE ULRICH

Fibras de celulose como reforço em filmes de carragena e alginato para obtenção de fertilizantes de eficiência melhorada (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 do programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

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

Orientador: Prof^a. Dra. Roselena Faez

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Ulrich, Gabriella Dayane
 Fibras de celulose como reforço em filmes de
 carragena e alginato para obtenção de fertilizantes
 de eficiência melhorada / Gabriella Dayane Ulrich
 ; orientadora Roselena Faez. -- Pirassununga, 2021.
 106 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. blenda. 2. compósito. 3. fertilizante
 melhorado. 4. fósforo. 5. nanofibras de celulose.
 I. Faez, Roselena, orient. II. Título.

Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - o autor

GABRIELLA DAYANE ULRICH

Fibras de celulose como reforço em filmes de carragena e alginato para obtenção de fertilizantes de eficiência melhorada

(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 do programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

Pirassununga, 03 de dezembro de 2021

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dra. Roselena Faez (Orientadora) Universidade Federal de São Carlos

> Prof^a Dra Sandra Andrea Cruz Universidade de São Paulo

Prof^a Dra. Márcia Regina de Moura Aouada Universidade Estadual Paulista

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Valéria e Hermenegildo Ulrich, por todo o apoio durante as horas mais difíceis que enfrentei até hoje, sem eles eu jamais conseguiria continuar.

À minha orientadora Roselena Faez, pelas injeções de motivação e pelo apoio incondicional ao projeto, a paciência em me entender e o cuidado diário foram fatores indispensáveis para continuidade deste trabalho.

Ao João José Ambrozetto, a pessoa que esteve ao meu lado nos piores e melhores momentos nestes anos difíceis, nunca me deixando desistir e sempre torcendo por mim. Muito obrigada, você é minha inspiração na pesquisa e na vida e com você aprendo todos os dias.

À Gabrielle Anália Cristiano, por ser mais que uma colega de casa, ser alguém que eu considero da família! Obrigada por estar na minha vida, e mesmo com todos os problemas que enfrentamos, espero que a vida ainda nos coloque sempre juntas!

Agradeço aos técnicos de laboratório Humberto, Leonardo e Yvez, por serem a minha eterna "equipe" de laboratório.

Agradeço novamente ao técnico Humberto pelo auxílio com as análises térmicas de TGA e DSC, além da paciência e contribuições com as caracterizações.

Agradeço às pessoas incríveis Adélia C. S. Ornelas, Ana C. C. de Oliveira (Poka), Karen M. Mercado e Lisiana C. Voltolini (Lika), amizades maravilhosas que o mestrado me proporcionou, foi fundamental ter vocês nesse processo. Muito obrigada, meninas.

Às empresas Suzano[®], CPKelco[®] e AlgasBras[®] por terem gentilmente disponibilizado a celulose nanofibrilada e a K-Carragena para desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada!

À Coordenação do Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais pelo apoio e prontidão conosco, possibilitando nosso desenvolvimento durante o programa.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado, possibilitando a concretização desse trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes (Lab-MPB) pelas contribuições.

E aos professores da minha graduação, que foram essenciais para que eu chegasse até aqui.

Meus mais sinceros agradecimentos a todos!

"Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes". (Marthin Luther King)

RESUMO

ULRICH, G. D. **Fibras de celulose como reforço em filmes de carragena e alginato para obtenção de fertilizantes de eficiência melhorada.** 2021. 106 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2021.

O desenvolvimento tecnológico mundial está atrelado às necessidades da sociedade e, considerando o aumento exponencial da população, um fator torna-se trivial: suprir a demanda de alimentos. A obtenção de materiais com propriedades eficazes na eficiência melhorada de fertilizantes ganha destaque devido ao fracionamento (quantificado e prolongado) de nutrientes que auxiliam no desenvolvimento das plantas. Neste sentido, o presente trabalho propõe a obtenção de materiais fertiliberadores a partir de compósitos de K-carragena (Kc) / Alginato (Alg) com incremento do nutriente dihidrogeno fosfato de amônio (MAP), reforçados por celulose nanofibrilada (CNF) em diferentes concentrações (1, 2 e 4 m/m %). Os materiais foram obtidos pela técnica casting e caracterizados térmica (Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)), estrutural (Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Difração de Raios-X (DRX)) e morfologicamente (Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)), além da realização de um ensaio da cinética de liberação do nutriente fósforo (P) em água. Análises de FTIR, TGA e DSC demonstram interação do fósforo com as matrizes poliméricas. Caracterizações físicas e ensaios mecânicos evidenciaram melhora nas interações intermoleculares resultando em menor intumescimento e maior deformação para compósitos com maiores concentrações de CNF. Resultados de morfologia e liberação de fósforo evidenciam a interação do nutriente na superfície de blendas e compósitos com 1% CNF, além da completa homogeneização dos compósitos com 4% CNF. Portanto, a distribuição da CNF na matriz exerce influência na dispersão do MAP na mistura, fator determinante para obtenção de filmes homogêneos e maleáveis que possam ser utilizados como fertilizantes sustentáveis no solo.

Palavras-chave: Blenda; compósito; fertilizante melhorado; filmes poliméricos; fósforo; nanofibras de celulose; nutrientes; técnica *casting*.

ABSTRACT

ULRICH, G. D. Cellulose fibers as reinforcement in carrageenan and alginate films to obtain improved efficiency fertilizers. 2021. 106 p. M.Sc. Dissertation – Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, Pirassununga, 2021.

World technological development is linked to the needs of society and, considering the exponential increase in population, one factor becomes trivial: supplying food demand. Obtaining materials with effective properties on controlled release of fertilizers is highlighted due to the fractionation (quantified and prolonged) of nutrients that assist in the development of plants. In this sense, this work proposes to obtain ferti-releasing materials from Kcarrageenan (Kc) / alginate (Alg) added with ammonium dihydrogen phosphate (ADP) and reinforced with cellulose nanofibers (CNF) at different concentrations. The materials were obtained by casting technique and characterized thermally (Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)), structurally (Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD)) and morphologically (Scanning Electron Microscopy (SEM)), in addition to performing a test of the kinetics of release of the nutrient phosphorus (P) in water. FTIR, TGA and DSC analyses demonstrate the interaction of phosphorus with the polymeric matrices. Physical characterizations and mechanical tests showed improvement in the intermolecular interactions resulting in lower swelling and higher deformation for composites with higher concentrations of CNF. Results of morphology and phosphorus release show the interaction of the nutrient on the surface of blends and composites with 1% CNF, besides the complete homogenization in composites with 4% CNF. Therefore, the distribution of CNF in the matrix influences the dispersion of ADP in the mixture, a determining factor for obtaining homogeneous and malleable films that can be used as sustainable fertilizers in the soil.

Keywords: Blend; composite; improved release; polymeric films; cellulose nanofibers; nutrients; phosphorus; casting technique.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação de polímeros
Figura 2 - Classificação de biopolímeros de acordo com sua origem
Figura 3 - Obtenção de polissacarídeo Kc proveniente da alga vermelha (A) que, após processo de sulfatação (B) resulta em um sólido esbranquiçado (C), apresentando estrutura química com agrupamento éster-sulfato (D)
Figura 4 - Processo de obtenção de diferentes tipos de carragena (modificado de Cardozo, et al., 2007)
Figura 5 - Estrutura química do Alg: (A) alga marrom (B) sequência de β -D-ácido manurônico (M) e α -L-ácido gulurônico (G) obtida após processamento, e (C) composição do bloco de Alg contendo M e G (<i>GM</i> – <i>Block</i>)
Figura 6 - Número de artigos publicados por ano referentes ao conjunto (carrageen* or alginat*) e/ou termo film* em verde (A), com acréscimo do termo releas* em laranja (B), com adição do termo cellulos* em rosa (C) e com combinação ao conjunto (nutrien* or fertilz*) em cinza (D).
Figura 7 - Número de artigos publicados por ano referentes ao conjunto (carrageen* and alginat*) e/ou termo film* em vermelho (A), com acréscimo do termo releas* em amarelo (B), com adição do termo cellulos* em azul (C) e com combinação ao conjunto (nutrien* or fertiliz) em roxo (D)
Figura 8 - Estrutura da celulose com monômero celobiose
Figura 9 - Esquema do procedimento experimental para obtenção de blendas de Kc/Alg45
Figura 10 - Esquema do procedimento experimental para obtenção dos compósitos de 40Kc/60Alg, com incremento de CNF e fertilizante MAP, e posterior etapa de reticulação46
Figura 11 - Curvas DSC obtidas em atmosfera de N ₂ para filmes de Alg (–) e Kc (–). Vazão do gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, segunda varredura térmica entre -50 e 350 °C, em suporte de alumínio hermeticamente fechado
Figura 12 - Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera de N ₂ para filmes de (A) Kc e (B) Alg. Vazão do gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, análise térmica entre 25 e 800 °C, em cadinho de porcelana
Figura 13 - Curvas DSC obtidas em atmosfera de N ₂ para matrizes Alg ($-$) e Kc ($-$) e das blendas obtidas pela variação na proporção dos polímeros, sendo 40Kc/60Alg ($-$), 50Kc/50Alg ($-$) e 60Kc/40Alg ($-$). Vazão do gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, segunda varredura térmica entre -50 e 350 °C, em suporte de alumínio hermeticamente fechado54
Figura 14 - Curvas TG (A) obtidas em atmosfera de N ₂ para matrizes Alg $(-)$ e Kc $(-)$ e das blendas obtidas pela variação na proporção dos polímeros, sendo 40Kc/60Alg $(-)$, 50Kc/50Alg $(-)$ e 60Kc/40Alg $(-)$, além das respectivas curvas de DTG (B) para os materiais. Vazão do gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, análise térmica entre 25 e 800 °C, em cadinho de porcelana.

Figura 15 - Curvas de DRX para as para matrizes Alg (–) e Kc (–)
Figura 16 - Curvas DRX para Alg (–), Kc (–) e blendas 40Kc/60Alg (–), 50Kc/50 Alg (–) e 60Kc/40Alg (–)
Figura 17 - Espectros de FTIR para filmes Alg (–), Kc (–), 40Kc/60Alg (–), 50Kc/50Alg (–) e 60Kc/40Alg (–)
Figura 18 - Imagens fotográficas das blendas Kc/Alg: (A) 40Kc/60Alg, (B) 50Kc/50Alg e (C) 60Kc/40Alg
Figura 19 – Ensaio mecânico de blendas Kc/Alg (A), com comparativo entre as tensões na ruptura (B), deformação (C) e o módulo de Young (D) de cada proporção
Figura 20 - Grau de intumescimento de filmes de blendas 60Kc/40Alg (–), 50Kc/50 Alg (–) e 40Kc/60Alg (–)
Figura 21 - Curvas TG (A) e DTG (B) obtidas em atmosfera de N ₂ para blendas 40Kc/60Alg ($-$), 40Kc/60Alg/MAP ($-$) e MAP ($-$). Vazão do gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, análise térmica entre 25 e 800 °C, em cadinho de porcelana
Figura 22 - Curvas TG (A) e DTG (B) obtidas em atmosfera de N ₂ para blendas 40Kc/60Alg ($-$), CNF ($-$) e os compósitos obtidos após incremento de CNF nas concentrações de 1% ($-$), 2% ($-$) e 4% ($-$). Vazão do gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, análise térmica entre 25 e 800 °C, em cadinho de porcelana
Figura 23 - Espectros de DRX para filme da blenda 40Kc/60Alg (–), MAP (–) e compósito 40Kc/60Alg/MAP (–)
Figura 24 - Curvas de DRX para blenda 40Kc/60Alg (–), CNF (–) e os compósitos obtidos após incremento de CNF nas concentrações de 1% (–), 2 % (–) e 4% (–)70
Figura 25 - Espectros de FTIR para filmes 40Kc/60Alg (–), MAP (–) e 40Kc/60Alg/MAP (–)
Figura 26 - Espectros de infravermelho (FTIR) para filmes 40Kc/60Alg (–), CNF (–) e os compósitos obtidos após incremento de CNF nas concentrações de 1% (–), 2 % (–) e 4% (–)
Figura 27: Imagens fotográficas das blendas 40Kc/60Alg com adição de (A) MAP, (B) 1% CNF, (C) 2% CNF e (D) 4% CNF
Figura 28 - Ensaio de tração de blendas 40Kc/60Alg (A), com comparativo entre as tensões de ruptura (B), deformação (C) e o módulo de Young (D) após incremento de MAP ou CNF em diferentes concentrações
Figura 29 - Imagens de MEV na seção transversal após fratura da blenda 40Kc/60Alg (A) e os compósitos obtidos após incremento de CNF nas concentrações de 1% (B), 2 % (C) e 4% (D) além da blenda contendo MAP (E) na composição
Figura 30 - Grau de intumescimento de filmes de blendas 40Kc/60Alg (), com adição de MAP () ou CNF a 1% (), 2% () e 4% () em massa

Figura 32 – Curvas de DRX para blenda 40Kc/60Alg (–), CNF (–), MAP (–) e filmes com composição 40Kc/60Alg/MAP/%CNF , sendo 1% CNF (–), 2% CNF (–) e 4% CNF (–).

Figura 33 FTIR de filmes 40Kc/60Alg (–), CNF (–), MAP (–) e compósitos constituídos por 40Kc/60Alg/MAP/%CNF , sendo 1% CNF (–), 2% CNF (–) e 4% CNF (–)......83

Figura 38 - Cinética de liberação de fósforo dos compósitos obtidos após incremento de MAP/CNF nas concentrações de 1% (- -), 2% (- -) e 4% (- -) em massa.91

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1 - Aplicação de polímeros naturais como embalagens e sistemas de liberação desubstâncias para o setor agrário.29
Tabela 2 - Polímeros como carreadores de nutrientes para liberação em solo41
Tabela 3 - Relações de massa para obtenção de envolto para mudas
Tabela 4 - Dados referentes a análise termogravimétrica das temperaturas onset, offset e Tmáx, além das porcentagens em perda de massa e valores de resíduo para filmes de Kc e Alg53
Tabela 5 - Temperaturas onset, offset e $T_{máx}$ referentes a degradação dos materiais; porcentagens de perda de massa e valores de resíduo para filmes de Kc/Alg (40/60, 50/50 e 60/40)
Tabela 6 – Valores de Tensão na ruptura, Deformação e Módulo de Young referentes a filmes de Kc/Alg (60/40, 50/50 e 40/60)62
Tabela 7 - Temperaturas onset, offset e $T_{máx}$ referentes a degradação dos materiais; porcentagens de perda de massa e valores de resíduo para filmes e MAP puro
Tabela 8 - Temperaturas onset, offset e $T_{máx}$ referentes a degradação dos materiais; porcentagens de perda de massa e valores de resíduo para blendas e CNF pura68
Tabela 9 - Valores de Tensão na ruptura, Deformação e Módulo de Young referentes a blendas40Kc/60Alg e incremento de CNF (1, 2 e 4%)
Tabela 10 - Temperaturas onset, offset e Tmáx referentes a degradação dos materiais;porcentagens de perda de massa e valores de resíduo para blendas e CNF pura
Tabela 11 - Valores de Tensão na ruptura, Deformação e Módulo de Young referentes aos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Reação de solubilização do MAP em água	.40
Equação 2 – Semirreação de produtos de solubilidade do fósforo (dihidrogeno fosfato) em meio ácido e obtenção de hidrogeno fosfato.	40
Equação 3 – Semirreação de produtos de solubilidade do fósforo (hidrogeno fosfato) em ma	eio 40
Equação 4 – Reações de precipitação do fósforo em solos com altos teores de ferro e alumínio	40
Equação 5 - Grau de intumescimento de filmes constituídos por polímeros naturais	.47
Equação 6 - Semirreações de decomposição térmica do MAP	66
Equação 7 - Equação global da decomposição térmica do MAP	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3	Deformação na Ruptura
σ	Tensão na ruptura
20	Unidade de dois graus teta
3,6-AG	3,6-anidro-d-galactose
Å	Angstrom
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
Alg	Alginato
ASTM	Internacional American Society for Testing and Materials
ATR	Attenuated total reflectance
СМС	Carboximetilcelulose
CNF	Celulose nanofibrilada
DA	3,6-anidrogalactose
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Análise de calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
E	Módulo de Young
Fe	Ferro
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
G	Ácido L-gulurônico
GI	Grau de intumescimento
GM	D-manurônico e L-gulurônico
GO	Grafeno
К	Kappa
KBr	Brometo de potássio

Kc	Kappa-Carragena
kDa	Quilo Dalton
Kgf	Quilograma-força
kV	Quilo volts
LG	Lignina
М	ácido D-manurônico
m/m	Relação massa/massa
m_0	massa inicial
MAP	Fertilizante dihidrogenofosfato de amônio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mf	massa final
MPa	Megapascal
NaBr	Brometo de Sódio
NPK	Formulação de fertilizante contendo nitrogênio, fósforo e potássio
Р	Fósforo
P_2O_5	Óxido de fósforo
рН	Potencial hidrogeniônico
PVA	Poli(álcool vinílico)
TG	Curvas de ensaio termogravimétrico
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T _{máx}	Temperatura máxima de decomposição
Toffset	Temperatura de degradação final
ton	Toneladas
Tonset	Temperatura de degradação inicial
TPS	Fertilizante superfosfato triplo
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta- Visível

LISTA DE CÓDIGOS DAS AMOSTRAS

Kc/Alg	Relação (m/m) em blenda composta por carragena e alginato
40Kc/60Alg	Blenda 40%Kc e 60%Alg (m/m)
50Kc/50Alg	Blenda 50%Kc e 50%Alg (m/m)
60Kc/40Alg	Blenda 60%Kc e 40%Alg (m/m)
40Kc/60Alg/MAP	Blenda 40%Kc e 60%Alg com adição de MAP (m/m)
40Kc/60Alg/1%CNF	Blenda 40%Kc e 60%Alg com adição de 1%CNF (m/m)
40Kc/60Alg/2%CNF	Blenda 40%Kc e 60%Alg com adição de 2%CNF (m/m)
40Kc/60Alg/4%CNF	Blenda 40%Kc e 60%Alg com adição de 4%CNF (m/m)
40Kc/60Alg/MAP/1%CNF	Blenda 40%Kc e 60%Alg com adição de MAP e 1%CNF (m/m)
40Kc/60Alg/MAP/2%CNF	Blenda 40%Kc e 60%Alg com adição de MAP e 2%CNF (m/m)
40Kc/60Alg/MAP/4%CNF	Blenda 40%Kc e 60%Alg com adição de MAP e 4%CNF (m/m)

CAPÍ	TULO	Ι	.19
1. I	NTRO	DUÇÃO	.19
1.1	Justifi	icativa	.20
1.2	Objet	ivos	.21
1	.2.1	Objetivos específicos	.22
1.3	Orgar	nização do trabalho	.22
CAPÍ	TULO	Π	.23
2. F COM AGRÍ	REVISÂ PÓSIT(ÍCOLA	ÃO SOBRE POLÍMEROS E BIOPOLÍMEROS, HIDROGÉIS, BLENDAS, OS, FILMES E ALGUMAS APLICAÇÕES DESSES MATERIAIS NA ÁRE.	A .23
2.1	Defin	ição de polímeros e biopolímeros	.23
2.2	Blend	as e compósitos poliméricos	.25
2	2.3 Fi	ilmes poliméricos	.26
2.4	Hidro	géis estruturados com biopolímeros	.27
2.5	Blend	las, compósitos e hidrogéis aplicados no setor agrícola	.29
CAPÍ	TULO	III	.31
3. F	REVISÂ OFIBRI	ÃO TEÓRICA SOBRE ALGINATO, K-CARRAGENA E CELULOSE ILADA: O ESTADO DA ARTE	.31
3.1	Algas	e celulose: potencialidades de matrizes abundantes no Brasil	.31
3	3.1.1	Carragenas	.31
3	3.1.2	Alginatos	.33
3	3.1.3	Blendas e filmes de Kc/Alg na literatura	.35
3	3.1.4	Celulose	.38
3.2	Fertili	izantes fosfatados e a melhora na eficiência de liberação	.39
CAPÍ	TULO	IV	.42
4.]	FÉCNI	CAS DE ANÁLISE E METODOLOGIA DE PREPARO DOS FILMES	.42
4.1	Mater	ial e metodologia de preparo dos filmes	.42
4	4.1.1	Reagentes	.42
4	1.1.2	Preparo das soluções	.42
4	4.1.3	Fertilizante MAP (dihidrogenofosfato Monoamônico – (NH ₄)H ₂ PO ₄)	.42
4	1.1.4	Blendas poliméricas	.44
4 r	4.1.5 natriz p	Preparo dos compósitos reticulados, com adição de fertilizante MAP e celulos olimérica Kc/Alg/%CNF/MAP	se: .45

SUMÁRIO

4	.2 Técni	cas de análise dos filmes4	16
	4.2.1	Grau de intumescimento4	16
	4.2.2	Análises Térmicas4	17
	4.2.2	1 Análise Termogravimétrica (TGA)4	17
	4.2.2	2 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)4	17
	4.2.3	Difração de Raios-X (DRX)4	17
	4.2.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)4	ŀ7
	4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)4	8
	4.2.7	Ensaio de liberação do fertilizante MAP em água4	8
CA	PÍTULO	V5	50
5.	RESUL	TADOS E DISCUSSÕES REFERENTES A BLENDAS E COMPÓSITOS5	50
5 b	.1 Carac	eterizações das matrizes poliméricas e estudos iniciais de composição das	50
	5.1.1	Análise térmicas (TGA e DSC) de filmes das blendas Kc/Alg5	50
	5.1.2	Difração de Raios-X (DRX) de filmes dos polímeros puros e blendas Kc/Alg.5	56
	5.1.3 polímer	Espectroscopia no infravermelho (FTIR) de filmes das blendas Kc/Alg e os puros5	58
	5.1.4	Aspectos macroscópicos de filmes das blendas Kc/Alg6	30
	5.1.5	Ensaio mecânico dos filmes de blendas Kc/Alg6	51
5	.2 Com	bósitos 40Kc/60Alg/MAP e 40Kc/60Alg/CNF6	34
	5.2.1	Análise TGA dos filmes de 40Kc/60Alg com incremento de MAP ou CNF6	64
	5.2.2 CNF	DRX de filmes dos compósitos de 40Kc/60Alg com incremento de MAP ou 68	
	5.2.3 increme	Espectroscopia no infravermelho (FTIR) dos compósitos 40Kc/60Alg com ento de MAP ou CNF	'0
	5.2.4 ou CNF	Aspectos macroscópicos de filmes compósitos 40Kc/60Alg com adição de MA 73	P
	5.2.5 40Kc/60	Ensaio mecânico dos filmes de compósitos 40Kc/60Alg/MAP e DAlg/%CNF	'3
	5.2.6 40Kc/60	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda OAlg e dos compósitos 40Kc/60Alg/%CNF7	ι ′6
	5.2.7 40Kc/60	Ensaio de intumescimento dos filmes de compósitos 40Kc/60Alg/MAP e DAlg/%CNF7	'8
5	.3 Carac	terização dos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF7	79
	5.3.1	TGA dos filmes de 40Kc/60Alg/MAP/%CNF7	'9

	5.3.2	DRX dos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF	81
	5.3.3	FTIR dos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF	83
	5.3.4	Aspectos macroscópicos de compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF	84
	5.3.5	Ensaio mecânico dos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF	85
	5.3.6	Ensaio de intumescimento dos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF	86
	5.3.7	MEV dos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF	87
	5.3.8	Liberação de fósforo em água	90
6.	CONCLUSÃO		91
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS		
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS93		

CAPÍTULO I 1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial e a necessidade de suprir a alta demanda de alimentos estão entre as maiores preocupações da atualidade. Fatores relacionados ao desenvolvimento populacional contínuo, elevação do consumo *per capita*, propagação das áreas urbanas e supressão do uso de terras reforçam a tendência preocupante que a humanidade caminha para suprir as necessidades globais por alimentos (SAATH; FACHINELLO, 2018).

Atrelado à necessidade de alimentos, as ações do homem sobre o meio ambiente de forma desordenada e predatória, como o desmatamento e o intenso incremento de atividades agrícolas e industriais, tem causado graves consequências à diversidade vegetal e a dinâmica nutricional do solo (QUEVEDO; PAGANINI, 2011). A problemática relacionada a remoção da cobertura florestal e o estabelecimento de áreas agrícolas é grave, não apenas pela redução da fertilidade do solo, mas também pela preocupante extinção de vegetações endêmicas de nosso país (FIGUEIREDO, 2018).

Naturalmente os solos brasileiros são altamente intemperizados e apresentam elevadas concentrações de alumínio (Al) e ferro (Fe), elementos estes que influenciam direta ou indiretamente na lixiviação de nutrientes e, principalmente, na imobilização de fósforo (P) no solo devido às ligações covalentes estabelecidas, resultando em produtos de baixa solubilidade (BARBOSA, 2006; WITHERS et al., 2018). Dadas as condições de fixação de P, ações antrópicas do homem prejudiciais ao meio ambiente têm agravado tais características, pois promovem alterações físicas, químicas e biológicas no solo, afetando diretamente a disponibilidade deste nutriente nas áreas degradadas (MARANGUIT; GUILLAUME; KUZYAKOV, 2017; ROTTA, 2012).

