



Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas - CFM

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
BIOFILMES E ESFERAS OBTIDOS A PARTIR DE
CARBOXIMETILCELULOSE E ALGINATO DE SÓDIO EM PROCESSOS
DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES**

ALINE FERNANDES DE OLIVEIRA

Florianópolis-SC
2009



Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Programa de Pós-Graduação em Química

**DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE BIOFILMES E
ESFERAS OBTIDOS A PARTIR DE CARBOXIMETILCELULOSE E ALGINATO DE
SÓDIO EM PROCESSOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em
Química da Universidade Federal de Santa Catarina
como parte dos requisitos para obtenção do título de
Doutora em Química.

ALINE FERNANDES DE OLIVEIRA

Florianópolis, 2009.

Agradecimentos

A Deus por estar sempre presente em minha vida.

À minha família pelo amor, incentivo e carinho dedicados durante todo tempo.

Ao Cristian pelo amor, carinho, dedicação, paciência. Obrigada pelo apoio, pelas idéias e discussões referentes ao trabalho. Obrigada por me fazer tão feliz, obrigada por tudo!!

Ao professor Valdir Soldi pela orientação, paciência, amizade e incentivo.

Aos membros da banca examinadora.

Ao aluno Elisandro S. Balbinot pelo auxílio na parte experimental.

Ao professor Paulo Roberto Ernani pelo incentivo e colaboração.

Ao professor Jeferson L. M. Coimbra pela ajuda nas análises estatísticas.

Aos professores Altamir Guidolin e Cileide M. M. Coelho pela colaboração.

À Marly pela ajuda e pela amizade.

Aos amigos do POLIMAT.

A todos os amigos, em especial às amigas Dilma e Cláudia pela força e incentivo.

Ao Departamento de Química e aos professores que ajudaram na minha formação.

À UFSC.

À UDESC.

Ao CNPq pelo apoio financeiro

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, Muito Obrigada.

Dedico essa tese às pessoas que mais amo:

*Meus pais, Aldo e Sirlei, minha irmã Suelen
e principalmente à você Cristian,
que esteve sempre ao meu lado.*

Vocês completam minha vida!

Obrigada por existirem!

Com todo amor e carinho

**“A coisa mais importante é não
parar de se questionar”**

Albert Einstein

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas.....	xi
Siglas e Abreviações.....	xiii
Resumo.....	xv
Abstract.....	xvi
JUSTIFICATIVA	1
Capítulo 1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1. Introdução e revisão bibliográfica	3
1.1. Biofilmes.....	3
1.2. Características, propriedades e aplicações da carboximetilcelulose e alginato de sódio.....	4
1.3. Blendas poliméricas	6
1.3.1. Plastificantes.....	8
1.3.2. Agentes reticulantes.....	9
1.4. Esferas.....	12
1.4.1. Preparação: Método de extrusão/solidificação.....	12
1.5. Sistemas de liberação controlada de princípios ativos no setor agrícola.....	13
1.5.1 – Nutrientes.....	15
1.6. Mecanismo de liberação de agentes ativos.....	16
1.7. Cinética de liberação de agentes ativos.....	18
1.8. Recobrimento de sementes.....	21
Capítulo 2. OBJETIVOS.....	24
2.1. Objetivos gerais.....	24
2.2. Objetivos específicos.....	24

Capítulo 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	26
3.1. Materiais.....	26
3.2. Preparo dos filmes.....	26
3.2.1. Filmes com plastificantes.....	26
3.2.2. Filmes com agentes reticulantes.....	26
3.3. Espectroscopia de infravermelho	27
3.4. Análise termogravimétrica (TGA)	27
3.5. Análise termomecânica (TMA)	27
3.6. Ensaio mecânicos.....	28
3.7. Microscopia eletrônica de varredura.....	29
3.8. Absorção de vapor de água.....	30
3.9. Grau de intumescimento	30
3.10. Permeabilidade ao vapor d'água (WVP).....	31
3.11. Estudo de degradação.....	31
3.12. Preparo das esferas.....	32
3.13. Incorporação de agente ativo.....	32
3.14. Processo de liberação do agente ativo.....	33
3.15. Determinação da quantidade de potássio contida nos filmes.....	34
3.16. Determinação do potássio contido no solo arenoso.....	34
3.17. Processo de recobrimento de sementes.....	34
3.17.1. Testes de germinação e vigor das sementes recobertas.....	35
3.17.2. Estudo do tempo de armazenamento.....	36
Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO - CARACTERIZAÇÃO DE FILMES SEM ADITIVOS.....	37
4.1. Espectroscopia de infravermelho.....	37
4.2. Análise termogravimétrica – TGA.....	39
4.3. Análise termomecânica – TMA.....	41

4.4. Propriedades mecânicas.....	42
4.5. Absorção de vapor de água	45
4.6. Permeação a vapores de água	46
4.7. Microscopia eletrônica de varredura – MEV	47
Capítulo 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO - APLICAÇÕES DOS FILMES SEM ADITIVOS EM PROCESSOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES.....	50
5.1. Filmes nas composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 com a incorporação de 120 mg de potássio.....	50
5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura	50
5.1.2. Eficiência de incorporação do potássio nos filmes.....	53
5.1.3. Processos de lixiviação	53
5.2. Filmes na composição 50/50 contendo 120mg, 240mg, 360mg, 480mg de potássio/filme.....	57
5.2.1. Eficiência de incorporação do potássio nos filmes.....	57
5.2.2. Processos de lixiviação.....	58
5.2.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	63
5.3. Mecanismo de liberação.....	64
Capítulo 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO - APLICAÇÃO DE FILMES SEM ADITIVOS EM PROCESSOS DE RECOBRIMENTO DE SEMENTES DE FEIJÃO.....	67
6.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	67
6.2. Germinação das sementes.....	70
6.3. Avaliação do armazenamento de sementes recobertas por filmes poliméricos.....	73

Capítulo 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO - CARACTERIZAÇÃO FILMES COM AGENTES PLASTIFICANTES E RETICULANTES.....76

7.1. Caracterização de filmes com agentes plastificantes.....	76
7.1.1. Análise termogravimétrica – TGA.....	76
7.1.2. Propriedades mecânicas.....	78
7.1.3. Absorção de água.....	82
7.1.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	84
7.2. Caracterização de filmes com agentes plastificantes.....	86
7.2.1. Intumescimento.....	86
7.2.2. Absorção de água.....	89
7.2.3. Permeação a vapores de água.....	93
7.2.3.1 Avaliação estatística entre os polímeros e os diferentes processos de reticulação.....	95
7.2.4. Propriedades mecânicas versus umidades relativas.....	97
7.2.4.1. Avaliação estatística entre os polímeros e os diferentes processos de reticulação.....	101
7.2.5. Microscopia eletrônica de varredura.....	102
7.2.6. Degradação.....	106

Capítulo 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO - PLICAÇÕES DOS FILMES COM AGENTES RETICULANTES EM PROCESSOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES.....109

8.1. Eficiência de incorporação do potássio nos filmes	109
8.2. Processos de lixiviação - filmes com agentes reticulantes.....	110
8.3. Mecanismo de liberação.....	114
8.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	115

Capítulo 9. RESULTADOS E DISCUSSÃO - CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE BEADS EM PROCESSOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES.....	118
9.1. Ensaios de intumescimento	118
9.2. Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	121
9.3. Digestão esferas.....	126
9.4. Processos de lixiviação.....	127
9.5. Mecanismo de liberação.....	131
Capítulo 10. CONCLUSÕES.....	132
Capítulo 11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da carboximetilcelulose [54].....	4
Figura 2: Estrutura do alginato de sódio [57].....	5
Figura 3: Representação esquemática de uma rede polimérica. As ligações cruzadas são apresentadas através dos círculos azuis e pelas intercepções entre as linhas	10
Figura 4: Modelo “egg-box” proposto para o alginato [60]	10
Figura 5: Representação ilustrativa de um sistema monolítico (a) e um sistema reservatório (b) [102].....	17
Figura 6: Exemplo de uma curva de tensão x deformação.	29
Figura 7: Sistema utilizado na preparação das esferas.....	32
Figura 8: Aparato utilizado para o processo de liberação de nutriente.....	33
Figura 9: Espectros de infravermelhos dos filmes puros (CMC e AS), e da blenda CMC/AS 50/50, (A) 4000 - 400 cm^{-1} e (B) 2000 - 500 cm^{-1}	38
Figura 10: Curvas termogravimétricas (A) TG e (B) DTG dos filmes de CMC/AS, medidas com taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} sob atmosfera de nitrogênio.....	40
Figura 11: Absorção de vapor de água nas umidades relativas de 98% (A) e 75% (B) dos filmes de CMC/AS: (!) 100/0; (.) 50/50 e (7) 0/100.	45
Figura 12: Micrografia das superfícies (a, b e c) e das fraturas (a', b' e c') dos filmes de CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 respectivamente.....	48
Figura 13: Micrografia das superfícies (d, e, f) e das fraturas (d', e', f') dos filmes CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, respectivamente, com a incorporação de 120 mg de potássio.	51
Figura 14: Espectros obtidos através da microsonda de energia dispersiva (EDS) para a fratura dos filmes com potássio de composição CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 (A, B e C) respectivamente.....	52
Figura 15: Perfil de liberação de potássio (K), 120 mg/coluna, incorporado diretamente no solo através de uma solução de KCl (∇), e, incorporado nos filmes de composição CMC/AS 100/0(8), 50/50(-) e 0/100 (X).....	54

- Figura 16:** Soma de potássio lixiviado, 120 mg/coluna, incorporado diretamente na areia através de uma solução de KCl (!), e, incorporado nos filmes de composição CMC/AS 100/0 (7), 50/50 (.) e 0/100 (B).....56
- Figura 17:** Perfil de liberação de potássio incorporado diretamente em solo arenoso (A) e nos filmes poliméricos (50/50) (B) em diferentes concentrações (120mg, 240mg, 360mg e 480mg), após 22 lixiviações..... 61
- Figura 18:** Perfil de liberação, soma de potássio liberado quando incorporado diretamente em solo arenoso (A) e nos filmes poliméricos (50/50) (B) em diferentes concentrações (120mg, 240mg, 360mg e 480mg), após 22 lixiviações.....60
- Figura 19:** Micrografia das superfícies (a, b) e das fraturas (c, d) dos filmes de CMC/AS 50/50, com a incorporação de 240 e 360 mg de potássio, respectivamente.....63
- Figura 20:** Micrografias das superfícies das sementes: (a) sem recobrimento e recobertas com soluções poliméricas CMC/AS: (b) 100/0, (c) 50/50 e (d) 0/100.....68
- Figura 21:** Espectros obtidos através da microsonda de energia dispersiva (EDS) para a superfície dos feijões sem recobrimento (A) e recobertas com os filmes nas composições CMC/AS 100/0 (B), 50/50 (C) e 0/100 (D).....68
- Figura 22:** Micrografias das fraturas das sementes analisadas: (a) semente sem recobrimento (ampliação de 500 vezes); (b) recobertas com filme de CMC/AS 50/50 na concentração de 2% e com três ciclos de recobrimento (ampliação de 50 vezes); (c) mesmo que em (b) (ampliação de 500 vezes).....70
- Figura 23:** Avaliação do processo de germinação das sementes com recobrimento (solução 2% m/v) e sem recobrimento em condições de: (A) Casa de vegetação e (B) Laboratório. Parâmetros avaliados: Comprimento do hipocótilo (HCOT, cm), da radícula (RAD, cm) e percentual de germinação (PG, %)..... 72
- Figura 24:** Gráficos de módulo de Young *versus* composição dos filmes CMC/AS utilizando os plastificantes: A) glicerol e B) sorbitol nas porcentagens de 0, 10, 20 e 30%.....79

Figura 25: Efeito dos plastificantes glicerol (A) e sorbitol (B) na tensão de ruptura dos filmes CMC/AS nas composições: Δ 100/0, \cdot 70/30, \circ 50/50, \square 30/70 e ∇ 0/100.....	80
Figura 26: Efeito dos plastificantes glicerol (A) e sorbitol (B) na elongação dos filmes CMC/AS nas composições: Δ 100/0, \cdot 70/30, \circ 50/50, \square 30/70 e ∇ 0/100.	81
Figura 27: Absorção de vapor de água nas umidades relativas de 98% (A) e 75% (B) dos filmes de CMC/AS: (!) 100/0; (,) 50/50 e (7) 0/100 com a adição de glicerol 20% (m/m).....	83
Figura 28: Micrografias das superfícies (a, b, c) e fraturas (a', b', c') dos filmes nas composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 com o plastificante glicerol 20% (m/m).....	85
Figura 29: Grau de intumescimento em função do tempo de reticulação dos filmes nas composições CMC/AS 50/50 (A) e 0/100 (B) reticulados com cálcio por imersão em soluções reticulantes com diferentes concentrações de CaCl_2	88
Figura 30: Absorção de vapor de água nas umidades relativas de 98% (A) e 75% (B) dos filmes de CMC/AS: (\blacksquare) 100/0, (,) 50/50 e (7) 0/100 reticulados com cálcio em solução.....	90
Figura 31: Absorção de vapor de água dos filmes reticulados com cálcio por imersão nas composições CMC/AS: 50/50(\blacksquare) e 0/100 (,) na UR de 75%; e CMC/AS: 50/50 (7) e 0/100 (B) na UR de 98%.....	91
Figura 32: Absorção de vapor de água nas umidades relativas de 98% (A) e 75% (B) dos filmes de CMC/AS: (!) 100/0; (,) 50/50 e (7) 0/100, reticulados com EDC.....	92
Figura 33: Permeações de vapores de água em relação a diferentes umidades relativas dos filmes nas composições CMC/AS 100/0 (A), 50/50 (B) e 0/100 (C) submetidos a diferentes processos de reticulação.....	96
Figura 34: Micrografia das superfícies (a, b e c) e das fraturas (a', b' e c') dos filmes de CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, respectivamente, reticulados com cálcio em solução.....	103

Figura 35: Micrografia das superfícies (a, b) e das fraturas (a', b') dos filmes de CMC/AS 50/50 e 0/100, respectivamente, reticulados com cálcio por imersão.....	105
Figura 36: Micrografia das superfícies (a, b e c) e das fraturas (a', b' e c') dos filmes CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, respectivamente, reticulados com EDC em solução.....	106
Figura 37: Perfil de liberação de potássio quando há a incorporação de 240 mg/coluna (A) e 360 mg/coluna (B) inseridos diretamente no solo arenoso e em filmes de composição CMC/AS 50/50 com a incorporação de potássio sem a presença de agentes reticulantes e filmes reticulados em solução com cálcio e EDC.	111
Figura 38: Soma de potássio liberado quando há a incorporação de 240 mg/coluna (A) e 360 mg/coluna (B) inseridos diretamente no solo arenoso e em filmes de composição CMC/AS 50/50 com a incorporação de potássio sem a presença de agentes reticulantes e filmes reticulados em solução com cálcio e EDC.....	112
Figura 39: Micrografia das superfícies (a, b) e das fraturas (c, d), com diferentes ampliações, do filme de CMC/AS 50/50 com a incorporação de 360 mg de potássio reticulado com cálcio em solução.....	116
Figura 40: Micrografia das superfícies (e, f) e das fraturas (g, h), com diferentes ampliações, do filme de CMC/AS 50/50 com a incorporação de 360 mg de potássio reticulado com EDC em solução.	117
Figura 41: Intumescimento das beads secas por processos de liofilização e ao ar.....	119
Figura 42: Intumescimento das beads secas ao ar com e sem a incorporação de potássio	120
Figura 43: Intumescimento das esferas secas ao ar com o aumento do tempo de contato na solução reticulante com 2% (m/v) de potássio	121
Figura 44: Micrografias das diferentes esferas desenvolvidas a partir de uma solução formadora de composição CMC/AS 50/50 seca por liofilização.nas ampliações: i) 30 vezes, ii) 100 vezes e iii) 800 vezes.....	122

- Figura 45:** Micrografias das diferentes beads desenvolvidas a partir de uma solução filmogênica de composição CMC/AS 50/50: a) 30 minutos de imersão em solução CaCl_2 2%, b) 30 minutos de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl , c) 6 horas de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl e ampliação (200 vezes) da superfície das mesmas (a', b', c')123
- Figura 46:** Espectros obtidos através da microsonda de energia dispersiva (EDS) para as beads: (A) 30 minutos de imersão em solução CaCl_2 2%, (B) 30 minutos de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl e (C) 6 horas de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl124
- Figura 47:** Micrografias das diferentes beads desenvolvidas a partir de uma solução filmogênica de composição CMC/AS 50/50 com a adição de 240 mg de potássio: d) 30 minutos de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl , e) 6 horas de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl e ampliação (200 vezes) da superfície das mesmas (d', e').....125
- Figura 48:** Espectros obtidos através da microsonda de energia dispersiva (EDS) para as beads desenvolvidas a partir de uma solução filmogênica/ 240mg de potássio: (D) 30 minutos de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl , (E) 6 horas de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl126
- Figura 49:** Perfil de liberação de potássio, 240 mg/coluna, incorporado diretamente na areia através de uma solução de KCl, e, incorporado nas beads com e sem a incorporação do potássio na solução filmogênica nos tempos de contato com a solução reticulante/nutriente de 30 e 360 minutos128
- Figura 50:** Soma de potássio lixiviado, 240 mg/coluna, incorporado diretamente no solo e, incorporado nas beads com e sem a incorporação do potássio na solução filmogênica nos tempos de contato com a solução reticulante/nutriente de 30 e 360 minutos129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de biofilmes ou de blendas que utilizam plastificantes em sua composição	9
Tabela 2: Correlação entre os valores de n e o mecanismo de transporte [110].....	21
Tabela 3: Parâmetros termogravimétricos para o sistema de filmes CMC/AS.....	41
Tabela 4: Resultados de transições vítreas obtidas através de análise Termomecânica e pela Equação de Fox.....	42
Tabela 5: Resultados obtidos para módulo de Young, alongação e tensão de ruptura para os filmes CMC/AS em diferentes umidades relativas.....	44
Tabela 6: Permeabilidade a vapor de água dos filmes CMC/AS nas composições 100/0, 50/50 e 0/100 em diferentes umidades relativas.....	47
Tabela 7: Eficiência de incorporação de potássio nos filmes.....	53
Tabela 8: Quantidade de K contida no solo, nas lixiviações e soma total.....	57
Tabela 9: Eficiência de incorporação de potássio nos filmes.....	58
Tabela 10: Quantidade de K contida no solo, nas lixiviações e soma total.....	62
Tabela 11: Parâmetros cinéticos determinados a partir da lei das potências.....	64
Tabela 12: Resultados obtidos no processo de cocção das sementes de feijão (Cultivares Pérola e Uiapuru) recobertas com filmes poliméricos.....	74
Tabela 13: Parâmetros termogravimétricos para o sistema de filmes CMC/AS com plastificantes nas porcentagens de 10, 20 e 30%.....	77
Tabela 14: Grau de intumescimento dos filmes nas composições CMC/AS 100/0 e 50/50 reticulados com EDC em solução.....	86
Tabela 15: Permeabilidade a vapor de água dos filmes CMC/AS nas composições 100/0, 50/50 e 0/100, reticulados com cálcio, em diferentes umidades relativas.	94
Tabela 16: Permeabilidade a vapor de água dos filmes CMC/AS nas composições 100/0, 50/50 e 0/100, reticulados com EDC em solução, diferentes umidades relativas.....	95
Tabela 17: Resultados obtidos para módulo de Young, alongação e tensão de ruptura para os filmes CMC/AS reticulados com cálcio em solução em diferentes umidades relativas.....	98

Tabela 18: Resultados obtidos para módulo de Young, alongação e tensão de ruptura para os filmes CMC/AS reticulados com cálcio por imersão em diferentes umidades relativas.....	99
Tabela 19: Resultados obtidos para módulo de Young, alongação e tensão de ruptura para os filmes CMC/AS reticulados com EDC em solução em diferentes umidades relativas.....	100
Tabela 20: Valores de porcentagem de perda de massa para os filmes CMC/AS reticulados com cálcio por imersão.....	107
Tabela 21: Valores de porcentagem de perda de massa para os filmes CMC/AS reticulados com EDC em solução.....	108
Tabela 22: Eficiência de incorporação de potássio nos filmes.....	109
Tabela 23: Quantidade de K contida no solo, nas lixiviações e soma total.....	113
Tabela 24: Parâmetros cinéticos determinados a partir da lei das potências.....	114
Tabela 25: Resultados obtidos no processo de digestão das esferas.....	127
Tabela 26: Quantidade de K contida no solo, nas lixiviações e soma total.....	129
Tabela 27: Parâmetros cinéticos determinados a partir da lei das potências.....	131

SIGLAS E ABREVIÇÕES

- α - coeficiente linear de expansão térmica
- ΔG_m - Variação da entalpia livre de Gibbs de mistura
- ΔH_m - Variação da entalpia de mistura
- ΔS_m - Variação da entropia de mistura
- AA – Agente ativo
- AS – Alginato de sódio
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- C – Concentração
- C_o - Concentração saturada de agente ativo no polímero
- C_s - Solubilidade do agente ativo no polímero
- CMC - Carboximetilcelulose
- D – Coeficiente de difusão
- DTG - Derivada da curva termogravimétrica
- EDC - 1-etil-3-(3-dimetilamino propil) carbodiimida
- EDS - Microsonda de energia dispersiva
- FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier
- GI – Grau de intumescimento
- HEC – Hidroxietilcelulose
- HA - Ácido hialurônico
- k – Constante
- L_0 – comprimento original da amostra
- M_∞ - Quantidade máxima de nutriente liberado no tempo infinito
- M_t - Quantidade absoluta de fármaco liberada por área no tempo t
- MBA - N, N' - metileno bisacrilamida
- MCPA - 2-metil-4-clorofenoxi acético
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- n – Expoente que indica o mecanismo de liberação
- PEG - Polietilenoglicol
- PVA – Polivinilalcol
- SLC - Sistemas de liberação controlada

T - Temperatura

T_g - Temperatura de transição vítrea

T_m - Temperatura de fusão

TGA - Análise Termogravimétrica

T_{max} - Temperatura de máxima velocidade de degradação

TMA - Análise Termomecânica

UR - Umidade relativa

WVP - Permeação de vapor de água

RESUMO

Neste estudo foram obtidos e caracterizados filmes e esferas a partir dos biopolímeros carboximetilcelulose e alginato de sódio para aplicação em processos de liberação de potássio em solo arenoso. Os filmes desenvolvidos foram também avaliados quanto a potencial aplicação em processos de recobrimento de sementes de feijão (*Phaseolus Vulgaris*).

A mistura dos biopolímeros foi parcialmente miscível, como comprovado por espectroscopia de infravermelho e análises termomecânicas. Resultados de termogravimetria mostraram que o aumento da proporção de alginato de sódio nos filmes promoveu uma diminuição na estabilidade térmica. Por outro lado, a mistura na composição CMC/AS 50/50 promoveu uma diminuição nos valores de absorção de vapores de água. Em termos das propriedades mecânicas, os filmes nesta composição apresentaram aumento na porcentagem alongação e menores valores de Módulo de Young quando comparados aos filmes dos biopolímeros puros.

A liberação de potássio em solo arenoso foi avaliado em filmes sem aditivos e em filmes reticulados com EDC [hidroclorato de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil carbodiimida)] e cloreto de cálcio. Quando o potássio foi adicionado diretamente no solo arenoso (simulação do processo de adubação do solo), praticamente 100% do nutriente foi lixiviado durante o período de análise (aproximadamente 55 dias). Por outro lado, quando o potássio foi incorporado nos filmes de composição CMC/AS 50/50, porcentagens de 25-85% foram liberadas no mesmo período para incorporações na faixa de 120-480 mg. O processo de reticulação dos filmes promoveu alterações na estrutura polimérica, influenciando as propriedades de absorção de água e propriedades mecânicas dos filmes. Estas modificações estruturais e nas propriedades promoveram uma maior liberação do potássio incorporado nos filmes reticulados com cálcio e EDC em solução, comparativamente aos filmes sem reticulação, principalmente devido ao maior intumescimento dos filmes.

O recobrimento de sementes de feijão com os filmes sem aditivos mostraram a formação de um filme polimérico denso e homogêneo na superfície das sementes que não afetou a capacidade de germinação das mesmas. O desenvolvimento de esferas de composição CMC/AS 50/50 apresentou resultados de liberação semelhante àqueles obtidos para os filmes não reticulados.

Avaliando os resultados de liberação de potássio em solo arenoso comprovamos que ambos os dispositivos desenvolvidos, filmes e esferas, apresentam viabilidade para a aplicação proposta.

ABSTRACT

In this study, films and spheres based on carboxymethylcellulose and sodium alginate were obtained and characterized for potential application in processes of potassium releasing in sandy soil. The developed films were also evaluated for further application in seeds coating processes.

The mixture of the biopolymers showed partial miscibility, as confirmed by infrared spectroscopy and thermomechanical analysis. Thermogravimetric results showed that the increase of sodium alginate fraction in the films decreased the thermal stability. On the other hand, the mixture in the composition CMC/AS 50/50 reduced the water vapor absorption of the film. In terms of the mechanical properties, the films in this composition increased the percentage of elongation and lower values of Young's modulus in comparison to the films of the pure biopolymers.