Portanto, em decorrência da baixa carga nutricional dos solos degradados e, principalmente, a disponibilização precária de P, tal nutriente é adicionado ao solo em altas quantidades para garantir à planta um desenvolvimento inicial satisfatório; contudo, tal ação acarreta em altos custos no plantio e grandes problemas ambientais (BARBOSA, 2006). Em busca de métodos que auxiliem na redução de perdas de fertilizantes, seja pela lixiviação ou retenção dos nutrientes no solo, estudos voltados para obtenção de sistemas que disponibilizem os insumos de forma lenta ou controlada/programada ganharam destaque nos últimos anos (AZEEM et al., 2014; CAMPOS et al., 2015; TIMILSENA et al., 2015; WANG et al., 2017b).

Estes sistemas possibilitam um gerenciamento otimizado do tempo e porcentagem a ser liberado (TRENKEL, 2010).

Em vista da destinação destes materiais para dispersão no meio ambiente, é indispensável que as matrizes constituintes dos materiais sejam facilmente degradadas após a total liberação dos nutrientes no solo, sendo o uso dos polímeros biodegradáveis retratados na literatura como alternativas eficazes para o desenvolvimento deste tipo de material. Portanto, o presente trabalho visa obter materiais que apresentem uma eficiência melhorada na liberação do nutriente P utilizando os biopolímeros alginato (Alg), K-carragena (Kc) e celulose nanofibrilada (CNF) como constituintes da matriz polimérica onde o fertilizante dihidrogenofosfato de amônio (MAP) é incorporado, produzidos pela técnica de secagem *casting*, onde as propriedades estruturais, térmicas e a cinética de liberação dos filmes foram avaliadas.

1.1 Justificativa

O desenvolvimento tecnológico mundial e o aumento significativo do uso de plásticos, especificamente os termoplásticos, tem causado sérios danos ambientais nos últimos anos (BANDOPADHYAY et al., 2018; KOELMANS et al., 2017; WRIGHT; KELLY, 2017). Um dos problemas recentes e de extrema gravidade é a acumulação de micro e nanoplásticos em solos e mares (SILVA et al., 2018). Segundo a Assessoria Científica para Política pelas Academias Europeias (SAPEA, 2019), os micros e nanoplásticos são divididos em primários (itens de escala micro/nano fabricados com aplicação específica) e secundários (itens produzidos de forma indireta pela fragmentação de resíduos provenientes de plásticos sintéticos).

Mesmo tratando-se de uma problemática abordada recentemente, a acumulação de tais partículas no solo é uma consequência direta do uso desenfreado de recursos não renováveis do planeta. Portanto, em vista da urgência por ações e produtos de menor impacto ambiental e que apresentem biodegradação satisfatória, pesquisas voltadas para minimização desta problemática tem ganhado destaque, especificamente a área destinada a obtenção de embalagens e filmes constituídos por matrizes provindas de fontes de origem natural (CALABRIA, 2010; PACHECO, 2016; PAŞCALĂU et al., 2012; SIAH; AMINAH; ISHAK, 2015; SILVA, 2009; TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016).

Analisando as propriedades de polímeros de origem natural, mais precisamente Alg e Kc, tais como disponibilidade abundante; excelentes propriedades de intumescimento e alta viscosidade e grande potencialidade para desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis. Em vista disto, pesquisas voltadas para o favorecimento de reações e interações entre tais estruturas ganharam visibilidade (FABRA; TALENS; CHIRALT, 2008; PAŞCALĂU et al., 2012; PAULA et al., 2015; SIAH; AMINAH; ISHAK, 2015; TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016; YE et al., 2017).

Os resultados favoráveis para uso da blenda Kc/Alg se tornaram recorrentes, sendo as áreas de odontologia e alimentícia as mais beneficiadas pela combinação entre tais polímeros. Outro destaque, devido aos avanços desses materiais, é o setor agrário. Na literatura, Wang e cols. (2012) e Fertahi e cols (2020) utilizaram materiais constituídos por blendas Kc/Alg no setor agrícola para liberação lenta ou programada de fertilizantes. Através da técnica de encapsulação, os autores Wang e cols (2012) realizaram um duplo revestimento de grãos de ureia para liberação lenta deste fertilizante, sendo a parte interna constituída por Kc e Alg (denominado Kc-AS) e a externa obtido por reticulação da Kc copolimerizada com celite e poli(ácido acrílico) (denominado Kc-g-poliAA/celite). Em seu trabalho, Fertahi e cols. (2020) basearam-se no princípio de recobrimento do fertilizante superfosfato triplo (TPS) utilizando uma blenda de Kc, Alg, carboximetilcelulose (CMC) e lignina (LG) para uma liberação lenta do nutriente fósforo.

Portanto, o desafio e hipótese norteadora do presente trabalho refere-se a obtenção de materiais constituídos por tais matrizes possam contribuir na fertilização fosfatada de mudas, almejando um envolto produzido com polímeros solúveis que disponibilize de forma gradual o nutriente durante o ciclo inicial de desenvolvimento das mais diversas culturas e/ou espécies de reflorestamento, contribuindo para a redução do descarte incorreto de envoltos e, consequente acúmulo de microplásticos no solo.

1.2 Objetivos

Obter filmes pela técnica *casting* constituídos de Alg, Kc, CNF e MAP, relacionando parâmetros estruturais, morfológicos e térmicos, com a liberação do nutriente P.

1.2.1 Objetivos específicos

- > Avaliar e otimizar o preparo das blendas e compósitos com CNF;
- Avaliar propriedades físicas, químicas e térmicas dos materiais;
- Selecionar o melhor compósito e realizar alterações na estrutura da cadeia polimérica a fim de reduzir a solubilidade em água e aumentar a resistência do material (reticulação da cadeia polimérica e formação de compósito com CNF/MAP).
- Avaliar a eficiência de liberação do nutriente fósforo em água;
- Caracterizar morfológica, estrutural e termicamente, além de analisar as propriedades mecânicas dos filmes aprimorados.

1.3 Organização do trabalho

Este trabalho foi organizado em seis capítulos, sendo eles:

- Capítulo 1 foi apresentado uma introdução ao tema de polímeros, polissacarídeos e suas aplicações. Adicionalmente, descreveu-se os objetivos gerais e específicos, justificativa e a hipótese que nortearam o presente estudo;
- Capítulo 2 apresenta uma abordagem dos conceitos de polímeros e biopolímeros, hidrogéis, formação de blendas, compósitos e algumas aplicações desses materiais na área agrícola;
- Capítulo 3 aborda o *Estado da Arte* dos polissacarídeos utilizados neste trabalho: Alg, Kc e CNF;
- Capítulo 4 apresenta uma revisão teórica sobre as principais técnicas de caracterização utilizadas para a execução deste trabalho
- Capítulo 5 apresenta os resultados e discussões obtidos neste trabalho concomitantemente à metodologia de preparo dos materiais. Assim, a seção 5.1 descreve a formação e as caracterizações físicas e químicas das blendas poliméricas produzidas. A seção 5.2 apresenta a adição do nutriente MAP e diferentes concentrações de CNF às blendas obtidas, de modo a avaliar as modificações morfológicas e químicas dos compósitos. E a seção 5.3 apresenta o incremento da reticulação na dispersão polimérica concomitante a adição de nutriente fosfatado para aplicação dos materiais em um sistema de eficiência melhorada visando o setor agrário;
- Capítulo 6 apresenta a conclusão e sugestões para trabalhos futuros;

CAPÍTULO II 2. REVISÃO SOBRE POLÍMEROS E BIOPOLÍMEROS, HIDROGÉIS, BLENDAS, COMPÓSITOS, FILMES E ALGUMAS APLICAÇÕES DESSES MATERIAIS NA ÁREA AGRÍCOLA

2.1 Definição de polímeros e biopolímeros

Os polímeros são macromoléculas formadas por unidades químicas repetidas nomeadas de meros. Cada mero, ao combinar-se entre si através de sítios ativos, formam ligações covalentes, resultantes das interações de grupos funcionais reativos – tais como as hidroxilas, aminas e carboxilas – ou duplas ligações (DE PAOLI, 2008).

Em vista das diversas combinações existentes para formação de um polímero, fatores e características como origem desses materiais, método de preparação, estrutura química e tipo de formação da cadeia polimérica, além do comportamento mecânico e da degradabilidade, são utilizados para classificar estes materiais, conforme apresentado na Figura 1.



Fonte: Adaptação de Canevarolo Jr. (2006) e Callister, Rethwisch (2016), organização de autoria própria.

O termo polímero é remetido, na maioria das vezes, a materiais sintéticos provenientes de estruturas químicas derivadas do petróleo, em razão a obtenção de produtos resistentes e duradouros que suprem as necessidades de diferentes setores do mercado, tais como embalagens, revestimentos, produtos domésticos e até partes do corpo humano (BRITO et al., 2011). Entretanto, a biodegradabilidade desses materiais é muitas vezes lenta ou inexistente, o que resulta em subprodutos que podem contribuir com a contaminação e devastação do meio ambiente (ROCHA; SOUZA; PRENTICE, 2018).

Uma alternativa para redução no uso desses materiais são os polímeros oriundos de origem natural, tais como algas, crustáceos ou plantas, chamados de biopolímeros, agropolímeros ou polímeros naturais (REDDY et al., 2021). Em sua maioria, estes polímeros pertencem à classe dos polissacarídeos e são biodegradáveis, já que possuem grupos químicos que podem ser clivados por enzimas ou sofrer hidrólise (SPEIGHT, 2020). Dentre as principais fontes de biopolímeros, destacam-se as fibras naturais, cana-de-açúcar, mandioca, milho e outras culturas, sendo excelentes candidatos para substituir gradualmente os polímeros sintéticos (GUILBERT; GONTARD, 2005).

Assim como os polímeros, os biopolímeros são classificados de acordo com suas origens e propriedades de biodegradabilidade, estrutura do polímero e tipo de monômeros. Em vista do uso de polissacarídeos no presente trabalho, a forma de classificação recorrente de acordo com sua origem encontra-se representada na Figura 2.



Figura 2 - Classificação de biopolímeros de acordo com sua origem

Fonte: Adaptação de Ibrahim e cols (2019), organização de autoria própria.

Os biopolímeros ainda ocupam uma fração muito pequena no mercado de polímeros, no entanto, seu uso continua crescendo ano a ano. Segundo Ibrahim e cols. (2019), incrementar o conteúdo orgânico e reter a água no solo estão entre as principais vantagens do uso de materiais obtidos com matrizes renováveis. Mesmo que a obtenção dos biopolímeros represente um custo elevado para a indústria, as vantagens ambientais e a possibilidade de modificações estruturais agregam benefícios promissores ao uso desta classe de materiais.

2.2 Blendas e compósitos poliméricos

Duas das grandes dificuldades enfrentadas com o uso de biopolímeros, principalmente os naturais ou sintéticos hidrossolúveis, são referentes a baixa resistência mecânica e a baixa durabilidade em prateleira dos materiais obtidos (ROCHA; SOUZA; PRENTICE, 2018). Tais propriedades são afetadas devido a presença de grupos químicos reativos com alta afinidade por moléculas de água, sendo que estas interagem com as estruturas e facilitam a sua degradação (TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016; TECANTE; NEZ SANTIAGO, 2012).

A fim de evitar tais problemáticas, a obtenção de blendas poliméricas associadas a técnicas de reticulação e/ou adição de estruturas constituídas de cargas (compósitos) tem sido uma abordagem recorrente na literatura (FABRA; TALENS; CHIRALT, 2008; MAO et al., 2019; MOUSAVIOUN; DOHERTY; GEORGE, 2010; PAŞCALĂU et al., 2012; VIÉGAS, 2015; ZIA et al., 2017). Esses materiais são planejados e produzidos a fim de melhorar, principalmente, o desempenho dos seus constituintes com relação a resistência ao impacto e à tração, além de atingir uma redução da solubilidade. Outra importante propriedade almejada é a fácil recuperação ou reciclagem dos resíduos poliméricos obtidos (GUILBERT; GONTARD, 2005).

Por blendas poliméricas compreende-se toda a mistura de dois ou mais polímeros originando, em caso de miscibilidade favorável, uma única fase devido ao entrelaçamento e/ou às interações positivas das cadeias poliméricas (DE PAOLI, 2008; PAULA et al., 2015). De acordo com Wang e cols. (2017 a), um compósito polimérico é um material multifásico com interface bem definida no qual as estruturas aniônicas ou catiônicas inseridas na matriz polimérica atuam como reforço, resultando em propriedades mecânicas sinergicamente favoráveis e que não podem ser obtidas pelos componentes isoladamente. Devido a presença de duas fases, a que se apresenta em maior extensão é denominada fase contínua ou matriz, já a outra fase que se apresenta em menor dimensão, é chamada de reforço.

Em casos onde uma matriz ou blenda polimérica é acrescida de um material de escala micrométrica ou nanomérica, caracterizam-se os chamados compósitos poliméricos micro/nanoestruturados ou micro/nanocompósitos poliméricos (WORK et al., 2004). Os nanocompósitos estão sendo investigados por aumentarem consideravelmente a resistência dos materiais, principalmente aqueles produzidos com partículas cujo tamanho varia de 1 a 100 nm (CAZÓN et al., 2017; NAIDU; JOHN, 2021).

De acordo com Rhim (2013), a simples mistura dos biopolímeros ágar e Kc, resultou em um sucesso limitado. Mesmo que as blendas tenham apresentado propriedades melhoradas quando comparadas às matrizes separadamente, fez-se necessária a incorporação de 5% em massa de nanoargilas, obtendo-se um nanocompósito com redução significativa na permeabilidade e incremento da força mecânica dos filmes.

Utilizando CNF fibrosa isolada da quitina, Shankar e cols. (2015) agregaram tais estruturas à dispersão de Kc, onde seu uso foi estratégico para preenchimento dos espaços intermoleculares e auxiliar no reforço estrutural para a preparação de nanocompósitos de Kc/CNF, sendo que estes apresentaram melhores propriedades físicas, mecânicas e de barreira de vapor de água em comparação com o filme puro de Kc, com a inclusão de 5% em massa de CNF.

2.3 Filmes poliméricos

Filmes são definidos como materiais flexíveis e finos, sendo, em sua grande maioria, empregados para conservação, comercialização e/ou transporte de produtos (FALGUERA et al., 2011). Atualmente, os filmes constituídos por biopolímeros se tornaram uma ampla área de pesquisa, em vista do uso de solventes verdes como água ou etanol para dispersão dos polímeros e possibilidade de incrementar aditivos (agentes de reticulação e de reforço estrutural) ambientalmente amigáveis (ZHAO et al., 2020).

Para preparo destes materiais, duas tecnologias são empregadas, intituladas processos secos e úmidos. Nos processos secos, as características termoplásticas dos polímeros são cuidadosamente controladas, pois utilizam técnicas como extrusão e termocompressão para conformação dos filmes. Já o processo úmido, também chamado de fundição de solventes, baseia-se na evaporação do solvente presente na amostra seguindo as etapas de solubilização, fundição e secagem em temperatura controlada, sendo denominadas *casting* e *tape-casting* (RHIM; NG, 2007).

Para a formação efetiva de um filme coeso, as interações entre os biopolímeros são o fator crítico na formação de uma rede tridimensional contínua. Na natureza, o tipo e a extensão

da interação dependem dos polímeros envolvidos e das condições de formação do filme, como a temperatura de secagem e taxa de secagem, o teor de umidade, o tipo solvente, a concentração de plastificante e o pH (ROCHA; SOUZA; PRENTICE, 2018).

Dentre as técnicas de preparação de blendas e compósitos, a *casting* é uma eficiente metodologia de trabalho (PAULA et al., 2015; RHIM; NG, 2007; SIAH; AMINAH; ISHAK, 2015). O termo *casting* consiste na dispersão em solução aquosa dos compostos de interesse, de modo que haja o intumescimento e, possível interação entre os materiais que se reorganizarão durante a secagem em temperatura controlada (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Alguns fatores envolvendo o uso da técnica são favoráveis, tais como o baixo custo para desenvolvimento, curto tempo para preparo e obtenção de filmes, processo facilmente reprodutível, possibilidade de incremento de agentes para liberação eficiente, além de, quando emprega-se o uso de polímeros naturais, a água é um eficiente meio de dispersão (COSTA et al., 2016). Contudo, o uso da técnica com polímeros naturais resulta em filmes com baixas propriedades mecânicas, o que acarreta na diminuição das propriedades físicas perante ações externas, como temperatura, pressão e agentes microbianos (SEVERINO et al., 2011). Nas blendas, esta incompatibilidade nas propriedades mecânicas é resultado de uma estrutura heterogênea com fases distintas pelo perímetro do material, chamada de estrutura imiscível (MALI, *et al.*,2010).

Para contornar a separação das fases na matriz e auxiliar na interação entre as cadeias poliméricas, recomenda-se a utilização de agentes químicos (compatibilizantes ou reticulantes) e/ou inserção de nanoestruturas que apresentem carga iônica ou agrupamentos químicos reativos capazes de auxiliar na interação entre as cadeias poliméricas (REDDY et al., 2021).

2.4 Hidrogéis estruturados com biopolímeros

Um hidrogel é um rearranjo em rede tridimensional de polímeros hidrofílicos que podem inchar quando imersos em um solvente enquanto sua estrutura se mantém firme devido à reticulação química ou física de cadeias dos polímeros. A presença de poros capazes de reter uma grande quantidade de água são responsáveis pela expansão dos hidrogéis, e esta propriedade se deve, principalmente, à interação química de segunda ordem (interação intermolecular) entre os agrupamentos funcionais dos polímeros e da água (BAHRAM; MOHSENI; MOGHTADER, 2016).

Atualmente, o uso de poliacrilatos para obtenção de hidrogéis é recorrente na indústria, devido ao baixo custo e capacidade de absorção de água, entretanto a alta cristalinidade e a baixa degradabilidade ainda são as maiores problemáticas se tratando dessa classe de materiais (BAHRAM; MOHSENI; MOGHTADER, 2016). Em vista das dificuldades apresentadas, principalmente ambientais, observa-se que os hidrogéis sintéticos oriundos de recursos não renováveis vão contra as necessidades tecnológicas atuais que visam um desenvolvimento sustentável.

Nesse contexto, como uma alternativa, o uso de biopolímeros para desenvolvimento de hidrogéis ganha destaque devido à propriedades favoráveis à ação microbiana e tem origem renovável, o que viabiliza a aplicação destes novos materiais em setores como a indústria farmacêutica, engenharia de tecidos, tratamento de água residuais e até mesmo na agroindústria (GOMES, 2016; KAWASAKI, 2017; TREVISOL, 2018).

Há três categorias de biopolímeros utilizados para obtenção de hidrogéis: (1) homopolissacarídeos: celulose e derivados, amido, etc; (2) heteropolissacarídeos: quitosana, alginatos, ácido hialurônico, pectina, etc; e as (3) proteínas: gelatina, colágeno, albumina, etc. As estruturas podem variar com a fonte e o método de processamento, sendo a reprodutibilidade das microestruturas e propriedades a maior dificuldade (VASILE et al., 2020).

Segundo Fan e cols. (2013), o uso de alginato para obtenção de hidrogéis é uma excelente estratégia. Os hidrogéis foram obtidos pela mistura entre alginato e poliacrilamida (denominados AS/PAM) acrescidos de grafeno (GO) via polimerização radical *in situ*, seguida por reticulação iônica de íons cálcio. Dentro da matriz de hidrogel, GO funcionou como pontos de reticulação química. O hidrogel apresentou excelente elasticidade e poderia ser destinado para aplicação em tecidos humanos. Além do alginato, é recorrente a obtenção de hidrogéis à base de quitosana. Duan e cols. (2015) prepararam hidrogéis de quitosana aprimorados mecanicamente com base em fibras de quitosana (obtidas através da dissolução em solução alcalina de hidróxido de lítio e potássio) e posterior processo de congelamento e descongelamento. Essa modificação no hidrogel apresentou duas vezes mais resistência e tenacidade em comparação com o hidrogel não modificado, podendo ser aplicado como revestimentos e embalagens.

Existem diversas aplicações para os hidrogéis, sendo realizadas de acordo com suas características finais (quantidade de grupos químicos reativos, do perfil de reticulação e da forma como o hidrogel foi preparado), onde a melhor condição de uso estará relacionada ao comportamento físico-químico observado (DAS, 2013; MAHINROOSTA et al., 2018).

2.5 Blendas, compósitos e hidrogéis aplicados no setor agrícola

A demanda nacional e internacional por alimentos coloca o Brasil em destaque mundial devido à grande extensão territorial e amplo espaço agricultável, além de clima favorável para produção de culturas diversas. Sendo uma área em expansão, a associação do uso de biopolímeros à elevada produção abre caminho para grandes inovações no setor, tais como aditivos na aplicação de agroquímicos, controladores de liberação de nutrientes em fertilizantes, agentes condicionantes, anticongelantes, pós-colheita, entre outros.

Atualmente, a literatura apresenta o uso frequente de materiais como alginato, celulose, quitosana, caseína e a gelatina para formação de blendas/compósitos, muitas vezes associados a plastificantes para uso na agricultura (MILANI et al., 2017). Além destes, outros polissacarídeos capazes de formar hidrogéis também são usados no setor agrário para a melhoria da eficiência na liberação de substâncias como pesticidas e nutrientes para o solo (AZEEM et al., 2014; YE et al., 2017) Tabela 1.

Material	Método de obtenção	Aplicação	Referência	
Borracha natural		Liberação lenta de	RIYAJAN;	
modificada e amido de	Filme	nitrogênio proveniente	SASITHORNSONTI;	
milho		de ureia	PHINYOCHEEP (2012)	
Carragena, alginato,	Cápsulas com duplo	Liberação lenta de	WANG at $a1$ (2012)	
celite e ácido poliacrílio	revestimento	ureia	WANG et al. (2012)	
Amido de mandioca e		Uso como envoltos e	GUIMAR ÃES et al	
Poli(álcool vinílico)	Filme	revestimentos na	(2015)	
(PVA)		agricultura	(2013)	
Celulose quitosana e	ulosa quitosana a			
cora	Hidrogéis e filmes	de nutrientes e		
cera		fertilizantes	MII ANI et al. (2017)	
Alginato, Quitosana,		Liberação controlada	WILLAW Ct al. (2017)	
Albumina, Amido,	Hidrogéis e filmes	da posticidas		
Gelatina		ue pesticidas		
Cera microcristalina,	Cápsulas e	Liboração do nitrogânio	WANG at al. $(2017h)$	
alginato e quitosana	microcápsulas	Liberação de introgenio	WANG et al. (20170)	
Carragena	Corregene Hidrogel		VANEGAS; TORRES;	
Carragona	muloger	fertilizantes NPK	CAMPOS, (2019)	

Tabela 1 - Aplicação de polímeros naturais como embalagens e sistemas de liberação de substâncias para o setor agrário.

Fonte: A Autora, 2021.

O setor agroindustrial demonstra um amplo e favorável campo de atuação para obtenção e melhoramento de materiais essenciais para o desenvolvimento agrário, visto ao recente anseio do mercado por qualidade, sustentabilidade e inovação dos produtos. Contudo, mesmo após diversos estudos para atingir essa demanda (Tabela 1), dentro da área de materiais poliméricos voltados a agroindústria há um consenso com relação a problemas à serem superados, sendo os mais recorrentes as propriedades mecânicas inferiores aos materiais sintéticos, a ação rápida de microrganismos - que apresenta a vantagem da biodegradação eficiente porém reduz o tempo de prateleira do produto, o controle da retenção de umidade, além de reprodutibilidade dos materiais visto a grande variedade na conformação estrutural das matrizes naturais (CAMPOS et al., 2015). Tais pontos reforçam a importância do presente estudo em meio a este contexto, visto os interesses e objetivos estarem atrelados ao desenvolvimento de um material sustentável e economicamente viável.

CAPÍTULO III 3. REVISÃO TEÓRICA SOBRE ALGINATO, K-CARRAGENA E CELULOSE NANOFIBRILADA: O ESTADO DA ARTE

3.1 Algas e celulose: potencialidades de matrizes abundantes no Brasil

Devido a sua abundância em nosso país, duas fontes de polissacarídeos frequentemente utilizadas são a celulose e os extratos de algas marinhas. A vasta região costeira do Brasil apresenta cultivo e exploração de algas em grande escala, sendo rica em micro e macroalgas, constituídas por estruturas polissacarídicas. De acordo com Kilinç e cols. (2014) cada estrutura é encontrada em diferentes tipos de algas, estas classificadas em quatro grupos pela coloração característica: algas azuis, vermelhas, verdes e pardas/marrons (GIULIETTI et al., 2005; VASCONCELOS; ARAÚJO; SANTANA, 2019).

Das algas vermelhas e pardas/marrons obtêm-se três principais hidrocoloides: ágares, carragenas e alginatos. Caracterizados como hidrocarbonetos solúveis em água, podem ser utilizados como espessantes de soluções aquosas, obtendo-se géis e filmes/blendas solúveis, muito utilizados na indústria alimentícia (McHUGH, 2003). Além do uso já mencionado, tais compostos ganharam destaque na última década com sua aplicação voltada para o desenvolvimento agrícola (CAMPOS et al., 2015; CRAIGIE, 2011; NABTI; JHA; HARTMANN, 2017; SIAH; AMINAH; ISHAK, 2015; WANG et al., 2017b), o que demonstra a viabilidade destas matrizes para aprimoramento e inovação em metodologias que beneficiem a produção agrária do nosso país.

3.1.1 Carragenas

A K-carragena (Kc) (Fig. 3) é um polissacarídeo sulfatado, de cadeia linear, aniônico, com massa molar média de 100 kDa, extraído de algas vermelhas (NECAS; BARTOSIKOVA, 2013). Possui propriedades gelificantes, espessantes, emulsificantes, biocompatíveis e biodegradáveis, muito utilizadas nas áreas alimentícia e farmacêutica (VASCONCELOS; ARAÚJO; SANTANA, 2019).

Figura 3 - Obtenção de polissacarídeo Kc proveniente da alga vermelha (A) que, após processo de sulfatação (B) resulta em um sólido esbranquiçado (C), apresentando estrutura química com agrupamento éster-sulfato (D).



É formada por unidades alternadas de d-galactose e 3,6-anidro-d-galactose (3,6-AG) estabilizadas por ligação α -1,3 e β -1,4-glicosídica. Pode ser encontrada em várias conformações estruturais, como λ , κ , γ , μ , contendo de 20 a 40% de grupos sulfato, diferenciando-se apenas o número e a posição de grupos éster-sulfato. A Kc é o produto final do processo de sulfatação (possui até 25% de sulfato) e a λ -carragena possui maior presença de sulfatos (35%), obtidas por reações de sulfotransferase e sulfohidrolase (Fig. 4) (CAMPO et al., 2009; CARDOZO et al., 2007; TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016).





A solubilidade destes polímeros depende do teor de éster-sulfato contido em sua estrutura e da presença de cátions (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, etc) no meio ao qual se encontram, sendo que menores teores de sulfato necessitam de maiores temperaturas para a completa solubilização, além de serem mais susceptíveis a interações com cátions, resultando no incremento das propriedades físicas das estruturas (TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016).

No que se refere ao uso da Kc para melhora na eficiência de liberação dos nutrientes, poucos estudos são observados. Recentemente, Vanegas e cols. (2019) desenvolveram um hidrogel à base de Kc através do revestimento de grãos de fertilizante do tipo NPK, visando o estudo do crescimento de plantas cultivadas com tais materiais, obtendo resultados positivos referentes a regressão na liberação do fertilizante. Com objetivos semelhantes, Rozo e cols. (2019) desenvolveram um hidrogel à base de Kc para encapsular o fertilizante NPK. Tais autores avaliaram a melhora na eficiência de liberação dos nutrientes nos materiais obtidos por modelos matemáticos propostos para mecanismos de difusão e aplicaram os nutrientes encapsulados em culturas de batata.

3.1.2 Alginatos

Alginato (Alg) (Fig. 5) também é proveniente de algas marinhas, sendo extraído de algas pardas/marrons. É um polissacarídeo solúvel em água de estrutura linear, caráter aniônico, composto por monômeros manurato de α -D ligado à 1-4 (M) e β -L-guluronato (G) (Fig. 5 C) (ALBOOFETILEH et al., 2014; REHM, 2009; TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016). A estrutura polimérica completa do Alg trata-se de um copolímero linear, composto de dois tipos de regiões ou "blocos" nas mais variadas proporções e distribuições na cadeia (Fig. 5 D).

Figura 5 - Estrutura química do Alg: (A) alga marrom (B) sequência de β -D-ácido manurônico (M) e α -L-ácido gulurônico (G) obtida após processamento, e (C) composição do bloco de Alg contendo M e G (GM - Block).



Fonte: A Autora, 2021. Adaptado de GARCIA-CRUZ, et al. (2007) e REHM (2009).

As propriedades físicas dos tipos de Alg dependem diretamente do agrupamento relativo destes blocos (REHM, 2009; TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016). Cada bloco exerce interações diferentes na estrutura resultante, de modo que blocos G são constituídos apenas de unidades do ácido L-gulurônico que fornecem maior força interativa para obtenção de gel, blocos M são baseados no ácido D-manurônico e blocos GM caracterizam-se em unidades alternadas de ácido D-manurônico e ácido L-gulurônico, que determinam a solubilidade de Alg (McHUGH, 2003). Para obtenção de géis mais resistentes o uso de cátions metálicos polivalentes, mais pontualmente os íons cálcio, auxiliam em interações mais efetivas entre monômeros M e G, obtendo géis com cinética de solubilidade elevada (ALBOOFETILEH et al., 2014).

O uso do Alg para liberação de nutrientes é largamente encontrado na literatura, vista as excelentes propriedades gelificantes a matriz é frequentemente aplicada na liberação de fertilizantes ou pesticidas. Recentemente, Rashidzadeh e cols. (2017) realizaram o recobrimento de compósitos do herbicida Paraquat® e argila nanoestruturada através da encapsulação com Alg reticulado. Os resultados dos perfis de liberação indicaram que a intercalação de argila com o herbicida é favorável à liberação lenta após recobrimento com Alg. Com objetivos semelhantes, Oliveira (2009) desenvolveu um recobrimento que liberasse eficientemente potássio para sementes de feijão, em que a aplicabilidade do material foi comprovada após ensaios de lixiviação e verificação de pequenas parcelas de potássio foram disponibilizadas às sementes de forma eficaz.

3.1.3 Blendas e filmes de Kc/Alg na literatura

O presente levantamento trata-se de uma pesquisa bibliométrica classificada como descritiva de natureza empírica e de cunho quantitativo (QUEVEDO-SILVA et al., 2016), a fim de analisar o volume de artigos relacionados aos polissacarídeos Kc (*carrageenan*) e Alg (*alginate*) na base de dados *Web of Science*, publicados no período de 2011-2021 até 29 de outubro de 2021. A pesquisa priorizou o uso de todos os termos em inglês, utilizando operadores booleanos (*and* e *or*), rótulo de campo *AB* (*abstract*-resumo), parênteses () para delimitação de conjuntos e, para maior abrangência dos resultados, o asterisco (*) ao fim dos termos.

Adotou-se como conjuntos principais (*carrageen** **or** *alginat**) e (*carrageen** **and** *alginat**), associando estes aos tópicos filme (*film**), celulose (*cellulos**), liberação (*releas**) e ao conjunto nutriente ou fertilizante (*nutrien** *or fertiliz**) na sessão de *abstract* dos trabalhos. A partir da busca, as Figuras 6 e 7 demonstram o volume de publicações por ano dos principais conjuntos e suas relações.

A Figura 6 (A) apresenta o conjunto Kc **OU** Alg. Observa-se elevado volume de registros na literatura (29.853 resultados) principalmente nos últimos anos. Contudo, ao relacionar Kc **OU** Alg à trabalhos que apresentam o termo *film**, os resultados são consideravelmente menores (1.993 trabalhos), isso demonstra que as matrizes Kc ou Alg são objeto de diversos estudos, indício de uma versatilidade em seu uso, sendo uma das áreas de estudo a formação de filmes com esses polímeros.

As Figuras 6 (B) e (C) apresentam a combinação dos conjuntos com os tópicos *releas** e *cellulos**, respectivamente. Foram encontrados 1.421 trabalhos envolvendo o termo *cellulos** e o conjunto Kc **OU** Alg, sendo que 199 deles são caracterizados como filmes. Para a combinação entre Kc **OU** Alg e o termo *releas**, 5.847 registros foram encontrados, sendo que 399 se tratavam de filmes. Tais dados indicam que Kc **OU** Alg são utilizados como veículos de liberação nas mais diversas áreas (cosméticos, saúde, agricultura, etc) visto o expressivo volume de trabalhos encontrados. Além disto, a combinação com a celulose sugere um campo de estudo em crescimento.

A Figura 6 (D) apresenta termos encontrados na área agrária, tais como nutrientes e fertilizantes (conjunto *nutrien* or fertiliz**). Foram observados 627 trabalhos, sendo que 14 deles são filmes poliméricos, o que indica que, ano a ano, Kc **OU** Alg vem ganhando destaque nas pesquisas voltadas ao desenvolvimento agrário no mundo, o que dá suporte às hipóteses do presente trabalho ao destinar o uso destes polímeros para aplicação em culturas agrícolas.
Figura 6 - Número de artigos publicados por ano referentes ao conjunto (carrageen* **or** alginat*) e/ou termo film* em verde (A), com acréscimo do termo releas* em laranja (B), com adição do termo cellulos* em rosa (C) e com combinação ao conjunto (nutrien* or fertilz*) em cinza (D).



Fonte: Base de dados Web of Science. Acessada em 29 de outubro de 2021

Figura 7 (A) apresenta o conjunto Kc E Alg (*carrageen** *and alginat**). O uso concomitante destes materiais tem ganhado considerável atenção nos últimos anos, com um total de 525 artigos; entretanto são poucos os trabalhos (53 resultados) que citam a formação de filmes poliméricos a partir da mistura desses materiais, isso sugere um campo favorável para pesquisas envolvendo interações entre tais polímeros.

As Figuras 7 (B) e (C) apresentam a combinação dos conjuntos com os tópicos *releas** e *cellulos**, respectivamente. Ainda que os valores não sejam expressivos como na busca anterior, foram encontrados 87 trabalhos envolvendo o uso de *cellulos** e Kc **E** Alg, sendo que

16 deles são filmes poliméricos. Para a combinação entre Kc E Alg e o termo *releas**,
103 trabalhos foram encontrados, sendo que 6 se tratavam de filmes. Tais dados demonstram uma área em ascensão e que abre portas para mais ramificações na pesquisa.

A Figura 7 (D) apresenta um direcionamento para a área do presente trabalho, devido a relação dos conjuntos nutrientes e fertilizantes. Apenas 17 trabalhos apresentam desenvolvimento e aplicação voltados para o setor agrário, sendo válido destacar o crescimento ainda discreto, mas promissor, nos últimos anos. Dentre todo o volume de dados obtidos, apenas 1 registro se assemelha ao presente trabalho, o que reforça o aspecto inovador do estudo aqui apresentado e que certamente contribuirá no desenvolvimento da área.

Figura 7 - Número de artigos publicados por ano referentes ao conjunto (carrageen* **and** alginat*) e/ou termo film* em vermelho (A), com acréscimo do termo releas* em amarelo (B), com adição do termo cellulos* em azul (C) e com combinação ao conjunto (nutrien* or fertiliz) em roxo (D).



Fonte: Base de dados Web of Science. Acessada em 29 de outubro de 2021.

3.1.4 Celulose

A celulose (Fig. 8) é uma matriz polimérica de grande relevância a ser considerada na produção de novos materiais, uma vez que é o composto orgânico mais abundante do planeta, sendo o principal componente estrutural das plantas conferindo-lhes forma e rigidez (HIMMEL et al., 2007). A estrutura da celulose é formada por um homopolímero linear composto por subunidades β -D-glicose, unidas através de ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) com unidade monomérica de celobiose, apresentando regiões ordenadas, menos ordenadas e amorfas (BÖRJESSON; WESTMAN, 2015).

Figura 8 - Estrutura da celulose com monômero celobiose.



Fonte: A Autora, 2021.

Devido a vasta disponibilidade da celulose e a grande produção nacional que, no ano de 2016, foi de 18,8 milhões de ton (SILVA, 2017), a CNF ganhou destaque econômico, decorrente das aplicabilidades destas fibras, principalmente, como agente de reforço (BRACONE, 2019). Na literatura, a associação da celulose com polissacarídeos tem crescido expressivamente, sendo válido destacar bons resultados obtidos em trabalhos com Kc (SAVADEKAR et al., 2012) e Alg (HUQ et al., 2012).

O Brasil tem reconhecimento global na obtenção de fibras em diversas dimensões, tais como a celulose nanofibrilada (CNF). De acordo com o trabalho de Sehaqui e cols. (2011), fibras de celulose que apresentem diâmetro entre 5 e 30 nm, são denominadas CNF, sendo fundamental que tais estruturas apresentam zonas amorfas e cristalinas alternadamente, diferenciando-se apenas pela dimensão ao qual estão disponíveis.

3.2 Fertilizantes fosfatados e a melhora na eficiência de liberação

Devido ao crescimento populacional contínuo e o aumento na demanda por alimentos, a utilização de fertilizantes tornou-se mandatória na produção agrícola. No Brasil, no ano de 2020, aproximadamente 41.000.000 ton de fertilizante foram comercializadas, sendo deste montante ~ 33.000.000 provindos de importação, caracterizando um aumento de 11,9% do consumo nacional e 11,1% na compra externa deste produto (ANDA, 2020). Tais dados condizem com o alto custo relacionado à produção agrícola, justificado pela significativa parcela de importação em decorrência da produção interna insuficiente.

A falta de nutrientes prejudica a germinação e florescimento das plantas, ocasionada pela carência nutricional característica dos solos brasileiros, agravada por ações antrópicas do homem (BARBOSA, 2006). Dentre os macronutrientes essenciais (nitrogênio, fósforo e potássio – NPK), a ausência de P na nutrição das plantas é preocupante devido à necessidade de tal nutriente logo nos primeiros estágios do ciclo de vida das mudas (MARANGUIT; GUILLAUME; KUZYAKOV, 2017). Um solo altamente intemperizado apresenta elevadas concentrações de íons alumínio (Al³⁺) e ferro (Fe³⁺), elementos estes que influenciam direta ou indiretamente na lixiviação de nutrientes e, principalmente, na imobilização/retenção de P no solo devido às ligações covalentes estabelecidas, resultando em produtos de baixa solubilidade (BARBOSA, 2006; WITHERS et al., 2018).

Dadas as condições de fixação de P e a fim de suprir a demanda nutricional, fertilizantes fosfatados são utilizados, categorizados em dois grandes grupos: "superfosfatos" (constituído pelo superfosfato simples e superfosfato triplo) e "fosfatos amoniados" (dihidrogenofosfato monoamônico – MAP e o dihidrogenofosfato diamônico – DAP). Dentre estes fertilizantes, o MAP (NH₄H₂PO₄) é utilizado em grande escala na agricultura, em vista do seu elevado teor de fósforo na composição quantificado na forma de óxido de fósforo (P₂O₅), cerca de 44 e 60% de P₂O₅ em 100 g de MAP.

De acordo com o trabalho de Antonietti (2015), a análise do fertilizante MAP é de extrema complexidade devido a relação de alternância das espécies químicas obtidas após solubilização até que se atinja o equilíbrio da reação. Inicialmente, como apresentado na equação 1, os produtos da solubilização do MAP são amônio e dihidrogeno fosfato, onde a obtenção do dihidrogeno fosfato é de grande interesse pois esta forma iônica é absorvida pelas plantas.

Equação 1 - Reação de solubilização do MAP em água.

$$NH_4H_2PO_{4(s)} \rightarrow NH_4^+(aq) + H_2PO_4^-(aq)$$

Além desta, há a formação de outras semirreações (Equação 2 e 3) devido ao pH ácido do solo. Tais espécies interagem fortemente com os íons Al^{3+} e Fe^{3+} (Equação 4), abundantes no território brasileiro, ocasionando a precipitação e retenção do fósforo no solo e, consequentemente, indisponibilidade (forma não lábil) para as plantas.

Equação 2 – Semirreação de produtos de solubilidade do fósforo (dihidrogeno fosfato) em meio ácido e obtenção de hidrogeno fosfato.

$$H_2PO_4^{-}(aq) \rightarrow HPO_4^{2-}(aq) + H^+(aq)$$

Equação 3 – Semirreação de produtos de solubilidade do fósforo (hidrogeno fosfato) em meio ácido e obtenção de ortofosfato.

$$HPO_4^{2-}(aq) \rightarrow PO_4^{3-}(aq) + H^+(aq)$$

Equação 4 - Reações de precipitação do fósforo em solos com altos teores de ferro e alumínio.

$$Fe^{3+}_{(aq)} + PO_4^{3-}_{(aq)} + H_2O_{(aq)} \rightarrow FePO_4.H_2O_{(s)}$$

Al³⁺_(aq) + PO₄³⁻_(aq) + H₂O_(aq) → AlPO₄.H₂O_(s)

Trabalhos relacionados a liberação gradual e melhorada de fósforo tornaram-se metas de pesquisas recentes (Tabela 2), devido a retenção deste nutriente no solo (ANDELKOVIC et al., 2019; BERNARDO et al., 2018; FUJIWARA; SHOJI; MURAKAMI, 2019; HUANG et al., 2019). A grande maioria visa revestir os fertilizantes fosfatados para reduzir o contato do fósforo com os íons Al³⁺ e Fe³⁺ do solo, estabelecendo uma barreira que evita a formação de compostos insolúveis e que regride a liberação do nutriente, reduzindo a necessidade de altos teores de fertilizante aplicados logo no início do plantio (QUINTINO, 2018).

Polímero carreador	Método de obtenção	Resultados obtidos	Referência
PVA e parafina	Revestimento de grânulos de fertilizante fosfatado comercial	Sucesso de liberação melhorado em 20% do regime de umidade e 30 °C. Uso de 2% em massa de PVA e parafina apresentaram resultados satisfatórios na liberação gradual de P.	Sarkar et al. (2018)
Lignina, Kc, Alg e CMC	Compósitos de polissacarídeos e lignina como material de revestimento para fertilizantes granulares triplos solúveis em água (TSP)	Compósitos com maior absorção de água e módulo elástico; Testes de liberação mostraram tempo de liberação dentro de 3 dias, em comparação com a liberação de 100% P com o TSP não revestido.	Fertahi et al. (2020b)
Biomassa, Kc e lignina	Filmes de Kc, lignina e biomassa utilizados como recobrimento de grânulos e, obtenção de filmes incorporados com fertilizante fosfatado	Após 6h na água, os compósitos obtidos liberaram duas vezes menos fósforo (P) do que o fertilizante não revestido por amido termoplástico (TPS).	Fertahi et al. (2019)

Tabela 2 - Polímeros como carreadores de nutrientes para liberação em solo.

Fonte: A Autora, 2021

Assim sendo, compreende-se que para obtenção de um crescimento sadio das plantas, não restrito apenas a uma produção agrícola em grande escala, mas também em condições de reflorestamento, é necessário considerar a qualidade de desenvolvimento e crescimento na fase inicial, mais especificamente na fase de mudas (WENDLING; GATTO, 2002). No entanto, o uso de recipientes/envoltos não degradáveis para armazenamento de mudas em viveiros representa uma problemática ambiental, devido a seu descarte inadequado.

Por serem constituídos de polímeros sintéticos, os envoltos apresentam excelentes propriedades mecânicas e baixo custo de produção, características que reforçam seu uso para tal finalidade. No entanto, tais materiais possuem longo tempo de degradação e, consequentemente, acúmulo no ambiente (VIÉGAS, 2015). Neste trabalho, o grande desafio é associar uma tecnologia que auxilie na redução de perdas de fertilizantes com a utilização de embalagens/recipientes sustentáveis, disponibilizando o nutriente de interesse de forma lenta ou controlada, caracterizando uma grande área a ser explorada.

CAPÍTULO IV

4. TÉCNICAS DE ANÁLISE E METODOLOGIA DE PREPARO DOS FILMES

4.1 Material e metodologia de preparo dos filmes

4.1.1 Reagentes

Alginato de sódio (C₆H₇(N_aO)₆)n (Dinâmica, P.A), Celulose nanofibrilada (Suzano®), Cloreto de cálcio (CaCl₂.2H₂O) (Synth, P.A), Fertilizante a base de dihidrogenofosfato de amônio (NH₄H₂PO₄) (Produquimica – MAP Purificado – cristal 11,5% N (total) e 60% P₂O₅ (solúvel em água) concedido pelo Grupo de Estudos em Engenharia de Água, Solo e Ambiente (EASA) da Universidade Federal de São Carlos – *campus* Araras), Glicerina (C₃H₈O₃) (Synth, P.A – A.C.S) e K-Carragena Semirrefinada (CP Kelco®). Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

4.1.2 Preparo das soluções

Solução de alginato de sódio (Alg): solubilizou-se 3 g de Alg em 98 g de água deionizada, obtendo uma solução 3% (m/m). Essa solução permaneceu sob aquecimento à 70°C e agitação magnética por 24 h para completa dispersão do polímero.

Solução de K-Carragena (Kc): solubilizou-se 3 g de Kc em 97 g de água deionizada, obtendo uma solução 3% (m/m). Essa solução permaneceu sob aquecimento à 80 °C e agitação magnética por 24 h para completa dispersão do polímero.

Solução de cloreto de cálcio 0,5% (m/v) para reticulação: solubilizou-se 0,5 g do sal em 100 ml de água deionizada. A solução foi homogeneizada em balão volumétrico e armazenada.

Reticulação da blenda Kc/Alg (Kc/Alg(Ca²⁺)): Adotou-se como referência a metodologia proposta por Pacheco (2016), onde foram realizadas adequações ao experimento. À dispersão polimérica contendo Kc e Alg, foi adicionado 0,756 g de glicerol sob intensa agitação à 70 °C. À esta mistura adicionou-se lentamente (1 ml/min) 9 ml de solução de cloreto de cálcio 0,5% (m/v) e manteve-se a 70°C e agitação constante para evitar a gelificação instantânea e, consequente, formação de aglomerados de gel em meio à solução.

4.1.3 Fertilizante MAP (dihidrogenofosfato Monoamônico – (NH4)H2PO4)

Frações do fertilizante MAP foram submetidas a uniformização do tamanho de partícula com uso de uma peneira *mesh* 80, obtendo-se partículas com dimensões de 0,18 mm. Em vista do objetivo de utilizar filmes como envoltos destinados a liberação de

nutrientes para mudas de reflorestamento, estabeleceu-se relação entre a quantia em massa de fertilizante utilizado de acordo com a formulação padrão para plantio de mudas de reflorestamento em sistema de sacos plásticos, recomendada por Raij et al. (1997) no boletim técnico nº100 de "Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo".

Tratando-se de um material que estará em contato direto com as mudas desde o início do ciclo de vida, adotou-se os parâmetros de P presentes na recomendação de 'adubação de base' (700 g de P_2O_5 para cada $1m^3$ de subsolo) como valor referência para obtenção dos materiais deste trabalho. É de consenso geral que a adubação tradicional é realizada no substrato entretanto, neste estudo, o nutriente foi adicionado diretamente no envolto polimérico de armazenamento, portanto as condições de massa foram adequadas de forma a calcular o valor necessário de fertilizante a ser acrescido à composição dos filmes.

Em seu trabalho, Raij e cols (1997) indicam que, para a quantia de $1m^3$ de solo (1200 Kg), são necessários 400 sacos de armazenamento com capacidade aproximada de 3 Kg. Ao estabelecer uma relação direta entre a massa de solo e a massa de fertilizante, observa-se que a cada saco de 3 Kg são adicionados, teoricamente, 1,75 g de P₂O₅. Ainda, de acordo com o trabalho de Raij e cols (1997) fertilizantes fosfatados devem apresentar uma garantia mínima do teor de P₂O₅ solúvel em água, como verificado no MAP, de 60% de P₂O₅ e 11 % de nitrogênio. Em vista das condições estipuladas, relacionou-se a massa teórica de 1,75 g de P₂O₅ com a massa de 2,92 g do MAP a ser utilizado (Tabela 3).

Tendo em vista obter envoltos para acondicionamento de mudas, estabeleceu-se relação entre a capacidade dos sacos de armazenamento (3 Kg) e as dimensões à qual o material é comercialmente encontrado (10 x 12 cm), determinando-se a área do envolto comercial (240 cm²). Calculando-se a área dos filmes teste obtidos no presente trabalho (filmes contendo 4 g de polímero), verificou-se que a área obtida foi 78 cm², sendo possível estimar a massa de 979 g de solo para preencher o envolto.

Portanto, sabendo-se que a cada 3 Kg de solo é possível adicionar minimamente 2,92 g de MAP, estima-se que a cada 979 g de solo o incremento de 0,908 g de MAP garanta a relação exigida e recomendada para nutrição das mudas, de modo que o presente trabalho se baseia na relação entre 4 g de matriz polimérica para cada 0,908 g de fertilizante, totalizando o valor teórico de 23,8% de fertilizante e 14,7% de P₂O₅ da massa seca dos filmes.

A Tabela 3 apresenta as relações estabelecidas entre as massas teóricas de solo, P₂O₅ e MAP de acordo com a área do envolto almejado.

5	1 3	×	
Massa de solo estimada para mudas (g)	Massa de P ₂ O ₅ (g)	Massa de fertilizante – MAP (g)	Área de um envolto para muda (cm ²)
1.200.000	700	-	-
3.000	1,75	2,92	240 (comercial)
979	0,588	0,908	78 (desenvolvido)

Tabela 3 - Relações de massa para obtenção de envolto para mudas.