The release of potassium to sandy soil was evaluated in films without additives and in films crosslinked by 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC) and calcium chloride. When the potassium was added to the sandy soil (simulating the fertilization process in soil), practically 100% of the nutrient was leached during the experimental period (55 days). On the other hand, when potassium was incorporated in the films of composition CMC/AS 50/50, percentages of 25-85% were released in the same period for incorporated amounts in the range 120-480 mg. The crosslinking process of the films promoted changes in the polymeric structure, affecting the water absorption and mechanical properties of the films. These structural changes in the properties promoted greater release of potassium incorporated in the films crosslinked with calcium and EDC in solution, compared to films without treatment, mainly due to the greater swelling of the films.

The coating of bean seeds with films without additives showed the formation of a dense and homogeneous polymeric film in the seeds surface which not affected the germination process. The development of spheres of composition CMC/AS 50/50 showed similar released profiles to those obtained for not crosslinked films.

The results associated with the potassium release in sandy soil suggest that both developed systems, films and spheres, showed viability for the proposal application.

JUSTIFICATIVA

Nas últimas décadas, novos materiais desenvolvidos a partir de polímeros naturais têm despertado interesses no meio científico, pois surgem como alternativa para a substituição de polímeros sintéticos (derivados do petróleo) não biodegradáveis [1]. As vantagens do desenvolvimento de novos materiais a partir de polímeros naturais são, dentre outras, o baixo custo, a abundância, a não toxicidade e a degradabilidade [2]. Dentre os polímeros naturais mais utilizados no desenvolvimento de novos materiais, os polissacarídeos vêm ganhando espaço devido suas propriedades como biodegradabilidade, não toxicidade e excelente capacidade de formação de filmes.

Uma das áreas na qual a aplicação dos polímeros naturais vem crescendo é a agricultura, principalmente com relação a estudos que visam à liberação controlada de pesticidas, que compreendem os herbicidas [3-12], os fungicidas [12,13] e os inseticidas [12,14-21], nutrientes [12,22-25], além da aplicação destes polímeros em processos de recobrimento de frutas [26-28] e sementes [29-31].

Na liberação controlada de nutrientes, por exemplo, há poucos estudos no que se refere à aplicação de filmes obtidos a partir de biopolímeros. Em sua maioria, os estudos tratam do recobrimento de grânulos comerciais de fertilizantes [32-35] ou desenvolvimento de hidrogéis [22,24]. Para processos de liberação controlada de pesticidas e inseticidas podem ser encontrados, na literatura, poucos sistemas de liberação que utilizam filmes [6,25]. Em sua grande maioria os processos já descritos estão associados à utilização de esferas conhecidas como “*beads*” [13-21,23].

O processo de recobrimento de sementes também tem sido desenvolvido a partir de polímeros biodegradáveis, porém ainda é pouco explorado [29-31] e nesta aplicação os filmes poliméricos de recobrimento, na sua maioria, são obtidos a partir de polímeros sintéticos, principalmente o poli (vinil álcool) (PVA) [36- 41].

Dentro deste contexto, pretende-se neste estudo analisar tanto a aplicação de biofilmes, quanto esferas “*beads*”, em processos de liberação de nutrientes no solo e também avaliar a aplicação de biofilmes em processos de recobrimento de sementes. O foco do trabalho é o desenvolvimento e caracterização de novos materiais (filmes, esferas) formados a partir da mistura de dois polissacarídeos: carboximetilcelulose (CMC) e alginato de sódio (AS), que possuam as características necessárias para a aplicação na área agrícola em processos de

liberação controlada de nutrientes e de recobrimento de sementes. A justificativa pela escolha destes dois biopolímeros deveu-se à semelhança estrutural entre eles, pela miscibilidade e excelente capacidade em formar filmes, esferas, entre outros. A aplicação isolada do alginato de sódio elevaria em muito os custos e por essa razão foi utilizada a mistura com o CMC, que além de manter as propriedades importantes e necessárias para as aplicações pretendidas, poderá reduzir o custo final do processo.

A Tese foi escrita e discutida na forma de capítulos, conforme a seguinte sequência.

Capítulo 1: Introdução e revisão bibliográfica.

Capítulo 2: Objetivos.

Capítulo 3: Procedimentos experimentais.

Capítulo 4: Resultados e Discussão a respeito da caracterização de filmes sem aditivos.

Capítulo 5: Resultados e Discussão a respeito da aplicação de filmes sem aditivos em processos de liberação controlada de potássio.

Capítulo 6: Resultados e Discussão a respeito da aplicação de filmes sem aditivos em recobrimento de sementes.

Capítulo 7: Resultados e Discussão a respeito da caracterização de filmes com agentes plastificantes e reticulantes.

Capítulo 8: Resultados e Discussão a respeito da aplicação de filmes com agentes reticulantes em processos de liberação controlada de potássio.

Capítulo 9: Resultados e Discussão a respeito da caracterização e aplicação de esferas em processos de liberação controlada de potássio.

Capítulo 10: Conclusões.

Capítulo 11: Referências Bibliográficas.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 – Biofilmes

Na formação de biofilmes podem ser empregadas diversas classes de compostos naturais, como polissacarídeos, proteínas e lipídeos, entre outros. Kester e Fennema [42], considerando a natureza do material usado, classificaram os biofilmes como à base de proteínas, polissacarídeos, lipídeos e compósitos ou blendas poliméricas (produzidos pela mistura de alguns dos componentes mencionados acima).

Os polissacarídeos são polímeros naturais, presentes em organismos vivos, por exemplo, nas plantas, nas quais têm como função o armazenamento de energia. As cadeias dos polissacarídeos são parcialmente organizadas, mas são consideradas amorfas em sua grande maioria. Embora uma unidade de monossacarídeo seja comum a vários polissacarídeos, as ligações entre essas unidades variam, podendo se rearranjar ao longo da cadeia na forma linear ou ramificada, alterando, em consequência, suas propriedades e funções. Se as unidades monoméricas são iguais, o polissacarídeo é denominado homopolissacarídeo (por exemplo, a celulose e seus derivados); por outro lado, se a cadeia polimérica é composta por dois ou mais monômeros diferentes é denominado heteropolissacarídeo, por exemplo o alginato de sódio [43].

Biofilmes desenvolvidos a partir de polissacarídeos apresentam boas propriedades mecânicas e organolépticas e são barreiras efetivas de aromas e gases de baixa massa molar como oxigênio e dióxido de carbono devido ao empacotamento das moléculas pela formação de uma rede estrutural ordenada através de ligações de hidrogênio [44]. No entanto, a maior limitação para a aplicação destes filmes é a solubilidade em água e a alta permeabilidade ao vapor de água, devido a sua hidrofiliabilidade [45].

A mistura de diferentes polímeros leva a obtenção de novos materiais, também chamados de blendas poliméricas, com propriedades intermediárias aos componentes puros utilizados. A nova propriedade obtida a partir da mistura de biopolímeros dependerá da natureza e do estado físico do polímero original, da

forma de processamento da mistura, da faixa de composição dos componentes misturados e das interações entre estes componentes [46]. Dentre os polissacarídeos mais utilizados na formação de filmes ou blendas poliméricas estão os derivados hidrossolúveis de celulose (carboximetilcelulose [2], hidroxipropilmetilcelulose [47], metilcelulose [48], hidroxietilcelulose [49]), amido [50], quitosana [51], alginatos [51,52], xantanas [50], entre outros.

Para o desenvolvimento deste trabalho foram escolhidos dois polissacarídeos, a carboximetilcelulose e o alginato de sódio. Algumas das principais características, propriedades e aplicações destes biopolímeros são descritas a seguir.

1.2. Características, propriedades e aplicações da carboximetilcelulose e do alginato de sódio

Derivados hidrossolúveis de celulose têm inúmeras aplicações devido a sua solubilidade em uma ampla faixa de solvente, sua termoplasticidade, sua atividade de superfície e acima de tudo sua alta capacidade de formação de filmes [53]. A carboximetilcelulose de sódio (CMC) é um polímero natural, que possui a estrutura baseada no polímero de $\beta(1\rightarrow4)$ -D-glucopiranosose da celulose, Figura 1 [54].

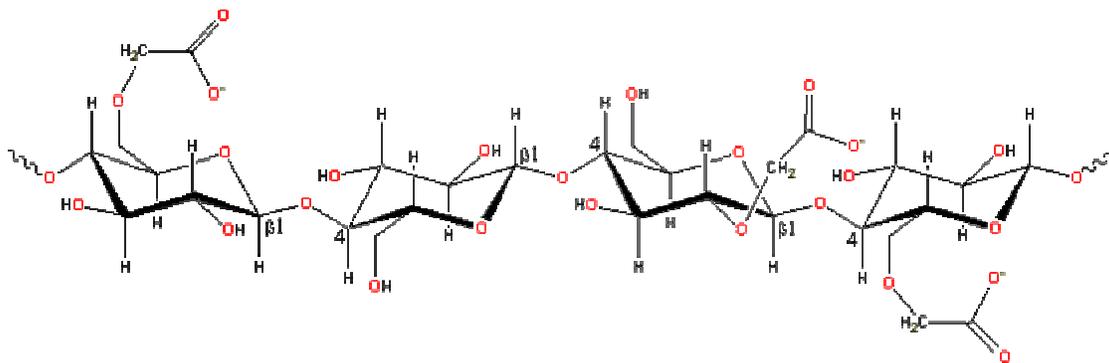


Figura 1: Estrutura da carboximetilcelulose [54].

Sob condições normais, o efeito da temperatura na viscosidade é reversível [55] ampliando o campo de aplicação.

O alginato de sódio (AS) é um polissacarídeo de origem natural derivado principalmente de algas marinhas marrons, cuja característica estrutural consiste em

cadeias lineares de $\beta(1\rightarrow4)$ -D-ácido manurônico e de $\alpha(1\rightarrow4)$ -L-ácido gulurônico [56].

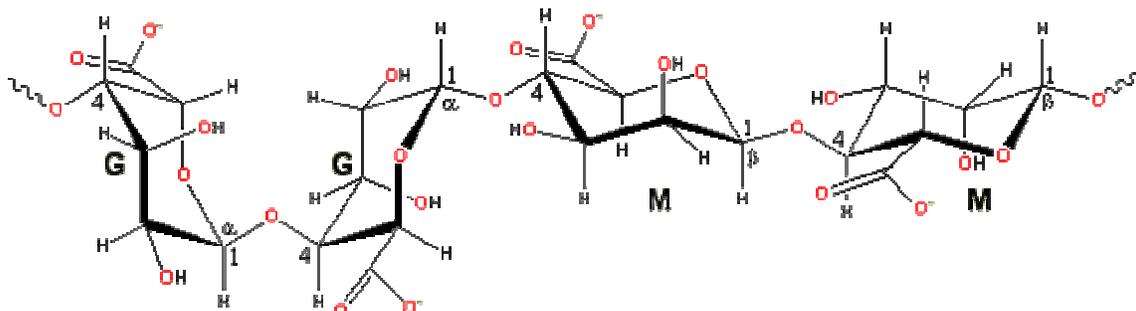


Figura 2: Estrutura do alginato de sódio [57].

Devido à grande semelhança estrutural, tanto o CMC quanto o alginato de sódio podem ser utilizados na forma de filmes, géis ou hidrogéis (após reação de reticulação com cátions bi e tri valentes) [22,58,59] e esferas “beads” [7-9,13-16,18-21]. São utilizados na área farmacêutica em processos de encapsulação e liberação de princípios ativos [60-63], na indústria alimentícia como filmes comestíveis protetores [64-65], na indústria de cosméticos [66] e na área agrícola como agente de liberação controlada de pesticidas [7-9, 13-16, 18-21] e nutrientes [22].

Zactiti e Kieckbush [67] estudaram a possibilidade de aplicação de filmes de alginato de sódio, reticulado com cálcio, com a incorporação de sorbato de potássio (agente antimicrobiano) para aplicação em embalagens alimentícias.

Nie e colaboradores [58] prepararam um hidrogel a partir de CMC reticulado com $AlCl_3$ e avaliaram sua degradação no solo, chegando a resultados de 50% de degradação em três meses.

Kulkarni e colaboradores [16,19] têm desenvolvido esferas (beads) a partir de alginato de sódio, reticulados com glutaraldeído, para aplicação em sistemas de liberação controlada na área agrícola. Os autores avaliaram a incorporação e a liberação de inseticidas [19] e de pesticidas [16] e concluíram que ambos os agentes ativos são bem incorporados e liberados de forma controlada.

Pourjavadi e colaboradores [59] desenvolveram um hidrogel a partir de uma mistura de CMC e AS utilizando metilenobisacrilamida (MBA) como agente reticulante. Os autores investigaram a influência do agente reticulante, a proporção de CMC/AS, a temperatura de reação e a capacidade de intumescimento em várias

soluções salinas e em diferentes pHs. Os resultados mostraram que o hidrogel sofre influência do pH e pode ser utilizado com sucesso em sistemas de liberação controlada.

1.3. *Blendas poliméricas*

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros [68] que podem interagir entre si, formando ou não combinações miscíveis. Blendas miscíveis são homogêneas, apresentando apenas uma fase [69]. A interação molecular entre as cadeias poliméricas em uma blenda miscível é predominantemente do tipo secundária (intermolecular) como Van der Waals, dipolo-dipolo ou ligações hidrogênio [70]. As blendas poliméricas podem apresentar várias vantagens em relação aos seus componentes puros. São exemplos: a melhoria nas características mecânicas no novo material, a redução no custo de obtenção quando comparado com a síntese de um novo polímero e, ainda, a possibilidade de um melhor processamento dos polímeros misturados [71].

De acordo com a termodinâmica, a mistura de diferentes polímeros pode ser descrita pela Equação 1, onde ΔG_m é a energia livre de mistura, ΔH_m é a entalpia de mistura, T é a temperatura em Kelvin e ΔS_m a entropia de mistura.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Dois ou mais polímeros serão miscíveis quando a energia livre de mistura for negativa. Para polímeros, o fator entrópico de mistura (ΔS_m) é muito pequeno, devido ao reduzido grau de liberdade das macromoléculas. Sendo assim, a espontaneidade do processo de mistura é determinada pelo fator entálpico (ΔH_m). Cabe ressaltar que o fator entálpico da mistura pode ser negativo (exotérmico) se determinadas interações específicas estiverem ocorrendo entre grupos das cadeias poliméricas, e como consequência, ΔG_m será negativo.

Os métodos mais utilizados para a obtenção de blendas poliméricas são:

1) mistura mecânica, onde os polímeros são misturados em temperatura acima da sua temperatura de transição vítrea (T_g) ou temperatura de fusão (T_m);

2) solubilização dos polímeros em um solvente comum ou mistura de solventes, com posterior evaporação [72,73].

Blendas poliméricas obtidas a partir de alginato de sódio e gelatina foram desenvolvidas por Dong e colaboradores [61], visando a aplicação destas blendas em processos de liberação controlada de fármacos. Os resultados obtidos em análises de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades mecânicas, intumescimento (absorção de água) e liberação de fármacos mostraram que a blenda polimérica pode ser aplicada com sucesso em sistemas de liberação controlada.

Xiao e colaboradores [65] desenvolveram blendas poliméricas a partir dos polissacarídeos goma konjac e alginato de sódio, visando melhorar as propriedades mecânicas dos filmes de konjac para aplicação como cobertura de alimentos com incorporação de agentes preservativos. Para tanto, os autores avaliaram a estrutura e as propriedades das blendas através de análises de infravermelho, de ensaios mecânicos, de análises de intumescimento e de microscopia eletrônica de varredura. Através dos resultados obtidos os autores sugeriram a miscibilidade entre os biopolímeros. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram melhora nas propriedades mecânicas dos filmes com a utilização do alginato, sendo que os valores máximos de tensão de estiramento e alongação foram obtidos quando se utilizou 28% de alginato nos filmes. Devido às propriedades alcançadas (alta tensão de estiramento, boa solubilidade em água e biodegradabilidade), as blendas desenvolvidas puderam ser aplicadas com sucesso em filmes protetores para frutas. Os mesmos autores investigaram a miscibilidade entre blendas de goma konjac, porém desta vez utilizaram como segundo componente a carboximetilcelulose de sódio [2], visando a aplicação destas blendas na área biomédica ou farmacêutica. As caracterizações foram realizadas por análises de infravermelho, de termogravimetria, de microscopia eletrônica de varredura e de propriedades mecânicas. A incorporação de CMC a filmes de konjac melhorou as propriedades térmicas e mecânicas dos filmes, resultando em filmes com excelentes propriedades mecânicas principalmente com adição de 10% de CMC. Os resultados obtidos pelos autores mostraram propriedades atrativas para a aplicação proposta.

Naidu e colaboradores [73] avaliaram a miscibilidade das blendas desenvolvidas a partir de alginato de sódio e hidroxietilcelulose. Através de estudos de calorimetria diferencial de varredura, análise térmica dinamo-mecânica e microscopia eletrônica de varredura, os autores comprovaram miscibilidade entre os componentes. Porém, mesmo com a melhora das propriedades físico-químicas das

blendas com a mistura de diferentes materiais, muitas vezes se faz necessário, além do processo de solubilização e da escolha da aplicação do biofilme, a adição de agentes plastificantes ou de agentes de reticulação.

1.3.1. *Plastificantes*

De acordo com Banker [74], um plastificante é uma substância não volátil, com um ponto de ebulição alto, miscível e que quando adicionada a outro material altera suas propriedades. McHugh e Krochta [75] mostraram que polióis como, sorbitol, glicerol e polietilenoglicol são plastificantes efetivos, em biofilmes, devido à capacidade em reduzir as interações intermoleculares, aumentando a mobilidade das cadeias e alterando, desta forma, as propriedades térmicas e mecânicas dos filmes.

Na Tabela 1 encontram-se alguns exemplos da utilização de plastificantes no desenvolvimento de biofilmes e de blendas a partir de biopolímeros.

A maioria dos trabalhos citados na Tabela 1 utiliza como principal plastificante o glicerol por este apresentar um menor peso molecular, o que o faz interagir melhor com as cadeias poliméricas.

De acordo com Sothornvit and Krochta [82] a diferença entre o peso molecular é provavelmente responsável por diferenças ocasionadas principalmente em resultados de ensaios mecânicos.

Talja e colaboradores [83] estudaram o efeito de diferentes plastificantes (glicerol, xilitol e sorbitol) nas propriedades físicas e mecânicas de filmes de amido de batata. Foram realizados estudos quanto a propriedades térmicas, absorção de água, permeabilidade a vapor de água e propriedades mecânicas. A permeabilidade a vapor de água aumenta com o aumento da quantidade de plastificante, porém, dentre os filmes plastificados com as mesmas quantidades de glicerol, xilitol e sorbitol, a quantidade de vapor permeado seguiu a ordem glicerol>xilitol>sorbitol.

Tabela 1: Exemplos de biofilmes ou de blendas que utilizam plastificantes em sua composição.

Biofilme de:	Plastificante utilizado	Referência
Gelan	Glicerol, polietilenoglicol	45
Metilcelulose	Polietilenoglicol (PEG)	48,76,77
Amido de mandioca	Glicerol, sorbitol	78
Amidos (mandioca, milho, inhame)	Glicerol	79
Alginato	Glicerol	67
Metilcelulose/ amido	Glicerol, sorbitol, xilose	80
Alginato / polivinil álcool	Glicerol	1
Hidroxietilcelulose/Agar/Polivinil álcool	Glicerol	81

Cuq *et al.* [84] estudaram o efeito plastificante do glicerol e do sorbitol nas propriedades mecânicas de filmes baseados em proteínas miofibrilares e constataram que quando o número de moles do glicerol incorporado aos filmes foi maior do que o sorbitol, o efeito plastificante nas propriedades mecânicas foi maior. Os mesmos autores observaram que quando os plastificantes são comparados em termos de concentração molar, as diferenças são negligenciáveis, sugerindo que a eficiência do plastificante é maior quanto menor for o seu peso molecular [82,84].

1.3.2. Agentes reticulantes

Para muitas das aplicações dos biofilmes é necessário que estes sejam parcialmente insolúveis e, em alguns casos, insolúveis em meio aquoso. Para tanto, a adição de um agente reticulante se faz necessária, pois este promove ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, formando uma rede ou um retículo [85]. Os polímeros, quando reticulados, exibem diferenças consideráveis em suas propriedades, dependendo do grau de reticulação e do método de preparação. Em geral, o grau de reticulação pode ser determinado pela solubilidade, pelo grau de intumescimento, pelo tamanho dos poros e pela estabilidade mecânica. Outra mudança importante é o fato das ligações cruzadas afetarem a temperatura de transição vítrea (T_g) de um polímero. O aumento da densidade do polímero reticulado diminui o volume livre e, portanto, a T_g aumenta [86].

Na Figura 3, é mostrado um modelo de ligações cruzadas promovidas por agentes reticulantes em um polímero.

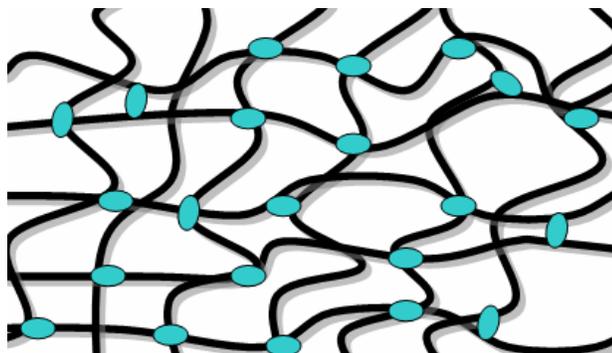


Figura 3 – Representação esquemática de uma rede polimérica. As ligações cruzadas são apresentadas através dos círculos azuis e pelas intercepções entre as linhas

Especificamente para o alginato de sódio, tem sido largamente utilizada a reticulação com íons cálcio em aplicações como os sistemas de liberação de fármacos [60,87], embalagens com agentes ativos [67], etc. A adição de cálcio em soluções de alginato em condições controladas permite uma interação altamente específica entre os íons cálcio e as regiões de bloco gulurônico (G) do polissacarídeo. O alinhamento dessas regiões cria cavidades com o formato de losangos que podem ser preenchidas por moléculas de água ou por cátions, principalmente cálcio, formando o modelo “*egg-box*” (Figura 4) [60].

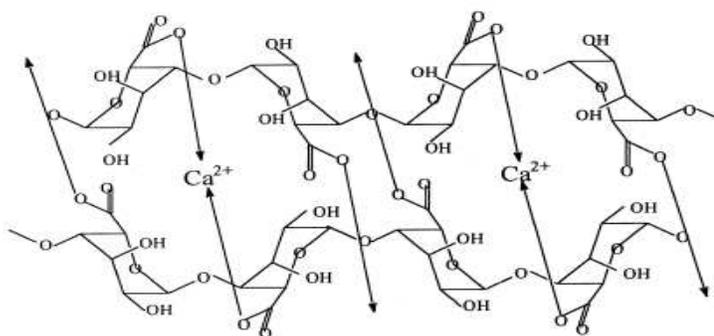


Figura 4: Modelo “*egg-box*” proposto para o alginato [60]

Rhim [52] investigou dois métodos de reticulação em filmes de alginato de sódio com CaCl_2 : imersão direta do filme em uma solução de cloreto de cálcio (reticulação por imersão) e adição do sal na solução formadora do filme de alginato de sódio (reticulação em solução). Não foram observadas alterações significativas nas propriedades mecânicas, na solubilidade em água e na permeabilidade a vapor de água nos filmes reticulados em solução. No entanto, os filmes reticulados por imersão apresentaram alterações significativas como aumento na resistência à tração, diminuição no valor de alongação, diminuição da permeabilidade e solubilidade em água. Esse contraste se deve a diferenças no processo de reticulação do filme. Com adição do sal na solução formadora, a reticulação do filme é instantânea, formando um sistema com reticulação não homogênea, ao contrário do método de reticulação por imersão.

Um outro agente reticulante que foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho é o hidrocloreto de 1-etil-3-(3-dimetilamino propil) carbodiimida (EDC). O EDC tem sido utilizado na modificação de proteínas e de polissacarídeos, induzindo a formação de ligações éster entre os grupos hidroxila e carboxila sem permanecer como parte da estrutura [88].

Sanino e colaboradores [49] desenvolveram hidrogéis superabsorventes a partir de soluções aquosas de hidroxietilcelulose (HEC), de carboximetilcelulose de sódio (CMC) e de ácido hialurônico (HA) usando EDC como agente reticulante, visando a aplicação em dietas de perda de peso, como inibidor de fome. Foram realizados estudos de intumescimento, de análise morfológica e de propriedades mecânicas dos géis intumescidos. Os resultados obtidos mostram uma variação na capacidade de intumescimento quanto a composição do hidrogel, sendo que este pode ser utilizado para a aplicação proposta pelos autores.

Xu e colaboradores [89] prepararam filmes de hidrogéis baseados em alginato de sódio e carragena reticulados pelo método de imersão em soluções de EDC. Os autores caracterizaram os filmes através de análises de microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial de varredura, medidas de difração de raio X, de medidas de intumescimento dos filmes, de infravermelho e de durabilidade dos filmes, visando a aplicação dos filmes em recobrimento protetor de membranas hidrofóbicas utilizadas em destilação. Baseado nos resultados de intumescimento, os autores concluíram que a melhor condição de reticulação para o desenvolvimento dos filmes foi o que utilizou 60% de etanol, 120mM de EDC com pH igual a 4, e que

o filme que obteve os melhores resultados foi aquele com a proporção de 20% de carragena.