Fonte: A autora

4.1.4 Blendas poliméricas

Com o intuito de determinar a melhor proporção entre os polímeros, realizou-se um estudo prévio do comportamento das matrizes poliméricas com diferentes frações em massa de Alg e Kc, almejando-se um material destinado ao suporte do fertilizante fosfatado. Sobre tal estudo, há trabalhos na literatura que relatam excelentes interações intermoleculares estabelecidas entre as estruturas poliméricas utilizadas neste trabalho, indicando uma dependência entre as frações das matrizes e a obtenção de blendas miscíveis e/ou imiscíveis. (PAULA et al., 2015; TAVASSOLI-KAFRANI; SHEKARCHIZADEH; MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016; TECANTE; NEZ SANTIAGO, 2012; YE et al., 2017)

Os filmes preparados foram constituídos por 0,2 g em massa seca dos polímeros Kc e Alg, obtidos pela mistura física das dispersões nas concentrações 40/60, 50/50 e 60/40 de Kc/Alg. O preparo de cada amostra se deu, inicialmente, por 5 min à 3000 rpm em agitador Turrax®, em seguida submeteu-se à agitação magnética com aquecimento (30 min) e, logo depois, agitação sem aquecimento (30 min), totalizando 1 h de agitação magnética. Após os intervalos de agitação descritos, a amostra foi submetida a secagem em estufa com circulação de ar à 40°C. A Figura 9 mostra o procedimento experimental desenvolvido.



Figura 9 - Esquema do procedimento experimental para obtenção de blendas de Kc/Alg.

Fonte: A autora, 2019.

4.1.5 Preparo dos compósitos reticulados, com adição de fertilizante MAP e celulose: matriz polimérica Kc/Alg/%CNF/MAP

A Figura 10 representa a metodologia empregada para filmes com composição de 40Kc/60Alg selecionados para incorporação do fertilizante. Realizou-se estudos paralelos sobre a adição de MAP (B) e o incremento de CNF (1, 2 e 4 % (m/m)) (C) na blenda escolhida, além da incorporação concomitante de MAP (B) e CNF (C), obtendo-se compósitos denominados 40Kc/60Alg/MAP/%CNF. O procedimento experimental assemelha-se ao desenvolvido para as blendas, entretanto há o incremento de agitação mecânica em agitador Turrax® antes da adição de MAP e CNF, de modo a garantir que as interações físicas iniciais ocorram entre as matrizes poliméricas. Almejando-se proporcionar uma melhor dispersão e interação física entre os constituintes, houve a troca dos agitadores magnéticos por mecânicos, com agitação de 1000 rpm. Para incremento da etapa de reticulação da blenda (C), a proporção de 40Kc/60Alg foi mantida e adicionou-se solução de cloreto de cálcio e o plastificante glicerol. O procedimento experimental adotado segue os mesmos passos apresentados anteriormente para preparo dos compósitos de 40Kc/60Alg, diferenciando-se apenas nas condições de secagem, devido a utilização da temperatura de 37°C e o incremento de sistema com excesso de umidade (placa contendo água ultrapura no interior da estufa), de modo a proporcionar uma secagem mais lenta, evitando a rápida saída do solvente. Assim, cerca de 200 g destas soluções foram submetidas a secagem em estufa, como apresentado no esquema da Figura 10.

Figura 10 - Esquema do procedimento experimental para obtenção dos compósitos de 40Kc/60Alg, com incremento de CNF e fertilizante MAP, e posterior etapa de reticulação.



Fonte: A autora, 2021

4.2 Técnicas de análise dos filmes

A caracterização das propriedades físico-químicas, térmicas e estruturais das matrizes puras e dos filmes formados são de extrema importância, visto que as aplicações na área desejada estão diretamente relacionadas com a performance do material frente a reações químicas, ataques biológicos e ações climáticas. As técnicas mais comuns envolvem estudos microscópicos, físico-químicos e térmicos.

4.2.1 Grau de intumescimento

A metodologia proposta possui fundamentação no método utilizado por Paşcalău e cols. (2012), com base no trabalho de Xu, Bartley e Johnson (2003), apresentando algumas modificações. Amostras circulares dos filmes, com dimensões de 15 mm, foram pesadas (massa inicial - m_0) e imersas em 10 ml de água destilada em períodos de tempo determinados. As amostras úmidas foram removidas a cada 2 min, secas com papel de filtro para absorção do excesso de água superficial e novamente pesadas (massa após absorção de água - mf). O grau de intumescimento (GI) foi definido pela cinética de intumescimento através da razão entre a massa de água absorvida (mf-m₀) e a massa inicial (m_0), conforme equação 5:

Equação 5 - Grau de intumescimento de filmes constituídos por polímeros naturais

$$GI \; \frac{mf-m0}{m0} \; x \; 100$$

4.2.2 Análises Térmicas4.2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Neste trabalho, a TGA foi utilizada com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos componentes puros e como esta estabilidade é afetada no produto da mistura dos polímeros com demais constituintes. Para estas medidas foi utilizado um aparelho TGA 4000 – Perkin Elmer pertencente à Universidade Federal de São Carlos – *campus* Araras, nas condições: faixa de temperatura de 25 °C a 900 °C, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, fluxo de nitrogênio de 20 cm³.min⁻¹ e pressão de gás a 3 bar com amostras de no máximo 5 mg.

4.2.2.2 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC foram obtidas em um aparelho DSC 6000 – Perkin Elmer pertencente à Universidade Federal de São Carlos – *campus* Araras. As amostras foram submetidas a realização de três programas de temperatura (corridas) para análise, sendo: aquecimento de 25 °C até 150 °C (para remoção da água mais fracamente aderida e eliminação do histórico térmico), seguida de resfriamento até -70 °C com gás nitrogênio e, posteriormente, uma segunda varredura de aquecimento até 350 °C, mantendo-se a taxa de aquecimento em 10 °C.min⁻¹, pressão de gás a 3 bar e fluxo de nitrogênio em 20 ml/min durante todo o tempo de análise. Para a obtenção dos valores de transição foi utilizada apenas a segunda varredura.

4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas para identificar e caracterizar os componentes mono ou policristalinos contidos na amostra. Foi utilizado um difratômetro de Raio-X MiniFlex X-Ray Diffractometer (modelo XRD – Rigaku®) com varredura na região de 2 θ , radiação CuK α (1,5418Å) em configuração padrão de 40 kV, 30 mA. De 2 a 90° e com passo de 10 °/min. As análises foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar *campus* Araras.

4.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas através da varredura da região do espectro eletromagnético entre 4000 a 550 cm⁻¹. O equipamento utilizado foi um FT-IR Tensor II

(Bruker®), operando com o acessório ATR ("*attenuated total reflectance*") e com acessório suporte para pastilha de KBr (Brometo de potássio), obtendo os espectros com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 de varredura, com acúmulo de 128 varreduras, na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar *campus* Araras.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para identificar alterações na morfologia das blendas após inserção de CNF e MAP. As amostras foram analisadas com MEV-FEG (modelo JEOL 7500F) no Instituto de Química de Araraquara (Unesp), em tensão de 2 Kv, nas magnificações de 200, 500, 1000, 2000, 5000 10.000 vezes. As amostras foram colocadas em um suporte de cobre e recobertas com uma camada de ouro, por meio de uma corrente de 40 mA durante 60 segundos.

4.2.6 Ensaio Mecânico

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas através do ensaio de tração em máquina universal de ensaios TA.XTplusC (Stable Micro Systems ®) pertencente ao Centro Multiusuário de Funcionalidade de Macromoléculas (Universidade de São Paulo – *campus* Pirassununga). Amostras com 12,0 cm de comprimento e 2,5 cm de largura foram acondicionadas em ambiente com umidade relativa de 53%, obtida através de uma solução saturada de NaBr. Os corpos de prova foram afixados nas garras com separação inicial de 10 cm, sendo a velocidade de separação de 10 mm/min e a célula de carga de 50 Kgf. A deformação ou alongamento à ruptura (ϵ), tensão na ruptura (MPa) e o Módulo de Young (MPa%) foram determinados com base na norma ASTM D882. Todos os ensaios foram realizados em quintuplicata a fim de validar as médias e desvios-padrões para cada agrupamento de ensaio.

4.2.7 Ensaio de liberação do fertilizante MAP em água

A metodologia proposta para avaliação da liberação de fósforo em água possui correlação com a análise do grau de intumescimento dos filmes, consistindo na imersão de amostras circulares com dimensões de 15 mm, foram pesadas (massa inicial - m0), e secas em estufa até a estabilização da massa da amostra. Posteriormente, foram imersas em 10 ml de água destilada e removidas a cada 2 min, sendo a amostra removida e a solução armazenada para análise e, em seguida, renovada, de modo que o volume utilizado permaneça de 10 ml e a liberação do P seja quantificada a partir das soluções referentes ao tempo de liberação em água.

As amostras úmidas foram removidas no tempo determinado, secas com papel de filtro para absorção do excesso de água e novamente pesadas (massa após absorção de água - mf).

Para quantificação de P, 10 ml da amostra obtida a cada intervalo de tempo foi utilizada. A técnica empregada na determinação da concentração do fósforo ortofosfato é a espectroscopia UV-Vis, onde a quantificação ocorre devido a complexação dos íons ortofosfato pela presença de metavanadato de amônio e molibdato de amônio, obtendo um complexo molibdovanadofosfórico, recomendado pela norma ABNT NBR 12772 (Determinação de fósforo em água) e pelo Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes (2009). O sistema obedece à lei de Lambert-Beer de 380 a 410 nm, sendo a intensidade da cor da solução proporcional à quantidade de fósforo presente nas amostras. Para o ensaio, uma alíquota de 5 ml da solução vanadomolibdíca (molibdato de amônio (0,085 mol L⁻¹) e vanadato de amônio (0,03 mol L⁻¹) com 25 ml de ácido nítrico) foram utilizados para preparo em balão de 250 ml. Esta mistura foi adicionada à amostra, aguardando-se 2 min para formação do complexo amarelo de molibdovanadofosfórico e posterior leitura no equipamento.

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES REFERENTES A BLENDAS E COMPÓSITOS

A discussão dos resultados obtidos visa compreender como as proporções de cada polímero e a incorporação de CNF e/ou MAP influenciaram nas propriedades das blendas e compósitos obtidos. Este capítulo está dividido em 5.1 (descrição da formação e caracterizações físicas e químicas das blendas poliméricas produzidas), seção 5.2 (adição de MAP ou diferentes concentrações de CNF às blendas obtidas, de modo a avaliar as modificações morfológicas e químicas dos compósitos) e 5.3 (incremento da reticulação na dispersão polimérica concomitante a adição de MAP e CNF para desenvolvimento de materiais empregados como sistema de liberação controlada para aplicação em setor agrícola).

5.1 Caracterizações das matrizes poliméricas e estudos iniciais de composição das blendas

5.1.1 Análise térmicas (TGA e DSC) de filmes das blendas Kc/Alg

Foram realizadas análises de TGA e DSC para compreender os fenômenos térmicos característicos das matrizes poliméricas utilizadas antes e após formação da blenda em busca da temperatura de transição vítrea (T_g). Tal evento é importante devido a correlação com a miscibilidade em blendas poliméricas. T_g é a temperatura na qual há energia interna suficiente para permitir o deslocamento/mobilidade de uma cadeia em relação a outra por mudanças conformacionais de segunda ordem, relacionada com a fração amorfa dos materiais (MORAIS, 2016).

Entretanto, por se tratarem de polissacarídeos de origem natural e por apresentarem caráter hidrofílico, as matrizes utilizadas neste trabalho são diretamente afetadas pela grande quantidade de água presente nas amostras, que pode causar a sobreposição da T_g com a temperatura de perda da água contida na estrutura, comprometendo a observação do evento (PACHECO, 2016).

Para estudo dos filmes de Kc e Alg três varreduras térmicas foram realizadas, e a segunda varredura de aquecimento foi selecionada para análise. A Figura 11 mostra as curvas de DSC para as duas matrizes. Observa-se a desidratação das amostras devido a temperatura de degradação com evento endotérmico próximo a 100 °C. Embora as matrizes não apresentem eventos de outra natureza (fusão ou cristalização), é possível observar o evento exotérmico

acentuado em 247° e ombro em 254 °C para Alg, e 263 °C para Kc, temperaturas referentes à degradação dos polímeros.

Figura 11 - Curvas DSC obtidas em atmosfera de N₂ para filmes de Alg (-) e Kc (-). Vazão do gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, segunda varredura térmica entre -50 e 350 °C, em suporte de alumínio hermeticamente fechado.



Os dados estão condizentes com os resultados obtidos por Pacheco (2016), Segato (2007) e Soares e cols (2004), em seus estudos sobre o comportamento térmico do Alg e, de forma semelhante, aos resultados apresentados por Carsi e cols (2019), Mahmood; Khan e Yee (2014) e Sedayu; Cran e Bigger (2018) sobre a Kc, sendo consenso que a presença do evento endotérmico largo próximo a 100 °C refere-se a desidratação dos polímeros, indicando a saída de moléculas de água retidas internamente à estrutura da matriz, as quais não foram eliminadas na primeira varredura de aquecimento.

Com relação aos eventos exotérmicos, os valores de temperatura observados no Alg resultam da degradação em duas etapas da matriz devido a reações de despolimerização e descarboxilação parcial dos grupos carboxílicos (KAWASAKI, 2017). Já as temperaturas apresentadas pela Kc, podem ser atribuídas à descarbonilação da ligação glicosídica do polímero, bem como aos processos de degradação que ocorrem na Kc a temperaturas elevadas (SEDAYU; CRAN; BIGGER, 2018).

De forma complementar aos dados de DSC, a análise de TGA foi realizada para avaliar a estabilidade térmica e compreender o processo de decomposição das matrizes. Na Figura 12 são apresentadas as curvas de TG e DTG de filmes de Kc (Fig.12 A) e Alg (Fig.12 B).

Figura 12 - Curvas TG e DTG obtidas em atmosfera de N₂ para filmes de (A) Kc e (B) Alg. Vazão do gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, análise térmica entre 25 e 800 °C, em cadinho de porcelana.



A Kc apresentou três eventos de perda de massa, visualizados com auxílio da curva DTG e apresentadas na Tabela 4. O primeiro evento (I) relaciona-se a desidratação do material pela volatilização de moléculas de água aderidas fracamente à estrutura polimérica, observada na faixa de temperatura entre 38° – 173 °C, representando 7% da massa total.

O evento mais acentuado apresentado na curva DTG, cuja temperatura máxima de decomposição ($T_{máx}$) é 261 °C, é relacionada ao segundo evento térmico (II) e refere-se à degradação da estrutura da Kc, representando 34% da perda de massa no intervalo de temperatura entre 248° – 411 °C. De acordo com Mahmood e cols (2014) e Morais (2016), o segundo estágio possui relação com a fragmentação da cadeia principal do polissacarídeo devido a cisão da ligação acetal e, a consequente degradação da cadeia lateral, pela perda do agrupamento éster sulfato (-OSO₃⁻). Já o terceiro evento (III), entre 680° – 800 °C, refere-se a completa carbonização do polímero, representando uma perda de 11% em massa e volume residual de 40% do total.

Degradação térmica - Kc					
Eventos	Temperatura (°C)			Massa (%)	Resíduo (%)
	onset	offset	T _{máx}	Perda parcial	Residuo (70)
Ι	38	173	79	7	
II	248	411	261	33	40
III	680	800	762	11	
		Degrada	ação térmica	- Alg	
Eventos	Temperatura (°C)			Massa (%)	Resíduo (%)
	onset	offset	$T_{m\acute{a}x}$	Perda parcial	
Ι	38	190	79	16	27
II	211	447	239	44	_,
III	598	800	693	10	

Tabela 4 - Dados referentes a análise termogravimétrica das temperaturas *onset, offset* e Tmáx, além das porcentagens em perda de massa e valores de resíduo para filmes de Kc e Alg.

Fonte: A autora, 2020

Analisando a curva de TG do Alg (Fig. 12 B), são observados três processos de perda de massa, claramente visualizados com auxílio da curva DTG e apresentadas na Tabela 4. O primeiro evento (I) (16%) de 38° a 190 °C, semelhante ao encontrado na Kc, é referente a desidratação do polímero pela volatilização de moléculas de água antes aderidas por ligações de hidrogênio à estrutura polimérica, além da perda de interações polares com grupos carboxílicos (LENCINA et al., 2013).

O evento mais acentuado apresentado na curva DTG, com $T_{máx}$ de 239 °C é relacionado ao segundo estágio (II) de decomposição e refere-se à degradação da estrutura de Alg, representando 44% da perda de massa no intervalo de temperatura entre 211° – 447 °C. De acordo com Trevisol (2018), a degradação do Alg ocorre devido a desidratação dos anéis sacarídeos, quebra das ligações C-H e das ligações glicosídicas C-O-C da cadeia principal. Já o terceiro estágio (III), entre 598 ° – 800°C e $T_{máx}$ de 693 °C, é apresentado na literatura como um estágio de formação inicial de resíduos carbonáceos, sendo a total decomposição dessas estruturas próxima a 800 °C e, concomitante, a carbonização residual completa do Alg (27%).

Após caracterização das matrizes, analisou-se o comportamento térmico das blendas obtidas pela variação na proporção dos polímeros Kc e Alg. A Figura 13 mostra as curvas DSC

das blendas e, assim como às matrizes puras, não apresentaram eventos de fusão ou cristalização, observando-se apenas a degradação dos materiais.

As curvas referentes as blendas 50Kc/50Alg e 60Kc/40Alg apresentam temperaturas de degradação muito próximas às matrizes puras, as quais indicam a formação de fases poliméricas no filme que degradam em temperaturas semelhantes aos polímeros puros. Entretanto, observase que a blenda 40Kc/60Alg degrada em temperaturas distintas das matrizes, que sugere a formação de um novo arranjo estrutural (ROH; SHIN, 2006a; TECANTE; NEZ SANTIAGO, 2012).

Figura 13 - Curvas DSC obtidas em atmosfera de N_2 para matrizes Alg (–) e Kc (–) e das blendas obtidas pela variação na proporção dos polímeros, sendo 40Kc/60Alg (–), 50Kc/50Alg (–) e 60Kc/40Alg (–). Vazão do gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, segunda varredura térmica entre -50 e 350 °C, em suporte de alumínio hermeticamente fechado.



A Figura 14 mostra as curvas TG e DTG das blendas. De modo geral, as curvas térmicas apresentam comportamento semelhante, sendo observado três estágios térmicos. A etapa de degradação dos materiais (II) é um parâmetro característico, pois auxilia na distinção entre as blendas obtidas. Os eventos de degradação são observados em $T_{máx}$ de: 249 °C para 40Kc/60Alg; 252° e 271 °C (pequena mudança térmica) para 50Kc/50Alg, e duas etapas distintas em 239° e 261°C para 60Kc/40Alg, representadas na Tabela 5.

Figura 14 - Curvas TG (A) obtidas em atmosfera de N_2 para matrizes Alg (–) e Kc (–) e das blendas obtidas pela variação na proporção dos polímeros, sendo 40Kc/60Alg (–), 50Kc/50Alg (–) e 60Kc/40Alg (–), além das respectivas curvas de DTG (B) para os materiais. Vazão do gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, análise térmica entre 25 e 800 °C, em cadinho de porcelana.



Tabela 5 - Temperaturas *onset*, *offset* e $T_{máx}$ referentes a degradação dos materiais; porcentagens de perda de massa e valores de resíduo para filmes de Kc/Alg (40/60, 50/50 e 60/40).

	Temperatura (°C)		Massa (%)			
Composição Kc/Alg	onset	offset	T _{máx}	Perda parcial	Perda total por degradação	Resíduo (%)
40/60	233	309	249	32	32	22
50/50	234	264	251	17	29	25
50/50	264	307	271	12	23	20
60/40	221	251	239	14	26	28
	251	286	260	12	20	20

Fonte: A autora

A blenda 40Kc/60Alg apresenta valor acentuado de $T_{máx}$ de 249 °C, indicando a presença de interações construtivas entre Kc ($T_{máx}$ 261 °C) e Alg ($T_{máx}$ 239 °C), observada pela diminuição na porcentagem de resíduos após término da análise. Entretanto, as demais blendas 50Kc/50Alg e 60Kc/40Alg, apresentam temperaturas de degradação semelhantes às obtidas pelas matrizes puras, o que sugere a formação de matrizes parcialmente miscíveis e/ou imiscíveis. Os dados são condizentes com os estudos de Roh & Shin (2006b) e Tecante e Nez Santiago (2012) pois, através de análises térmicas, reológicas e morfológicas realizadas pelos autores, foi possível estimar um efeito sinérgico positivo entre menores proporções de Kc em relação a maiores de Alg, atribuído à interpenetração dos dois polissacarídeos e obtenção de uma rede tridimensional com estabilidade intermediária às estruturas puras de Kc e Alg.

5.1.2 Difração de Raios-X (DRX) de filmes dos polímeros puros e blendas Kc/Alg

A Figura 15 mostra as curvas de DRX para os polímeros Alg e Kc, na forma de filmes obtidos por *casting*. Pelo padrão de difração do Alg verifica-se dois picos alargados, correspondentes aos grupos gulurônicos $(2\theta = 13,7^{\circ})$ e manurônicos $(2\theta = 16,2^{\circ})$. Entretanto, na literatura é reportado que a intensidade máxima correspondente aos grupos manurônicos ocorre em $2\theta = 21,8^{\circ}$, observando-se um alargamento da fase amorfa até, aproximadamente, $2\theta = 50^{\circ}$ (NERY, 2014; SILVA, 2015). Portanto, a análise dos filmes de Alg demonstra um deslocamento dos picos referentes aos grupos manurônicos em direção a ângulos menores $(2\theta = 16,2^{\circ})$, além de uma redução significativa na intensidade destes picos, acarretando no aumento da distância interplanar de 4,11 Å para 6,47 Å, devido a interações estabelecidas entre a água e o polímero após dispersão.

Para Kc observam-se picos acentuados em $2\theta = 23,2^{\circ}$; 27,2°; 29,2°; 41,3°; 50,8°; 59,4°; 67,1° e 74,2 ° referentes ao empacotamento orientado das duplas hélices formadas após dispersão em água, relacionada aos agrupamentos éster sulfato presentes na estrutura da Kc (GANESAN; RATKE, 2014). Mesmo sendo um polímero amorfo (PAŞCALĂU et al., 2012; XU; BARTLEY; JOHNSON, 2003), o arranjo estrutural tridimensional após solubilização em água resultou em pontos de ordenamento estrutural na matriz.



Figura 15 - Curvas de DRX para as para matrizes Alg (-) e Kc (-).

A Figura 16 apresenta as curvas de DRX dos filmes de Alg, Kc, 40Kc/60Alg, 50Kc/50Alg e 60Kc/40Alg. Ao realizar um comparativo com as matrizes, as blendas apresentaram curvas referentes a materiais amorfos, devido ao alargamento do pico a partir de $2\theta = 24^{\circ}$ em todas as proporções. Além deste comportamento, as bandas correspondentes aos ácidos gulurônicos e manurônicos do Alg se sobrepuseram com intensidade correspondente a $2\theta = 15^{\circ}$. No que se refere a Kc, um deslocamento do halo presente inicialmente em $2\theta = 23,2^{\circ}$ na curva da Kc foi observado para as demais blendas em $2\theta = 22,3^{\circ}$.

Blendas constituídas de 50Kc/50Alg apresentaram um pico em $2\theta = 26,8^{\circ}$ que, quando relacionado ao empacotamento do agrupamento éster sulfato da Kc, apresentou um sutil deslocamento para um ângulo menor. Além desta proporção, a blenda de 60Kc/40Alg apresentou picos em $2\theta = 28,3^{\circ}$; 40,5° e 50,2°, igualmente relacionadas à Kc com deslocamento para ângulos menores. Entre as composições, apenas 40Kc/60Alg não apresenta picos referentes aos agrupamentos éster-sulfato presentes na estrutura da Kc, que sugere interações favoráveis entre Kc e Alg.



Figura 16 - Curvas DRX para Alg (–), Kc (–) e blendas 40Kc/60Alg (–), 50Kc/50 Alg (–) e 60Kc/40Alg (–).

Os dados corroboram com os resultados das análises térmicas (Fig. 14), pois demonstram que os materiais obtidos com maiores concentrações de Kc apresentam semelhanças às matrizes puras, que resultam em baixas interações entre os constituintes durante a dispersão e secagem dos materiais.

5.1.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) de filmes das blendas Kc/Alg e polímeros puros

A Figura 17 mostra os espectros de infravermelho dos filmes de Alg, Kc, 40Kc/60Alg, 50Kc/50Alg e 60Kc/40Alg. As principais bandas de absorção para a cadeia polimérica do Alg são entre 3500 e 3100 cm⁻¹ referente ao estiramento do grupo O-H, devido a deformação axial de grupos hidroxila em ligações de hidrogênio, comumente encontrada em polissacarídeos (MONTEIRO, 2017). Também é possível observar bandas nas regiões de 1598 e 1405 cm⁻¹, característica para vibrações de deformação C-OH e com contribuições simétricas e assimétricas do agrupamento COO⁻ (SILVA, 2009). Bandas em menores números de onda, como 1023, 942 e 883 cm⁻¹ são vibrações de estiramento características nos agrupamentos

O-C-O (ligações de agrupamentos lateriais C-OH e C-H), C-C-H referente ao ácido gulurônico e a presença da deformação C1-H do ácido manurônico, respectivamente (GOMES, 2016; LISBOA, 2011; LIU et al., 2014).

Já o filme de Kc, de forma semelhante ao filme de Alg, apresenta bandas de absorção entre 3500 e 3100 cm⁻¹ referente ao estiramento do grupo O-H (MONTEIRO, 2017). Além deste, são observadas vibrações assimétricas e simétricas de grupos éster sulfato O-S-O em 1229 cm⁻¹ (WANG et al., 2018). Banda em regiões entre 1158 e 1034 cm⁻¹, são características para estiramentos simétricos dos grupos C-O-C e C-O, respectivamente (KANMANI; RHIM, 2014; MARTINS et al., 2012). Já em menores números de onda, tais como 919 e 843 cm⁻¹ caracterizam a Kc analisada como pertencente ao tipo κ (*Kappa*), devido a vibrações associadas ao estiramento de ligação simples em 3,6-anidrogalactose (DA), além da determinação dos sulfatos, uma vez que em carragenas do tipo κ , o sulfato está na posição C4 no anel de galactose (galactose-4-sulfato denominada como G4S) (MONTEIRO, 2017).

Comparando os espectros dos filmes de matrizes puras com os filmes das blendas 50Kc/50Alg e 60Kc/40Alg, observa-se que há bandas de absorção semelhantes aos polímeros puros. Para 50Kc/50Alg observam-se bandas em 942 e 883 cm⁻¹ referentes a vibrações de estiramento características nos agrupamentos C-C-H relacionados ao ácido gulurônico e a presença da deformação C1-H do ácido manurônico, característicos no Alg. Já nas blendas 60Kc/40Alg observa-se em 919 e 843 cm⁻¹ vibrações associadas ao estiramento de ligação simples em 3,6-anidrogalactose (DA) e ao sulfato do anel de galactose (G4S), sendo identificadas na estrutura da Kc. Tais dados corroboram com os observados nas análises térmicas (Fig. 14) e padrões de difração de raios-X (Fig. 16), pois demonstram a baixa interação intermolecular entre as matrizes Kc e Alg nestas proporções.

Entretanto, na composição 40Kc/60Alg, verifica-se que não há sobreposição de bandas de absorção semelhantes aos polímeros, mas sim um deslocamento e aparecimento de novas bandas no material obtido. Bandas observadas entre 3500 e 3100 cm⁻¹, além das regiões 1600 e 1407 cm⁻¹, apresentam-se muito próximas as observadas em filmes de Alg, comportamento esperado devido a maior proporção deste polímero nas matrizes. Entretanto, o deslocamento de bandas em 1244 e 1026 cm⁻¹ demonstra interações favorecidas entre as matrizes utilizadas, como observou Martins e cols (2012) que relacionaram os deslocamentos das posições de bandas à obtenção de blendas miscíveis, através de fortes ligações entre os polímeros que resulta em mudanças nos estiramentos e vibrações da estrutura. Por fim, o surgimento de duas bandas em números de onda menores é observado, sendo identificadas em 924 e 809 cm⁻¹,

provavelmente relacionadas a mudanças estruturais nos agrupamentos das galactoses presentes na Kc (MONTEIRO, 2017).



Figura 17 - Espectros de FTIR para filmes Alg (–), Kc (–), 40Kc/60Alg (–), 50Kc/50Alg (–), e 60Kc/40Alg(-).

5.1.4 Aspectos macroscópicos de filmes das blendas Kc/Alg

A Figura 18 apresenta fotografias dos filmes obtidos de blendas de Kc/Alg através da técnica *casting*. Comparativamente, as proporções com 50Kc/50Alg apresentaram desempenho insatisfatório de secagem, devido a dispersão e/ou secagem heterogênea da matriz, possível de se constatar macroscopicamente através da presença de fissuras pelo perímetro da amostra além da perda de massa aderida à placa de secagem (Fig. 18 B). Já as blendas 40Kc/60Alg (Fig. 18 A) e 60Kc/40Alg (Fig. 18 C), foram facilmente removidas do suporte de secagem e apresentaram maior homogeneidade, o que resultou em filmes sem fissuras e com boa maleabilidade, fatores que podem ser considerados positivos em vista dos objetivos do trabalho.

Blendas de Kc/Alg				
(A) 40Kc/60Alg	(B) 50Kc/50Alg	(C) 60Kc/40Alg		

Figura 18 - Imagens fotográficas das blendas Kc/Alg: (A) 40Kc/60Alg, (B) 50Kc/50Alg e (C) 60Kc/40Alg

5.1.5 Ensaio mecânico dos filmes de blendas Kc/Alg

A Figura 19 apresenta os resultados do comportamento mecânico das blendas 40Kc/60Alg, 50Kc/50Alg e 60Kc/40Alg. O gráfico demonstra uma tendência para decréscimo da tensão na ruptura em filmes com maiores concentrações de Kc em relação a Alg (Fig. 19 A e B). Sobre o módulo de Young, Mali, Grossmann e Yamashita (2010) destacam que valores elevados estão diretamente relacionados à forças de ligação intermoleculares que constituem o filme, pois materiais que apresentam fortes ligações, são caracterizados pela tendência de serem mais resistentes.

Dentre as proporções estudadas (Tabela 6), a blenda 40Kc/60Alg apresentou o melhor desempenho quanto à tração ($45,9 \pm 2,9$ MPa), o que evidencia uma boa sinergia entre as cadeias poliméricas de Kc e Alg, resultado de moléculas bem organizadas e fortemente ligadas. De forma geral, todas as proporções de blendas obtidas demonstraram valores elevados de tensão em vista dos encontrados por Pascalau e cols (2012), Paula e cols. (2015) e YE e cols. (2017) para blendas Kc/Alg, onde foram observadas tensões máximas de 13,0; 8,5 e 19,1 MPa, respectivamente.



Figura 19 – Ensaio mecânico de blendas Kc/Alg (A), com comparativo entre as tensões na ruptura (B), deformação (C) e o módulo de Young (D) de cada proporção.

Tabela 6 – Valores de Tensão na ruptura, Deformação e Módulo de Young referentes a filmes de Kc/Alg (60/40, 50/50 e 40/60).

Composição Kc/Alg	Tensão na Ruptura		Módulo de Young
	(MPa)	Deformação (%)	(MPa%)
60/40	$39,7 \pm 2,0$	$1,9 \pm 0,4$	$17,2 \pm 1,8$
50/50	41,6 ± 3,1	$2,8 \pm 0,7$	$20,0 \pm 0,9$
40/60	$45,9 \pm 2,9$	3,1 ± 1,0	21,0 ± 3,2

Fonte: A Autora, 2021

Ao relacionar o Módulo de Young (MPa%) e a tensão na ruptura (MPa), a blenda 40Kc/60Alg apresenta melhor resultado, pois valores elevados para MPa% estão associados a filmes mais rígidos e menos flexíveis, em que há a necessidade de mais força para rompimento do material (FARHAN; HANI, 2017). Tal resultado corrobora com as demais análises realizadas, pois identifica-se similaridades entre as blendas e indicam filmes capazes de resistir a cargas e forças até 50 kgf. Contudo, tais materiais deformam pouco antes do rompimento total das ligações. Ainda que o comportamento sob ação de uma força seja semelhante, blendas 40Kc/60Alg se destacam em todos os aspectos analisados.

5.1.6 Intumescimento dos filmes de blendas Kc/Alg

Em vista do instantâneo intumescimento dos filmes de Kc ou Alg em contato com água (PAŞCALĂU et al., 2012), a formação de blendas foi proposta para prolongar o período até a desintegração da rede polimérica. A Figura 20 apresenta o comportamento dos materiais em condições extremas, através da imersão completa dos filmes em água.

Observa-se que as blendas são hidrossolúveis, visto a alta porcentagem de intumescimento e, independentemente da proporção entre Kc/Alg, o início de desintegração ocorre após 10 min de ensaio. Comportamento semelhante com relação ao curto tempo de intumescimento foi observado por Paşcalău e cols. (2012), onde relatam um rápido aumento na taxa de inchamento dos filmes nos minutos iniciais, e posterior estagnação e desintegração das ligações formadas na blenda, sendo o tempo mais longo de ensaio de 10 min. Quando o filme atinge o equilíbrio de inchaço, o grau de intumescimento (%) de 60Kc/40Alg apresenta-se menor (1400 %) quando comparado a 40Kc/60Alg (1700 %) e 50Kc/50Alg (1800 %).

De acordo com Joshi e cols (2019) e Li e cols (2019), os agrupamentos sulfato presentes na Kc dissociam mais facilmente em meio aquoso e, quando a concentração destes é maior do que grupos manurato e gulurato do alginato, tais grupos atuam como uma barreira à permeação da água. Além disso, as interações sinérgicas estabelecidas entre Alg e Kc ocorrem por ligações de hidrogênio, a qual auxilia que a rede polimérica encolha e a taxa de inchaço diminua quão maior for a presença do agrupamento sulfato.

Ainda que a blenda 60Kc/40Alg apresente bom comportamento quando se trata de intumescimento, esta apresentou o menor desempenho nas análises mecânicas e térmicas (Fig. 13, 14 e 19). Portanto, dentre as proporções, mesmo com maior porcentagem de intumescimento, 40Kc/60Alg resistiu a permeação de água por mais tempo.



Figura 20 - Grau de intumescimento de filmes de blendas 60Kc/40Alg (–), 50Kc/50 Alg (–) e 40Kc/60Alg (–).

5.2 Compósitos 40Kc/60Alg/MAP e 40Kc/60Alg/CNF

Estudos na área de matrizes naturais (PAULA et al., 2015; ROH; SHIN, 2006b; TECANTE; NEZ SANTIAGO, 2012) demonstram que o efeito sinérgico entre matrizes renováveis apresenta relação direta entre as frações mássicas durante a secagem de blendas, favorecendo ou não a formação de filmes homogêneos.

Portanto, a partir dos dados obtidos no item 5.1, a blenda 40Kc/60Alg resultou em filmes com novas características térmicas, físicas e estruturais, o que indica a formação estável de uma matriz com propriedades agregadas dos polímeros. Assim, o somatório dos resultados obtidos para 40Kc/60Alg levaram a seleção desta para continuidade do presente trabalho, almejandose a incorporação de CNF ou MAP para, posteriormente, uso deste material de eficiência melhorada na liberação de fósforo no ambiente.

5.2.1 Análise TGA dos filmes de 40Kc/60Alg com incremento de MAP ou CNF.

Após caracterização das matrizes, analisou-se o comportamento térmico de filmes das blendas de composição 40Kc/60Alg com incremento de MAP ou diferentes porcentagens de CNF (1, 2 e 4 (m/m) %).

A Figura 21 mostra as curvas TG e DTG de 40Kc/60Alg, 40Kc/60Alg/MAP e MAP. Verifica-se quatro etapas térmicas de perda de massa do MAP, sendo subdivididas de 185 a 516 °C (I e II) e de 516 a 684 °C (III e IV). De acordo com as reações de decomposição (Equações 6 e 7), é possível inferir que a primeira etapa está relacionada a decomposição sequencial do MAP em ácido ortofosfórico (H_3PO_4) com a volatilização da amônia (NH_3), seguida pela formação do ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$) para posterior obtenção de HPO₃ (ABDEL-KABER; AMMAR; SALEH, 1991). Já a segunda etapa, consiste na formação de P_2O_5 como resíduo, devido à decomposição térmica do HPO₃ (SHENOY; BANGERA; SHIVAKUMAR, 2010). Os valores referentes às temperaturas e porcentagens de resíduo são apresentados na Tabela 7.

Figura 21 - Curvas TG (A) e DTG (B) obtidas em atmosfera de N_2 para blendas 40Kc/60Alg (–), 40Kc/60Alg/MAP (–) e MAP (–). Vazão do gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, análise térmica entre 25 e 800 °C, em cadinho de porcelana.



Equação 6 - Semirreações de decomposição térmica do MAP

$$2(NH_4)H_2PO_{4(s)} \to 2H_3PO_{4((l)} + 2NH_{3(g)} \quad (1)$$

$$2H_3PO_{4(l)} \rightarrow H_4P_2O_{7(l)} + H_2O_{(g)}$$
 (2)

$$H_4P_2O_{7(l)} \rightarrow 2HPO_{3(l)} + H_2O_{(g)}$$
 (3)

$$2HPO_{3(l)} \rightarrow P_2O_{5(s)} + H_2O_{(g)} \tag{4}$$

Equação 7 - Equação global da decomposição térmica do MAP

185

528

$$2(NH_4)H_2PO_{4(s)} \rightarrow P_2O_{5(s)} + 2NH_{3(g)} + 3H_2O_{(g)}$$

Temperatura (°C) Resíduo (%) Amostra offset onset T_{máx} 40Kc/60Alg 233 309 249 22 229 166 202 40Kc/60Alg/MAP 226 340 249 27 340 428 393

449

685

217

614

19

Tabela 7 - Temperaturas *onset*, *offset* e $T_{máx}$ referentes a degradação dos materiais; porcentagens de perda de massa e valores de resíduo para filmes e MAP puro.

Fonte: A autora

MAP

A adição de MAP (40Kc/60Alg/MAP – Fig. 21 A) acarretou na diminuição da temperatura de decomposição inicial. A decomposição ocorre em etapas pouco definidas, como observado pela DTG (Fig. 21 B), indicativo da saída de compostos voláteis gerados pela interação da blenda com o nutriente. Além disso, é possível constatar favoráveis interações entre os polímeros e o MAP, visto a presença de eventos térmicos com temperaturas *onset* e *offset* diferentes dos constituintes isolados (40Kc/60Alg e MAP), pois as etapas de decomposição do nutriente e da blenda ocorrem concomitantemente.

A Figura 22 mostra as curvas TG e DTG para 40Kc/60Alg, CNF e diferentes porcentagens de CNF (1, 2 e 4 (m/m) %). Através da curva DTG (Fig. 22 B), observa-se a $T_{máx}$ de degradação da CNF em 349 °C, temperatura à qual ocorreu pirólise da celulose (BRACONE, 2019).

Figura 22 - Curvas TG (A) e DTG (B) obtidas em atmosfera de N₂ para blendas 40Kc/60Alg (-), CNF (-) e os compósitos obtidos após incremento de CNF nas concentrações de 1% (-), 2% (-) e 4% (-). Vazão do gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, análise térmica entre 25 e 800 °C, em cadinho de porcelana.



A temperatura de degradação da celulose está de acordo com os trabalhos de El Achaby (2018) e Bracone (2019), sendo a $T_{máx}$ desta etapa observada em 340 °C e 358 °C, respectivamente. Adicionalmente, a degradação da celulose inicia com a quebra das unidades de glicose, seguida pelos processos de despolimerização e desidratação, e termina com a oxidação e decomposição do resíduo carbonizado em produtos gasosos de menor massa molar. O resíduo do processo térmico da CNF utilizada foi de 5% (Tabela 8).

Ao avaliar comparativamente a adição de CNF nas proporções 1, 2 e 4 (m/m)%, notase que as três curvas apresentam um comportamento térmico muito semelhante, observadas pela DTG (Fig. 22 B). Entre 25° e 400 °C, o incremento de maiores frações de celulose resulta em maior estabilidade térmica. Entretanto, mesmo que as etapas de decomposição térmica nos filmes ocorram sem alteração significativa da T*onset* e T*offset* (Tabela 8), a perda de massa na primeira etapa apresenta-se menor quão maior for a fração da CNF na amostra (4% < 2% < 1%), estando relacionada à menor interação da blenda com moléculas de água e, consequente, menor perda de massa referente a umidade.

Além da estabilidade térmica, observa-se que os compósitos após 400 °C (temperatura referente a completa degradação térmica da CNF), apresentam perda de massa elevada quão maior for a concentração das nanofibras em sua composição, observada pela variação na porcentagem residual de massa. De modo geral, independentemente da fração de CNF adicionada, houve uma redução da temperatura de degradação máxima ($T_{máx}$) para os materiais obtidos comparados ao filme 40Kc/60Alg, observando-se menores porcentagens de resíduo em matrizes com maior concentração de CNF, ainda que não haja uma diferença significativa (Tabela 8).

Amostra		Resíduo (%)		
7 milostra	onset	offset	T _{máx}	Residuo (70)
40Kc/60Alg	233	309	249	22
CNF	234	400	349	5
40Kc/60Alg/1%CNF	222	305	244	26
40Kc/60Alg/2%CNF	222	305	245	25
40Kc/60Alg/4%CNF	222	305	246	24

Tabela 8 - Temperaturas *onset*, *offset* e $T_{máx}$ referentes a degradação dos materiais; porcentagens de perda de massa e valores de resíduo para blendas e CNF pura.

Fonte: A autora, 2021

5.2.2 DRX de filmes dos compósitos de 40Kc/60Alg com incremento de MAP ou CNF

A Figura 23 mostra as curvas de DRX de 40Kc/60Alg, 40Kc/60Alg/MAP e MAP. Conforme relatos da literatura, o MAP possui natureza cristalina, com os principais picos bem definidos ($2\theta = 16,4^{\circ}$; 23,6°; 28,8°; 33,4°; 37,9°; 45,1°) e planos cristalográficos observados em (101), (200), (112), (220), (310) e (321), respectivamente, organizado em estrutura tetragonal, piramidal ou prismática, dependendo da pressão a qual o cristal será exposto (SHI et al., 2018). Dos planos cristalográficos observados, em (200) é observado o pico de difração mais intenso que pertence à face prismática da amostra, já os planos (101) e (112) apresentam pico de difração de intensidade moderada, o qual indica um arranjo tetragonal (ASWATHAPPA et al., 2021). Para a blenda 40Kc/60Alg, que apresenta halos em $2\theta = 16,5^{\circ}$ e 23°, a baixa cristalinidade refere-se a uma estrutura amorfa, característica de blendas poliméricas. Analisando a curva do filme 40Kc/60Alg/MAP, observa-se que a intensidade dos picos característicos do MAP sofreram deslocamento, diminuindo gradualmente devido à sobreposição com a blenda 40Kc/60Alg. Isso ocorre pois os cristais de MAP afetam o movimento molecular das cadeias poliméricas da blenda, dificultando a formação de uma agregação estável das estruturas cristalinas e poliméricas (SHI et al., 2018). Portanto, ainda que haja certo grau de cristalinidade, há a diminuição da organização estrutural de 40Kc/60Alg/MAP, que apresenta intensidade dos picos de difração pouco definidos devido a sobreposição da fase amorfa da blenda, nos ângulos $2\theta = 17,8^{\circ}$; $24,6^{\circ}$; $30,1^{\circ}$; $34,5^{\circ}$; $38,8^{\circ}$ e $46,6^{\circ}$. Os resultados corroboram com os dados obtidos através da análise térmica dos filmes, as quais indicam diferentes comportamentos do compósito com a variação de temperatura, indícios da formação de novas ligações na matriz.



Figura 23 - Espectros de DRX para filme da blenda 40Kc/60Alg (-), MAP (-) e compósito 40Kc/60Alg/MAP (-).

A Figura 24 mostra os espectros de DRX de 40Kc/60Alg, CNF e diferentes porcentagens de CNF (1, 2 e 4 (m/m) %). De acordo com a literatura, a CNF apresenta natureza amorfa, observando-se dois picos principais referentes aos ângulos $2\theta = 16,5^{\circ}$ e 22,6° (BRACONE, 2019). Ao realizar o comparativo entre os materiais antes e após adição de CNF, todos os compósitos obtidos apresentam picos de difração em $2\theta = 15,2^{\circ}$ e $2\theta = 22,8^{\circ}$. Os deslocamentos observados são resultado de ligações mais resistentes entre as cadeias da blenda e da CNF, que leva a mudanças nos picos cristalinos internos (LUCENIUS et al., 2019). Estes resultados sugerem que a estrutura da CNF é favoravelmente dispersa na matriz e que a intensidade dos halos variou de acordo com a fração adicionada, de modo que os filmes com maior concentração das nanofibras (40Kc/60Alg/4%CNF) demonstram maior intensidade.

Figura 24 - Curvas de DRX para blenda 40Kc/60Alg (–), CNF (–) e os compósitos obtidos após incremento de CNF nas concentrações de 1% (–), 2% (–) e 4% (–).



5.2.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) dos compósitos 40Kc/60Alg com incremento de MAP ou CNF.

Na Figura 25 são apresentados os espectros de infravermelho de 40Kc/60Alg, 40Kc/60Alg/MAP e do MAP. No MAP, as principais bandas de absorção podem ser observadas devido a vibração de alongamento P-O do grupo P-O-H e a vibração N-H do grupo NH₄. Observa-se uma banda larga entre 3000 e 3800 cm⁻¹, região de alta energia devido à vibração de alongamento O – H da água sobreposta ao estiramento N – H (JOSHI et al., 2019). Também

é possível observar bandas nas regiões de 1642 cm⁻¹, atribuída ao alongamento C = O do grupo – COOH, e NH₂ exibe vibrações características em 1398 cm⁻¹. Além disso, observa-se forte absorção na faixa de 1298, 1107 e 923 cm⁻¹, referentes a combinações de alongamento assimétrico de PO₄, estiramento de ligações P-O-H e estiramento de ligações C-O, respectivamente (JEGATHEESAN et al., 2012).

Figura 25 - Espectros de FTIR para filmes 40Kc/60Alg (–), MAP (–) e 40Kc/60Alg/MAP (–).



Com relação ao uso de MAP em blendas poliméricas, trabalhos na literatura mencionam o aparecimento de bandas em 3259 cm⁻¹ e 1292 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento de N-H e estiramento simétrico P=O, bandas presentes no MAP (GÓES, 2019; JEGATHEESAN et al., 2012; SHENOY; BANGERA; SHIVAKUMAR, 2010). Entretanto, o compósito 40Kc/60Alg/MAP obtido no presente trabalho não apresenta tais bandas, observando-se apenas a sobreposição de bandas de absorção semelhantes à matriz polimérica em 1600 cm⁻¹, além de deslocamentos das bandas em 1412 cm⁻¹ (referente a interações entre as matrizes da blenda observadas em 1407 cm⁻¹ e o agrupamento amônia presente no nutriente em 1398 cm⁻¹), 1012 cm⁻¹ (observadas antes em 1026 cm⁻¹ na blenda) e em 920 cm⁻¹ (relacionadas à interações entre o agrupamento P-O-H do nutriente (923 cm⁻¹)), e as mudanças estruturais relacionadas a Kc na composição da blenda, em 924 cm⁻¹. Assim, como destacado anteriormente por Martins e cols
(2012), os deslocamentos das posições de bandas são resultado de fortes ligações entre os constituintes do material, corroborando para mudanças vibracionais na estrutura do filme.

Na Figura 26, são apresentados os compósitos após incorporação de diferentes frações de CNF, sendo exibido os espectros de infravermelho de 40Kc/60Alg, CNF e diferentes porcentagens de CNF (1, 2 e 4 (m/m) %). As principais bandas presentes na CNF são observadas em 3309 cm⁻¹, referente ao grupo OH⁻ presente na celulose correspondente a ligações intra e intermoleculares (SEHAQUI et al., 2011). Também há a presença de deformação da ligação simétrica dos grupos CH e CH₂ em 1428 cm⁻¹, além das bandas em 1157 e 1025 cm⁻¹, referentes a deformações de alongamento em ligações glicosídicas dos carbonos nas posições C₁-O-C₅ (TOZLUOĞLU, *et al.*, 2018; SILVA, 2017).

Figura 26 - Espectros de infravermelho (FTIR) para filmes 40Kc/60Alg (-), CNF (-) e os compósitos obtidos após incremento de CNF nas concentrações de 1% (-), 2% (-) e 4% (-).



Comparativamente, independentemente da fração de CNF adicionada à matriz, não houve o surgimento de novas bandas ou deslocamento das já existentes. Destaca-se apenas que entre os espectros dos filmes com incremento de CNF é possível correlacionar o aumento da fração de nanofibras na blenda com o aumento da intensidade de transmitância dos materiais. Resultados semelhantes foram apontados no estudo de Mao e cols. (2019) onde a CNF, utilizada como agente de reforço mecânico em compósitos de origem natural, não apresentou alterações significativas nos espectros de infravermelho dos filmes obtidos.

5.2.4 Aspectos macroscópicos de filmes compósitos 40Kc/60Alg com adição de MAP ou CNF

A Figura 27 apresenta os filmes obtidos com a adição de MAP (Fig. 27 a) ou CNF (Fig. 27 b – d) a blendas de 40Kc/60Alg. A adição de MAP (Fig. 27 a) resultou em filmes homogêneos, sem fissuras e muito maleáveis, observando-se pequena alteração na coloração do filme, o que pode ser justificado pela aglomeração de cristais não dispersos de MAP pelo perímetro do filme como demonstrado nas imagens de MEV obtidas (Fig. 29 E). Comparativamente, as proporções que apresentavam em sua composição CNF foram facilmente removidas do suporte de secagem e apresentaram homogeneidade na secagem, o que resultou em filmes sem fissuras e com boa maleabilidade, indícios de que a adição de CNF não afetou negativamente o efeito sinérgico das ligações entre os polímeros da blenda.

Figura 27: Imagens fotográficas das blendas 40Kc/60Alg com adição de (A) MAP, (B) 1% CNF, (C) 2% CNF e (D) 4% CNF.