1.4. Esferas

Esferas (micro ou macro) são sistemas matriciais nos quais os agentes ativos (AA) encontram-se uniformemente dispersos e/ou dissolvidos numa rede polimérica [90,91]. As esferas podem ser homogêneas ou heterogêneas dependendo se a substância ativa se encontra no estado molecular (dissolvido) ou na forma de partículas (suspensão) [92].

A tecnologia da encapsulação de princípios ativos tem sido utilizada amplamente em diversas áreas: agrícola, alimentar, de produtos domésticos, médica e cosmética. Dentre as tantas aplicações possíveis, a produção de formas farmacêuticas de liberação controlada, sustentada e vetorizada tem ganhado destaque [91,93]. As vantagens mais específicas são: liberação precisa de baixas doses de fármacos, redução da concentração do AA em outros locais que não os órgãos ou tecidos alvo e proteção dos compostos lábeis, antes e depois da administração, até exercerem a sua ação farmacológica [93].

Tendo em vista as vantagens citadas para a liberação de fármacos este trabalho visa a produção de formas de liberação controlada no meio agrícola com a incorporação de nutrientes e/ou fertilizantes. Existem na literatura muitos exemplos de desenvolvimento de esferas (*beads*) para a liberação controlada de pesticidas, herbicidas ou inseticidas [13-21,23].

O método ideal de encapsulação deve ser simples, reprodutível, rápido, fácil de se transpor à escala industrial e deve ser pouco dependente das características de solubilidade do agente ativo e polímero [92].

Preparação : Método de Extrusão/solidificação

No método de extrusão, o material do núcleo na forma líquida, fundido ou em solução, é gotejado através do orifício de um tubo fino ou seringa para formar gotas, cujo tamanho será dependente do diâmetro do orifício e da velocidade de saída do material. As gotas contêm o material de revestimento ou este é adicionado quando as gotas caem ou são injetadas. A solidificação do material de revestimento pode

ocorrer por evaporação do solvente, por difusão do solvente ou por reação química [94].

Este método tem sido aplicado na obtenção de partículas de alginato de cálcio, inicialmente desenvolvidas para a encapsulação de células vivas [95] já que o processo utilizado não envolve condições agressivas que possam ser nocivas para as células. O método baseia-se na gelificação ionotrópica do alginato e consiste em incorporar o material a encapsular numa solução de alginato de sódio, para depois a mistura sofrer extrusão gota a gota, através de uma pipeta de calibre reduzido ou de uma seringa, para uma solução de cloreto de cálcio [93,96]. O alginato gelifica após ligação dos íons bivalentes de cálcio aos blocos de ácido gulurônico das cadeias de alginato, constituindo o modelo da “caixa de ovos” [97]. Sendo as partículas obtidas relativamente grandes, foram desenvolvidas variantes do método. Algumas destas consistem na utilização de um sistema de pressão para forçar a saída do alginato através da pipeta, um sistema de vibração para dispersar as gotas da extremidade da pipeta com o qual se obtiveram partículas com menos de 300 μm e um método de nebulização que originou partículas com menos de 1 μm [93].

1.5. Sistemas de liberação controlada de princípios ativos no setor agrícola

Sistemas de liberação controlada (SLC) são sistemas pelos quais substâncias químicas biologicamente ativas são incorporadas em alguns tipos de materiais, principalmente materiais poliméricos, e têm uma taxa de liberação controlada durante um determinado período de tempo [98].

Os polímeros controlam a taxa de liberação, a mobilidade, e o período de efetividade do agente ativo. A principal vantagem de formulações de liberação controlada é que menos substâncias químicas são necessárias para um determinado período de tempo, diminuindo assim, o impacto de espécies tóxicas e a perda por lixiviação, por volatilização e por degradação (no caso de pesticidas e nutrientes) [12,98].

Sistemas físicos que incorporam substâncias químicas agrícolas incluem microcápsulas, dispersões em plásticos, lâminas, fibras ocas, membranas, filmes e esferas.

Existem duas formas de incorporar princípios ativos nos sistemas poliméricos de liberação controlada, na primeira, o princípio ativo é misturado aos polímeros no

processo de fabricação do filme, de esferas, de microesferas e de hidrogéis, mantendo-o preso dentro da matriz. Na segunda, o material reticulado é intumescido em uma solução que contém o princípio ativo até atingir o equilíbrio de massa. O material intumescido com o princípio ativo incorporado é seco para a eliminação do solvente e o sistema de liberação controlada é obtido [98]. Existe ainda a possibilidade de o polímero conter o agente ativo como parte da cadeia molecular ou na ramificação lateral da cadeia polimérica, neste caso a liberação é o resultado de divisão biológica ou química entre os agentes ativos e o polímero.

Isiklan [14] desenvolveu esferas (*beads*) para liberação controlada de inseticida a partir de alginato de sódio e blendas poliméricas desenvolvidas pela mistura de gelatina e carboximetilcelulose de sódio ao alginato de sódio. As esferas foram formadas pela adição das soluções poliméricas em solução de glutaraldeído, e caracterizadas por MEV e por FTIR. Os resultados obtidos demonstram que o perfil de liberação muda com o aumento na proporção de inseticida e com a temperatura. Ocorre maior liberação nas blendas quando se utiliza o alginato puro, e a liberação diminui com o aumento do tempo de exposição ao glutaraldeído. O autor concluiu que as novas composições podem ser aplicadas com sucesso em sistemas de liberação controlada no meio agrícola.

Kandil e colaboradores [6] desenvolveram filmes de gelatina para a liberação controlada do herbicida 2-metil-4-clorofenoxi acético (MCPA). As propriedades morfológicas e mecânicas foram investigadas, bem como o perfil de liberação do herbicida. Os resultados obtidos mostraram que o filme desenvolvido pode ter aplicações no meio agrícola em processos de liberação controlada.

Bajpai e colaboradores [22] estudaram o comportamento de absorção de água em hidrogéis desenvolvidos a partir de carboximetilcelulose reticulados com N, N' - metileno bisacrilamida (MBA) na liberação de nitrato de potássio. Os hidrogéis mostraram alta capacidade de absorção de água. O perfil de liberação do nitrato de potássio variou com a quantidade de KNO_3 incorporada e com a quantidade de agente reticulante utilizada, e os resultados obtidos mostram que o hidrogel desenvolvido pode ser utilizado com sucesso.

Chen e colaboradores [25] desenvolveram filmes a partir de amido e poli-ácido-lático para a liberação controlada de uréia, com uma eficiência de encapsulação de 53-81% nos diferentes filmes desenvolvidos. Os autores realizaram a liberação de

uréia em água e resultados evidenciam que dentre os diferentes filmes desenvolvidos há a liberação total da uréia em 26 horas.

1.5.1 – Nutrientes

Os nutrientes necessários para a aplicação no meio agrícola são encontrados nos fertilizantes. Os fertilizantes estão definidos na legislação brasileira (Decreto 86.955, de 18 de fevereiro de 1982) como “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes às plantas”. Têm como função repor ao solo os elementos retirados em cada colheita, com a finalidade de manter ou mesmo ampliar o seu potencial produtivo, pois sua participação é fundamental para a manutenção ou aumento da produtividade [99].

Os nutrientes presentes nos fertilizantes, conforme a quantidade ou proporção, podem ser divididos em duas categorias: macronutrientes (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre) e micronutrientes (boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco). Se o solo não dispuser de suficiente quantidade de qualquer dos nutrientes mencionados, mesmo aqueles minimamente necessários, há prejuízo no crescimento e no desenvolvimento da planta [100].

Do ponto de vista do processo produtivo, o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K) são quantitativamente os mais importantes. Os demais, macro e micronutrientes, apesar da importância biológica, não têm expressão econômica na indústria de fertilizantes, nem valorização comercial significativas, por serem utilizados em quantidades muito pequenas [100].

O potássio (K) é um nutriente exigido em grande quantidade pelas plantas, sendo somente superado quantitativamente pelo nitrogênio (N). No solo, uma pequena parte do K fica dissolvido na solução, que é o meio de onde as plantas o absorvem, porém a maioria da fração disponível fica adsorvida eletrostaticamente às cargas elétricas negativas presentes nas superfícies dos minerais de argila e dos compostos orgânicos. É importante que essa relação (nutriente dissolvido na solução/fração disponível adsorvido em cargas negativas do solo) seja adequada para garantir o adequado suprimento às plantas sem riscos de lixiviação, juntamente com as águas de percolação. Em solos muito intemperizados, assim como em determinados substratos utilizados em cultivos protegidos, o número de cargas

elétricas negativas é pequeno. Nessas situações, a elevação demasiada da concentração de K na solução decorrente da adição de fertilizantes potássicos solúveis pode proporcionar perdas substanciais do nutriente por lixiviação [100]. Sendo assim, o uso de produtos que retardem a liberação de K para a fase líquida seria de extrema importância na nutrição de plantas, principalmente porque a absorção pelas plantas é pequena no período inicial subsequente à aplicação dos fertilizantes.

1.6. Mecanismo de liberação de agentes ativos

O tipo de mecanismo que controla a liberação do princípio ativo determina também sua classificação. Existem vários mecanismos e não é raro que um dispositivo de liberação apresente mais de um mecanismo. Os principais mecanismos que governam a liberação de agentes ativos são: difusão, intumescimento e erosão. Eles funcionam tanto para a liberação de fármacos quanto para a liberação de agentes ativos na agricultura (fertilizantes, pesticidas etc.).

A difusão de um agente ativo através de um polímero depende de vários parâmetros como: a difusividade do agente ativo (AA), a solubilidade no polímero e o coeficiente de partição entre o meio externo e o polímero [101]. A difusão de agentes ativos em polímeros ocorre através das regiões amorfas, devido a maior mobilidade do polímero e, conseqüentemente ao seu maior volume livre em relação à fase cristalina. O volume livre depende, por exemplo, da relação entre a T_g do polímero e a temperatura em que o experimento de liberação está sendo realizado. Quando a T_g do polímero está acima da temperatura do experimento, o volume livre diminui e a difusividade decresce. Entretanto, quando a T_g do polímero está abaixo da temperatura do experimento, a difusividade aumenta. Como a temperatura, no caso dos fármacos, de administração do medicamento é pré-determinada, a melhor maneira de ajustar a difusividade é controlar a T_g do polímero por meio da adição de plastificante ou através de ligações cruzadas [101].

Outro parâmetro que afeta a difusão é a solubilidade do AA que ocorre preferencialmente na fase amorfa do polímero, ou seja, nos espaços vazios existentes entre as cadeias poliméricas. Assim, as matrizes poliméricas são classificadas segundo a solubilidade do agente ativo no polímero:

- a) solução monolítica onde o AA está dissolvido na matriz polimérica;

b) dispersão monolítica onde o AA encontra-se disperso muitas vezes na forma cristalina ao longo da matriz polimérica.

O terceiro e último parâmetro que afeta a difusão é o coeficiente de partição (k) que é definido como a razão entre a solubilidade do AA no polímero e a solubilidade do AA no meio de eluição (solução) [101].

No caso da difusão, há duas principais geometrias de distribuição do AA que são: sistemas monolíticos, Figura 5 (a), no qual o agente ativo está uniformemente distribuído no polímero e o outro sistema reservatório, Figura 5 (b) no qual o AA é cercado por uma barreira polimérica, controlando sua difusão [102]. No mecanismo de liberação do AA por intumescimento, um dispositivo polimérico monolítico contendo um agente ativo é introduzido num meio de eluição. Se o meio de eluição é água e for termodinamicamente compatível com o polímero, as cadeias poliméricas começam a absorver lentamente o meio eluente, afastando-se uma das outras, permitindo que o agente ativo, inicialmente incorporado, difunda mais rapidamente para fora da matriz [101].

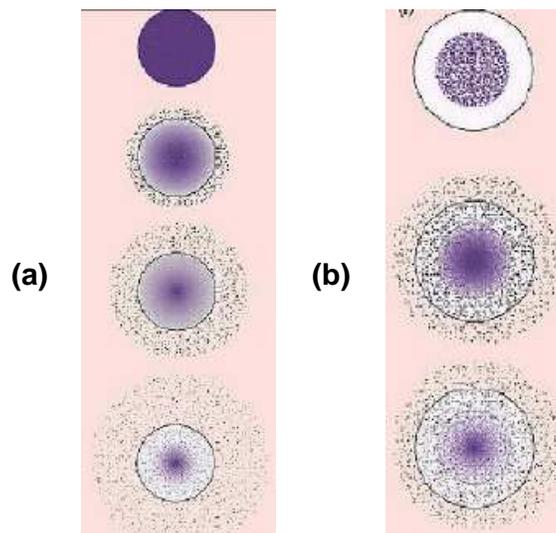


Figura 5: Representação ilustrativa de um sistema monolítico (a) e um sistema reservatório (b) [102].

Sistemas de liberação controlados por erosão são aqueles em que o polímero se desgasta à medida que suas cadeias são fragmentadas devido a reações químicas, liberando o AA para o meio [101].

1.7. Cinética de liberação de agentes ativos

Estudos cinéticos de liberação têm sido geralmente desenvolvidos para liberação de fármacos. Neste trabalho, estas equações que estudam a cinética de liberação foram extrapoladas para a liberação de agentes ativos na agricultura. Em geral as equações que descrevem o perfil de liberação de um agente ativo são associadas à forma física (cilindro, esferas, filmes, gel, etc.) do sistema de liberação, ao modo de difusão (estático ou dinâmico) e às características da matriz polimérica (porosa ou densa) [101,103,104].

Entre as várias equações descritas pode-se destacar as que descrevem um mecanismo de liberação por difusão Fickiana; transporte não Fickiano ou transporte anômalo e transporte do tipo II (ordem zero).

O modelo matemático mais conhecido para descrever a liberação de um agente ativo a partir de uma matriz polimérica é o descrito por Higuchi [105]. A equação básica do modelo de Higuchi é a Equação 9, onde: M_t é a quantidade absoluta de AA liberado por área no tempo t , D é a difusividade através da matriz polimérica e C_o e C_s são respectivamente, a concentração saturada e a solubilidade do agente ativo no polímero.

$$\frac{M_t}{M_o} = [D.C_o t(2C_o - C_s)]^{1/2} \quad \text{para } C_o > C_s \quad (9)$$

O modelo de Higuchi assume que ($C_o \gg C_s$), simplificando a equação para:

$$\frac{M_t}{M_o} = [(2C_o.D.C_o t)]^{1/2} \quad (10)$$

A equação 10 pode ser simplificada, visto que C_o , C_s e D são constantes, gerando a equação 11, que é a forma mais conhecida da equação de Higuchi [106].

$$\frac{M_t}{M_o} = K.t^{1/2} \quad (11)$$

Inicialmente, esta equação era válida somente para sistemas poliméricos onde a liberação do agente ativo ocorre em uma única direção. Posteriormente, ela foi modificada considerando outras geometrias do sistema polimérico.

A principal vantagem desta equação é sua simplicidade, embora os seguintes aspectos devam ser considerados para obter resultados confiáveis [106]:

- (1) a concentração inicial do AA no sistema deve ser bem maior do que a solubilidade do AA no polímero ($C_0 \gg C_s$);
- (2) esta equação é válida somente para sistemas poliméricos onde a liberação do AA ocorre em uma única direção;
- (3) o agente ativo em suspensão deve estar finamente dividido de modo que as partículas sejam muito menores em diâmetro do que a espessura da matriz polimérica;
- (4) o intumescimento e a dissolução do polímero são negligenciáveis;
- (5) a difusividade do AA é constante;
- (6) condições sink devem ser mantidas durante o experimento. Condição sink é aquela que evita que o sistema de difusão entre em equilíbrio, uma vez que as concentrações do agente ativo tendem a se igualar no lado doador e receptor após certo tempo de difusão.

Outra forma de obter uma proporcionalidade entre a quantidade de AA liberada e a raiz quadrada do tempo é através da solução da segunda lei de difusão de Fick (Equação 12) para filmes finos de espessura δ , mantidos sob perfeitas condições sink, onde $C_0 < C_s$, e assumindo difusividade constante. Na equação 12, M_t e M_∞ representam a quantidade de AA liberada por área em um tempo t e em tempo infinito.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \cdot (D \cdot t / \pi \delta^2)^{1/2} = K t^{1/2} \quad (12)$$

Esta equação é válida nas seguintes condições

- (1) $C_0 < C_s$;
- (2) $M_t / M_\infty < 0,60$;
- (3) Difusividade constante durante o experimento;
- (4) O experimento de liberação deve obedecer às condições sink.

Apesar da forma matemática das equações de Higuchi e de Fick serem semelhantes, existem diferenças entre elas, pois foram obtidas fazendo-se

determinadas considerações, como solução monolítica versus dispersão monolítica. Apesar disto, em ambas as equações a difusão é o mecanismo dominante. Portanto, os dados experimentais, onde ocorre liberação do AA, deverão obedecer as equações 9 ou 12. Uma terceira equação semi-empírica que também descreve a liberação de AA a partir de sistemas poliméricos é chamada de lei de potência (13).

$$\frac{M_t}{M_o} = K.t^n \quad (13)$$

Nesta equação n é o expoente que indica o mecanismo de liberação do AA. Verifica-se que tanto a equação de Higuchi como a solução da segunda lei de Fick são casos especiais da lei de potência onde $n=0,5$ [107,108]. Em muitos experimentos, incluindo casos de liberação a partir de polímeros que sofrem intumescimento e erosão, ocorre um desvio em relação às equações de Higuchi ou de Fick, seguindo um comportamento chamado não-Fickiano. Neste caso, a equação que rege este sistema é a lei de potência onde o valor de n encontra-se entre 0,5 e 1, indicando uma sobreposição do fenômeno de difusão e de erosão conhecido como transporte anômalo ou não fickiano. Este comportamento é comum em polímeros que apresentam intumescimento limitado, devido ao relaxamento das cadeias macromoleculares à medida que a frente de penetração do meio avança [84,87]. Quando o valor encontrado para n for 1, fica claro que a razão de liberação do AA a partir da matriz é independente da concentração. Este caso corresponde a uma cinética de liberação de ordem zero também conhecido como caso II [107].

Caso o valor encontrado experimentalmente para n demonstrar valores $< 0,5$ pode ser um indicativo de que o principal mecanismo que rege a liberação do AA é a associação de difusão parcial através de uma matriz intumescida e através de poros hidrofílicos [107]. Ocasionalmente, valores de $n > 1$ podem ser observados, os quais são chamados de cinética super caso II atribuído à associação dos mecanismos de difusão, de erosão e de relaxamento das cadeias e intumescimento [109].

Na Tabela 2 temos o resumo das informações obtidas através da equação da lei de potência.

Tabela 2: Correlação entre os valores de n e o mecanismo de transporte. [110]

Valor de n	Mecanismo de transporte do agente ativo
0,5	Difusão Fickiana
0,5 < n < 1,0	Transporte anômalo ou não Fickiano
1,0	Transporte do caso II ou liberação de ordem
> 1	Super caso II

1.8. Recobrimento de sementes

O sucesso de uma lavoura está na utilização de sementes de alta qualidade. As condições de ambiente, como temperatura e umidade, e a ação de fungos presentes na semente e no solo podem prejudicar a germinação e o estabelecimento das plântulas no campo. Desta forma, o tratamento de sementes, eliminando os patógenos (organismos capazes de transmitir doenças) presentes nestas ou protegendo-as contra a ação de patógenos do ambiente (solo ou armazém), tem grande importância no desenvolvimento de plantas vigorosas e saudáveis [111].

Películas compostas por polímeros têm sido amplamente utilizadas na indústria de sementes com a finalidade de possibilitar a identificação, a diferenciação e a rastreabilidade de sementes de alto valor. Devido a diferentes colorações de recobrimento, de melhoria na plantabilidade proporcionada pela melhor fluidez das sementes no plantio, de redução significativa de perdas de agroquímicos proporcionada pela melhoria da cobertura, da distribuição e adesão dos ingredientes ativos sobre a superfície das sementes e de emergência mais rápida e uniforme das plântulas [112,113], entre outros.

O recobrimento de sementes, ou peliculização, consiste na deposição de uma camada fina e uniforme de um polímero à superfície da semente. Pode ser utilizado conjuntamente com o tratamento químico e biológico um material protetor em quantidade muito precisa e com impacto mínimo sobre o meio ambiente. Isto torna esta tecnologia altamente eficiente na proteção das sementes, ao combinar fungicidas/inseticidas (ingredientes ativos) com uma camada ou filme obtido de polímero líquido (adesivo) [114].

Os polímeros têm possibilitado o aumento da penetração e da fixação do produto ativo, melhorando, conseqüentemente, a sua distribuição nas sementes, além de reduzir as quantidades utilizadas de produtos químicos e os problemas de poluição ambiental [36]. O revestimento ainda proporciona uma cobertura durável, permeável à água, com a possibilidade de aplicação em sementes de diferentes formas e tamanhos, sem afetar seu processo germinativo [115].

Quando novos processos são aplicados às sementes, é importante que os testes utilizados na avaliação de sua qualidade tanto em nível de campo como de laboratório sejam aplicados, assegurando desta forma, que os métodos utilizados não causem danos às sementes [116].

Os testes utilizados para avaliar a capacidade germinativa e o vigor das sementes recobertas são os mesmos que se utilizam para sementes nuas, entretanto os resultados não podem ser interpretados da mesma maneira, pois geralmente as sementes revestidas demoram mais tempo para germinar, e isto não deve ser considerado como evidência de um baixo vigor [116].

Tanada-Palmu e colaboradores [29] recobriram sementes de brócolos e salsa com filmes de quitosana e gelatina e constataram que o recobrimento não afetou a qualidade das sementes em termos de capacidade de germinação e vigor.

Almeida e colaboradores [30] avaliaram a influencia do recobrimento de hidroxietilcelulose em sementes de brócolos sobre a germinação e vigor, os resultados mostraram que não houve diferença nos processos de germinação e vigor entre as sementes com e sem recobrimento.

Batista e colaboradores [31] desenvolveram e caracterizaram filmes de pectina/ácido esteárico e pectina/gelatina aplicando-os como coberturas filmogênicas em sementes de brócolos, avaliando o efeito do recobrimento sobre a emergência de plantas através de processos de germinação. Os autores comprovaram que a presença do recobrimento não afetou a germinação.

Pires e colaboradores [36] estudaram o efeito do armazenamento de sementes de feijão recobertas com poli vinil acetato (PVA) associado a fungicidas. Os autores constataram que a porcentagem de germinação e o tempo de armazenamento não foram afetados negativamente pelo recobrimento polimérico.

Pereira e colaboradores [39] avaliaram a qualidade fisiológica de sementes de milho tratadas com polímeros e inseticidas durante o armazenamento. A qualidade foi avaliada por meio de testes de germinação e concluiu-se que o recobrimento não

afetou a qualidade fisiológica das sementes e que estas podem ser armazenadas por um período de até seis meses.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- ✓ Desenvolvimento de biofilmes e esferas a partir dos polímeros naturais carboximetilcelulose (CMC) e alginato de sódio (AS), visando aplicações em processos de incorporação e liberação controlada de nutriente (potássio) na área agrícola e em processos de recobrimento de sementes.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Desenvolvimento de biofilmes sem e com a utilização de diferentes plastificantes (glicerol e sorbitol) e reticulantes [(CaCl₂ e EDC (hidrocloro de 1-(3-Dimetilaminopropil)-3-etil-carbodiimida)];
- ✓ Caracterização térmica dos filmes a partir das técnicas de termogravimetria e análise termomecânica;
- ✓ Caracterização dos filmes através de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- ✓ Determinação das propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, tensão de ruptura e deformação máxima) dos filmes desenvolvidos, avaliadas em diferentes umidades relativas;
- ✓ Determinação do intumescimento em água dos filmes reticulados;
- ✓ Determinação da absorção e permeabilidade aos vapores de água dos filmes em diferentes umidades relativas;

- ✓ Incorporação de agentes ativos (potássio) nos filmes para estudo em processos de liberação controlada no setor agrícola;
- ✓ Formação de esferas para utilização em processos de incorporação e liberação de potássio;
- ✓ Caracterização das esferas e nutrientes através de microscopia eletrônica de varredura;
- ✓ Avaliação do processo de liberação do potássio incorporado nas esferas;
- ✓ Comparação entre as diferentes formas desenvolvidas (filmes e esferas) nos processos de liberação do potássio incorporado.
- ✓ Recobrimento de sementes de feijão (*Phaseolus Vulgaris*);
- ✓ Avaliação da influência dos filmes nos processos de germinação, vigor e conservação das sementes de feijões recobertas;

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Materiais

Os biopolímeros utilizados na formação dos filmes, Carboximetilcelulose e Alginato de Sódio, foram adquiridos da Acros Organics. Sorbitol e Glicerol, obtidos da Nuclear, foram utilizados como plastificantes. Cloreto de potássio, Nuclear, foi utilizado nos processos de incorporação e liberação de potássio. Cloreto de cálcio e hidrocloreto de 1-(3-Dimetilaminopropil)-3-etil-carbodiimida (EDC) foram adquiridos da Nuclear e Sigma-Aldrich, respectivamente. Os demais reagentes H_2SO_4 , H_2O_2 e HCl foram obtidos da Nuclear.

3.2. Preparo dos Filmes

Os filmes foram preparados através da dissolução de quantidades de CMC/AS em água, em temperatura ambiente, numa concentração total de 2% (m/v) e composições 100/0, 70/30, 50/50, 30/70 e 0/100. Após agitação por 24 horas, as soluções foram colocadas em placas de poliestireno para evaporação do solvente.

3.2.1. Filmes com Plastificantes

Filmes com plastificantes foram preparados como descrito anteriormente, porém com a adição dos plastificantes, glicerol ou sorbitol, nas porcentagens de 10, 20 e 30% (m/m) em relação a massa total dos polímeros.

3.2.2. Filmes com agentes reticulantes

Os filmes foram preparados com a adição de dois tipos de agentes de reticulação, $CaCl_2$ e EDC e dois processos de reticulação: reticulação em solução e reticulação por imersão (somente para o $CaCl_2$).

O agente reticulante $CaCl_2$ (4% m/m) foi pesado diretamente com os polímeros e em seguida solubilizados em água como descrito acima no preparo dos

filmes (reticulação em solução). Um outro método de reticulação utilizado foi a reticulação por imersão, onde os filmes foram colocados em uma solução de CaCl_2 e deixados por um determinado período de tempo, sendo avaliados neste método diferentes concentrações de CaCl_2 (3, 5 10 e 15% (m/v)) e diferentes tempos de contato com a solução reticulante (5, 30, 60, 180 e 1440 minutos)

O agente reticulante EDC (20 mM) foi adicionado à solução formadora dos filmes após completa solubilização dos biopolímeros, com agitação até completa dissolução do EDC. O filme foi deixado em repouso, para continuação da reação de reticulação, e após 24 horas colocado em capela para evaporação do solvente (reticulação em solução).

3.3. Espectroscopia de Infravermelho

As amostras dos diferentes filmes obtidas pela combinação de CMC e AS nas proporções CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 sem a presença de aditivos na concentração de 0,2% (m/v) foram analisadas em um espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer PC-16 com transformada de Fourier.

3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes de composição CMC/AS (100/0, 70/30, 50/50, 30/70 e 0/100), CMC/AS/Plastificantes (100/0, 50/50 e 0/100) com a adição de glicerol e sorbitol (10, 20 e 30% m/m), foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA). As amostras (3 - 7 mg) foram monitoradas em um equipamento Shimadzu TGA-50 durante aquecimento com taxa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas a partir da temperatura ambiente até $600\text{ }^\circ\text{C}$.

3.5. Análise Termomecânica (TMA)

A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) foi realizada em um instrumento Shimadzu (*Thermo Mechanical Analyser- TMA50H*). As amostras dos filmes (10 mm x 5 mm) de composição CMC/AS (100/0, 70/30, 50/50, 30/70 e 0/100) foram fixadas entre as hastes do aparelho. Primeiramente a amostra foi aquecida até $100\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminação da água adsorvida e após resfriamento até cerca de

30°C, foi realizado um segundo aquecimento até 300°C com taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio (50 cm³/min).

A temperatura de transição vítrea foi obtida no ponto de inflexão da curva de TMA (μm) x temperatura (°C). Os dados obtidos são a média de pelo menos três determinações. Experimentalmente, a temperatura de transição de vítrea corresponde à temperatura na qual a amostra exibe uma variação significativa no valor de α que é definido pela Equação 14, onde L_0 é o comprimento original da amostra e dL/dT é a inclinação da curva de TMA. O valor de α é dependente da temperatura e condições experimentais.

$$\alpha = \frac{dL}{dT} \frac{1}{L_0} \quad (14)$$

As temperaturas das transições vítreas, obtidas experimentalmente, foram analisadas através da equação de Fox (Equação 15) que relaciona a T_g com a composição.

$$\frac{1}{T_{gAB}} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} \quad (15)$$

Onde: T_{gAB} é a temperatura de transição da mistura;

T_{gA} e T_{gB} são as temperaturas de transições dos componentes puros;

w_A e w_B são as frações de peso dos dois componentes.

3.6. Ensaio Mecânicos

Os ensaios mecânicos foram realizados para os filmes CMC/AS (100/0, 50/50 e 0/100) puros, com os plastificantes glicerol e sorbitol nas porcentagens 10, 20 e 30% e CMC/AS/Reticulantes (100/0, 50/50 e 0/100).

A influência da umidade relativa (UR 43, 75 e 98%, obtidas através de soluções salinas saturadas de carbonato de potássio, cloreto de sódio e sulfato de sódio anidro respectivamente) foi realizada com os filmes CMC/AS nas proporções de 100/0, 50/50 e 0/100 para os filmes puros, e com os agentes reticulantes.

Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaio universal, EMIC DL-500[®], de acordo com o padrão ASTM D-882-95a (Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting) [116] que compreende a determinação de propriedades de tensão ou tração de plásticos na forma de folhas delgadas, incluindo filmes (com menos de 1,0 mm de espessura). As amostras foram acondicionadas em diferentes umidades relativas (43, 75 e 98%) por 15 dias antes da realização das análises. A separação inicial das garras foi de 50 mm e a velocidade de tração de 5 mm.min⁻¹, com célula de carga de 50 kgf.

O módulo de elasticidade (módulo de Young), a tensão de resistência máxima assim como o alongamento específico foram determinados a partir da curva de tensão x deformação como mostrado na Figura 6. Os dados das curvas de tensão (MPa) x deformação (%) foram coletados em um microcomputador através de programa desenvolvido pelo fabricante.

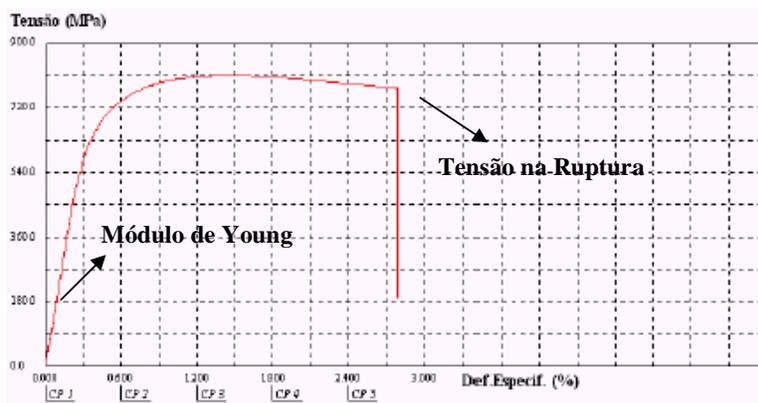


Figura 6: Exemplo de uma curva de tensão x deformação.

3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microestrutura dos filmes foi avaliada utilizando microscopia eletrônica de varredura (modelo Philips XL 30 equipado com microsonda de energia dispersiva de fabricação EDAX). Foram realizadas análises das superfícies e fraturas dos filmes CMC/AS. As amostras foram fixadas em suportes (“stubs”) e recobertas com ouro. A influência da composição das misturas, plastificantes e reticulação na morfologia dos filmes também foram investigadas.

Para as esferas foram avaliadas a morfologia e o diâmetro médio, bem como o encapsulamento dos agentes ativos.

Os elementos sódio (presente na composição dos filmes) e potássio incorporado (nos filmes e nas esferas) foram determinados através do programa de mapeamento superficial “Color Mapping” e as análises químicas qualitativas pela microsonda de energia dispersiva (EDS) de fabricação EDAX, para determinação do recobrimento das sementes e incorporação do potássio, respectivamente.

3.8. Absorção de vapor de água

A absorção de vapor de água pelas amostras de filmes foi calculada considerando o aumento de peso das amostras quando submetidas a diferentes umidades relativas. As amostras nas dimensões 3 x 3 cm foram secas em estufa a vácuo, posteriormente pesadas e então acondicionadas em dessecadores contendo diferentes soluções salinas saturadas que correspondem às umidades relativas de 43%, 75% e 98%. Em intervalos de tempos específicos a massa de água absorvida pelo filme (M_a) foi medida até a obtenção do equilíbrio. O conteúdo de água absorvido (%WU) foi calculado de acordo com a equação 16. Onde M_o é a massa da amostra seca no tempo zero.

$$\% WU = \frac{M_a - M_o}{M_o} \times 100 \quad (16)$$

3.9. Grau de Intumescimento

O grau de intumescimento dos filmes foi determinado a partir da massa inicial de uma amostra de filme (dimensões de 2 x 2 cm) e uma amostra de esferas, 25 mg, após secagem em estufa a vácuo. As amostras, filmes e esferas, foram então imersas em água destilada por diferentes períodos de tempo. O excesso de água foi retirado, utilizando-se papel filtro, antes de cada pesagem. O grau de intumescimento (GI) foi calculado em função da água absorvida segundo a Equação 17, e o experimento foi realizado em triplicata.

$$GI = \frac{(M_T - M_o)}{M_o} \times 100 \quad (17)$$

Onde: M_o = massa no tempo 0;

M_T = massa no tempo T

3.10. Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada em umidades relativas de 43, 75 e 98 % através do método gravimétrico baseado na metodologia ASTM E-96-00 (Standard test methods for water vapor transmission of materials) [117]. O método baseia-se no aumento do peso da sílica-gel, colocada no interior de uma cápsula de alumínio e isolada do ambiente de acondicionamento pelo material cuja permeabilidade ao vapor de água deseja-se mensurar. O ganho de massa foi quantificado em balança analítica com resolução de 10^{-4} g. O condicionamento foi realizado com controle de temperatura e umidade relativa. Os valores de permeabilidade foram calculados de acordo com a Equação 18 e, o experimento foi realizado em triplicata.

$$WVP = \frac{w \cdot x}{At(p_2 - p_1)} \text{ (g.m}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{. Pa}^{-1}\text{)} \quad (18)$$

Onde: w = quantidade de umidade adquirida;

x = espessura do filme;

A = área do filme exposta (m^2);

$p_2 - p_1$ = diferença de pressão de vapor (Pa);

t = tempo (s).

3.11. Estudo de Degradação

Os filmes reticulados foram submetidos a estudo de degradação. Filmes com massas de aproximadamente 200 mg foram imersos em 5 mL de soluções ácida (pH 3,0), de solução básica (pH 10,0) e de água destilada e deionizada (pH 6,0) em tubos de ensaio. Os mesmos ficaram imersos por períodos de 7, 14 e 30 dias. As amostras foram secas em estufa à vácuo antes da análise e após o período de tempo estabelecido. A porcentagem de degradação (%D) foi determinada através da Equação 19, considerando-se a massa da amostra antes (W_0) e após o período de tempo em solução (W_t). Para o cálculo, a média aritmética de três determinações foi utilizada.

$$\% D = \frac{(W_t - W_0)}{W_0} \times 100 \quad (19)$$

3.12. Preparo das esferas

As esferas foram preparadas a partir do método extrusão/solidificação, descrito anteriormente, com soluções poliméricas de composição CMC/AS 50/50 sem e com a incorporação de 240 mg de potássio na solução filmogênica.

O método baseia-se na gelificação ionotrópica da solução polimérica. O material a ser encapsulado (K) estava presente na solução polimérica e/ou na solução reticulante (2% m/v). A mistura foi gotejada através de uma seringa, em uma solução de cloreto de cálcio (2% m/v). Com a finalidade de tornar o processo mais reprodutível, foi utilizada uma bomba peristáltica, com controle de velocidade de gotejamento. A Figura 7 ilustra o sistema montado para a fabricação das esferas.

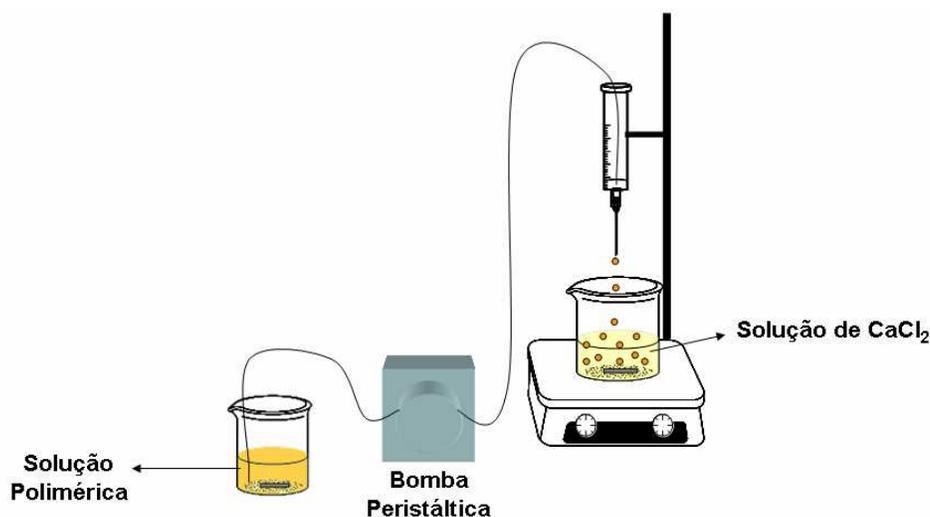


Figura 7: Sistema utilizado na preparação das esferas

3.13. Incorporação de Agente Ativo

A incorporação do nutriente (potássio) realizada no desenvolvimento deste trabalho se deu em diferentes etapas. Em uma primeira etapa, os filmes não reticulados foram preparados nas composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 com a incorporação de 120 mg de potássio (através da pesagem de quantidade estequiométrica de KCl) junto à pesagem dos polímeros no preparo dos filmes. A segunda etapa foi realizada somente para filmes na composição CMC/AS 50/50, com a incorporação de diferentes quantidades de nutriente 120, 240, 360 e 480 mg

de potássio, conforme descrito acima, para avaliar o comportamento de liberação com diferentes quantidades de nutriente incorporado.

A incorporação do nutriente nos filmes reticulados foi desenvolvida para o filme de composição CMC/AS 50/50, com reticulação com cálcio e EDC em solução, com a incorporação de 240 e 360 mg de potássio.

Para as esferas, o processo de incorporação de nutriente foi realizado tanto com a solubilização do KCl na solução de imersão quanto na solução formadora de composição CMC/AS 50/50.

3.14. Processo de liberação do Agente Ativo

O processo de liberação dos nutrientes incorporados nos filme e nas esferas foi avaliado através de colunas de lixiviação (as lixiviações simulam a chuva).

Foram montadas colunas de lixiviação (tubos de PVC de 30 cm de comprimento por 10 cm de diâmetro) contendo 2 kg de solo arenoso (solo arenoso). Foram realizadas 22 lixiviações (simulações de chuvas) utilizando 200 mL de água em cada processo de lixiviação, de acordo com o aparato representado na Figura 7. A água lixiviada através da coluna foi coletada em um recipiente e o teor de potássio liberado foi determinado pela técnica de espectrofotometria de chama (fotômetro de chama, DIGIMED DM-61).

Os tratamentos utilizados foram: prova em branco (somente solo arenoso), amostra referência (solo com a incorporação direta de diferentes quantidades de potássio obtidos a partir de uma solução de KCl) e os filmes com incorporação de potássio. Foram realizadas 22 simulações de chuva, cada uma com duração de 2,5 dias totalizando 55 dias de processo de liberação. Todos os tratamentos foram realizados em triplicata.

Para as esferas contendo o nutriente, o procedimento foi realizado como descrito acima.

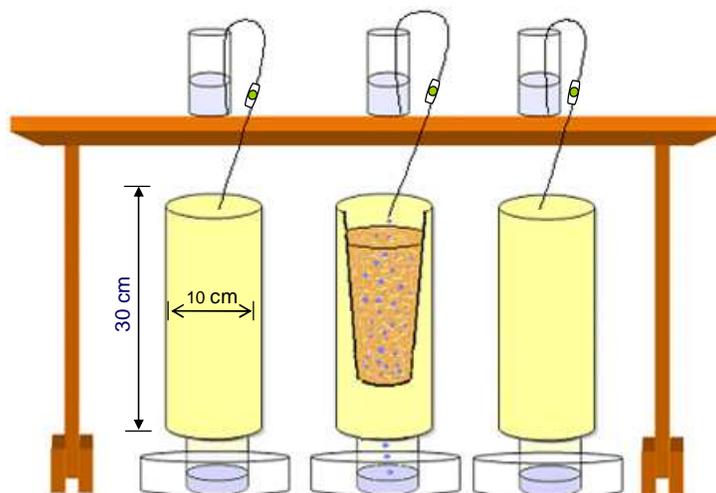


Figura 8: Aparato utilizado para o processo de liberação de nutriente.

3.15. Determinação da quantidade de potássio contida nos filmes

Para determinação da quantidade de potássio contida nos filmes foi utilizada a metodologia proposta por Adler & Wilcox (1985) [118], com algumas adaptações.

Foi realizada a solubilização dos filmes em 500 mL de água, deixando os mesmos sob agitação por 24 horas, após este período foram retiradas alíquotas de 15mL e adicionados em tubo de digestão, foram acrescentados 2 mL de H_2SO_4 e 3mL de H_2O_2 e os tubos foram colocados num bloco digestor à temperatura de $100^\circ C$. A cada 5 minutos a temperatura do bloco foi aumentada em $5^\circ C$ até atingir $350^\circ C$, permanecendo nesta temperatura por 60 minutos. Após este tempo foram adicionados 3 mL de H_2O_2 e mantida a temperatura por mais 90 minutos. Então os tubos foram retirados do bloco digestor para resfriamento. Posteriormente foi adicionado água destilada até completar 50 mL, sendo realizada a determinação do potássio contida nos filmes através do fotômetro de chama (DIGIMED DM-61).

Para as esferas “beads” a determinação da quantidade de potássio foi determinada pela adição de 25 mg das amostras em tubos de digestão, seguindo a seqüência descrita acima.

3.16. Determinação do potássio contido no solo arenoso

Na determinação do potássio contida no solo arenoso no final das lixiviações foi utilizada a metodologia sugerida por Tedesco (2005) [119]. O solo contido em cada coluna foi homogeneizado para determinação de potássio, e então retirado 10g de solo, que foram colocados em 'snap cap' onde foram adicionados 40mL de solução extratora Mehlich 1 (H_2SO_4 0,125M + HCl 0,05M). Posteriormente foi agitado por 60 minutos e deixado decantar num período de 12 horas. Após decantação uma alíquota foi retirada e a quantidade de potássio foi determinada através da leitura no fotômetro de chama (DIGIMED DM-61).

3.17. Processo de recobrimento de sementes

O processo de recobrimento de sementes de feijão foi realizado com os filmes de composição CMC/AS: 100/0, 50/50 e 0/100 com e sem agentes reticulantes. Foram utilizados aproximadamente 1 mL de solução polimérica para cada 100 sementes, que equivalem a cerca de 35 mL/kg de semente. Após recobertas as sementes foram secas em estufa com circulação de ar em uma temperatura de 35°C, para realização dos testes de germinação, vigor e armazenamento.

3.17.1. Testes de Germinação e Vigor das sementes recobertas

Estudos de germinação e vigor foram realizados em uma estufa preparada para o processo de germinação e vigor, com uma temperatura de 25°C e umidade relativa controlada de 98 -100%. Foram feitas duas repetições de 50 sementes para cada tratamento. As sementes foram colocadas em rolos de papel de germinação Germitest®, umedecido com 51 g (cinquenta e uma grammas) de água ultra pura, e colocadas para germinar em estufa a 25°C e umidade relativa do ar saturada, conforme teste padrão de germinação segundo o Ministério da Agricultura [120]. Após 5 (cinco) dias realizou-se a contagem das sementes que germinaram e as medições do comprimento da radícula, a fim de determinar a porcentagem de germinação e de vigor.

Para o teste de vigor, foi analisado o tamanho da radícula. As sementes que apresentam radícula menor que 8 cm são classificadas como sementes de médio vigor, e as que têm tamanho maior que 8 cm como sementes de alto vigor.

3.17.2. Estudo do tempo de armazenamento

A avaliação do efeito do armazenamento na qualidade das sementes de feijão foi avaliada logo após revestimento e ao longo do armazenamento (45 e 90 dias) mediante processo de cozimento das sementes. As sementes foram cozidas nos tempos 0, 45 e 90 dias.

Para o processo de cozimento, fez-se primeiro a hidratação dos grãos a 25 °C. Para o teste do tempo de hidratação foram colocados 16g de grãos de feijão em erlenmeyers e adicionou-se 100 mL de água ultra pura MilliQ, em três repetições. Após uma hora, realizou-se leitura do volume de água não absorvido pelo grão, bem como determinou-se o peso dos grãos, e assim sucessivamente até que o peso das amostras estabilize. Após o tempo de hidratação, foi realizada a avaliação do cozimento dos grãos com o uso do aparelho cozedor de Mattson [121], adaptado por Proctor & Watts [122]. O aparelho é constituído por 25 estiletes verticais com peso de 90 gramas, terminando com uma ponta de 1 mm de diâmetro. Os estiletes ficam apoiados sobre os grãos de feijão. O aparelho, com os 25 grãos, foi colocado dentro de uma panela com água destilada fervente (temperatura padronizada de 95°C) e na medida em que ocorre o cozimento, os estiletes perfuram os grãos. O tempo de cocção foi estabelecido quando 13 estiletes dos 25 perfuram os grãos (50% + 1).

CAPÍTULO 4

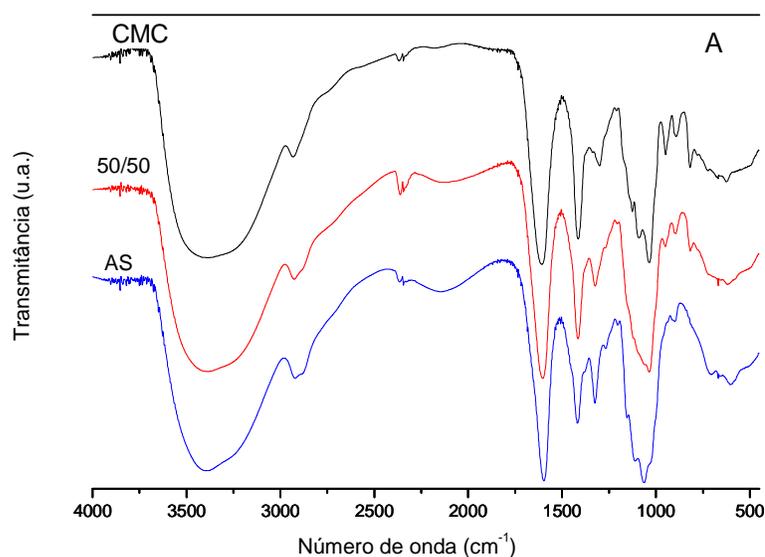
RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES SEM ADITIVOS

Os resultados descritos no capítulo 4 estão associados a caracterização estrutural, térmica, mecânica, morfológica e de absorção de água do sistema formado pelos biopolímeros carboximetilcelulose e alginato de sódio, sem a presença de aditivos. Em alguns dos sub-itens serão apresentados somente os resultados dos filmes dos componentes puros e da mistura de composição 50/50, pois esta mostra comportamento similar às das demais blendas e, desta forma, fica mais claro o entendimento dos resultados.

4.1. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma das análises utilizadas para a investigação da miscibilidade entre os biopolímeros utilizados no desenvolvimento dos filmes. Encontram-se na Figura 9 (A e B) os espectros de infravermelho para os componentes puros e para a blenda 50/50 onde pode-se observar grande similaridade entre as estruturas químicas dos dois biopolímeros.



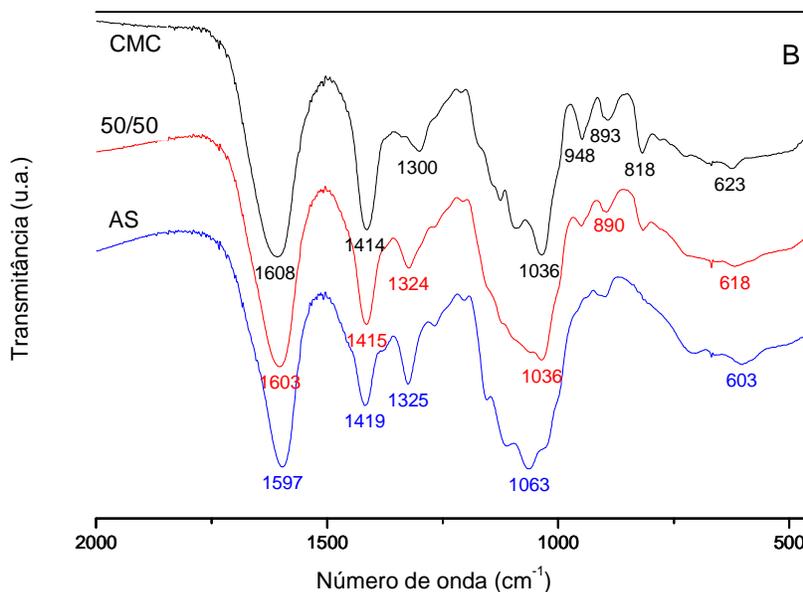


Figura 9: Espectros de infravermelhos dos filmes puros (CMC e AS), e da blenda CMC/AS 50/50, (A) 4000 - 400 cm^{-1} e (B) 2000 - 500 cm^{-1} .