Blendas de 40Kc/60Alg						
(A) MAP	(B) 1% CNF	(C) 2% CNF	(D) 4% CNF			

5.2.5 Ensaio mecânico dos filmes de compósitos 40Kc/60Alg/MAP e 40Kc/60Alg/%CNF

Na Figura 28 é apresentado a resposta à força de tração de compósitos após incorporação de MAP ou diferentes frações de CNF, sendo exibido os gráficos de ensaio mecânico de 40Kc/60Alg/MAP, 40Kc/60Alg e diferentes porcentagens de CNF (1, 2 e 4 (m/m) %). Observa-se no gráfico que a incorporação do MAP resultou em melhora significativa na capacidade de deformação do compósito formado devido ao ganho de mobilidade da cadeia polimérica e consequente redução da resistência à tração e do Módulo de Young (Tabela 9). De acordo com o trabalho de Góes (2019), a incorporação do MAP em blendas poliméricas agrega positivamente ao comportamento mecânico do compósito em casos onde ocorra melhora na

deformação, indicativo de propriedades mecânicas adequadas para uma aplicação como revestimento.

Ademais, o gráfico demonstra que a incorporação de CNF, independentemente de sua concentração, agregou positivamente à blenda visto o aumento nos valores de tensão na ruptura e deformação. Na literatura, o uso de CNF para melhora no desempenho de blendas já é muito citado (BENSELFELT; ENGSTRÖM; WÅGBERG, 2018; GAN et al., 2020; HASAN et al., 2019; HUQ et al., 2012; MIAO; HAMAD, 2019; THOMAS et al., 2015) devido à grande concentração de hidroxilas livres disponíveis propensas a ligações intermoleculares mais resistentes.

Dentre as proporções estudadas (Tabela 9), a blenda 40Kc/60Alg/4%CNF apresentou o melhor desempenho quanto à tensão na ruptura (58,9 \pm 4,4 MPa) e a deformação (5,8 \pm 1,3 %). Tal melhora é resultado de um sistema multifásico bem misturado do ponto de vista dispersivo e distributivo, pois agrega as propriedades mecânicas de reforço nanométrico à matriz polimérica devido ao rearranjo espacial dos componentes, com ou sem aumento na área interfacial, levando à uniformização do compósito (THOMAS; MULLER; ABRAHAM, 2016). A mistura dispersiva é responsável pela redução do tamanho dos aglomerados de partículas e, para que isto ocorra, as tensões atuantes no sistema precisam ser maiores que as forças coesivas dos aglomerados existentes. Com a redução do tamanho dos aglomerados, a área interfacial entre os componentes aumenta, conferindo a matriz polimérica melhores propriedades mecânicas.

Mesmo que a adição de CNF tenha resultado em melhora significativa nas propriedades mecânicas, o incremento de 2% CNF representou um enrijecimento na cadeia polimérica da blenda, pois observa-se uma redução na deformação do filme. Isso pode ser resultado de aglomerados dispersos de forma heterogênea pela matriz polimérica, o que acarreta em ligações intramoleculares maiores e mais difíceis de serem fragmentadas. Ainda assim, os nanocompósitos apresentaram resultados satisfatórios, visto que não há a presença de agentes plastificantes em sua composição.

Figura 28 - Ensaio de tração de blendas 40Kc/60Alg (A), com comparativo entre as tensões de ruptura (B), deformação (C) e o módulo de Young (D) após incremento de MAP ou CNF em diferentes concentrações.



Tabela 9 - Valores de Tensão na ruptura, Deformação e Módulo de Young referentes a blendas 40Kc/60Alg e incremento de CNF (1, 2 e 4%)

Composição 40Kc/60Alg	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Young (MPa%)
MAP	$10,5 \pm 2,6$	8,7 ± 1,1	$1,0 \pm 0,7$
0% CNF	$45,9 \pm 2,9$	3,1 ± 1,0	21,0 ± 3,2
1% CNF	$53,8 \pm 3,2$	$5,3 \pm 1,2$	$18,5 \pm 3,0$
2% CNF	55,3 ± 5,0	5,1 ± 1,6	$23,7 \pm 2,6$
4% CNF	$58,9 \pm 4,4$	5,8 ± 1,3	$27,0 \pm 3,5$

Fonte: A Autora, 2021

Ao relacionar MPa% e MPa, a blenda 40Kc/60Alg/4%CNF apresentou melhor desempenho. Tal resultado corrobora com as demais análises realizadas que indicam a obtenção de compósitos mais resistentes à deformação e que suportam maiores tensões antes da ruptura. Ainda que o comportamento sob ação de uma força seja semelhante, a adição de maiores concentrações de CNF apresentou melhora em todos os aspectos analisados.

5.2.6 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda 40Kc/60Alg e dos compósitos 40Kc/60Alg/%CNF

A Figura 29 apresenta a morfologia da seção transversal após fratura criogênica de filmes 40Kc/60Alg e compósitos acrescidos de % CNF. Para a blenda 40Kc/60Alg (Fig 29 A), é observado uma superfície compacta, rugosa, homogênea e bem definida, o que pode estar relacionado às interações intermoleculares entre Kc e Alg. Blendas com aspecto homogêneo e rugoso, foram observadas em alguns trabalhos (FABRA; TALENS; CHIRALT, 2008; PAŞCALĂU et al., 2012, 2013; PAULA et al., 2015), entretanto, os autores relatam a obtenção de blendas Kc/Alg com estrutura porosa, que difere dos materiais obtidos no presente trabalho.

Embora observado macroscopicamente uma estrutura homogênea, grandes fissuras internas (valores com média de $90,78 \pm 2,5$ mm) na blenda 40Kc/60Alg (Fig. 29 A) acarretaram em baixo desempenho mecânico e, consequentemente, se tornaram uma via para permeação de água para o interior do material. A adição de CNF alterou a morfologia da blenda, evidenciando que maiores concentrações de CNF auxiliam na dispersão e melhora do aspecto rugoso, além da diminuição das fissuras resultado da compatibilização do compósito.

Destaca-se que compósitos com 2 e 4 (m/m) % CNF (Fig. 29 C, D) exibiram estrutura mais lisa e compacta quando comparada a blenda sem adição de CNF. Essa observação sugere uma distribuição mais homogênea da CNF na mistura, indício do emaranhamento da CNF na matriz do filme, formando ligações entre as bordas das fissuras e diminuindo o tamanho para $2,1 \pm 0,8$ mm. Portanto, sugere-se que a morfologia dos materiais dependa da interação entre as diferentes proporções de CNF adicionada em cada formulação, visto a melhor incorporação de maiores teores de CNF no material.

É válido salientar que a maior parcela de trabalhos que realizam a adição de CNF em blendas relata apenas a dispersão das matrizes, ficando restrito ao fato de melhorar ou não as propriedades mecânicas. Contudo, em vista da afinidade do material com água ser um fator determinante para sua aplicação no mercado, propor uma análise mais atenta das dimensões de fissuras no material agrega de forma vantajosa à compreensão do comportamento dos filmes, em vista da possibilidade de relacionar o grau de intumescimento (Fig. 30) e o comportamento mecânico (Fig. 28) ao emaranhamento das nanofibras com a matriz a qual está dispersa.

Para a imagem da blenda 40Kc/60Alg/MAP (Fig 29 E) foi possível verificar estruturas em formatos esféricos parcialmente encrustados à superfície, estes referentes ao MAP não disperso totalmente na blenda. Observa-se também que tais estruturas estão recobertas uniformemente pelas matrizes poliméricas, resultando uma superfície rugosa e sem a presença de falhas ou fissuras, o que corrobora com a análise mecânica (Fig 28 A) que demonstra melhora significativa na deformação do filme.

Figura 29 - Imagens de MEV na seção transversal após fratura da blenda 40Kc/60Alg (A) e os compósitos obtidos após incremento de CNF nas concentrações de 1% (B), 2 % (C) e 4% (D) além da blenda contendo MAP (E) na composição.



5.2.7 Ensaio de intumescimento dos filmes de compósitos 40Kc/60Alg/MAP e 40Kc/60Alg/%CNF

A Figura 30 mostra os compósitos após imersão completa em água em tempos prédefinidos. Observa-se que, assim como as blendas, os compósitos obtidos são hidrossolúveis, visto a alta porcentagem de intumescimento. A adição de MAP resultou em compósitos com menor grau de intumescimento (GI), sendo que o comportamento nos minutos iniciais se assemelha a blenda, porém, a partir de 6 min, GI apresentou a tendência em diminuir estando relacionado com a liberação do íon fosfato para o meio aquoso, confirmado pelo estudo concomitante de liberação de fosforo em água que será apresentado no tópico 5.3.8.

A adição de CNF resulta em um aumento expressivo na absorção de água, com início de desintegração a partir de 20 min de ensaio. Comportamento semelhante com relação ao curto tempo de intumescimento foi observado por Carvalho (2017), onde relata um rápido aumento na taxa de inchamento dos filmes, e posterior estagnação e desintegração das ligações formadas no compósito, com o tempo máximo de ensaio de 14 min.

Quando o compósito atinge o equilíbrio de inchaço, a inserção de CNF resulta em GI maior quando comparado a blenda 40Kc/60Alg, cerca de 450% mais propenso a intumescer, ainda que apresente maior resistência a permeação de água. De acordo com Carvalho (2017), o incremento no intumescimento devido a presença da CNF é resultado de ligações de hidrogênio estabelecidas entre os agrupamentos OH⁻ presentes na celulose com a água.

Ainda que a blenda 40Kc/60Alg/1%CNF tenha resistido ao ensaio pelo mesmo período de tempo que os demais compósitos, esta teve o maior valor de GI a qual indica que, mesmo com a redução das fissuras observadas nas micrografias MEV (Fig. 29 B), os espaços vazios ainda presentes podem atuar como local de acúmulo e retenção de moléculas de água, o que acarreta no aumento do valor em massa aferido e, consequentemente, o aumento de GI visto sua relação direta com a massa pós análise.

Figura 30 - Grau de intumescimento de filmes de blendas 40Kc/60Alg (---), com adição de MAP (---) ou CNF a 1% (---), 2% (---) e 4% (---) em massa.



5.3 Caracterização dos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF

É recorrente na literatura trabalhos demonstrando que a liberação lenta ou controlada de agroquímicos melhora a eficiência na aplicação e utilização de macronutrientes (NPK), pois minimiza o uso e a perda de fertilizantes, reduzindo a contaminação do ambiente (CHEN et al., 2018; DE GUZMAN et al., 2020; HUANG et al., 2019; MILANI et al., 2017; ROZO; BOHORQUES; SANTAMARÍA, 2019; SARKAR et al., 2018; WITHERS et al., 2018). Esta é uma área emergente, com viabilidade comercial em função das atuais preocupações ambientais.

Portanto, após compreensão do comportamento da blenda 40Kc/60Alg com a adição de MAP ou CNF no item 5.2, avaliou-se os materiais obtidos com incremento dos compostos concomitantemente, obtendo-se compósitos com novas características térmicas, físicas e estruturais, indícios da formação estável de uma matriz com propriedades agregadas dos polímeros e do fertilizante.

5.3.1 TGA dos filmes de 40Kc/60Alg/MAP/%CNF

A Figura 31 apresenta curvas TG e DTG da blenda 40Kc/60Alg, CNF, MAP e compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF (1, 2 e 4 (m/m) %). A adição de MAP e CNF, de forma concomitante, acarretou na diminuição da temperatura de degradação máxima ($T_{máx}$) inicial, independentemente na fração de CNF. Os compósitos apresentam decomposição térmica em etapas definidas e apresentam comportamento muito semelhante, como observado pela DTG

(Fig. 31 B), identificado pela saída de compostos voláteis gerados pela interação da blenda com o nutriente e as nanofibras. Além disso, é possível constatar favoráveis interações entre os polímeros e o MAP, visto a presença de eventos térmicos com temperaturas *onset* e *offset* diferentes dos constituintes isolados (40Kc/60Alg, CNF e MAP) (Tabela 10).

Figura 31 – Curvas TG (A) e DTG (B) obtidas em atmosfera de N₂ para blendas 40Kc/60Alg (-), CNF (-), MAP (-), e compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF sendo 1%CNF (-), 2%CNF (-) e 4%CNF (-). Vazão do gás de 20 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, análise térmica entre 25 e 800 °C, em cadinho de porcelana.



Assim como observado para os compósitos com CNF, entre 25° e 400 °C, o incremento de maiores frações de celulose resulta em maior estabilidade térmica, visto a redução na perda de massa quão maior a concentração de CNF. Entretanto, comparativamente a blenda inicial, a perda de massa na primeira etapa de degradação dos compósitos ocorre com diminuição de temperatura cerca de 57 °C (Tabela 10), indicativo de fracas interações superficiais com moléculas de água, o que está de acordo com os resultados de morfologia (Fig 37) e grau de intumescimento (Fig. 36), visto a melhor dispersão da CNF e diminuição das fissuras no material, principalmente em compósitos com 4%CNF.

Amostra	Temperatura (°C)		Resíduo (%)	
7 miosta	onset	offset	T _{máx}	itesiddo (70)
40Kc/60Alg	233	309	249	22
MAP	185	449	217	19
	528	685	614	17
CNF	234	400	349	5
40Kc/60Alg/MAP/1%CNF	180	233	190	
	233	295	227	33
	252	350	316	
40Kc/60Alg/MAP/2%CNF	181	233	190	
	233	295	227	31
	252	350	317	
40Kc/60Alg/MAP/4%CNF	177	233	194	
	233	295	227	34
	252	350	323	

Tabela 10 - Temperaturas onset, offset e Tmáx referentes a degradação dos materiais; porcentagens de perda de massa e valores de resíduo para blendas e CNF pura

Fonte: A autora.

5.3.2 DRX dos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF

A Figura 32 mostra as curvas de DRX de 40Kc/60Alg, CNF, MAP e compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF (1, 2 e 4 (m/m) %). Analisando os materiais com adição concomitante de CNF e MAP, picos cristalográficos bem definidos são observados nos compósitos, independentemente da concentração de CNF.

A adição de diferentes frações de CNF exerce influência na dispersão do MAP na mistura, visto o deslocamento para maiores ângulos no compósito 40Kc/60Alg/MAP/1%CNF $(2\theta = 17,8^{\circ}; 21,9^{\circ}; 24,6^{\circ}; 30,4^{\circ}; 34,8^{\circ} e 38,9^{\circ})$ comparado ao MAP $(2\theta = 16,4^{\circ}; 23,6^{\circ}; 28,8^{\circ}; 28$ 33,4°; 37,9° e 45,1°)(Fig. 32), além do aparecimento de novos picos não observados anteriormente nos materiais puros, tais como no compósito com 2%CNF $(2\theta = 11,7^{\circ} e 20,8^{\circ})$ e com 4%CNF $(2\theta = 11,6^{\circ} e 21,1^{\circ})$. Tal influência é observada nas micrografias MEV (Fig. 37), em que a matriz recobre o fertilizante de forma eficiente, além das mudanças térmicas (Fig. 31 B) e mecânicas (Fig 35) que indicam a formação de novas ligações e mais resistentes entre as moléculas, principalmente para compósitos com adição de 4% CNF.

Portanto, em vista da natureza cristalina do MAP e a amorficidade dos polímeros utilizados, deslocamentos nos principais picos de difração foram observados devido as interações entre MAP e CNF, os quais influenciaram no movimento molecular das cadeias poliméricas da blenda acarretando na redução da flexibilidade e incremento na organização e arranjo estrutural, resultando em uma agregação estável das estruturas cristalinas e poliméricas.

Figura 32 – Curvas de DRX para blenda 40Kc/60Alg (–), CNF (–), MAP (–) e filmes com composição 40Kc/60Alg/MAP/%CNF , sendo 1% CNF (–), 2% CNF (–) e 4% CNF (–).



5.3.3 FTIR dos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF.

Na Figura 33 são apresentados os espectros de infravermelho de 40Kc/60Alg, CNF, MAP e compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF (1, 2 e 4 (m/m) %). Com a adição concomitante de MAP e CNF, observa-se um comportamento semelhante entre as curvas, diferenciadas apenas pela intensidade das ligações. Assim, destaca-se a sobreposição de bandas de absorção semelhantes à matriz polimérica em 1397 cm⁻¹ (agrupamento amônia presente no nutriente em 1398 cm⁻¹), além de deslocamentos das bandas em 1434 cm⁻¹ (referente a deformação da ligação simétrica dos grupos CH e CH₂ em 1428 cm⁻¹ na CNF), 1266 e 1062 (referentes a combinações de alongamento assimétrico de PO₄, estiramento de ligações P-O-H e estiramento de ligações C-O em 1264 e 1057 cm⁻¹no MAP) e 851 cm⁻¹ (observadas antes no agrupamento P-O-H do nutriente (923 cm⁻¹)).

Figura 33 FTIR de filmes 40Kc/60Alg (–), CNF (–), MAP (–) e compósitos constituídos por 40Kc/60Alg/MAP/%CNF, sendo 1% CNF (–), 2% CNF (–) e 4% CNF (–).



Além dos deslocamentos mencionados, observa-se o aparecimento de bandas em 3259 cm⁻¹ e 1292 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento de N-H e estiramento simétrico P=O, observadas nos compósitos obtidos após a adição concomitante de CNF e MAP no presente trabalho, o que

corrobora com os resultados encontrados na literatura (GÓES, 2019; JEGATHEESAN et al., 2012) e discutidos anteriormente no tópico 5.2.3. De forma geral, todos os compósitos evidenciam boa dispersão do MAP e da CNF devido a deslocamentos das posições de bandas, resultado de fortes ligações entre os constituintes do material, proporcionando mudanças vibracionais na estrutura do filme.

5.3.4 Aspectos macroscópicos de compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF

A Figura 34 apresenta os filmes obtidos com a adição de MAP e diferentes frações de CNF (Fig. 34 a – c) a blendas de 40Kc/60Alg. A adição concomitante de MAP e CNF resultou em filmes homogêneos, sem fissuras, com boa maleabilidade e de fácil remoção do suporte de secagem, indícios de que a adição de CNF e MAP não afetaram o efeito sinérgico positivo entre as ligações da blenda. A coloração se assemelha aos compósitos 40Kc/60Alg/MAP (Fig. 27 A) visto a alteração na transparência o filme, o que pode ser justificado pela aglomeração de cristais não dispersos de MAP pelo perímetro do filme como demonstrado nas imagens de MEV obtidas (Fig. 37) ou pelo emaranhamento de CNF junto a matriz polimérica.

Figura 34 - Imagens fotográficas dos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF sendo (A) 1% CNF, (B) 2% CNF e (C) 4% CNF. A imagem apresenta a manipulação dos filmes com uma pinça metálica.



5.3.5 Ensaio mecânico dos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF

Na Figura 35 é apresentado a resposta à força de tração de compósitos após incorporação de MAP e CNF, sendo exibido um comparativo de todos os ensaios mecânicos obtidos no trabalho: 40Kc/60Alg/MAP, 40Kc/60Alg, %CNF (1, 2 e 4 (m/m) %) e MAP/%CNF (1, 2 e 4 (m/m) %). A junção dos resultados demonstra que a incorporação de CNF e MAP resultou em melhora significativa na capacidade de deformação dos compósitos devido ao ganho de mobilidade da cadeia polimérica e consequente redução da resistência à tração e do Módulo de Young (Tabela 11), resultado da interação entre hidroxilas livres disponíveis propensas a ligações intermoleculares mais resistentes e os agrupamentos fosfato provenientes da CNF e MAP, respectivamente. Tal comportamento confirma a hipótese de melhora das propriedades mecânicas após incremento de ambas as estruturas.

Figura 35 - Ensaio de tração de blendas 40Kc/60Alg (A), com comparativo entre blenda 40Kc/60Alg, 40Kc/60Alg/MAP, composições contendo %CNF (1, 2 e 4% m/m) e composições contendo MAP/%CNF (1, 2 e 4% m/m).



Dentre as proporções estudadas (Tabela 11), o compósito 40Kc/60Alg/MAP/4%CNF apresentou o melhor desempenho quanto a deformação $(20,9 \pm 4,1\%)$ e o 40Kc/60Alg/MAP/2%CNF quanto a tensão na ruptura $(19,1 \pm 3,5)$. Levando-se em consideração que os compósitos são resultado de um sistema complexo, o rearranjo estrutural com incremento de MAP e CNF propiciou uma maior área de contato em vista da melhor distribuição e dispersão de ambos as estruturas na blenda, sendo as tensões intermoleculares maiores que as forças presentes nos aglomerados de MAP quando não há a adição de CNF, o que favoreceu o rompimento dos aglomerados e homogeneização dos componentes junto a matriz, como observado nas imagens de MEV (Fig. 37 A, C e D).

Ao relacionar MPa% e MPa, a blenda 40Kc/60Alg/MAP/4%CNF apresentou melhor desempenho. Ainda que alguns comportamentos sob ação de uma força sejam semelhantes, a adição de maiores concentrações de CNF apresentou melhora em todos os aspectos analisados.

Tabela 11 - Valores de Tensão na ruptura, Deformação e Módulo de Young referentes aos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF

Composição	Tensão na ruptura	Deformação	Módulo de Young
MAP/1%CNF	$11,9 \pm 3,4$	$7,6 \pm 2,4$	$4,1 \pm 0,6$
MAP/2%CNF	19,1 ± 3,5	$17,3 \pm 4,4$	3,8 ± 0,6
MAP/4%CNF	$18,4 \pm 4,0$	$20,9 \pm 4,1$	$4,1 \pm 0,8$

Fonte: A Autora, 2021

5.3.6 Ensaio de intumescimento dos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF

A Figura 36 mostra os compósitos com adição de MAP e CNF após imersão completa em água em tempos pré-definidos. Os compósitos obtidos são hidrossolúveis, apresentando elevado percentual de intumescimento, assim como os compósitos obtidos anteriormente. A adição de MAP e CNF, concomitantemente, resulta em redução significativa do intumescimento e da absorção de água dos compósitos, com início de desintegração a partir de 18, 20 e 26 min para compósitos contendo 1%, 2 e 4% m/m CNF, respectivamente.

Quando o compósito atinge o equilíbrio de inchaço, a inserção de CNF conjuntamente ao MAP resulta em GI menor quando comparado a blenda 40Kc/60Alg, além de maior resistência a permeação de água. Dentre os filmes, 40Kc/60Alg/MAP/1%CNF demonstra alterações influenciadas pela adição de MAP, sendo mais resistente e menos susceptível ao intumescimento (Fig. 36). Tal comportamento pode ser resultado da associação sinérgica entre MAP e CNF, o qual auxiliou no emaranhamento da CNF com matriz Kc/Alg, agregando resistência estrutural ao filme e diminuindo as fissuras antes observadas (Fig. 29 B). Em compensação, observa-se alta difusão do fósforo para o meio aquoso devido a cristalização do nutriente na superfície do filme, observada pelas imagens de MEV (Fig. 37 A) e avaliada através da cinética de liberação (Fig. 38). Comportamento contrário é observado no compósito 40Kc/60Alg/MAP/2%CNF, visto a maior propensão a intumescer dentre os filmes compostos por MAP e CNF (Fig. 36). Tal comportamento pode ser assimilado a um recobrimento mais espeço do nutriente pela matriz celulósica que, em vista da grande quantidade de hidroxilas disponíveis, resulta em ligações de hidrogênio estabelecidas entre os agrupamentos OH⁻ presentes na celulose com a água. Tratando-se de interações superficiais entre CNF e água, o nutriente acaba ficando retido em meio a matriz polimérica, que retarda sua liberação, resultando em uma difusão mais lenta do fósforo para o meio aquoso, como avaliado pela cinética de liberação (Fig. 38).

Dentre todos os filmes obtidos, 40Kc/60Alg/MAP/4%CNF apresentou o melhor desempenho de intumescimento em meio aquoso, associado a melhora no tempo de resistência a solubilização no meio aquoso (Fig. 36) e na difusão do nutriente para o meio externo (Fig. 38), resultado de uma dispersão favorável de MAP e CNF, de modo a agregar mecânica, morfológica e termicamente o compósito final.

Figura 36 - Grau de intumescimento de filmes da blenda 40Kc/60Alg (--), com adição de MAP (-), CNF a 1% (--), 2% (--) e 4% (--) em massa ou MAP/CNF a 1% (-+), 2% (-+) e 4% (-+) em massa



5.3.7 MEV dos compósitos 40Kc/60Alg/MAP/%CNF

A Figura 37 apresenta a morfologia da superfície (Fig 37 A, C e D) e da seção transversal após fratura (Fig. B, E e F) de filmes 40Kc/60Alg/MAP/%CNF (1 % A-B; 2% C-D e 4% E-F

(m/m) CNF). A superfície do compósito 40Kc/60Alg/MAP/1%CNF (Fig. 37 A), apresentou grande similaridade com 40Kc/60Alg/MAP (Fig 29 E), sendo identificado uma superfície rugosa e heterogênea visto a presença de estruturas em formatos esféricos parcialmente encrustados à superfície, estes referentes ao MAP não disperso totalmente na matriz. Observase também que tais estruturas estão recobertas uniformemente pelas matrizes poliméricas, resultando em uma superfície rugosa e sem a presença de falhas ou fissuras, como verificado nas imagens da seção transversal do material (Fig. 37 B).

Com a adição de CNF em concentrações maiores (2 e 4% m/m), ocorre alteração na morfologia da blenda, indicativo de que o aumento de CNF auxilia na dispersão do MAP na matriz, além da melhora do aspecto rugoso. Portanto, ainda que seja possível verificar alguns aglomerados de MAP no compósito contendo 2% CNF, os compósitos com 2 e 4 (m/m) % CNF (Fig. 37 C, E) exibiram estrutura mais lisa e compacta quando comparada a blenda sem adição de CNF, condizentes com o desaparecimento das fissuras observadas nas imagens de fratura dos filmes (Fig. 37 D e F).