Pela análise da Figura 9A (4000 - 400 cm^{-1}) fica claro a semelhança entre os biopolímeros, sendo quase que impossível detectar algum deslocamento de banda. Tanto o alginato de sódio quanto o CMC mostram entre 3700 e 3100 cm^{-1} uma banda de grande intensidade referente a estiramento de O - H.

A Figura 9B (2000 - 400 cm^{-1}) mostra a porção do espectro onde o deslocamento das bandas do filme de composição 50/50 e dos filmes puros é mais facilmente detectado. Nesta região, bandas de absorção características da AS são observadas em 1596 cm^{-1} (estiramento C=O de grupos carboxílicos), 1418 cm^{-1} (CH_2 de grupos carboxílicos), 1324 cm^{-1} (absorção do grupo CH_2) e 1063 cm^{-1} (estiramento C—O). Para o CMC as mesmas absorções são observadas em 1608, 1415, 1300 e 1036 cm^{-1} . Por outro lado, as bandas referentes a estas absorções na mistura CMC/AS 50/50 foram intermediárias aos dois polissacarídeos puros, e de certa forma, mais próximas das absorções do alginato puro. Especificamente com relação à mistura CMC/AS 50/50, não foram observadas bandas características de ligações éster na região de 1700 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} sugerindo a ausência de interações químicas fortes entre os dois polímeros. Aparentemente, as interações entre os dois componentes são do tipo hidrofóbico, como observado por Alvarez-

Lorenzo e colaboradores [123] para o sistema CMC/Hidroxipropilmetilcelulose e Zhang [124] para a mistura CMC/ Hidroxietilcelulose.

4.2. Análise Termogravimétrica – TGA

A estabilidade térmica dos filmes desenvolvidos foi investigada a partir de análises termogravimétricas. A Figura 10 (A e B) mostra as curvas termogravimétricas (TG e DTG) para os filmes desenvolvidos a partir de CMC e AS. A Figura 10B mostra as derivadas obtidas a partir das curvas termogravimétricas (Figura 10A) onde pode-se comprovar a menor estabilidade térmica para o AS, com uma temperatura de máxima degradação de 259,7 °C, frente ao CMC, mais estável, com uma temperatura de máxima degradação de 311,3 °C. A temperatura de máxima degradação para o alginato de sódio está de acordo com a encontrada por Çaykara e colaboradores [56] e Soares e colaboradores [125], cujos valores foram 255 e 251°C, respectivamente. Por outro lado, Xiao e colaboradores [2] e Zohuriaan e colaboradores [126] encontraram para a CMC, valores de temperatura de máxima degradação de 287 °C e 307,4, respectivamente.

Para as blendas desenvolvidas, há uma diminuição na estabilidade térmica à medida que se aumenta a proporção de AS nos filmes (Figura 10B). Resultados similares foram encontrados por Çaykara e colaboradores [56] avaliando a estabilidade térmica de blenda AS/PEO.

Os valores de temperatura e de porcentagem de perda de massa nos estágios de degradação bem como o resíduo a 600°C e as temperaturas de máxima degradação do sistema desenvolvido são mostrados na Tabela 3.

Em todos os filmes, pode-se observar um primeiro estágio de perda entre 61 °C e 72°C, atribuído à água adsorvida nos filmes, correspondendo a uma porcentagem de perda de massa de água entre 10 e 14%. O segundo estágio de perda de massa é atribuído à degradação dos filmes e apresentam perda de massa entre 46 e 54%.

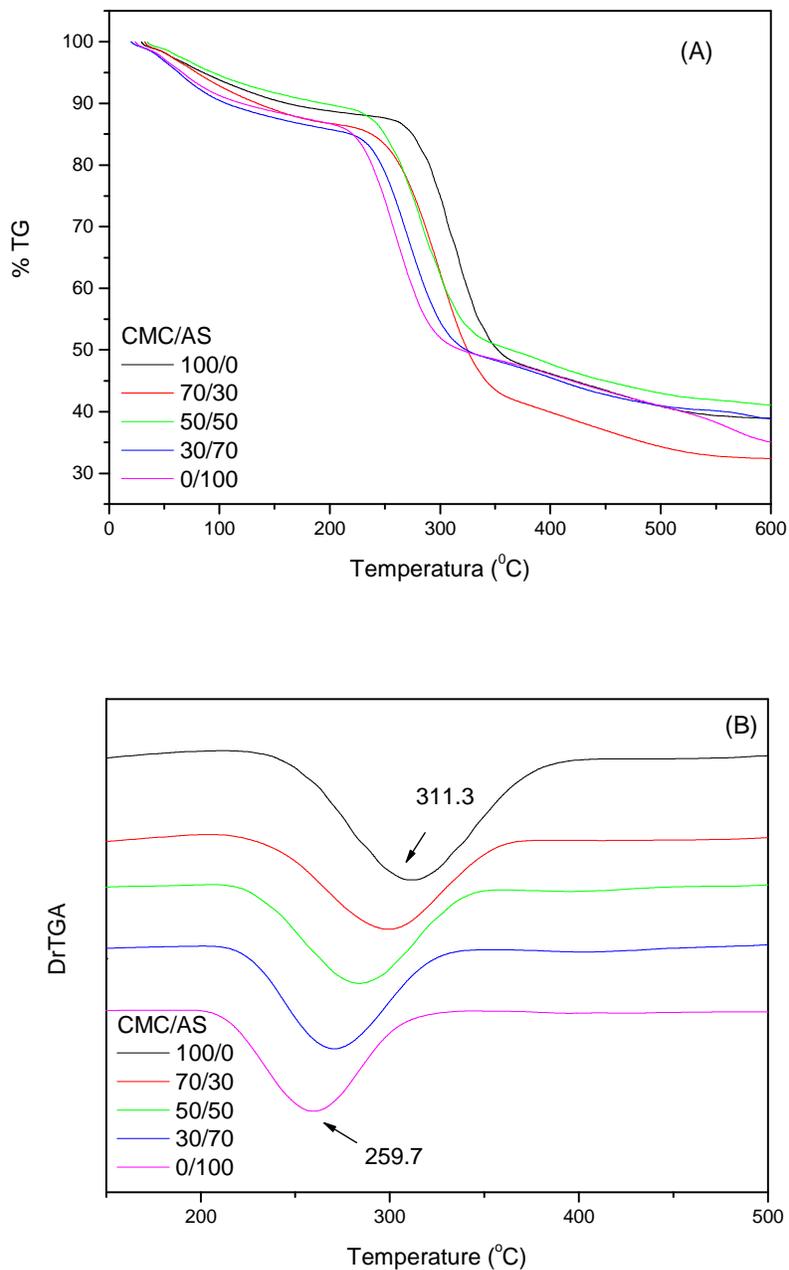


Figura 10: Curvas termogravimétricas (A) TG e (B) DTG dos filmes de CMC/AS, medidas com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio.

A porcentagem de resíduos a 600°C entre 33 e 41% deve-se aos compostos inorgânicos, como Na_2CO_3 e Na_2O , formados pelo sódio presente nos dois biopolímeros. Resultados similares foram encontrados para o AS e CMC [125,126].

Tabela 3: Parâmetros termogravimétricos para o sistema de filmes CMC/AS.

CMC/AS	1º Estágio de degradação		2º Estágio de degradação		Massa Residual ^c (%)
	T ₁ ^a	M ₁ ^b	T ₂ ^a	M ₂ ^b	
100/0	63,0	11,7	311,3	48,9	39,4
70/30	72,3	13,2	299,3	53,7	33,1
50/50	70,3	10,3	283,8	48,3	41,4
30/70	61,8	13,9	270,7	46,9	39,2
0/100	62,3	12,2	259,7	52,3	35,5

^a Temperatura de máxima degradação (°C)

^b Porcentagem de perda de massa em cada estágio de degradação

^c Massa Residual em 600 °C

4.3. Análise Termomecânica – TMA

Estudos termomecânicos foram realizados para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos filmes CMC/AS.

Os resultados mostram uma diferença de apenas dois graus Celsius entre os polímeros puros, pois o CMC apresentou T_g em 139,8°C e o alginato em 137,6°C. Esta pequena diferença entre as temperaturas de transição vítrea confirma a semelhança estrutural entre os polímeros puros utilizados. Os valores de T_g das blendas foram intermediários aos dos polímeros puros e muito próximos aos determinados teoricamente pela equação de Fox, como mostra a Tabela 4.

Os valores de T_g encontrados estão de acordo com as pequenas mudanças observadas nos espectros de infravermelho, Figura 9, confirmam a ausência de fortes interações entre os polímeros, nas blendas poliméricas.

Tabela 4: Resultados de transições vítreas obtidas através de análise Termomecânica e pela Equação de Fox.

Filme CMC / Alginato	Tg *(°C)	Tg (°C) Eq. Fox
100/0	139,8 ± 2,9	139,8
70/30	138,5 ± 2,5	139,2
50/50	138,1 ± 2,6	138,7
30/70	137,7 ± 2,7	138,2
0/100	137,6 ± 0,3	137,6

* média de três análises

4.4. Propriedades Mecânicas

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos realizados em diferentes umidades relativas (43, 75 e 98%), avaliando o módulo de Young, a elongação e a tensão de ruptura para o sistema CMC/AS, nas composições 100/0, 50/50 e 0/100, encontram-se na Tabela 5. Estes resultados foram analisados estatisticamente pela regressão de quadrados médios (teste Tukey $P < 0,05$).

Dentre os resultados de módulo de Young encontrados para os filmes em diferentes umidades relativas (UR), foi possível constatar que há uma diminuição do módulo de Young com o aumento da UR e que a comparação entre os filmes avaliados, principalmente nas UR de 43 e 75%, mostrou que o filme de composição 0/100 (AS puro) possui o maior valor de módulo de Young, ou seja, é o filme menos elástico dentre os estudados. O filme de composição 50/50 apresentou frente aos filmes puros o menor valor de módulo de Young, mostrando ser um filme mais elástico que os demais. Este valor está relacionado com a estrutura do filme, comprovada por análise de MEV, discutido a seguir.

Pode-se também, de forma geral, observar que à medida que a UR aumenta, ocorre uma diminuição nos valores de Módulo de Young, ou seja, os filmes tornam-se mais elásticos em presença de maiores valores de UR. Os resultados obtidos nas UR de 43 e 75% para o filme 50/50 mostraram menores valores de módulo de Young, que pode estar relacionado à modificação na estrutura do filme, que veremos a seguir.

A análise estatística dos resultados de Módulo de Young, avaliando cada filme frente às diferentes UR, mostrou que todos os filmes mostraram resultados com diferenças significativas quanto a mudança na UR. A comparação entre os diferentes filmes em determinada UR, mostra que na UR de 43% os filmes de composição CMC/AS 100/0 e 50/50 mostram valores de Módulo de Young estatisticamente iguais, na UR de 75% todos os filmes apresentam diferenças significativas nos resultados obtidos, enquanto que na UR de 98% todos os filmes mostram valores de Módulo de Young iguais entre si estatisticamente.

Os resultados obtidos nas diferentes umidades relativas frente a elongação dos filmes, Tabela 5, mostram que o filme de composição CMC/AS 50/50 possui o maior valor de elongação em todas as UR avaliadas. Esse resultado sugere uma provável modificação na estrutura do filme com mistura dos dois polímeros puros.

Avaliando-se estatisticamente os resultados encontrados para cada filme em relação às UR foi possível detectar que para o filme de composição 100/0 e 50/50 não há variações significativas entre os valores de elongação encontrados nas UR de 43 e 75%, sendo que na UR de 98% o valor de elongação foi estatisticamente diferente dos encontrados nas demais umidades. No caso do filme de composição 0/100 (AS puro) os resultados de elongação obtidos foram significativamente diferentes em todas as UR.

Avaliando-se os resultados de comparação entre os filmes CMC/AS em uma mesma umidade relativa, foi possível perceber que nas UR de 43 e 75% o filme de composição 0/100 mostrou valores de elongação significativamente diferente dos outros dois filmes (100/0 e 50/50). Na UR de 98% de composição 50/50 mostrou-se significativamente diferente dos demais, com maior valor de elongação.

Entre os resultados de Tensão Máxima (MPa) encontrados para os filmes em diferentes UR, foi possível constatar, de forma geral, que há uma diminuição da tensão com o aumento da UR. Avaliando-se estatisticamente os filmes individuais nas UR utilizadas, foi possível constatar que os valores de tensão encontrados nas UR de 43 e 75% são estatisticamente iguais, e diferentes estatisticamente dos valores encontrados na UR de 98%. A comparação entre os diferentes filmes em relação a cada UR avaliada mostrou não haver diferenças significativas entre os resultados obtidos pelos filmes, ou seja, todas as composições mostraram-se estatisticamente iguais para valores de tensão de ruptura.

Tabela 5: Resultados obtidos para módulo de Young, alongação e tensão de ruptura para os filmes CMC/AS, sem aditivos, em diferentes umidades relativas.

Filmes CMC/AS	UR 43 %	UR 75%	UR 98%	
	Módulo de Young (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Módulo de Young (MPa)	
100/0	171,12 ^A	139,01	0,20 ^C	
50/50	168,42 ^A	129,55	0,30 ^C	
0/100	201,60	175,62	0,62 ^C	
Filmes sem aditivos	Elongação (%)	Elongação (%)	Elongação (%)	
	100/0	8,95 ^{Aa}	11,16 ^{Ba}	21,03 ^C
	50/50	9,64 ^{Ab}	11,19 ^{Bb}	25,40
	0/100	4,48	8,23	19,83 ^C
	Tensão (MPa)	Tensão (MPa)	Tensão (MPa)	
	100/0	22,12 ^{Aa}	20,38 ^{Ba}	1,25 ^C
	50/50	22,50 ^{Ab}	20,49 ^{Bb}	1,00 ^C
	0/100	25,00 ^{Ac}	21,25 ^{Bc}	1,38 ^C

Letras iguais – resultados não diferem estatisticamente (teste Tukey P < 0,05).

Letra maiúscula - estatística entre linhas; letra minúscula - estatística entre colunas

Os resultados encontrados no estudo das propriedades mecânicas dos filmes utilizados neste trabalho mostram que o aumento na UR parece provocar um efeito plastificante sobre os filmes. Há um aumento na saturação de moléculas de água no meio e os filmes absorvem estas moléculas, aumentando o volume livre entre as cadeias poliméricas, causando uma diminuição no módulo de Young e tensão máxima e um aumento na alongação dos filmes. Comportamentos similares, avaliando a influência de diferentes umidades relativas nas propriedades mecânicas de filmes poliméricos, foram observados pelos autores Audic e colaboradores [127] em filmes de caseinato de sódio, por Debeaufort e colaboradores [76] utilizando filmes de metilcelulose e Mali e colaboradores [78] em filmes de amido.

Entre os filmes avaliados a diferença no efeito plastificante por moléculas de água é mais pronunciada no filme de composição 50/50, provavelmente devido a sua característica morfológica, que será discutida a seguir.

4.5. Absorção de vapor de água

As curvas de absorção de água para filmes de CMC, AS e mistura CMC/AS (50/50) nas umidades relativas de 75% e 98% são mostradas na Figura 11.

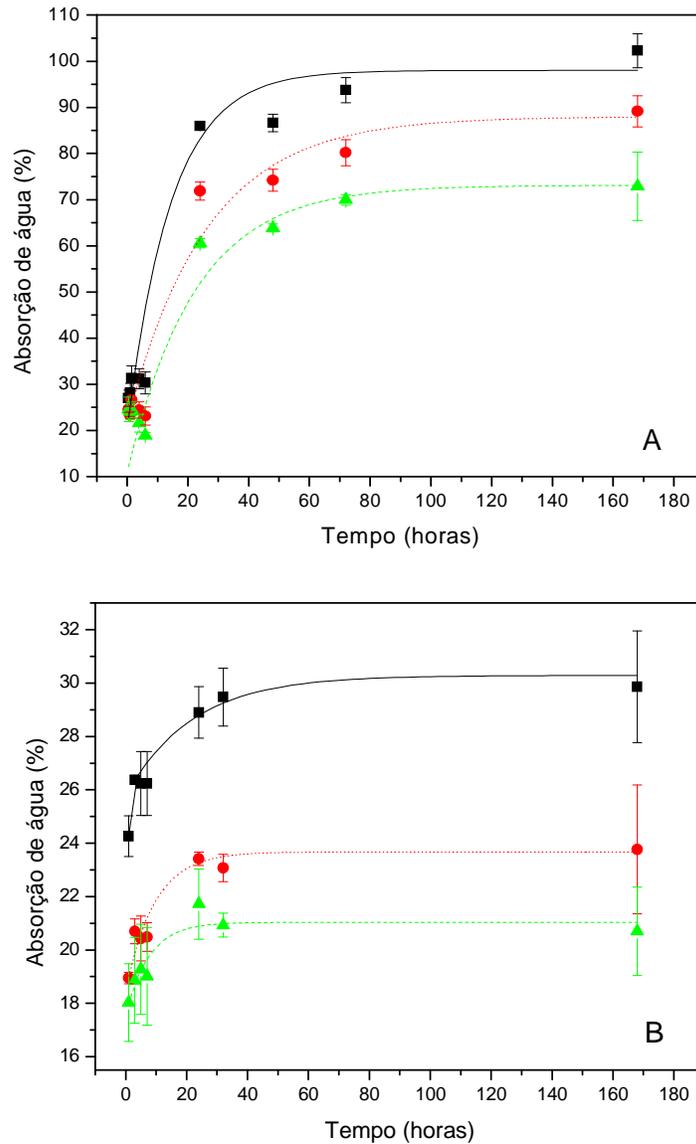


Figura 11: Absorção de vapor de água nas umidades relativas de 98% (A) e 75% (B) dos filmes de CMC/AS: (!) 100/0; (,) 50/50 e (7) 0/100.

Em ambas as umidades relativas, 75 e 98%, já que não foi observada absorção na UR 43%, a mesma sequência em termos de absorção de água foi observada, refletindo claramente a maior afinidade do filme de composição 100/0

(CMC) ao vapor de água. Na umidade relativa de 98% o filme de CMC apresentou uma absorção de aproximadamente 100%, reduzindo para somente 30% na UR 75%. Para o filme de composição 0/100 (AS) a absorção de água nas umidades de 98 e 75% foi de 65 e 22%, respectivamente, correspondendo a aproximadamente 50% da absorção determinada para o filme de CMC. A mistura CMC/AS 50/50 mostrou um comportamento intermediário ao dos biopolímeros puros, ou seja, a absorção alcançou aproximadamente 90% na UR 98% e 25% na UR 75%.

Filmes de alginato de sódio/pectina foram analisados por Lima e colaboradores [128, 129]. Os autores encontraram valores de absorção de água para filmes alginato puro (UR 75%) em torno de 47% e para filmes de pectina pura 30%. Estudos realizados por Roy e colaboradores [130] em filmes de glúten de trigo, mostraram valores de absorção água de 25% e 38% em umidades relativas de 75% e 84%, respectivamente.

4.6. Permeação a vapor de água

Os resultados de permeação mostrados na Tabela 6 foram analisados estatisticamente pela regressão de quadrados médios (teste Tukey $P < 0,05$). De acordo com a análise é possível comprovar diferenças significativas entre a permeabilidade de cada filme polimérico e em relação as diferentes umidades relativas. Analisando separadamente cada umidade, observa-se que na UR 43%, a permeabilidade do filme de composição 100/0 difere estatisticamente dos filmes 50/50 e 0/100 que apresentam valores iguais estatisticamente. Na UR 75% a diferença entre as permeabilidades dos filmes 100/0 e 50/50 não foram significativas, porém, estes diferem estatisticamente da permeabilidade do filme de 0/100. Na UR 98%, os valores de permeabilidade são estatisticamente diferentes para os três filmes, sendo que a mistura 50/50 apresenta a maior valor de permeação ao vapor de água, o que pode estar relacionado a morfologia deste filme, que será discutido a seguir.

Na comparação dos filmes individuais com as diferentes umidades relativas estudadas, tem-se que os valores de permeabilidade encontrados para os filmes de composição 100/0 e 50/50 diferem estatisticamente em todas as UR. Para o filme de 0/100 os resultados encontrados nas umidades de 43 e 75% não foram

significativamente diferentes, porém estes valores são estatisticamente diferentes dos valores obtidos na UR 98%.

Tabela 6: Permeabilidade a vapor de água dos filmes CMC/AS nas composições 100/0, 50/50 e 0/100 em diferentes umidades relativas.

Filmes	UR 43%	UR 75%	UR 98%
CMC/AS	WVP ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	WVP ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	WVP ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
100/0	$5,4 \times 10^{-11}$	$9,8 \times 10^{-11\text{B}}$	$9,9 \pm \times 10^{-11}$
50/50	$8,0 \times 10^{-11\text{A}}$	$10,3 \times 10^{-11\text{B}}$	$10,7 \pm \times 10^{-11}$
0/100	$7,6 \times 10^{-11\text{Aa}}$	$7,8 \times 10^{-11\text{a}}$	$8,7 \times 10^{-11}$

Letras iguais – resultados não diferem estatisticamente (teste Tukey $P < 0,05$).

Letra maiúscula - estatística entre linhas; letra minúscula - estatística entre colunas

Os valores encontrados foram similares aos determinados por Cheng e colaboradores [131,132] no estudo WVP e absorção de vapor de água de filmes obtidos a partir de CMC/konjac glucomannan/ácido palminoléico ou KOH em umidade relativa de 22%. Os Valores de WVP encontrados para os filmes contendo CMC variaram de $1,19$ a $1,92 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. Já os valores de absorção de vapor de água encontrados para filmes contendo CMC a UR de 75% foram em torno de 19% [131]. Turnan e colaboradores [77] avaliaram o efeito de diferentes concentrações de filmes de metilcelulose nas propriedades de permeação de vapor de água a UR de 52%. O valor encontrado para o filme com concentração de 1,5 % de MC foi de $5,98 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ valor similar ao valores determinados no presente estudo. Valores similares de WVP também foram encontrados por Park e colaboradores [133] em biofilmes de zeína de milho, metilcelulose e hidroxipropilcelulose a UR 84%, os valores foram $11,6 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, $9,2 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, e $11 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ respectivamente.

4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Na Figura 12 são mostradas as micrografias das superfícies (a, b e c) e fraturas (a', b' e c') obtidas por análises de microscopia eletrônica de varredura para

os filmes desenvolvidos nas composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, respectivamente.

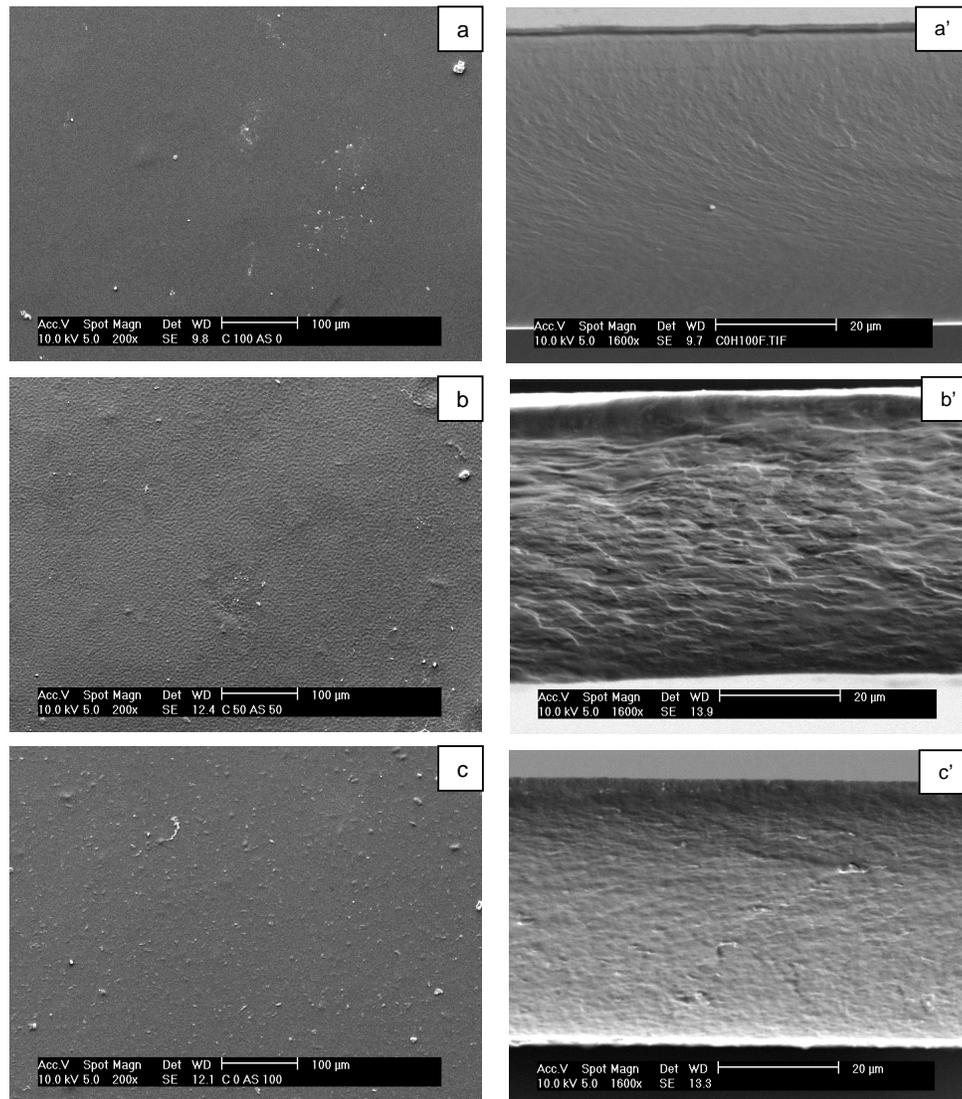


Figura 12: Micrografia das superfícies (a, b e c) e das fraturas (a', b' e c') dos filmes de CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 respectivamente.

Pode-se perceber pela análise de superfície destas micrografias que o filme de composição 100/0 (a), CMC puro, apresenta-se homogêneo e sem presença de rugosidades, enquanto que o filme de composição CMC/AS 50/50 (b) e o filme de 0/100 (c), AS puro, apresenta rugosidades em suas superfícies. As micrografias a', b' e c' mostram as fraturas dos filmes e confirmam o que foi observado nas micrografias de superfícies dos filmes, onde, o filme de composição 100/0 (a') mostra-se mais denso e sem rugosidades e o filme CMC/AS 50/50 (b') apresenta

maior rugosidade que o filme 0/100 (c'). Esse aumento na rugosidade, principalmente na fratura do filme, pode ser atribuída à ausência de interações forte entre os dois polímeros como previamente discutido na análise de infravermelho. Essa característica na morfologia do filme CMC/AS 50/50 foi, possivelmente, responsável pelos valores encontrados nos estudos de propriedades mecânicas, e estudo das propriedades de permeação de vapor de água.

Essas rugosidades apresentadas pelo filme de CMC/AS 50/50 podem ser ideais para os processos de incorporação e liberação de princípios ativos.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

APLICAÇÃO DOS FILMES SEM AGENTES ADITIVOS EM PROCESSOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE POTÁSSIO

Os resultados apresentados neste capítulo tratam, a princípio, da aplicação dos filmes de composição CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 como sistemas de liberação controlada de potássio em solos arenosos. A avaliação prévia da aplicação dos filmes em liberação controlada do nutriente foi realizada utilizando uma quantidade fixa de potássio, 120 mg/filme. Em uma segunda etapa da aplicação destes filmes, foi escolhida a composição CMC/AS 50/50, avaliando-se a incorporação e liberação de 120, 240, 360 e 480 mg/filme.

5.1. Filmes nas composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 com a incorporação de 120 mg de potássio.

5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 13 são mostradas as micrografias da superfície (d, e, f) e fraturas (d', e', f') dos filmes obtidos nas composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, com a incorporação de 120mg potássio/filme. Com o objetivo de comprovar a incorporação do K no interior (fratura) dos filmes foram realizadas análises químicas qualitativas com o auxílio da microsonda de energia dispersiva (EDS) (Figura 14).

A comparação entre as micrografias das superfícies dos filmes obtidas sem a incorporação de potássio (Figura 12, Capítulo 4) e as obtidas com a incorporação mostra claramente a formação de cristais de cloreto potássio na superfície de ambos os filmes. Nas micrografias das fraturas dos filmes (d', e', f') pode-se observar uma camada densa de cristais localizada principalmente na região superficial dos mesmos. Provavelmente, os cristais foram formados por se tratar de um processo de secagem que inicia nas camadas mais externas dos filmes (superfície da solução filmogênica) sugerindo que a solução mais interna migre para a superfície antes da evaporação, o que justifica a maior concentração de cristais na superfície dos filmes.

No filme CMC/AS 50/50 (e') um maior número de pequenos cristais foram observados dispersos nas fraturas.

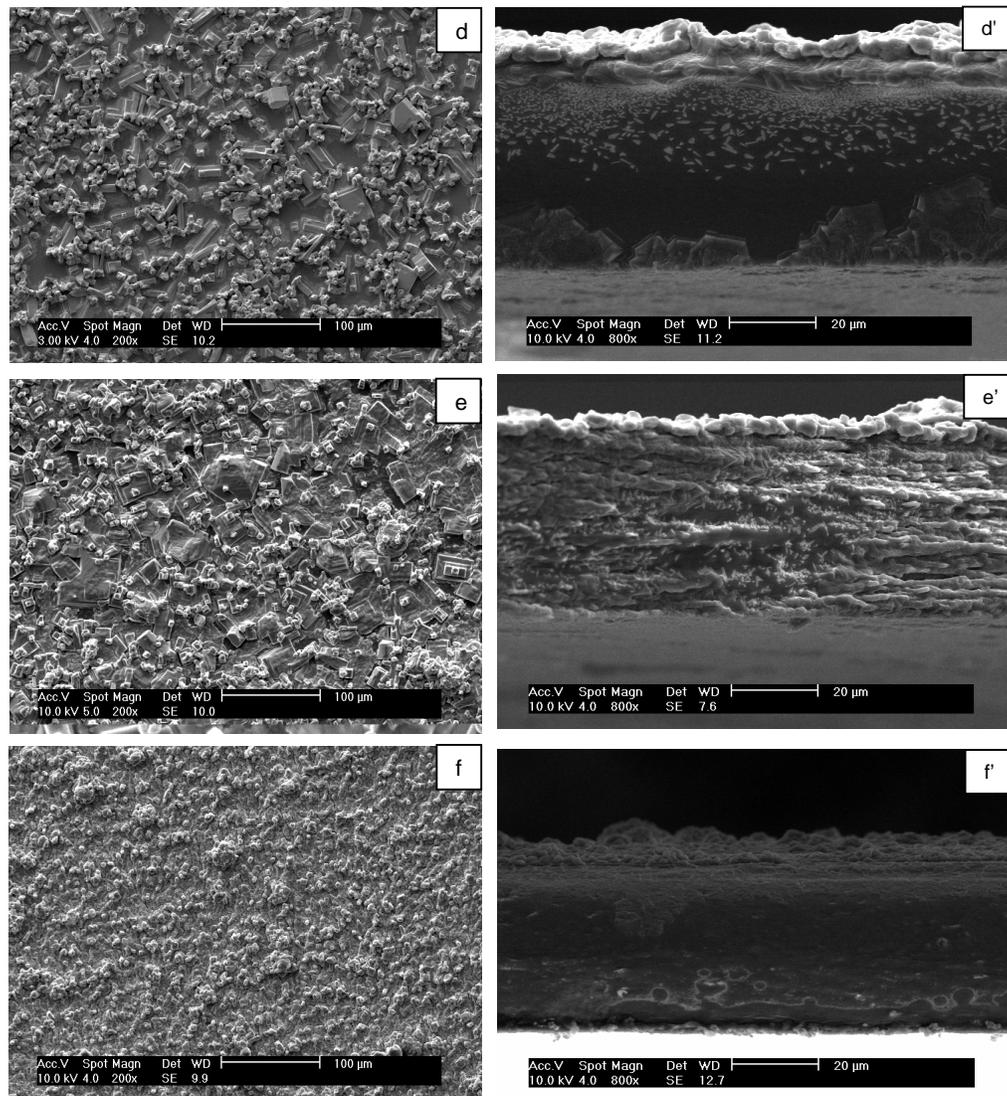


Figura 13: Micrografia das superfícies (d, e, f) e das fraturas (d', e', f') dos filmes CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, respectivamente, com a incorporação de 120 mg de potássio.

As análises de EDS realizadas nas fraturas dos filmes (Figura 14) mostram uma maior quantidade de potássio internamente nos filmes de composição CMC/AS 50/50 e 0/100 (Figura 14, B e C). A quantificação de K nos filmes foi estimada em 26,6 % do total de íons detectados para o filme 100/0. Analisando a fratura do filme 0/100 a porcentagem de potássio foi estimada em 37,7%, aproximadamente 10% a

mais que o filme 100/0, tornando evidente a maior distribuição de cristais na superfície destes filmes.

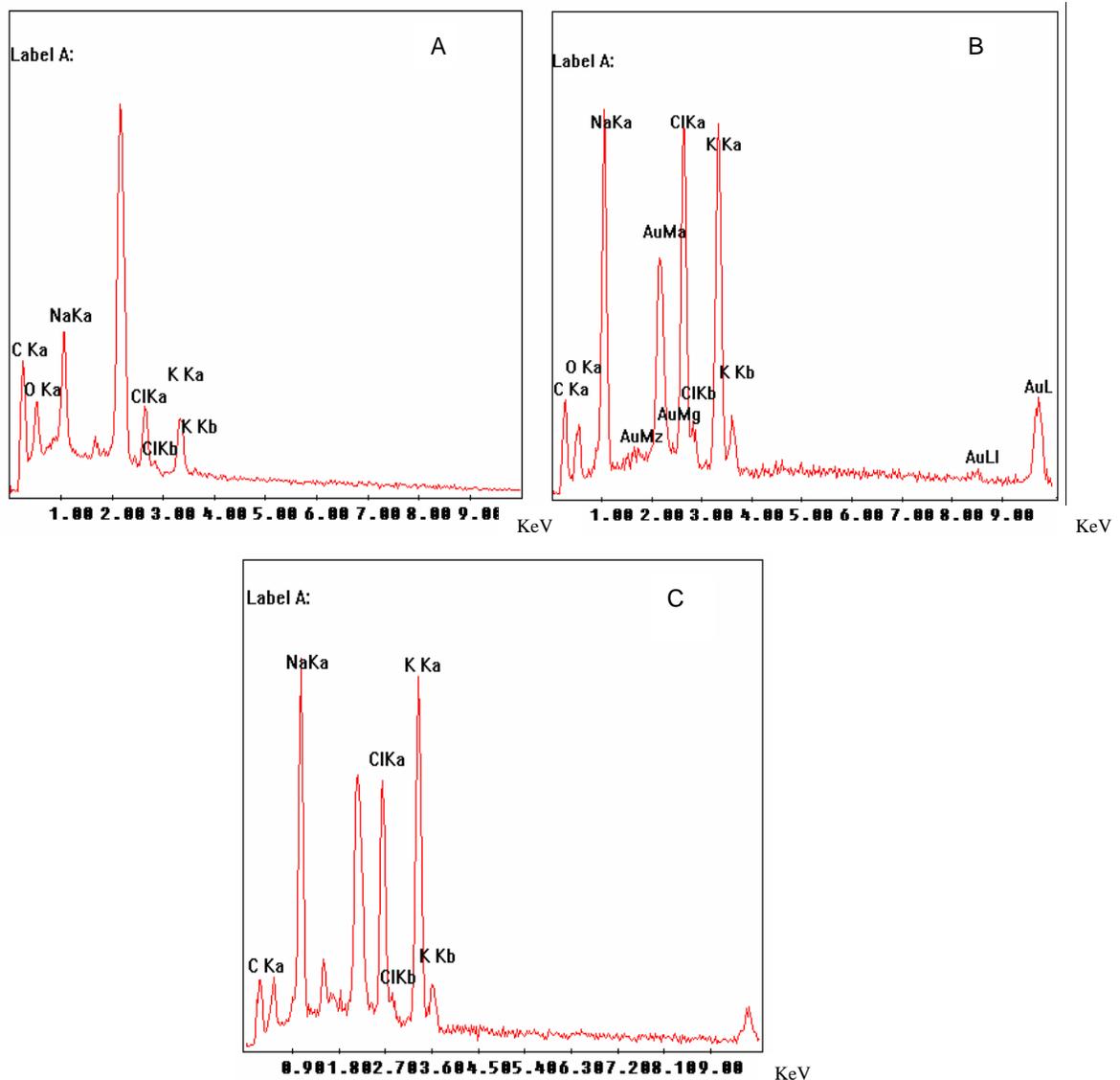


Figura 14: Espectros obtidos através da microsonda de energia dispersiva (EDS) para a fratura dos filmes com potássio de composição CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 A, B e C, respectivamente.

Um comportamento diferente foi observado no filme de composição 50/50 (e'). A quantificação de potássio na fratura deste filme foi de aproximadamente 45%, mostrando uma distribuição mais homogênea de cristais em toda região de fratura

do filme, provavelmente favorecida pela rugosidade apresentada pelo filme nesta composição (Figura 12, Capítulo 4).

5.1.2. Eficiência de incorporação do potássio nos filmes

Os resultados obtidos na determinação da eficiência de incorporação de potássio pelos filmes estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7: Eficiência de incorporação de potássio nos filmes

Filmes	mg de K	Eficiência de incorporação (%)
CMC	102,15 ±4,28	85,12
50/50	103,51 ±2,61	86,26
AS	100,03 ±3,39	83,36

Analisando os resultados obtidos, Tabela 7, verifica-se que a quantidade de potássio incorporada nos filmes foi de aproximadamente 100mg, ou seja, houve uma eficiência de incorporação de K pelos filmes em torno de 85%. Aouana e colaboradores [134] em hidrogéis a partir de poliacrilamida para liberação de potássio e amônio e obtiveram eficiência de incorporação de 78,2 a 83,0% para o potássio e 62,1 a 81,1% para o amônio. Por outro lado, uma eficiência de encapsulação de 53-81% para uréia foi obtida por Chen e colaboradores [25] em filmes de amido e poli-ácido-lático.

5.1.3. Processos de Lixiviação

A partir dos dados obtidos nos processos de lixiviação ou chuva simulada, foi possível a construção do gráfico mostrado na Figura 15. Este gráfico mostra o comportamento da liberação de potássio, 120 mg/coluna, aplicado diretamente no solo, a partir de uma solução de KCl, e incorporado nos filmes de composição CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100.

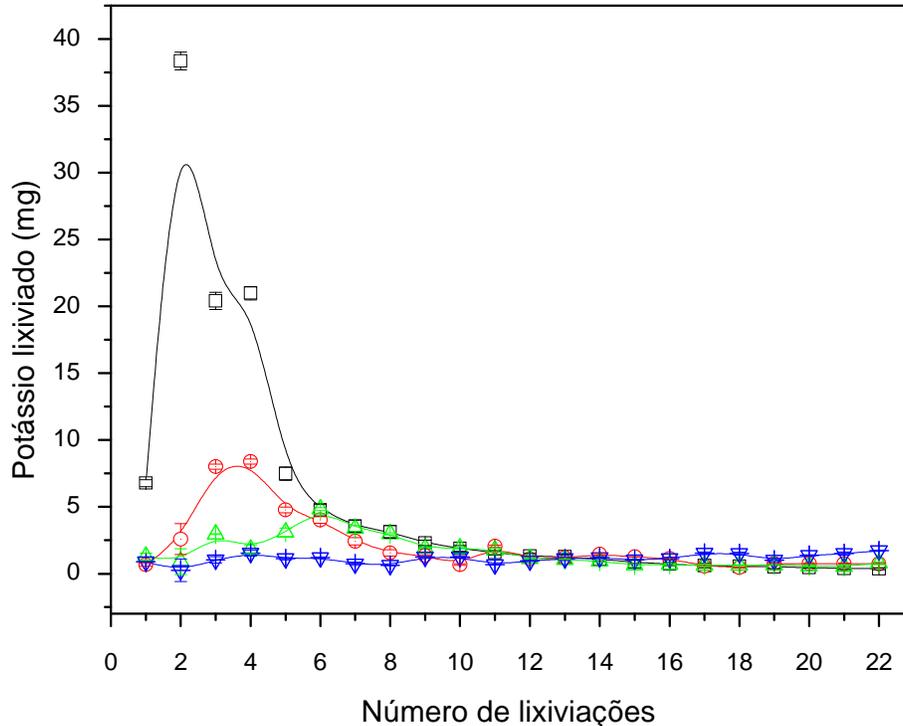


Figura 15: Perfil de liberação de potássio (K), 120 mg/coluna, incorporado diretamente na areia através de uma solução de KCl (∇) e incorporado nos filmes de composição CMC/AS 100/0 (X), 50/50 (—) e 0/100 (X).

Os resultados mostraram que houve grande diferença entre a quantidade de K liberada quando há a incorporação deste nos filmes e quando há a incorporação direta de KCl, principalmente nas primeiras lixiviações. Quando o potássio é incorporado diretamente no solo, os valores de liberação de mg de potássio nas primeiras lixiviações são grandes, com pico de liberação na segunda lixiviação de 40 mg de potássio, cerca de 30% de todo o potássio disponível para liberação. Os valores de liberação de potássio para os filmes não passam de 8 mg, o que mostra uma liberação mais controlada do nutriente incorporado.

Este resultado evidencia a importância e a eficiência da incorporação deste nutriente nos filmes e o quanto gradativa se tornou a liberação do K. Quando há incorporação nos filmes observa-se que houve um comportamento similar ao longo do tempo do experimento, sendo que filme de composição 50/50 mostrou maior

liberação de potássio nas primeiras lixiviações. Aparentemente, a miscibilidade parcial entre os componentes promoveu a formação de uma matriz com maior rugosidade, favorecendo, conseqüentemente, a liberação do nutriente. Esta característica é importante, pois permite utilizar diferentes condições de liberação do potássio neste sistema.

A Figura 16 mostra o gráfico resultante da soma do potássio liberado em função das lixiviações, quando incorporado nos filmes (composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100) e quando incorporado diretamente no solo arenoso. O aspecto interessante a ser avaliado é a diferença significativa no processo de liberação do K incorporado nos filmes em relação ao incorporado diretamente no solo, ou seja, um processo similar ao método padrão de adubação no qual o nutriente é disposto diretamente no solo. Na adição direta do potássio no solo ocorre uma alta liberação deste nutriente nas primeiras lixiviações (aproximadamente 90% nas primeiras dez lixiviações), fato este que pode causar perda do mesmo no processo de liberação. Já nos filmes com potássio incorporado, a liberação ocorre de forma mais gradual, aproximadamente 20% para o filme de composição 50/50 nas primeiras dez lixiviações, possibilitando, dessa forma, um melhor aproveitamento do potássio pelas plantas.

A Tabela 8 mostra o somatório total do potássio lixiviado. A partir destes dados, constatou-se uma grande diferença na liberação do potássio incorporado diretamente no solo e o do potássio incorporado nos filmes. Considerando, ainda, que para cada tratamento foram utilizadas cerca de 100 mg de potássio (no caso dos filmes), pode-se perceber que a quantidade de potássio incorporado diretamente no solo liberado ao final das lixiviações foi de cerca de 100% para a incorporação direta, e de aproximadamente 34,4%, 45% e 24,6% para os filmes de composição CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, respectivamente.

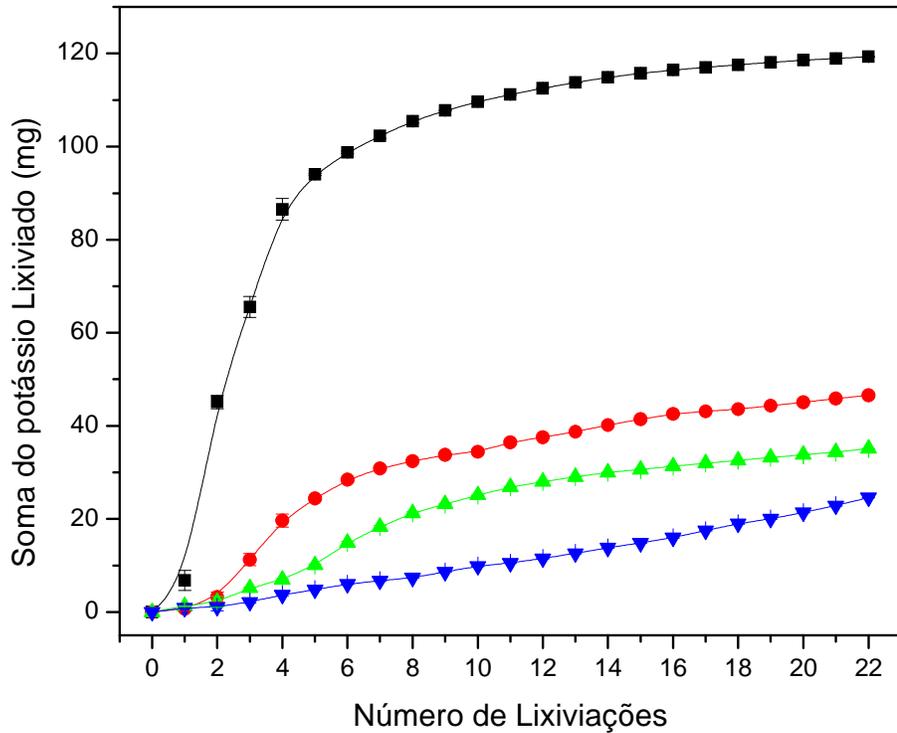


Figura 16: Soma de potássio lixiviado, 120 mg/coluna, incorporado diretamente na areia através de uma solução de KCl (!) e incorporado nos filmes de composição CMC/AS 100/0 (7), 50/50 (,) e 0/100 (B).

Observou-se ainda que o potássio remanescente no solo foi bem maior nas colunas que utilizavam os filmes do que naquela que utilizava o KCl (Tabela 8) mostrando desta forma que os filmes são eficientes na liberação do nutriente e ao mesmo tempo são capazes de manter o potássio por um tempo maior no solo, o que disponibiliza este nutriente por um tempo maior para a absorção deste pela planta.

Tabela 8: Quantidade de K contida no solo, nas lixiviações e soma total.

Tratamentos	mg de K lixiviado	mg de K no solo	Soma mg de K
KCl	121,30 ± 10,82	10,17 ± 0,23	131,30 ± 11,05
100/0	35,19 ± 3,29	54,53 ± 1,36	89,72 ± 4,65
50/50	46,57 ± 3,23	49,83 ± 1,99	96,40 ± 5,22
0/100	24,58 ± 2,62	59,20 ± 2,46	83,78 ± 5,08

A partir da soma de mg de potássio (lixiviado e remanescente na areia) pode-se constatar que houve no caso da incorporação dos filmes uma perda de cerca de 12, 7 e 16 mg de potássio para os filmes CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, respectivamente. Esses valores podem estar relacionados a eventuais perdas de potássio nos processos de leitura em fotômetro, tendo em vista que as leituras foram feitas em dias e sob condições diferentes.

Considerando não haver grande diferença na quantidade de potássio liberada entre os filmes optou-se em utilizar o filme de composição 50/50 para análise mais detalhada da liberação variando-se, neste caso, a quantidade de potássio incorporada.

5.2. Filmes na composição 50/50 contendo 120mg, 240mg, 360mg, 480mg de potássio/ filme.

Nesta etapa, foi avaliado o processo de liberação de diferentes quantidades de potássio incorporado no filme de composição CMC/AS 50/50. Este estudo visa a determinação do perfil de liberação com maior proporção de nutriente, possibilitando, dessa forma, a escolha da liberação adequada de acordo com a necessidade de absorção deste pelas plantas.

5.2.1. Eficiência de incorporação do potássio nos filmes

Os resultados obtidos na determinação da eficiência de incorporação de diferentes quantidades de potássio pelos filmes CMC/AS 50/50 estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9: Eficiência de incorporação de potássio nos filmes

Filmes	mg de potássio	Eficiência de incorporação (%)
50/50 120mg	103,51 ± 2,61	86,25 ± 5,57
50/50 240mg	206,50 ± 1,54	86,04 ± 2,15
50/50 360mg	322,40 ± 27,55	89,11 ± 3,69
50/50 480mg	445,63 ± 36,09	92,84 ± 19,61

Conforme observado na Tabela 11, a eficiência de incorporação ficou na faixa 86,0-92,8%, que são valores concordantes com os encontrados na literatura [79,117] e já apresentados no 5.1.2.

5.2.2. Processos de lixiviação

A partir dos dados obtidos nos processos de lixiviações, chuva simulada, foi possível a construção do gráfico mostrado na Figura 17. Este gráfico mostra o comportamento da liberação de potássio (K), 120, 240, 360 e 480 mg/coluna, incorporado diretamente no solo arenoso através de uma solução de KCl (Figura 17 A), e incorporado nos filmes de composição CMC/AS 50/50 (Figura 17 B).

Conforme se observa na Figura 17 (A e B) ocorreu uma grande liberação do potássio nas quatro primeiras lixiviações (duas semanas iniciais) quando este foi incorporado diretamente no solo (A), em relação ao potássio incorporado nos filmes (B). Por exemplo, com a incorporação de potássio diretamente no solo, a quantidade de potássio lixiviado (mg), principalmente quando se tem uma maior quantidade incorporada, é muito alta, ou seja, a planta não é capaz de absorver todo o nutriente podendo ocasionar perdas do mesmo. Por exemplo, os picos de liberação na segunda lixiviação correspondem a aproximadamente 40, 100, 180 e 250 mg para as quantidades de 120, 240, 360 e 480 mg, respectivamente, de K incorporado diretamente no solo, o que equivale a uma liberação de cerca de 30%, 42%, 50% e 52% de todo o potássio disponível em apenas uma lixiviação.

No caso da incorporação do potássio nos filmes (Figura 17B) não são observados grandes picos de liberação. Neste caso, a liberação ocorre mais lentamente, sugerindo uma maior eficiência no processo de liberação (liberação

controlada) do potássio pelos filmes, permitindo desta forma um maior aproveitamento do mesmo pelas plantas.