As imagens obtidas reafirmam a distribuição mais homogênea do MAP na mistura, indício do emaranhamento da CNF na matriz do filme e melhor dispersão das tensões intermoleculares entre MAP e as estruturas poliméricas. Portanto, sugere-se que a morfologia dos materiais dependa da interação entre as diferentes proporções de CNF adicionada e a presença do MAP em cada formulação.

Figura 37 - Imagens de MEV da superfície e seção transversal após fratura dos compósitos obtidos após incremento de MAP e CNF nas concentrações de 1% (A - B), 2% (C - D) e 4% (E - F).



5.3.8 Liberação de fósforo em água

A Figura 38 apresenta a cinética de liberação do fósforo em meio aquoso, sendo analisado por espectroscopia UV-Vis com curva analítica ($R^2 = 0,9999$) para obtenção da concentração de fósforo liberado no período de 30 min. A análise foi realizada concomitantemente ao ensaio de intumescimento, sendo finalizada no momento em que o filme apresentava redução ou solubilização de massa.

A liberação máxima observada foi de 46, 31 e 43% de fósforo para os compósitos com 1, 2 e 4 m/m% de CNF. Dentro do tempo de 30 min, não foi observado a liberação completa de fósforo. Os compósitos apresentam comportamento contínuo na liberação onde, no primeiro tempo de análise (2 min) ocorre a liberação da maior fração do nutriente, cerca de 17% para 40Kc/60Alg/MAP/2%CNF e 21% para 40Kc/60Alg/MAP/1%CNF e 40Kc/60Alg/MAP/4%CNF. Na literatura, tal comportamento é associado ao termo "*burst release*" onde ocorre uma "explosão" inicial na liberação do nutriente devido a imersão completa em água (FERTAHI et al., 2020b; KULKARNI et al., 2011; MILANI et al., 2017).

Dentre os filmes, 40Kc/60Alg/MAP/1%CNF demonstra a maior liberação, a qual pode estar associada a cristalização do nutriente na superfície do filme, observada pelas imagens de MEV (Fig. 37 A), onde tais estruturas estão mais disponíveis a dispersão e/ou solubilização em água. No caso do compósito 40Kc/60Alg/MAP/2%CNF, há um retardo na liberação do nutriente para o meio aquoso, o qual pode ser assimilado a um recobrimento mais espeço do nutriente pela matriz celulósica (Fig. 37 C) que inviabiliza a difusão do nutriente, como uma barreira física ao ambiente aquoso. Já o filme 40Kc/60Alg/MAP/4%CNF apresentou desempenho similar para intumescimento (Fig. 36) e liberação do fósforo, resultado de um sistema multifásico bem misturado do ponto de vista dispersivo e distributivo, pois agrega as propriedades mecânicas de reforço nanométrico à matriz polimérica levando à uniformização do compósito.

Figura 38 - Cinética de liberação de fósforo dos compósitos obtidos após incremento de MAP/CNF nas concentrações de 1% (-+-), 2% (-+-) e 4% (-+-) em massa.



6. CONCLUSÃO

No contexto atual de busca por materiais mais sustentáveis, o presente trabalho se insere em uma área de pesquisa em crescimento. Com o estudo inicial referente a variação na composição das blendas de Kc/Alg, foi possível obter filmes homogêneos e de fácil manuseio na proporção 40Kc/60Alg, sendo sua obtenção satisfatória pelo método de casting. A escolha da blenda se deu pela melhora nas propriedades térmicas (T_{max} de 249 °C, indicando a presença de interações construtivas entre Kc (T_{máx} 261 °C) e Alg (T_{máx} 239 °C)) e estruturais (não houve sobreposição de bandas de absorção FTIR semelhantes aos polímeros, mas sim deslocamento e aparecimento de novas bandas, além de maior resistência a permeação de água e melhor desempenho quanto à tração $(45,9 \pm 2,9 \text{ MPa})$). A partir de tal blenda, foram realizadas adições de estruturas para reforço estrutural (CNF) e nutrientes de interesse comercial (MAP) os quais agregaram positivamente nas propriedades térmicas e estruturais dos filmes, onde o incremento de maiores frações de celulose (40Kc/60Alg/4%CNF) resultou em maior estabilidade térmica, melhor desempenho quanto à tensão na ruptura $(58,9 \pm 4,4 \text{ MPa})$ e a deformação $(5,8 \pm 1,3 \%)$, além de uma distribuição mais homogênea da CNF na mistura, indício do emaranhamento da CNF na matriz do filme que reduziu consideravelmente a presença de fissuras no compósito. Mesmo com resultados positivos, o incremento concomitante de MAP e CNF representou um avanço ao objetivo central do trabalho, que representou uma melhora significativa na capacidade de deformação dos compósitos devido ao ganho de mobilidade da cadeia polimérica e consequente redução da resistência à tração e do Módulo de Young, em que o compósito 40Kc/60Alg/MAP/4%CNF apresentou o melhor desempenho de deformação $(20,9 \pm 4,1\%)$ e o 40Kc/60Alg/MAP/2%CNF quanto a tensão na ruptura $(19,1 \pm 3,5)$, em decorrência do recobrimento eficiente do fertilizante pela matriz polimérica, influenciando positivamente em mudanças térmicas e morfológicas que possibilitaram a formação de novas e mais resistentes ligações entre as moléculas. Portanto, este trabalho cumpriu com o seu objetivo de preparar materiais baseados em polímeros naturais que sejam versáteis e de baixo custo e ainda teve resultados satisfatórios em vista da hipótese inicial de obter filmes com melhora na eficiência de liberação de fósforo.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento do trabalho priorizou a compreensão das interações intra e intermoleculares nas blendas e compósitos desenvolvidos. Entretanto, ainda que o estudo tenha gerado resultados satisfatórios, algumas propostas podem agregar no desenvolvimento da área de filmes, tais como:

- Avaliar a adição de uma camada externa (filme de alginato reticulado) ao filme constituído de MAP, com propriedades de barreira à difusão a água melhoradas;
- Avaliar a liberação de fósforo em solo e estudar a possibilidade de agregar outros nutrientes à composição dos filmes;
- Avaliar a outras formas de incorporação da CNF e de nutrientes às blendas Kc/Alg;
- Avaliar a biodegradabilidade dos materiais obtidos, através de ensaio de biodegradação;
- Realizar a conformação do filme como saco de armazenamento, para possível destino como revestimento de mudas de reflorestamento;

Portanto, salientando-se que a aplicação de filmes na agricultura tem sido destaque na literatura, espera-se que os materiais obtidos neste trabalho representem um avanço no setor produtivo de fertilizantes de eficiência melhorada, causando impacto mínimo no solo e que seja disponibilizado com custos acessíveis para melhores rendimentos operacionais na adubação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-KABER, A.; AMMAR, A. A.; SALEH, S. I. Thermal behaviour of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the temperature range 25-600 ° C. **Thermochimica Acta**, *[S. l.]*, v. 176, p. 293–304, 1991.

ALBOOFETILEH, Mehdi; REZAEI, Masoud; HOSSEINI, Hedayat; ABDOLLAHI, Mehdi. Antimicrobial activity of alginate/clay nanocomposite films enriched with essential oils against three common foodborne pathogens. **Food Control**, *[S. l.]*, v. 36, n. 1, p. 1–7, 2014. DOI: 10.1016/j.foodcont.2013.07.037. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.07.037.

ANDELKOVIC, Ivan B.; KABIRI, Shervin; DA SILVA, Rodrigo C.; TAVAKKOLI, Ehsan; KIRBY, Jason K.; LOSIC, Dusan; MCLAUGHLIN, Michael J. Optimisation of phosphate loading on graphene oxide–Fe(III) composites – possibilities for engineering slow release fertilisers. **New Journal of Chemistry**, *[S. l.]*, v. 43, n. 22, p. 8580–8589, 2019. DOI: 10.1039/C9NJ01641D.

ANTONIETTI, Thales Gonzaga. Liberação controlada de nutrientes e novos sistemas para avaliação de espécies químicas empregadas na ferilização. 2015. UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, [S. l.], 2015.

ASWATHAPPA, Sivakumar; SARANRAJ, Arumugam; JUDE, Sahaya; SATHIYADHAS, Dhas. Phase stability analysis of shocked ammonium dihydrogen phosphate by X-ray and Raman scattering studies. *[S. l.]*, v. 236, p. 1–10, 2021.

AZEEM, Babar; KUSHAARI, KuZilati; MAN, Zakaria B.; BASIT, Abdul; THANH, Trinh H. Review on materials & amp; methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, *[S. l.]*, v. 181, p. 11–21, 2014. DOI: 10.1016/j.jconrel.2014.02.020. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168365914001205.

BAHRAM, Morteza; MOHSENI, Naimeh; MOGHTADER, Mehdi. An Introduction to Hydrogels and Some Recent Applications. *In*: **Emerging Concepts in Analysis and Applications of Hydrogels**. [s.l.] : InTech - Sutapa Biswas Majee, 2016. DOI: 10.5772/64301. Disponível em: http://www.intechopen.com/books/emerging-concepts-in-analysis-and-applications-of-hydrogels/an-introduction-to-hydrogels-and-some-recent-applications.

BANDOPADHYAY, Sreejata; MARTIN-CLOSAS, Lluis; PELACHO, Ana M.; DEBRUYN, Jennifer M. Biodegradable Plastic Mulch Films: Impacts on Soil Microbial Communities and Ecosystem Functions. **Frontiers in Microbiology**, *[S. l.]*, v. 9, 2018. DOI: 10.3389/fmicb.2018.00819. Disponível em: http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fmicb.2018.00819/full.

BARBOSA, L. M. **Manual para Recuperação de Áreas Degradadas dos Estado de São Paulo - Matas Ciliares do Estado de São PauloActa Botanica Brasilica**. [s.l: s.n.]. Disponível em:

https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&ved= 0CC4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fojs.c3sl.ufpr.br%2Fojs2%2Findex.php%2Ffloresta%2F article%2Fdownload%2F11620%2F8155&ei=yvz4UcXPAYPq9AS_YDoBA&usg=AFQjC NGBXWOtt69FLgaFkAt6-S7H7d7GIQ&s. BENSELFELT, Tobias; ENGSTRÖM, Joakim; WÅGBERG, Lars. Supramolecular double networks of cellulose nanofibrils and algal polysaccharides with excellent wet mechanical properties. **Green Chemistry**, *[S. l.]*, v. 20, n. 11, p. 2558–2570, 2018. DOI: 10.1039/c8gc00590g.

BERNARDO, Marcela P.; GUIMARÃES, Gelton G. F.; MAJARON, Vinicius F.; RIBEIRO, Caue. Controlled Release of Phosphate from Layered Double Hydroxide Structures: Dynamics in Soil and Application as Smart Fertilizer. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, *[S. l.]*, v. 6, n. 4, p. 5152–5161, 2018. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b04806.

BÖRJESSON, Mikaela; WESTMAN, Gunnar. Crystalline Nanocellulose — Preparation, Modification, and Properties. *In*: Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends. [s.l: s.n.]. p. 159–191. DOI: 10.5772/61899.

BRACONE, Melina E. Optimization Of Acid Hydrolysis Process For The Preparation Cellulose Nanofibrils. **Advanced Materials Letters**, *[S. l.]*, v. 10, n. 7, p. 499–507, 2019. DOI: 10.5185/amlett.2019.2182. Disponível em: https://www.vbripress.com/aml/articles/details/1375.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, *[S. l.]*, v. 2, p. 127–139, 2011.

CALABRIA, L. **Blendas a base de biopolímeros para liberação controlada de agroquímicos**. 2010. UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL PRÓ-REITORIA, *[S. l.]*, 2010.

CAMPO, Vanessa Leiria; KAWANO, Daniel Fábio; SILVA, Dílson Braz Da; CARVALHO, Ivone. Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis – A review. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 77, n. 2, p. 167–180, 2009. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.01.020. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.020.

CAMPOS, Estefânia Vangelie Ramos; DE OLIVEIRA, Jhones Luiz; FRACETO, Leonardo Fernandes; SINGH, Baljit. Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals. **Agronomy for Sustainable Development**, *[S. l.]*, v. 35, n. 1, p. 47–66, 2015. DOI: 10.1007/s13593-014-0263-0. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s13593-014-0263-0.

CARDOZO, Karina H. M. et al. Metabolites from algae with economical impact. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, *[S. l.]*, v. 146, n. 1–2, p. 60–78, 2007. DOI: 10.1016/j.cbpc.2006.05.007. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1532045606001530.

CARSI, Marta; SANCHIS, Maria J.; GÓMEZ, Clara M.; RODRIGUEZ, Sol; G. TORRES, Fernando. Effect of Chitin Whiskers on the Molecular Dynamics of Carrageenan-Based Nanocomposites. **Polymers**, *[S. l.]*, v. 11, n. 6, p. 1083, 2019. DOI: 10.3390/polym11061083. Disponível em: https://www.mdpi.com/2073-4360/11/6/1083.

CARVALHO, Lívia Maris Souza. **PREPARAÇÃO DE FILMES DE QUITOSANA REFORÇADOS COM NANOFIBRAS DE CELULOSE: ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS NA ASSOCIAÇÃO COM O HERBICIDA** GLIFOSATO. 2017. Universidade Federal de Uberlândia, [S. l.], 2017.

CAZÓN, Patricia; VELAZQUEZ, Gonzalo; RAMÍREZ, José A.; VÁZQUEZ, Manuel. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, *[S. l.]*, v. 68, p. 136–148, 2017. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.09.009.

CHEN, Jiao; LÜ, Shaoyu; ZHANG, Zhe; ZHAO, Xuxia; LI, Xinming; NING, Piao; LIU, Mingzhu. Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. **Science of the Total Environment**, *[S. l.]*, v. 613–614, p. 829–839, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.186.

COSTA, Elia Karina De Carvalho; ROCHA, Ismara Santos; SILVA, Rogério De Jesus; DRUZIAN, Janice Izabel. ESTUDO PROSPECTIVO RELATIVO A DEPÓSITOS DE PATENTES RELACIONADAS À PRODUÇÃO DE FILMES ELABORADOS PELA TÉCNICA DE CASTING. **Cadernos de Prospecção**, *[S. l.]*, v. 9, n. 3, p. 280, 2016. DOI: 10.9771/cp.v9i3.13915. Disponível em: https://portalseer.ufba.br/index.php/nit/article/view/13915.

CRAIGIE, James S. Seaweed extract stimuli in plant science and agriculture. **Journal of Applied Phycology**, *[S. l.]*, v. 23, n. 3, p. 371–393, 2011. DOI: 10.1007/s10811-010-9560-4. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s10811-010-9560-4.

DAS, N. Preparation Methods and Properties of Hydrogel: A Review. **International Journal Pharmacy and Pharmaceutical Science**, *[S. l.]*, v. 5, n. 3, p. 1–2, 2013.

DE GUZMAN, Jessa; DELA PEÑA, Keesha; YTAC DOROTHY, Joy; TUMOLVA, Terence. Synthesis and characterization of ionically-crosslinked κ -carrageenan/sodium alginate/carboxymethyl cellulose hydrogel blends for soil water retention and fertilizer release. **Solid State Phenomena**, *[S. l.]*, v. 304 SSP, p. 59–65, 2020. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ssp.304.59.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de polímeros.** 2° versão ed. [s.l.] : Ed. Chemkeys, 2008.

DUAN, Jiangjiang; LIANG, Xichao; CAO, Yan; WANG, Sen; ZHANG, Lina. High Strength Chitosan Hydrogels with Biocompatibility via New Avenue Based on Constructing Nanofibrous Architecture. **Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 48, n. 8, p. 2706–2714, 2015. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00117. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.5b00117.

EL ACHABY, Mounir; KASSAB, Zineb; BARAKAT, Abdelatif; ABOULKAS, Adil. Alfa fibers as viable sustainable source for cellulose nanocrystals extraction: Application for improving the tensile properties of biopolymer nanocomposite films. **Industrial Crops and Products**, *[S. l.]*, v. 112, n. July 2017, p. 499–510, 2018. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.12.049. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669017308816.

FABRA, Maria José; TALENS, Pau; CHIRALT, Amparo. Effect of alginate and λ carrageenan on tensile properties and water vapour permeability of sodium caseinate–lipid based films. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 74, n. 3, p. 419–426, 2008. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.03.010. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861708001331. FALGUERA, Víctor; QUINTERO, Juan Pablo; JIMÉNEZ, Alberto; MUÑOZ, José Aldemar; IBARZ, Albert. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science & Technology**, *[S. l.]*, v. 22, n. 6, p. 292–303, 2011. DOI: 10.1016/j.tifs.2011.02.004. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924224411000318.

FAN, Jinchen; SHI, Zixing; LIAN, Min; LI, Hong; YIN, Jie. Mechanically strong graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide nanocomposite hydrogel with improved dye adsorption capacity. **Journal of Materials Chemistry A**, *[S. l.]*, v. 1, n. 25, p. 7433, 2013. DOI: 10.1039/c3ta10639j. Disponível em: http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ta10639j.

FARHAN, Abdulaal; HANI, Norziah Mohd. Characterization of edible packaging films based on semi-refined kappa-carrageenan plasticized with glycerol and sorbitol. **Food Hydrocolloids**, *[S. l.]*, v. 64, p. 48–58, 2017. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.10.034. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.10.034.

FERTAHI, Saloua; BERTRAND, Isabelle; AMJOUD, M'Barek; OUKARROUM, Abdallah; ARJI, Mohamed; BARAKAT, Abdellatif. Properties of Coated Slow-Release Triple Superphosphate (TSP) Fertilizers Based on Lignin and Carrageenan Formulations. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, *[S. l.]*, v. 7, n. 12, p. 10371–10382, 2019. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00433. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.9b00433.

FERTAHI, Saloua; BERTRAND, Isabelle; ILSOUK, Mohamed; OUKARROUM, Abdallah; AMJOUD, M'Barek; ZEROUAL, Youssef; BARAKAT, Abdellatif. New generation of controlled release phosphorus fertilizers based on biological macromolecules: Effect of formulation properties on phosphorus release. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 143, p. 153–162, 2020. a. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.005. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813019381140.

FERTAHI, Saloua; BERTRAND, Isabelle; ILSOUK, Mohamed; OUKARROUM, Abdallah; AMJOUD, M'Barek; ZEROUAL, Youssef; BARAKAT, Abdellatif. New generation of controlled release phosphorus fertilizers based on biological macromolecules: Effect of formulation properties on phosphorus release. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 143, p. 153–162, 2020. b. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.005.

FIGUEIREDO, Marta Alexandra Lucas. Incêndios florestais, erosão dos solos e ambientes aquáticos : Um estudo no âmbito da Aprendizagem Baseada na Resolução de Problemas Incêndios florestais, erosão dos solos e ambientes aquáticos : Um estudo no âmbito da Aprendizagem Baseada na Resolução . 2018. Faculdade de Ciências - Universidade do Porto, [S. 1.], 2018.

FUJIWARA, Masahiro; SHOJI, Shigeru; MURAKAMI, Yuka. Controlled Release of Phosphate Fertilizer Using Silica Microcapsules. **Chemistry Letters**, *[S. l.]*, v. 48, n. 7, p. 658–661, 2019. DOI: 10.1246/cl.190192.

GAN, P. G.; SAM, S. T.; FAIQ, Muhammad; OMAR, Mohd Firdaus. Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites : A review. **Journal of Applied Polymer Science**, *[S. l.]*, v. 48544, 2020. DOI: 10.1002/app.48544.

GANESAN, Kathirvel; RATKE, Lorenz. Facile preparation of monolithic κ-carrageenan

aerogels. **Soft Matter**, *[S. l.]*, v. 10, n. 18, p. 3218, 2014. DOI: 10.1039/c3sm52862f. Disponível em: http://xlink.rsc.org/?DOI=c3sm52862f.

GIULIETTI, A. M.; HARLEY, R. M.; DE QUEIROZ, L. P.; WANDERLEY, M. G. L.; VAN DEN BERG, C. Biodiversidade e conservação das plantas no Brasil. *In*: **Megadiversidade**. 1. ed. [s.l: s.n.]. p. 52–61.

GÓES, Mariana Moraes. **BLENDAS DE LÁTEX E AMIDO PARA APLICAÇÕES AGRÍCOLAS**. 2019. Universidade de Londrina, *[S. l.]*, 2019.

GOMES, Diogo do Nascimento. **Desenvolvimento e caracterização de filmes de alginato incorporados com extratos de Anadenanthera colubrina (VELL.) brenan visando o desenvolvimento de substituto temporário de pele**. 2016. UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, *[S. l.]*, 2016.

GUILBERT, Stéphane; GONTARD, Nathalie. Agro-polymers for edible and biodegradable films. Review of agricultural polymeric materials, physical and mechanical characteristics. **Innovations in Food Packaging**, *[S. l.]*, p. 263–276, 2005. DOI: 10.1016/B978-012311632-1/50048-6.

GUIMARÃES, Mario; BOTARO, Vagner Roberto; NOVACK, Kátia Monteiro; TEIXEIRA, Fábio Gomes; TONOLI, Gustavo Henrique Denzin. High moisture strength of cassava starch/polyvinyl alcohol-compatible blends for the packaging and agricultural sectors. **Journal of Polymer Research**, *[S. l.]*, v. 22, n. 10, 2015. DOI: 10.1007/s10965-015-0834-z.

HASAN, M. et al. Micro Crystalline Bamboo Cellulose Based Seaweed Biodegradable Composite Films for Sustainable Packaging Material. **Journal of Polymers and the Environment**, *[S. l.]*, v. 27, n. 7, p. 1602–1612, 2019. DOI: 10.1007/s10924-019-01457-4. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10924-019-01457-4.

HIMMEL, Michael E.; DING, Shi-You Ding; JOHNSON, David K.; ADNEY, William S.; NIMLOS, Mark R.; BRADY, John W.; FOUST, Thomas D. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. **American Association for the Advancement of Science**, *[S. l.]*, v. 315, p. 804–807, 2007.

HUANG, Yu-Xi; LIU, Meng-Jie; CHEN, Shi; JASMI, Irfan Iskandar; TANG, Yuanzhi; LIN, Shihong. Enhanced adsorption and slow release of phosphate by dolomite–alginate composite beads as potential fertilizer. **Water Environment Research**, *[S. l.]*, v. 91, n. 8, p. 797–804, 2019. DOI: 10.1002/wer.1122. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wer.1122.

HUQ, Tanzina et al. Nanocrystalline cellulose (NCC) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite film. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 90, n. 4, p. 1757–1763, 2012. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.07.065. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.065.

IBRAHIM, Suriani; RIAHI, Oussama; SAID, Suhana M.; SABRI, Mohd F. M.; ROZALI, Shaifulazuar. Biopolymers From Crop Plants. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, *[S. l.]*, p. 1–10, 2019. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.11573-5.

JEGATHEESAN, A.; MURUGAN, J.; NEELAGANTAPRASAD, B.; RAJARAJAN, G. FTIR, XRD, SEM, TGA Investigations of Ammonium Dihydrogen Phosphate (ADP) Single Crystal. **International Journal of Computer Applications**, *[S. l.]*, v. 53, n. 4, p. 15–18,

2012. DOI: 10.5120/8408-2040. Disponível em: http://research.ijcaonline.org/volume53/number4/pxc3882040.pdf.

JOSHI, J. H.; KALAINATHAN, S.; JOSHI, M. J.; PARIKH, K. D. Influence of l-serine on microstructural, spectroscopic, electrical and nonlinear optical performance of ammonium dihydrogen phosphate single crystal. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, *[S. l.]*, v. 30, n. 15, p. 14243–14255, 2019. DOI: 10.1007/s10854-019-01793-0. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10854-019-01793-0.

KANMANI, Paulraj; RHIM, Jong-whan. Development and characterization of carrageenan/grapefruit seed extract composite films for active packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 68, p. 258–266, 2014. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.05.011. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.05.011.

KAWASAKI, Iuki. **Hidrogéis de alginato utilizados no tratamento de águas residuárias contendo corante verde malaquita**. 2017. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, *[S. l.]*, 2017.

KILINÇ, Berna; CIRIK, Semra; TURAN, Gamze. **Organic Agriculture Towards Sustainability**. [s.l.] : InTech, 2014. DOI: 10.5772/57033. Disponível em: http://www.intechopen.com/books/organic-agriculture-towards-sustainability.

KOELMANS, Albert A. et al. Risks of Plastic Debris: Unravelling Fact, Opinion, Perception, and Belief. **Environmental Science & Technology**, *[S. l.]*, v. 51, n. 20, p. 11513–11519, 2017. DOI: 10.1021/acs.est.7b02219. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b02219.

KULKARNI, Raghavendra V.; BARASKAR, Vaibhav V.; SETTY, C. Mallikarjun; SA, Biswanath. Interpenetrating polymer network matrices of sodium alginate and carrageenan for controlled drug delivery application. **Fibers and Polymers**, *[S. l.]*, v. 12, n. 3, p. 352–358, 2011. DOI: 10.1007/s12221-011-0352-5.