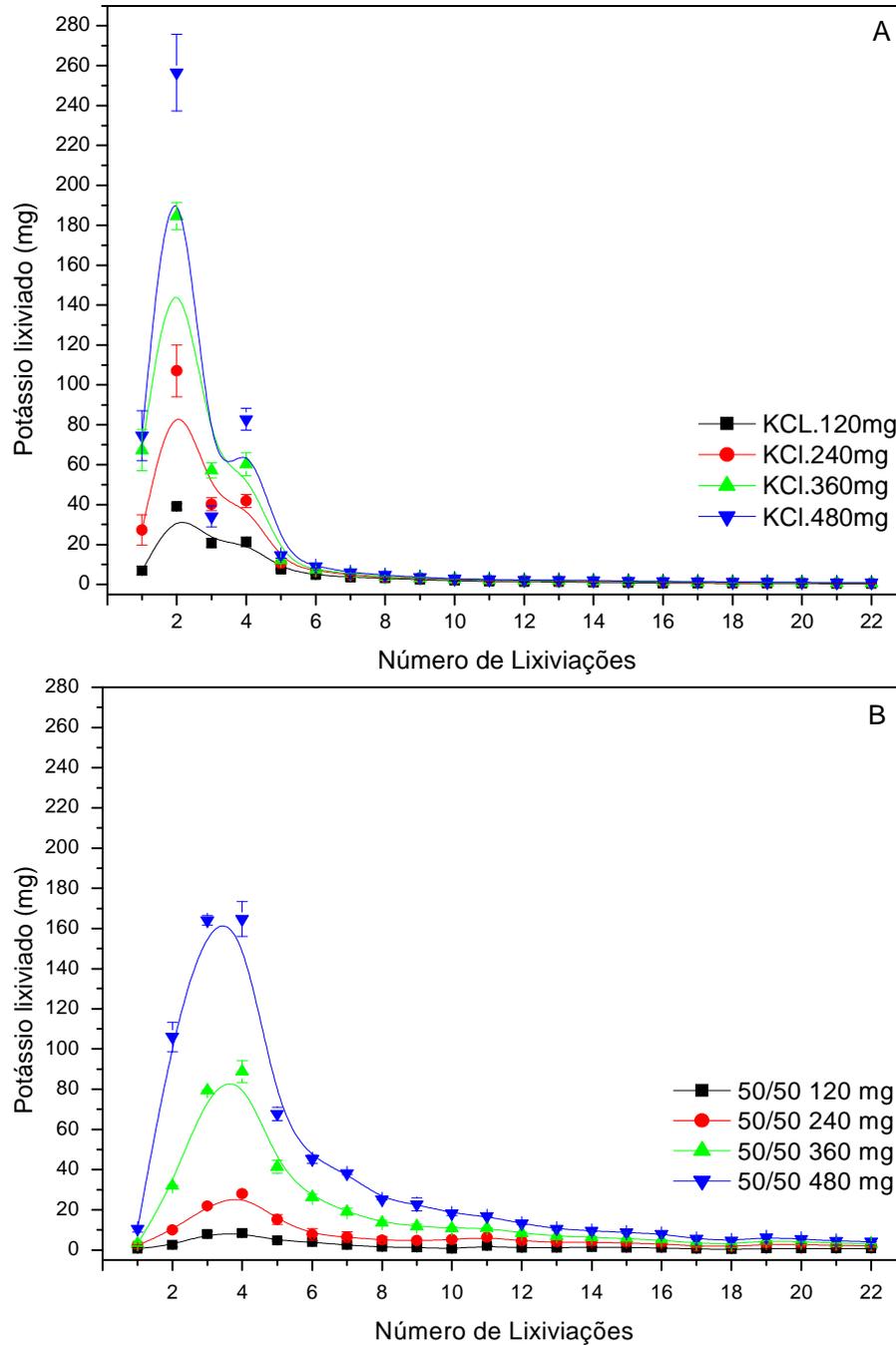


Figura 17: Perfil de liberação de potássio incorporado diretamente em solo arenoso (A) e nos filmes poliméricos (50/50) (B) em diferentes concentrações (120mg, 240mg, 360mg e 480mg), após 22 lixiviações.

A Figura 18 mostra o gráfico resultante da soma do potássio liberado, quando incorporado no solo arenoso (Figura 18A) e nos filmes (Figura 18B) ao longo do total de lixiviações. Através da análise dos gráficos apresentados nesta Figura pode se perceber a eficiência do processo de liberação do potássio incorporado nos filmes em relação ao método padrão de adubação (quando o nutriente é disposto diretamente no solo).

Analisando a quantidade de potássio liberada quando o potássio é incorporado diretamente no solo arenoso pode-se afirmar que 77% do potássio incorporado na concentração de 120mg, é liberado até a quinta lixiviação (duas semanas iniciais) enquanto para o filme com a mesma quantidade de potássio incorporado somente 23,6% foi liberado no mesmo período. Por outro lado, para as adições diretas de 240, 360 e 480 mg de potássio no solo arenoso, aproximadamente 85%, 97% e 94%, de liberação até a quinta lixiviação, respectivamente. Para as mesmas incorporações nos filmes, as liberações foram 26%, 53% e 58%, respectivamente.

Nas quantidades de 120 e 240 mg de potássio incorporados nos filmes, o potássio lixiviado até a quinta lixiviação é cerca de 3 vezes menor do que na incorporação direta do nutriente nestas mesmas quantidades, para as demais quantidades (360 e 480 mg) essa diferença chega a ser duas vezes menor do que o método tradicional de adubação. Os resultados mostram que os filmes são eficientes na liberação controlada do potássio. Há um aumento da liberação de potássio lixiviado com o aumento de quantidades de potássio nos filmes e este fato deve-se, provavelmente, a saturação de potássio nos filmes, que ocorre principalmente na superfície destes, o que facilita a lixiviação do nutriente.

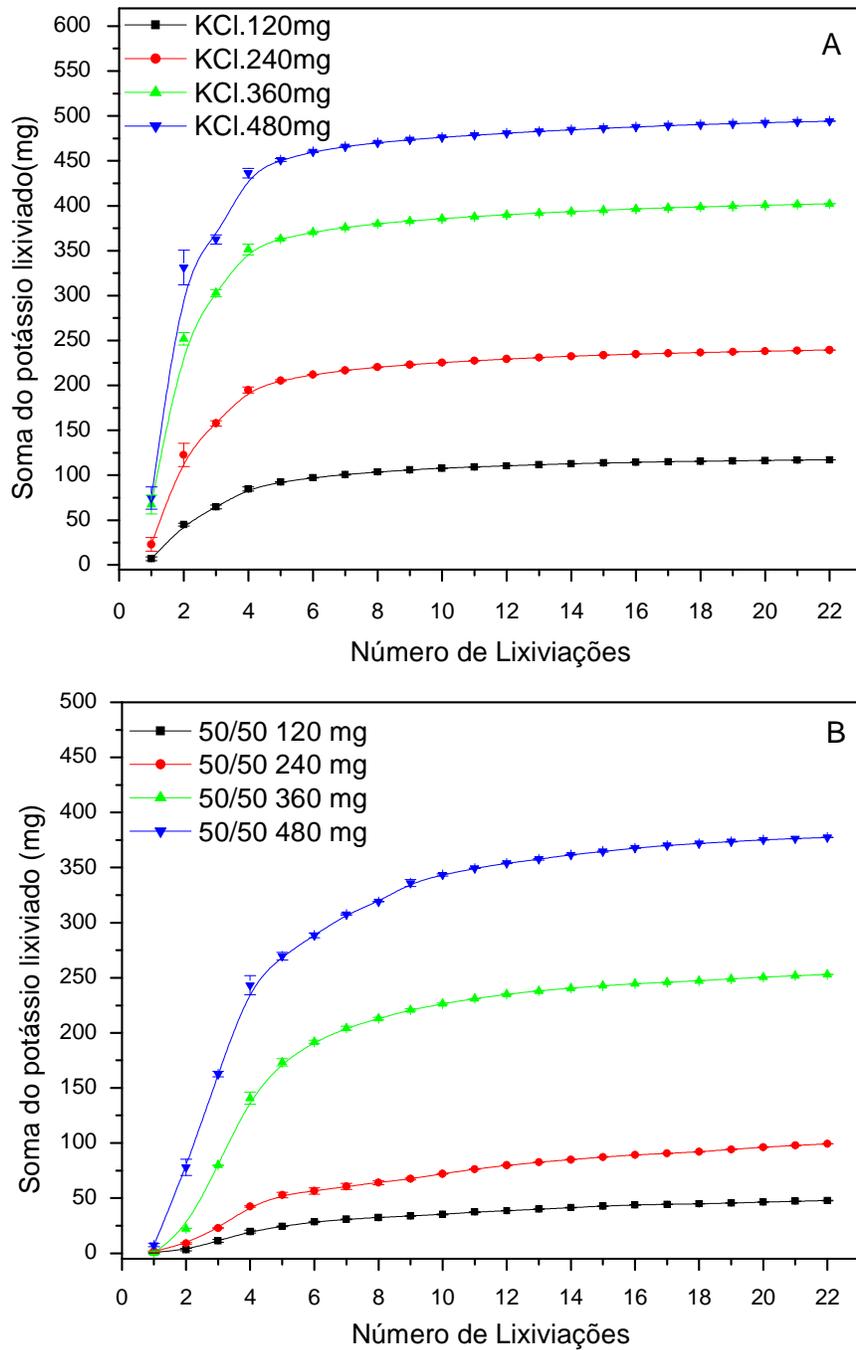


Figura 18: Perfil de liberação, soma de potássio liberado quando incorporado diretamente em solo arenoso (A) e nos filmes poliméricos (50/50) (B) em diferentes concentrações (120mg, 240mg, 360mg e 480mg), após 22 lixiviações.

Na Tabela 10 encontram-se descritos a quantidade total de potássio, potássio liberado na percolação da água mais a quantidade de potássio contida no solo arenoso das colunas, liberada no final das 22 lixiviações.

Tabela 10: Quantidade de K contida no solo, nas lixiviações e soma total.

Tratamentos	mg de K lixiviado	mg de K no solo	mg total de K
KCl 120mg	117,16 ± 7,42	14,23 ± 0,23	131,39 ± 7,65
KCl 240mg	239,34 ± 11,37	21,03 ± 0,57	260,37 ± 11,94
KCl 360mg	402,25 ± 40,90	29,03 ± 0,33	431,28 ± 41,23
KCl 480 mg	494,26 ± 55,94	44,87±1,34	539,13 ± 57,28
50/50 120mg	46,57 ±8,65	49,83 ± 1,99	96,40 ± 5,22
50/50 240mg	99,26 ±16,73	68,23 ±5,14	167,50 ± 21,87
50/50 360mg	246,26 ±18,52	41,97 ±3,27	288,22 ± 21,79
50/50 480mg	368,34 ±33,78	75,03 ±2,61	443,37 ± 36,39

Observa-se na Tabela 10, que todo o potássio incorporado diretamente no solo foi perdido por lixiviação. Pode-se ainda perceber que, neste caso, a quantidade lixiviada foi superior a quantidade de potássio teoricamente incorporada. Esses valores podem estar relacionados a possíveis liberações de potássio em minerais do solo que apresentam potássio em sua estrutura, tais como micas.

Para os filmes, o comportamento foi diferente, pois ao final das 22 lixiviações, houve uma lixiviação total para os filmes com incorporação de 120mg, 240mg, 360mg e 480mg de incorporação de potássio de cerca de 45%, 48%, 76% e 83% respectivamente. Isso demonstra que após 22 lixiviações (aproximadamente 55 dias) as blendas continuam liberando potássio. Os filmes com 120mg e 240mg de potássio apresentaram maior quantidade de potássio disponível para liberação, ou seja, resta ainda uma maior porcentagem de potássio remanescente no solo (Tabela 10), frente à quantidade incorporada, cerca de 55 e 52% após as 22 lixiviações, enquanto que para os filmes com 360mg e 480mg de potássio cerca de 45 e 17%.

Tendo em vista os resultados obtidos, a partir desta etapa optou-se em se trabalhar com os filmes de composição 50/50 e com as incorporações de 240 e 360 mg de potássio, principalmente pelo fato destes filmes terem demonstrado bons perfis e controle de liberação do nutriente incorporado.

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 19 são mostradas as micrografias obtidas por análises de microscopia eletrônica de varredura para os filmes desenvolvidos na composição CMC/AS 50/50 com incorporação de 240 e 360 mg de potássio. As micrografias a, b mostram a morfologia da superfície dos filmes e as micrografias c e d a fratura dos mesmos.

Pode-se perceber que com o aumento da quantidade de potássio incorporado aos filmes, há um aumento na formação dos cristais presentes na superfície dos mesmos. A análise da fratura destes filmes mostra a presença destes cristais sob as superfícies, além de pontos brancos atribuídos a pequenos cristais de potássio no interior destes filmes, conforme detectado anteriormente, Figura 13.

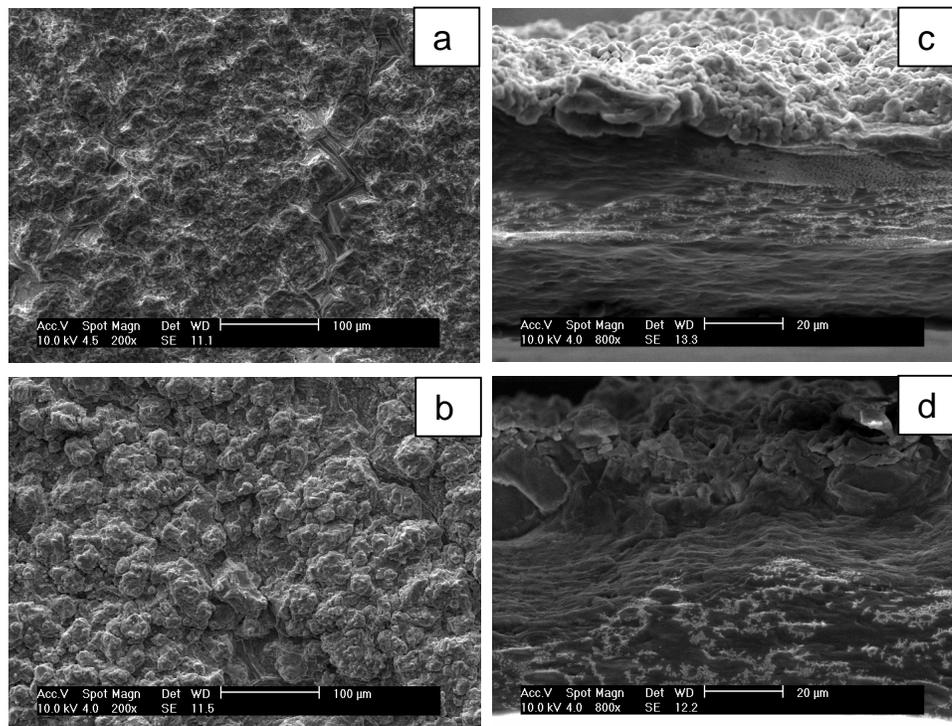


Figura 19: Micrografia das superfícies (a, b) e das fraturas (c, d) dos filmes de CMC/AS 50/50, com a incorporação de 240 e 360 mg de potássio, respectivamente.

5.3. Mecanismo de Liberação

O mecanismo de liberação para os filmes com incorporação de potássio foi analisado considerando a equação da lei de potência (Equação 19) e o coeficiente de difusão do potássio através da matriz polimérica foi determinado utilizando a Equação 20.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k t^n \quad (19)$$

$$D = \frac{k^2 \pi l^2}{16} \quad (20)$$

A Tabela 11 mostra os parâmetros cinéticos determinados a partir da lei de potência e difusão de potássio pelos filmes.

Tabela 11: Parâmetros cinéticos para liberação de potássio determinados a partir da lei de potência.

Composição dos filmes/ K incorporado	k (dia ⁻¹)	n	r ²	D(x 10 ⁸) (cm ² dia ⁻¹)
100/0 / 120 mg	0,0057	1,10	0,9721	0,016
0/100 / 120 mg	0,0021	1,19	0,9950	0,002
50/50 / 120 mg	0,0948	0,40	0,9920	4,40
50/50 / 240 mg	0,0845	0,44	0,9967	3,50
50/50 / 360 mg	0,1908	0,20	0,9708	17,8
50/50 / 480 mg	0,1742	0,22	0,9574	14,8

A regressão linear obtido através do gráfico de aplicação da lei de potência mostra um r² entre 0,95 e 0,99 para os filmes. Comparando os valores de k e D é possível observar que a liberação de potássio é mais lenta para os filmes de composição 100/0 e 0/100 com a incorporação de 120mg de potássio. Por exemplo, o coeficiente de difusão para o filme de composição 50/50 com a mesma incorporação de potássio é cerca de 2200 vezes maior do que o do filme de composição 0/100, sugerindo uma mudança significativa nas propriedades do filme com a mistura dos biopolímeros CMC e AS. Considerando a morfologia dos filmes

(Figura 12 - Capítulo 4 e Figura 13 - Capítulo 5) que mostra superfície e fratura com rugosidades para o filme de composição 50/50 frente aos filmes puros, característica que possivelmente, favorece o processo de liberação do nutriente incorporado neste filme. Como explicado anteriormente por análise de infravermelho (item 4.1 - Capítulo 4) não existem fortes interações entre os polímeros na mistura 50/50 o que sugere uma estrutura polimérica mais aberta formada pela falta de fortes interações. No estudo de permeação de vapor de água foram obtidos valores maiores de permeação para o filme de composição 50/50 frente aos filmes puros, (item 4.6. - Capítulo 4), o que reforça a ausência de fortes interações e estrutura polimérica mais aberta.

O mecanismo de liberação foi avaliado através do expoente (n), que associa o mecanismo de liberação de potássio através das matrizes poliméricas. Para os filmes de composição 100/0 e 0/100 com a incorporação de 120 mg de potássio, os valores de n obtidos foram de 1,10 e 1,19, respectivamente. Os valores de n maiores que 1 sugerem um mecanismo de liberação atribuído à associação dos mecanismos de difusão, de erosão e de relaxamento das cadeias e intumescimento [109,110]. Aparentemente, o processo de liberação ocorreu primeiramente pela permeação de água através da matrix polimérica densa dos filmes puros (Figura 12 - Capítulo 4 e Figura 13 - Capítulo 5), seguida de erosão (solubilidade) devido à presença de água.

Para os filmes de composição 50/50 com a incorporação de 120 e 240 mg de potássio os valores de n foram de 0,40 e 0,44 respectivamente, o que sugere um mecanismo típico de difusão. Como observado nas micrografias (Figura 12 - Capítulo 4 e Figura 13 - Capítulo 5), há um aumento na rugosidade e o filme de composição 50/50 mostra-se mais heterogêneo em comparação com os filmes 100/0 e 0/100. Como citado anteriormente, a análise de infravermelho para o filme de composição 50/50 sugere uma miscibilidade parcial na mistura, ocorrendo fracas interações entre os componentes puros e favorecendo uma formação de cadeias poliméricas mais abertas. Os resultados obtidos no estudo de permeação de vapor de água mostraram que a permeação foi facilitada em face desta característica do filme de composição 50/50, por estes motivos, a liberação de potássio, pode também ser favorecida.

Para os filmes de composição 50/50 com a incorporação de 360 e 480 mg de potássio os valores de n foram de 0,20 e 0,22 respectivamente. Valores experimentais de $n < 0,5$ podem ser um indicativo de que o principal mecanismo que

rege a liberação do AA é a associação de difusão parcial através de uma matriz intumescida e através de poros hidrofílicos [107]. Assim, a medida que a água da lixiviação foi adicionada ocorreu a difusão do potássio através do intumescimento das matrizes poliméricas. No caso destes filmes, ainda é possível se constatar que a difusão de potássio é cerca de quatro vezes maior do que os filmes com a incorporação de 120 e 240 mg de potássio. Esses valores estão possivelmente relacionados à saturação dos filmes pelo potássio incorporado, logo, há uma maior difusão pela maior quantidade de potássio contido nestes filmes.

As diferenças observadas no processo de liberação de potássio pelos filmes mostram que é possível a aplicação destes sistemas poliméricos com excelentes resultados em processos de liberação controlada de potássio em solos. Além do que, com o controle da liberação é possível diminuir substancialmente as perdas do potássio por lixiviação, em solos com pequena quantidade de cargas elétricas negativas, o que afeta financeiramente o agricultor, já que com a perda excessiva de nutrientes são necessárias várias aplicações para suprir a perda e manter a nutrição adequada das plantas.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

APLICAÇÃO DE FILMES SEM ADITIVOS EM PROCESSOS DE RECOBRIMENTO DE SEMENTES DE FEIJÃO

Os resultados apresentados neste capítulo tratam da aplicação de filmes sem aditivos em processos de recobrimento de sementes de feijão. Foram aplicados filmes nas composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, sem a presença de aditivos.

6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A eficiência do processo de recobrimento foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura considerando tanto a superfície, como a secção transversal das sementes. Embora visualmente fosse observado um aumento no brilho da superfície recoberta, a análise via microscopia eletrônica de varredura mostrou uma grande similaridade das superfícies recobertas com àquela não recoberta (Figura 20).

Aparentemente, com a presença do filme de composição 100/0 os filmes formados na superfície das sementes foram mais transparentes. No entanto, uma significativa modificação na superfície é observada quando o filme de composição 0/100 puro foi utilizado. Neste caso, a superfície apresenta-se mais homogênea e aparentemente com uma característica mais opaca. As diferenças observadas entre os filmes 100/0 e 0/100 devem estar associadas a diferenças na cristalinidade dos biopolímeros.

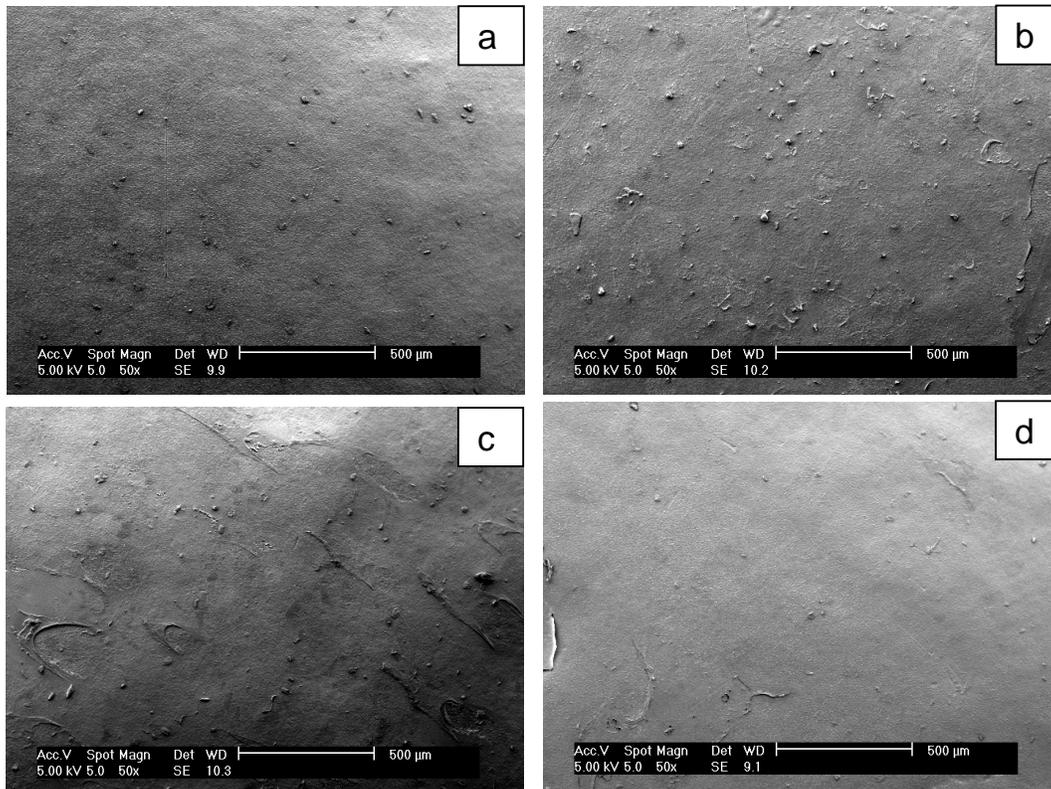


Figura 20: Micrografias das superfícies das sementes: (a) sem recobrimento e recobertas com soluções poliméricas CMC/AS: (b) 100/0, (c) 50/50 e (d) 0/100.

Com o objetivo de confirmar o recobrimento das sementes pelos filmes, foram obtidos espectros de microsonda de energia dispersiva (EDS) para monitorar a presença do íon sódio, presente em ambos os polímeros utilizados (Figura 21).

O aumento da intensidade do pico correspondente ao íon sódio nas superfícies recobertas, comparativamente a não recoberta, confirmou previamente a formação do filme na superfície das sementes.