LENCINA, M. M. Soledad; ANDREUCETTI, Noemí A.; GÓMEZ, César G.; VILLAR, Marcelo A. Recent Studies on Alginates Based Blends, Composites, and Nanocomposites. *In*: **Advances in Natural Polymers**. [s.l.] : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. p. 193– 254. DOI: 10.1007/978-3-642-20940-6_7. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-20940-6_7.

LI, Liqing; ZHAO, Jinghua; SUN, Yiran; YU, Fei; MA, Jie. Ionically cross-linked sodium alginate/κ-carrageenan double-network gel beads with low-swelling, enhanced mechanical properties, and excellent adsorption performance. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, v. 372, p. 1091–1103, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.007. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.007.

LISBOA, Márcia Severiano. **Obtenção e caracterização do sistema compósito alginato de sódio-dióxido de titânio em formas de pó e de membrana**. 2011. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, *[S. l.]*, 2011.

LIU, Yun; ZHAO, Jinchao; ZHANG, Chuanjie; JI, Hu; ZHU, Ping. The Flame Retardancy, Thermal Properties, and Degradation Mechanism of Zinc Alginate Films. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, *[S. l.]*, v. 53, n. 6, p. 1074–1089, 2014. DOI:

10.1080/00222348.2014.891169. Disponível em: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00222348.2014.891169.

LUCENIUS, Jessica; VALLE-DELGADO, Juan José; PARIKKA, Kirsti; ÖSTERBERG, Monika. Understanding hemicellulose-cellulose interactions in cellulose nanofibril-based composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, *[S. l.]*, v. 555, p. 104–114, 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.07.053. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979719308331.

MAHINROOSTA, Mostafa; JOMEH FARSANGI, Zohreh; ALLAHVERDI, Ali; SHAKOORI, Zahra. Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. **Materials Today Chemistry**, *[S. l.]*, v. 8, p. 42–55, 2018. DOI: 10.1016/j.mtchem.2018.02.004. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S246851941730263X.

MAHMOOD, Wan Ahmad Kami; KHAN, Mohammad Mizanur Rahman; YEE, Teow Cheng. Effects of reaction temperature on the synthesis and thermal properties of carrageenan ester. **Journal of Physical Science**, *[S. l.]*, v. 25, n. 1, p. 123–138, 2014.

MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras; YAMASHITA, Fábio. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, *[S. l.]*, v. 31, n. 1, p. 137, 2010. DOI: 10.5433/1679-0359.2010v31n1p137. Disponível em: http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/4898.

MAO, Jiangchun; TANG, Yanjun; ZHAO, Ruonan; ZHOU, Yiming; WANG, Zhanbin. Preparation of nanofibrillated cellulose and application in reinforced PLA/starch nanocomposite film. **Journal of Polymers and the Environment**, *[S. l.]*, v. 27, n. 4, p. 728– 738, 2019. DOI: 10.1007/s10924-019-01382-6. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/s10924-019-01382-6.

MARANGUIT, Deejay; GUILLAUME, Thomas; KUZYAKOV, Yakov. Land-use change affects phosphorus fractions in highly weathered tropical soils. **CATENA**, *[S. l.]*, v. 149, p. 385–393, 2017. DOI: 10.1016/j.catena.2016.10.010. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2016.10.010.

MARTINS, Joana T.; CERQUEIRA, Miguel A.; BOURBON, Ana I.; PINHEIRO, Ana C.; SOUZA, Bartolomeu W. S.; VICENTE, António A. Synergistic effects between κ-carrageenan and locust bean gum on physicochemical properties of edible films made thereof. **Food Hydrocolloids**, *[S. l.]*, v. 29, n. 2, p. 280–289, 2012. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2012.03.004. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.03.004.

MCHUGH, Dennis J. **Seaweeds uses as Human Foods**. No. 441 ed. [s.l: s.n.]. DOI: ISBN 92-5-104958-0. Disponível em: http://sci-hub.cc/http://www.sidalc.net/cgibin/wxis.exe/?IsisScript=FAONI.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mfn =000376.

MIAO, Chuanwei; HAMAD, Wadood Y. Critical insights into the reinforcement potential of cellulose nanocrystals in polymer nanocomposites. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, *[S. l.]*, v. 23, n. 4, p. 0–1, 2019. DOI: 10.1016/j.cossms.2019.06.005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.06.005.

MILANI, Priscila; FRANÇA, Débora; BALIEIRO, Aline Gambaro; FAEZ, Roselena. Polymers and its applications in agriculture. **Polimeros**, *[S. l.]*, v. 27, n. 3, p. 256–266, 2017. DOI: 10.1590/0104-1428.09316.

MONTEIRO, Reginaldo de Souza. **Caracterização de agentes gelificantes e avaliação de seus efeitos em sistema modelo de geleias de fruta de baixo valor calórico**. 2017. UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO ESCOLA, *[S. l.]*, 2017.

MORAIS, Stéphanie Cavalcante De. **Estabilidade térmica de polímeros hidrossolúveis**. 2016. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, *[S. l.]*, 2016.

MOUSAVIOUN, Payam; DOHERTY, William O. S.; GEORGE, Graeme. Thermal stability and miscibility of poly(hydroxybutyrate) and soda lignin blends. **Industrial Crops and Products**, *[S. l.]*, v. 32, n. 3, p. 656–661, 2010. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.08.001. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.08.001.

NABTI, E.; JHA, B.; HARTMANN, A. Impact of seaweeds on agricultural crop production as biofertilizer. **International Journal of Environmental Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 14, n. 5, p. 1119–1134, 2017. DOI: 10.1007/s13762-016-1202-1. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s13762-016-1202-1.

NAIDU, Darrel Sarvesh; JOHN, Maya Jacob. International Journal of Biological Macromolecules Cellulose nano fi brils reinforced xylan-alginate composites : Mechanical , thermal and barrier properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 179, p. 448–456, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.03.035. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.035.

NECAS, J.; BARTOSIKOVA, L. Carrageenan : a review. Veterinarni Medicina, [S. l.], v. 2013, n. 4, p. 187–205, 2013.

NECHITA, Petronela; ROMAN (IANA-ROMAN), Mirela. Review on Polysaccharides Used in Coatings for Food Packaging Papers. **Coatings**, *[S. l.]*, v. 10, n. 6, p. 566, 2020. DOI: 10.3390/coatings10060566. Disponível em: https://www.mdpi.com/2079-6412/10/6/566.

NERY, Jacqueline Cavalieri. **Obtenção e caracterização de filmes contendo alginato de sódio e quitosana para potencial aplicação no tratamento de lesões cutâneas**. 2014. CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS, *[S. l.]*, 2014.

OLIVEIRA, Aline Fernandes De. **Desenvolvimento, caracterização e aplicação de biofilmes e esferas obtidos a partir de nutrientes, carnoximetilcelulose e alginato de sódio em processos de liberação coontrolada de nutrientes**. 2009. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, *[S. l.]*, 2009.

PACHECO, Laíssa Rodrigues Esposti. **Obtenção e caracterização de uma matriz polimérica a base de alginato com diferentes agentes reticulantes**. 2016. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF, *[S. l.]*, 2016.

PAŞCALĂU, V.; POPESCU, V.; POPESCU, G. L.; DUDESCU, M. C.; BORODI, G.; DINESCU, A.; PERHAIȚA, I.; PAUL, M. The alginate/k-carrageenan ratio's influence on the properties of the cross-linked composite films. **Journal of Alloys and Compounds**, *[S. l.]*, v. 536, n. SUPPL.1, p. S418–S423, 2012. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.12.026. Disponível em:

https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838811022961.

PAŞCALĂU, Violeta; POPESCU, Violeta; POPESCU, George L.; DUDESCU, Mircea C.; BORODI, Gheorghe; DINESCU, Adrian M.; MOLDOVAN, Marioara. Obtaining and Characterizing Alginate/k-Carrageenan Hydrogel Cross-Linked with Adipic Dihydrazide. **Advances in Materials Science and Engineering**, *[S. l.]*, v. 2013, p. 1–12, 2013. DOI: 10.1155/2013/380716. Disponível em: http://www.hindawi.com/journals/amse/2013/380716/.

PAULA, Gabriela A.; BENEVIDES, Norma M. B.; CUNHA, Arcelina P.; DE OLIVEIRA, Ana Vitória; PINTO, Alaídes M. B.; MORAIS, João Paulo S.; AZEREDO, Henriette M. C. Development and characterization of edible films from mixtures of κ-carrageenan, ιcarrageenan, and alginate. **Food Hydrocolloids**, *[S. l.]*, v. 47, p. 140–145, 2015. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.01.004. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0268005X1500017X.

QUEVEDO-SILVA, Filipe; ALMEIDA SANTOS, Eduardo Biagi; BRANDÃO, Marcelo Moll; VILS, Leonardo. Estudo Bibliométrico: Orientações sobre sua Aplicação. **Revista Brasileira de Marketing**, *[S. l.]*, v. 15, n. 2, p. 246–262, 2016. DOI: 10.5585/remark.v15i2.3274. Disponível em:

https://periodicos.uninove.br/index.php?journal=remark&page=article&op=view&path[]=121 29.

QUEVEDO, Claudia Maria Gomes De; PAGANINI, Wanderley da Silva. Impactos das atividades humanas sobre a dinâmica do fósforo no meio ambiente e seus reflexos na saúde pública. **Ciência & Saúde Coletiva**, *[S. l.]*, v. 16, n. 8, p. 3539–3539, 2011. DOI: 10.1590/S1413-81232011000900021. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-81232011000900021&lng=pt&tlng=pt.

QUINTINO, V. L. Fertilizante de liberação lenta na produção de grãos e na sorção de fósforo no solo. 2018. Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia goiano - campus Rio Verde, [S. l.], 2018.

RAIJ, Bernardo Van; CANTARELLA, Heitor; QUAGGIO, José Antonio; FURLANI, Ângela Maria Cangiani. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo -Boletim 100**. [s.l.] : IAC - Fundag / Instituto Agronômico de Campinas, 1997.

RASHIDZADEH, Azam; OLAD, Ali; HEJAZI, Mir Jalil. Controlled Release Systems Based on Intercalated Paraquat onto Montmorillonite and Clinoptilolite Clays Encapsulated with Sodium Alginate. Advances in Polymer Technology, [S. l.], v. 36, n. 2, p. 177–185, 2017. DOI: 10.1002/adv.21597. Disponível em: http://doi.wiley.com/10.1002/adv.21597.

REDDY, M. Sai Bhargava; PONNAMMA, Deepalekshmi; CHOUDHARY, Rajan; SADASIVUNI, Kishor Kumar. A Comparative Review of Natural and Synthetic Biopolymer Composite Scaffolds. **Polymers**, *[S. l.]*, v. 13, p. 1105, 2021. DOI: 10.3390/polym13071105.

REHM, Bernd H. A. **Alginates: Biology and Applications**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. v. 13 DOI: 10.1007/978-3-540-92679-5.

RHIM, Jong-Whan. Effect of PLA lamination on performance characteristics of agar/κcarrageenan/clay bio-nanocomposite film. **Food Research International**, *[S. l.]*, v. 51, n. 2, p. 714–722, 2013. DOI: 10.1016/j.foodres.2013.01.050. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096399691300077X.

RHIM, Jong-Whan; NG, Perry K. W. Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, *[S. l.]*, v. 47, n. 4, p. 411–433, 2007. DOI: 10.1080/10408390600846366. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408390600846366.

RIYAJAN, Sa-Ad; SASITHORNSONTI, Yodsathorn; PHINYOCHEEP, Pranee. Green natural rubber-g-modified starch for controlling urea release. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 89, n. 1, p. 251–258, 2012. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.03.004.

ROCHA, Meritaine; SOUZA, Michele M. De; PRENTICE, Carlos. **Biodegradable Films : An Alternative Food Packaging**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2018. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-811516-9.00009-9. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-811516-9/00009-9.

ROH, Young Hoon; SHIN, Chul Soo. Preparation and characterization of alginate– carrageenan complex films. **Journal of Applied Polymer Science**, *[S. l.]*, v. 99, n. 6, p. 3483–3490, 2006. a. DOI: 10.1002/app.22971. Disponível em: http://doi.wiley.com/10.1002/app.22971.

ROH, Young Hoon; SHIN, Chul Soo. Preparation and characterization of alginate– carrageenan complex films. **Journal of Applied Polymer Science**, *[S. l.]*, v. 99, n. 6, p. 3483–3490, 2006. b. DOI: 10.1002/app.22971. Disponível em: http://doi.wiley.com/10.1002/app.22971.

ROTTA, Lenardo Ricardo. **Fracionamento e disponibilidade de fósforo em uma cronossequência de cultivos sob plantio direto**. 2012. UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS CAMPUS, [S. l.], 2012.

ROZO, Gladys; BOHORQUES, Laura; SANTAMARÍA, Johanna. Controlled release fertilizer encapsulated by a κ-carrageenan hydrogel. **Polímeros**, *[S. l.]*, v. 29, n. 3, p. 2–8, 2019. DOI: 10.1590/0104-1428.02719. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282019000300403&tlng=en.

SAATH, Kleverton Clovis de Oliveira; FACHINELLO, Arlei Luiz. Crescimento da Demanda Mundial de Alimentos e Restrições do Fator Terra no Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, *[S. l.]*, v. 56, n. 2, p. 195–212, 2018. DOI: 10.1590/1234-56781806-94790560201.

SARKAR, Abhijit; BISWAS, Dipak Ranjan; DATTA, Samar Chandra; ROY, Trisha; MOHARANA, Pravash Chandra; BISWAS, Siddhartha Sankar; GHOSH, Avijit. Polymer coated novel controlled release rock phosphate formulations for improving phosphorus use efficiency by wheat in an Inceptisol. **Soil and Tillage Research**, *[S. l.]*, v. 180, p. 48–62, 2018. DOI: 10.1016/j.still.2018.02.009. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167198718301016.

SAVADEKAR, N. R.; KARANDE, V. S.; VIGNESHWARAN, N.; BHARIMALLA, A. K.; MHASKE, S. T. Preparation of nano cellulose fibers and its application in kappa-carrageenan based film. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 51, n. 5, p. 1008–1013, 2012. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2012.08.014. Disponível em:

http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.08.014.

SEDAYU, Bakti B.; CRAN, Marlene J.; BIGGER, Stephen W. Characterization of Semirefined Carrageenan-Based Film for Primary Food Packaging Purposes. **Journal of Polymers and the Environment**, *[S. l.]*, v. 26, n. 9, p. 3754–3761, 2018. DOI: 10.1007/s10924-018-1255-y. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/s10924-018-1255-y.

SEGATO, Milena Pinotti. Estudos termoanalíticos do ácido algínico e dos alginatos de metais alcalinos , alcalino-. 2007. Universidade de São Paulo, [S. l.], 2007.

SEHAQUI, Houssine; ALLAIS, Maël; ZHOU, Qi; BERGLUND, Lars A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 71, n. 3, p. 382–387, 2011. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.12.007. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.12.007.

SEVERINO, Patrícia; SANTANA, Maria Helena A.; MALMONGE, Sônia M.; SOUTO, Eliana B. Polímeros usados como sistemas de transporte de princípios ativos. **Polímeros**, *[S. l.]*, v. 21, n. 5, p. 361–368, 2011. DOI: 10.1590/S0104-14282011005000061. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282011000500005&lng=pt&tlng=pt.

SHANKAR, Shiv; REDDY, Jeevan Prasad; RHIM, Jong-Whan; KIM, Hee-Yun. Preparation, characterization, and antimicrobial activity of chitin nanofibrils reinforced carrageenan nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 117, p. 468–475, 2015. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.10.010. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861714010157.

SHENOY, P.; BANGERA, K. V; SHIVAKUMAR, G. K. Growth and thermal studies on pure ADP, KDP and mixed K1-x(NH4)xH2PO4 crystals. **Crystal Research and Technology**, *[S. l.]*, v. 45, n. 8, p. 825–829, 2010. DOI: 10.1002/crat.201000127. Disponível em: http://doi.wiley.com/10.1002/crat.201000127.

SHI, Shuang; SHEN, Dongya; XU, Tao; ZHANG, Yuqing. AC SC. **Composites Science and Technology**, *[S. l.]*, 2018. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.05.022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.05.022.

SIAH, W. M.; AMINAH, A.; ISHAK, A. Edible films from seaweed (Kappaphycus alvarezii). **International Food Research Journal**, *[S. l.]*, v. 22, n. 6, p. 2230–2236, 2015.

SILVA, Ana B.; BASTOS, Ana S.; JUSTINO, Celine I. L.; DA COSTA, João P.; DUARTE, Armando C.; ROCHA-SANTOS, Teresa A. P. Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. **Analytica Chimica Acta**, *[S. l.]*, v. 1017, p. 1–19, 2018. DOI: 10.1016/j.aca.2018.02.043. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267018302587.

SILVA, Mariana Altenhofen Da. **Desenvolvimento e caracterização de filmes compostos de alginato e quitosana contendo natamicina como agente antimicótico**. 2009. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, *[S. l.]*, 2009.

SILVA, Kláudia Maria Machado Neves. **Caracterização de hidrogéis semi**interpenetrantes de alginato e quitosana reticulados com cloreto de cálcio ou glutaraldeído : estudo do efeito das condições de preparo em suas propriedades mecânicas e físico-químicas. 2015. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, *[S.*] *l.]*, 2015.

SILVA, Luana Bertollini de Jesus. **Desenvolvimento de fertilizante a base de ureia, reforçado om nanofibrila de celulose para controle da liberação de nitrogênio**. 2017. Universidade Federal de Lavras, *[S. l.]*, 2017.

SOARES, J. P.; SANTOS, J. E.; CHIERICE, G. O.; CAVALHEIRO, E. T. G. Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt. **Eclética Química**, *[S. l.]*, v. 29, n. 2, p. 57–64, 2004. DOI: 10.1590/S0100-46702004000200009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702004000200009&lng=en&tlng=en.

SPEIGHT, James G. Monomers, polymers, and plastics. *In*: Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes. 2° edition ed. [s.l.] : Elsevier, 2020. p. 597–649. DOI: 10.1016/B978-0-12-809923-0.00014-X. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012809923000014X.

TAVASSOLI-KAFRANI, Elham; SHEKARCHIZADEH, Hajar; MASOUDPOUR-BEHABADI, Mahdieh. Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 137, p. 360–374, 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.10.074. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861715010541.

TECANTE, Alberto; NEZ SANTIAGO, Mara del Carmen. Solution Properties of κ -Carrageenan and Its Interaction with Other Polysaccharides in Aqueous Media. *In*: **Rheology**. [s.l.] : InTech, 2012. p. 241–264. DOI: 10.5772/36619. Disponível em: http://www.intechopen.com/books/rheology/solution-properties-of-k-carrageenan-and-its-interaction-with-other-polysaccharides-in-aqueous-media.

THOMAS, Martin George; ABRAHAM, Eldho; JYOTISHKUMAR, P.; MARIA, Hanna J.; POTHEN, Laly A.; THOMAS, Sabu. Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber : Preparation and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 81, p. 768–777, 2015. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.053.

THOMAS, Sabu; MULLER, Rene; ABRAHAM, Jiji. **Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016. DOI: 10.1002/9781118969809. Disponível em: http://doi.wiley.com/10.1002/9781118969809.

TIMILSENA, Yakindra Prasad; ADHIKARI, Raju; CASEY, Phil; MUSTER, Tim; GILL, Harsharn; ADHIKARI, Benu. Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, *[S. l.]*, v. 95, n. 6, p. 1131–1142, 2015. DOI: 10.1002/jsfa.6812. Disponível em: http://doi.wiley.com/10.1002/jsfa.6812.

TRENKEL, M. E. Slow and controlled-release and stabilized fertilizers - An options for enhancing Nutrients use efficiency in agriculture. Second Edi ed. Paris, France.

TREVISOL, Thalles Canton. **Filmes em mono e bicamada de algnato e carboximentilcelulose com liberação controlada de diclofenaco de sódio**. 2018. Universidade Federal de Santa Catarina como, *[S. l.]*, 2018.

VANEGAS, Johanna Santamaría; TORRES, Gladys Rozo; CAMPOS, Briyith Barreto.

Characterization of a κ-Carrageenan Hydrogel and its Evaluation as a Coating Material for Fertilizers. **Journal of Polymers and the Environment**, *[S. l.]*, v. 27, n. 4, p. 774–783, 2019. DOI: 10.1007/s10924-019-01384-4. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/s10924-019-01384-4.

VASCONCELOS, Andreanne Gomes; ARAÚJO, Karla Vasconcelos De; SANTANA, Lucas de Araúdo Bastos. Polissacarídeos extraídos de algas marinhas e suas aplicações biotecnológicas: uma revisão. **Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde, Online**, *[S. l.]*, p. 1–25, 2019.

VASILE, Cornelia; PAMFIL, Daniela; STOLERU, Elena; BAICAN, Mihaela. New Developments in Medical Applications of Hybrid Hydrogels Containing Natural Polymers. **Molecules**, *[S. l.]*, v. 25, n. 7, p. 1539, 2020. DOI: 10.3390/molecules25071539. Disponível em: https://www.mdpi.com/1420-3049/25/7/1539.

VIÉGAS, Lucas Bertacini. **Viabilidade do recipiente biodegradável na produção de mudas florestais nativas**. 2015. FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS CAMPUS BOTUCATU, *[S. l.]*, 2015.

WANG, Guolong; YU, Demei; KELKAR, Ajit D.; ZHANG, Lifeng. Electrospun nanofiber: Emerging reinforcing filler in polymer matrix composite materials. **Progress in Polymer Science**, *[S. l.]*, v. 75, p. 73–107, 2017. a. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.08.002. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670017300758.

WANG, Jing; LIU, Song; QIN, Yukun; CHEN, Xiaolin; XING, Rong'e; YU, Huahua; LI, Kecheng; LI, Pengcheng. Preparation and characterization of controlled-release fertilizers coated with marine polysaccharide derivatives. **Chinese Journal of Oceanology and Limnology**, *[S. l.]*, v. 35, n. 5, p. 1086–1093, 2017. b. DOI: 10.1007/s00343-017-6074-9. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s00343-017-6074-9.

WANG, Na; TENG, Haiwei; LI, Long; ZHANG, Jing; KANG, Ping. Synthesis of Phosphated K-Carrageenan and Its Application for Flame-Retardant Waterborne Epoxy. **Polymers**, *[S. l.]*, v. 10, n. 11, p. 1268, 2018. DOI: 10.3390/polym10111268. Disponível em: http://www.mdpi.com/2073-4360/10/11/1268.

WANG, Yanfang; LIU, Mingzhu; NI, Boli; XIE, Lihua. κ-Carrageenan–Sodium Alginate Beads and Superabsorbent Coated Nitrogen Fertilizer with Slow-Release, Water-Retention, and Anticompaction Properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, *[S. l.]*, v. 51, n. 3, p. 1413–1422, 2012. DOI: 10.1021/ie2020526. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie2020526.

WENDLING, I.; GATTO, A. **Substratos, adubação e irrigação na produção de mudas**. 2002. Universidade de Viçosa, Minas Gerais, *[S. l.]*, 2002.

WITHERS, Paul J. A. et al. Transitions to sustainable management of phosphorus in Brazilian agriculture. **Scientific Reports**, *[S. l.]*, n. January, p. 1–13, 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-20887-z. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-20887-z.

WORK, W. J.; HORIE, K.; HESS, M.; STEPTO, R. F. T. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004). **Pure and Applied Chemistry**, *[S. l.]*, v. 76, n. 11, p. 1985–2007, 2004. DOI: 10.1351/pac200476111985.

WRIGHT, Stephanie L.; KELLY, Frank J. Plastic and Human Health: A Micro Issue? **Environmental Science & Technology**, *[S. l.]*, v. 51, n. 12, p. 6634–6647, 2017. DOI: 10.1021/acs.est.7b00423. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b00423.

XU, J. B.; BARTLEY, J. P.; JOHNSON, R. A. Preparation and characterization of alginatecarrageenan hydrogel films crosslinked using a water-soluble carbodiimide (WSC). **Journal of Membrane Science**, *[S. l.]*, v. 218, n. 1–2, p. 131–146, 2003. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00165-0.

YE, Zhuoliang; MA, Ping; TANG, Mi; LI, Xiao; ZHANG, Weiying; HONG, Xiaoting; CHEN, Xiaohui; CHEN, Dongyang. Interactions between calcium alginate and carrageenan enhanced mechanical property of a natural composite film for general packaging application. **Polymer Bulletin**, *[S. l.]*, v. 74, n. 8, p. 3421–3429, 2017. DOI: 10.1007/s00289-016-1894-x.

ZHAO, Kaixuan; WANG, Wenhang; TENG, Anguo; ZHANG, Kai; MA, Yunhao; DUAN, Songmei. Using cellulose nano fi bers to reinforce polysaccharide fi lms : Blending vs layerby-layer casting. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 227, n. September 2019, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115264.

ZIA, Khalid Mahmood; TABASUM, Shazia; NASIF, Muhammad; SULTAN, Neelam; ASLAM, Nosheen; NOREEN, Aqdas; ZUBER, Mohammad. A review on synthesis, properties and applications of natural polymer based carrageenan blends and composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 96, p. 282–301, 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.11.095. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.095.