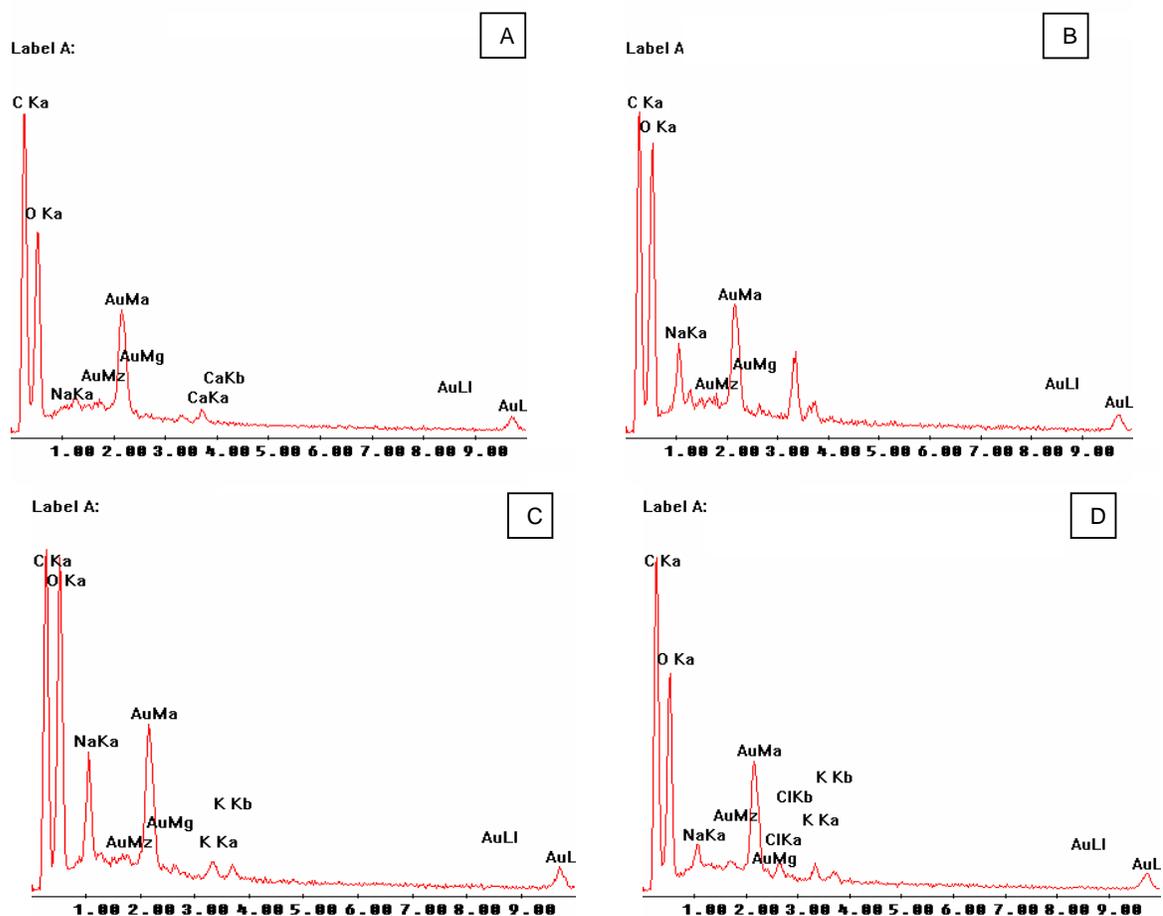


Figura 21: Espectros obtidos através da microsonda de energia dispersiva (EDS) para a superfície dos feijões sem recobrimento (A) e recobertas com os filmes nas composições CMC/AS 100/0 (B), 50/50 (C) e 0/100 (D).

Uma análise mais detalhada foi realizada através das micrografias da secção transversal das sementes sem recobrimento (Figura 22a) e recobertas com CMC/AS 50/50 na concentração de 2% e com três ciclos de recobrimento (Figuras 22b e 22c). As sementes apresentam uma camada externa mais densa e resistente com aproximadamente 45 μm e uma parte interna de maior porosidade (Figura 22a). O filme de recobrimento formado na superfície das sementes utilizando CMC/AS 50/50 mostra uma característica mais densa do que a camada externa das sementes analisadas e apresenta boa homogeneidade em termos de espessura, aproximadamente 7 μm .

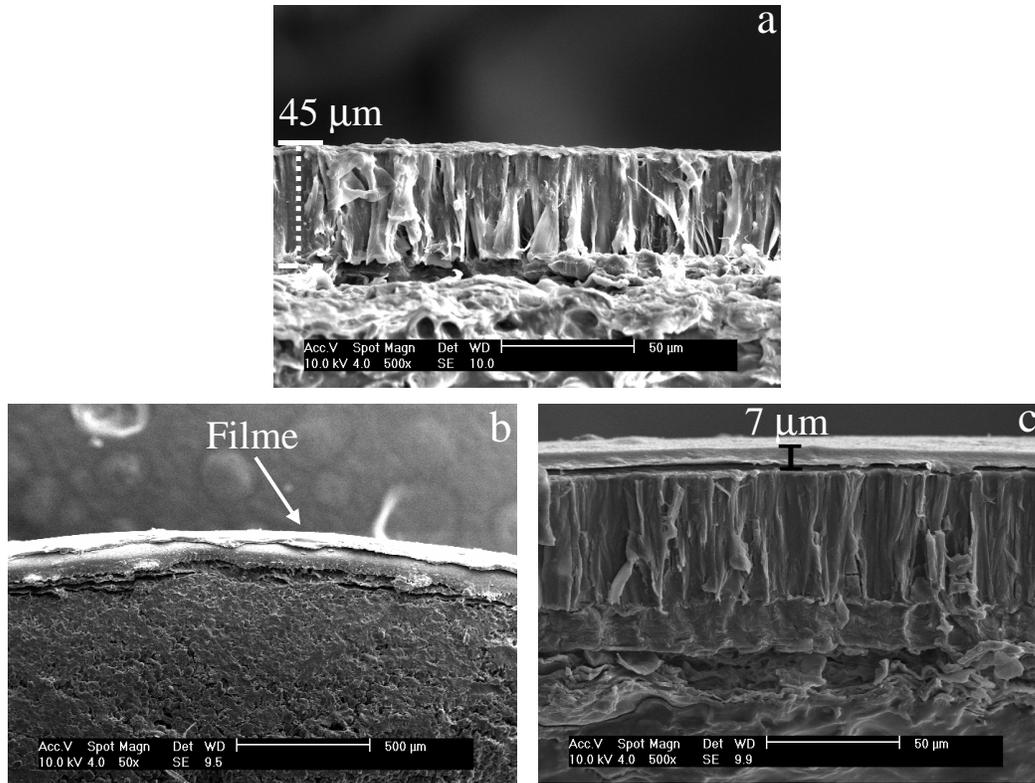


Figura 22: Micrografias das fraturas das sementes analisadas: (a) semente sem recobrimento (ampliação de 500 vezes); (b) recobertas com filme de CMC/AS 50/50 na concentração de 2% e com três ciclos de recobrimento (ampliação de 50 vezes); (c) mesmo que em (b) (ampliação de 500 vezes).

A homogeneidade no recobrimento, a espessura e a característica densa do filme formado sugere que o mesmo pode ser utilizado em diferentes sistemas e em diferentes processos de recobrimento com vistas à proteção e garantia de germinação de sementes.

6.2. Germinação das sementes

O revestimento das sementes com ambos os filmes poliméricos não afetou significativamente o índice de germinação em comparação com as sementes que não foram recobertas (controle) tanto no teste padrão de germinação em casa de vegetação (areia) (Figura 23A) como em laboratório (Figuras 23B).

Os valores percentuais de germinação foram aproximadamente 98 % para estudo em condições de laboratório e de 88% em casa de vegetação (areia). A

diferença no percentual de germinação deve estar associada às diferenças na absorção de água pelos filmes. Quando as sementes são submetidas a uma maior umidade no processo de germinação, ocorre uma maior hidratação das mesmas. Especificamente com relação ao presente estudo, no recobrimento por filmes poliméricos a absorção de água na UR 98% foi cerca de três vezes maior que na UR 75%. Por outro lado, a maior capacidade de absorção de água pelos filmes observada na condição de UR 98%, foi possivelmente responsável pela ausência de diferenças significativas no percentual de germinação entre os filmes, visto que nas condições de germinação a semente permanece em contato com papel ou areia úmidos o suficiente para não ocorrer falta de água.

O menor percentual de germinação observado em casa de vegetação pode também ser explicado pela existência de uma barreira física neste processo formada pela areia. Por outro lado, o percentual de germinação é também um indicativo da qualidade fisiológica da semente. Se o processo de germinação for conduzido em areia sob condições controladas de temperatura e umidade, será possível também obter uma resposta do vigor da plântula, desde que sejam consideradas, além do percentual de germinação, as medidas de comprimento de radícula e hipocótilo (Figura 23A). Os comprimentos do hipocótilo e radícula diminuíram nas sementes com recobrimento polimérico relativamente à amostra controle, sugerindo um menor desenvolvimento da plântula, menor vigor, (Figura 23A). Na condição de laboratório, o comprimento da radícula foi estatisticamente igual ao valor determinado para a amostra controle, sugerindo que o desenvolvimento da plântula não foi afetado pelo recobrimento polimérico (Figura 23B).

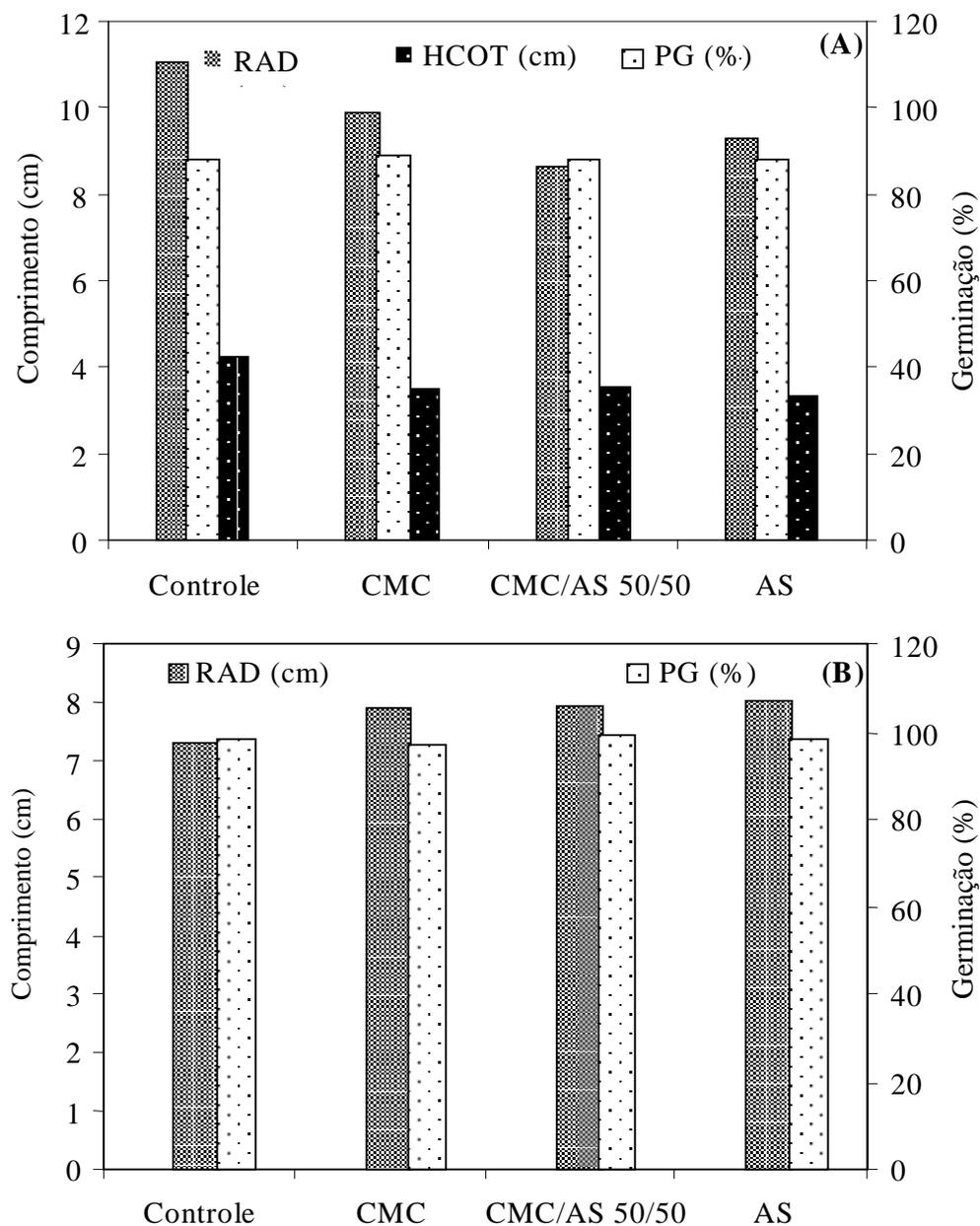


Figura 23: Avaliação do processo de germinação das sementes com recobrimento (solução 2% m/v) e sem recobrimento em condições de: (A) casa de vegetação e (B) laboratório. Parâmetros avaliados: Comprimento do hipocótilo (HCOT), da radícula (RAD) e percentual de germinação (PG).

Diferentes concentrações e ciclos de recobrimento analisados para o filme de CMC/AS 50/50 não afetaram significativamente o percentual de germinação. No entanto, na concentração polimérica de 3%, o valor percentual de germinação das

sementes com recobrimento foi 95%, ou seja, menor que o valor de 98,5% observado para a amostra controle. Por outro lado, para os mesmos filmes com concentrações 1% e 2% foram determinados valores de 97,7% e 97,8 %, respectivamente, que podem ser considerados muito próximos ao valor de 98,5% da amostra controle (98,5%).

Conforme descrito na literatura [29-31,36, 39-41] a utilização de filmes no recobrimento de sementes, em geral não altera o processo de germinação das mesmas. Por outro lado, numa condição de estresse hídrico (falta de água), a presença de filmes de recobrimento poderá absorver água e hidratar a semente favorecendo assim a germinação. Ainda, a incorporação de agentes ativos, como nutrientes ou fungicidas, no recobrimento polimérico pode além de oferecer proteção, proporcionar melhores condições para o crescimento da plântula, com melhores respostas em termos de vigor.

6.3. Avaliação do efeito do recobrimento no armazenamento de sementes recobertas

Na Tabela 12 encontram-se os resultados obtidos no processo de cocção (cozimento) das sementes de feijão, cultivares Pérola e Uiapuru, recobertas por filmes poliméricos nas composições CMC/AS 100/0 e 50/50).

De modo geral, os resultados indicam que durante o período de armazenamento, o tempo de cozimento dos grãos aumentou. O tempo de cozimento ou cocção em grãos de feijão é influenciado por diversos fatores, sejam de ambiente e/ou fisiológicos, como, por exemplo; *i)* o tempo de armazenamento; *ii)* a interação entre genótipo e ambiente e; *iii)* o tempo necessário para a máxima hidratação.

Um dos aspectos que influenciam o aumento no tempo de cocção é o endurecimento do tegumento do grão, propiciado com o passar dos dias de armazenagem, quando, segundo Sartori [135], a perda de qualidade se manifesta pelo aumento do grau de dureza do feijão, tendo como consequência, o aumento do tempo necessário para o cozimento. Durante o armazenamento ocorrem mudanças gradativas tanto físicas quanto químicas nos grãos, como o escurecimento do tegumento, endurecimento, perda da capacidade de re-hidratação, mudanças no sabor, e principalmente o tempo de cozimento. Durante a estocagem dos grãos ocorre a deterioração do produto em si, a qual é gradativa, irreversível e cumulativa,

cuja velocidade depende do ambiente, dos seus próprios componentes químicos e da condição física dos grãos no início do armazenamento [135].

Tabela 12: Resultados obtidos no processo de cocção das sementes de feijão (Cultivares Pérola e Uiapuru) recobertas com filmes poliméricos.

Cultivares	Polímeros CMC/AS	Tempo de armazenamento		
		0	45	90
		Tempo de cocção (min)		
Pérola	0/0	37,0	43,3	52,6
	100/0	31,6	39,0	36,0
	50/50	32,3	35,0	39,0
Uiapuru	0/0	32,1	45,4	52,2
	100/0	25,7	31,5	37,3
	50/50	26,2	30,0	34,0

De forma geral observa-se que o recobrimento dos grãos de feijão oferece um efeito de conservação aos mesmos, em ambas as cultivares utilizadas. A avaliação nos tempos de armazenamento de 45 e 90 dias mostra que os grãos recobertos tiveram um menor tempo de cocção frente aos grãos não recobertos mantendo a qualidade fisiológica dos grãos.

Foram observadas diferenças significativas entre as cultivares para o tempo de cocção. Esses resultados revelam influência dos polímeros no tempo de cocção nos grãos de feijão estudados, bem como o tipo de polímero utilizado. O comportamento da cultivar Pérola recoberta com o filme CMC/AS 100/0, comparando os tempos 45 e 90 dias, demonstram haver uma redução no tempo de cocção.

Para a mesma cultivar, porém recoberta com o filme o CMC/AS 50/50, o tempo inicial de armazenamento (T0) foi o maior de todos (31,7 min), mas ao se passarem os dias de armazenamento, o aumento no tempo de cocção foi menor do que os tratamentos com a cultivar Uiapurú CMC/AS 50/50 e Uiapurú CMC/AS 100/0 3,1 min, 3,9 min e 5,4 min, respectivamente.

Com relação ao tipo de polímero utilizado, houve diferenças significativas. Para a cultivar Uiapurú recoberta com o polímero CMC/AS 100/0 e com 50/50, o

tempo de cocção foi diferenciado com o passar do tempo de armazenamento, sendo que aos 45 dias de armazenamento o acréscimo foi de 5,7 minutos e 3,6 minutos, respectivamente. No tempo de armazenamento de 90 dias, as diferenças aumentaram, tendo para o polímero CMC/AS 100/0 o aumento de 11,6 minutos na cocção, enquanto que para o CMC/AS 50/50 um aumento de 7,2 minutos. Assim, para o armazenamento de 45 dias as diferenças entre os polímeros CMC/AS 100/0 e 50/50 para a cultivar Uiapurú foi de 2,2 minutos, dobrando essa diferença aos 90 dias, para 4,4 minutos.

Tal fato pode estar indicando que o recobrimento de grãos de feijão pode ser uma estratégia vantajosa dentro de programas de melhoramento de cultivares, uma vez que, os polímeros utilizados são incolores, inodoros, solúveis em água, não prejudicam a saúde e são economicamente viáveis, o revestimento proporciona ainda uma cobertura durável, permeável à água, com a possibilidade de aplicação em sementes de diferentes formas e tamanhos. Comportamento similar ao encontrado por Bacon & Clayton [95] e Maude [136] que detectaram ainda que o recobrimento não afetou o processo germinativo, assim como detectado neste trabalho, item 6.2.

Para muitas espécies de sementes o processo de recobrimento pode ser aplicado, com uma melhoria na qualidade das sementes e na manutenção das propriedades de armazenamento [36]. Dentre essas propriedades de armazenamento, os polímeros podem ajudar na redução da taxa de respiração aeróbia da semente, propiciando um maior tempo de armazenagem sem prejudicar características culinárias, como por exemplo, o tempo de cocção.

Contudo, a associação de características tecnológicas aliadas às culinárias é de suma importância no desenvolvimento de grãos com menor tempo de cocção e possivelmente com redução nos danos causados por fungos durante o armazenamento, uma vez sendo o polímero associado ao recobrimento com algum fungicida. A peliculização é uma tecnologia que permite, dentre outros usos, a adição de agroquímicos às sementes, sem mudanças no tamanho ou forma das mesmas [137]. Além disso, há também, possibilidade de inclusão de produtos como: pequenas quantidades de nutrientes, reguladores de crescimento e inoculantes e também como veículo para aplicação de inseticidas, fungicidas e repelentes de pássaros [138, 139].

CAPÍTULO 7

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES COM AGENTES PLASTIFICANTES E RETICULANTES

7.1. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES COM AGENTES PLASTIFICANTES

Os resultados apresentados neste capítulo tratam da caracterização térmica, mecânica, morfológica e de absorção de vapor de água de filmes CMC/AS com adição de agentes plastificantes, glicerol e sorbitol, nas concentrações de 10, 20 e 30% (m/m). Este estudo visa um conhecimento prévio das características destes filmes para aplicações futuras em processos de recobrimento de sementes, tendo em vista que o efeito no volume livre das cadeias poliméricas causado pelos plastificantes pode auxiliar na manutenção das propriedades de respiração de sementes.

7.1.1. Análise Termogravimétrica – TGA

A estabilidade térmica dos filmes desenvolvidos com a presença de plastificantes, glicerol e sorbitol (10, 20 e 30%) foi investigada a partir de análises termogravimétricas.

Os valores de temperatura e porcentagem de perda de massa nos estágios de degradação, bem como o resíduo a 600°C e as temperaturas de máxima degradação do sistema desenvolvido são mostradas na Tabela 13.

Foram observados dois e três estágios de degradação para os filmes na presença de plastificantes para os filmes de composição CMC/AS 100/0, 0/100, e 50/50 respectivamente. O primeiro estágio (55–109°C) foi atribuído a perda de massa de água adsorvida nos filmes, correspondendo a uma porcentagem de perda entre 9-18%. O segundo estágio foi atribuído a degradação dos biopolímeros puros (100/0 e 0/100) entre 310–246 °C. No filme de composição 50/50, o terceiro estágio de degradação ocorre entre as temperaturas 280-290C, temperaturas intermediárias aos filmes puros, o que sugere um efeito aditivo dos plastificantes presentes, mas

sem a presença de interações fortes. A percentagem de resíduos a 600 °C entre 30-40% deve-se aos compostos inorgânicos, como Na₂CO₃ e Na₂O, formados pelo sódio presente nos dois biopolímeros obtidos no processo de degradação destes. Resultados similares foram encontrados para filmes de alginato de sódio e carboximetilcelulose na literatura [124,125].

Tabela 13: Parâmetros termogravimétricos para o sistema de filmes CMC/AS com plastificantes nas percentagens de 10, 20 e 30%.

CMC/AS	Plastificantes	1º Estágio		2º Estágio		3º Estágio		Massa Residual ^c (%)
		T ₁ ^a	M ₁ ^b	T ₂ ^a	M ₂ ^b	T ₃ ^a	M ₃ ^b	
Glicerol								
100/0	10	76	11,5	310	51,3	----	----	37,2
	20	84	10,7	305	57,6	----	----	31,7
	30	76	13,6	301	57,0	----	----	29,4
50/50	10	63	14,6	275	19,5	291	31,6	34,3
	20	58	17,8	250	21,2	284	28,5	32,5
	30	57	13,1	251	26,1	277	27,7	33,1
0/100	10	69	12,6	250	5,1	----	----	32,3
	20	64	15,9	250	47,9	----	----	36,2
	30	55	14,5	246	48,7	----	----	36,8
Sorbitol								
100/0	10	77	9,5	309	55,7	----	----	34,8
	20	84	8,9	305	58,9	----	----	32,2
	30	51	14,4	303	54,7	----	----	30,9
50/50	10	56	12,7	259	15,6	291	32,0	39,7
	20	107	9,8	249	15,5	289	39,0	35,7
	30	109	12,0	247	13,7	291	43,1	31,2
0/100	10	63	15,6	256	46,6	----	----	37,8
	20	55	17,6	249	50,8	----	----	31,6
	30	60	11,4	247	54,3	----	----	34,3

^a Temperatura de máxima degradação (°C)

^b Percentagem de perda de massa em cada estágio de degradação

^c Massa Residual em 600 °C

Pode-se ainda perceber que a adição de plastificantes aos filmes causa uma diminuição das temperaturas de máxima degradação dos polímeros, tendo em vista

que as temperaturas são de cerca de 311, 284 e 260°C para os filmes nas composições 100/0, 50/50 e 0/100, respectivamente (Capítulo 4, item 4.2).

7.1.2. Propriedades mecânicas

A Figura 24 mostra a influência das diferentes concentrações dos plastificantes glicerol (A) e sorbitol (B), sobre o módulo de Young dos filmes de composição CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100. Foi observada uma diminuição do Módulo de Young com o aumento da porcentagem de ambos os plastificantes, indicando que a presença destes aumenta a mobilidade dos filmes. Em geral, o baixo peso molecular dos plastificantes aumenta a mobilidade de polímeros amorfos ou semi cristalinos devido ao aumento do volume livre [78] resultando no decréscimo dos valores de Módulo de Young. Os filmes contendo glicerol apresentaram os menores valores de Módulo de Young.

As Figura 25 A e B mostra os gráficos de tensão de ruptura *versus* porcentagem de plastificantes glicerol e sorbitol, respectivamente. O aumento na porcentagem de ambos os plastificantes nos filmes levou a uma diminuição da tensão de ruptura, sendo esta diminuição mais pronunciada quando glicerol foi utilizado.

Os gráficos de porcentagem de alongação *versus* porcentagem de plastificantes, glicerol e sorbitol, são mostrados na Figura 26 A e B, respectivamente. Com o aumento da porcentagem de plastificantes nos filmes houve um aumento na porcentagem de alongação dos mesmos. Assim como para as propriedades mecânicas de módulo de Young e tensão de ruptura, o efeito do aumento da alongação é mais significativo quando o plastificante glicerol é utilizado.

O tipo de plastificante e a sua concentração afetam as propriedades dos filmes do sistema CMC/AS. Os filmes contendo glicerol apresentaram menores valores de Módulo de Young (Figura 24A), tensão na ruptura (Figura 25A) e os maiores valores de porcentagem de alongação (Figura 26A). De acordo com Sothornvit and Krochta [82] a diferença entre pesos moleculares do glicerol e sorbitol é provavelmente responsável pela diferença nas propriedades mecânicas. Glicerol e sorbitol são polióis com cadeias moleculares similares, o glicerol, uma molécula menor, com três grupos hidroxilas em comparação com o sorbitol que possui seis grupos hidroxilas.

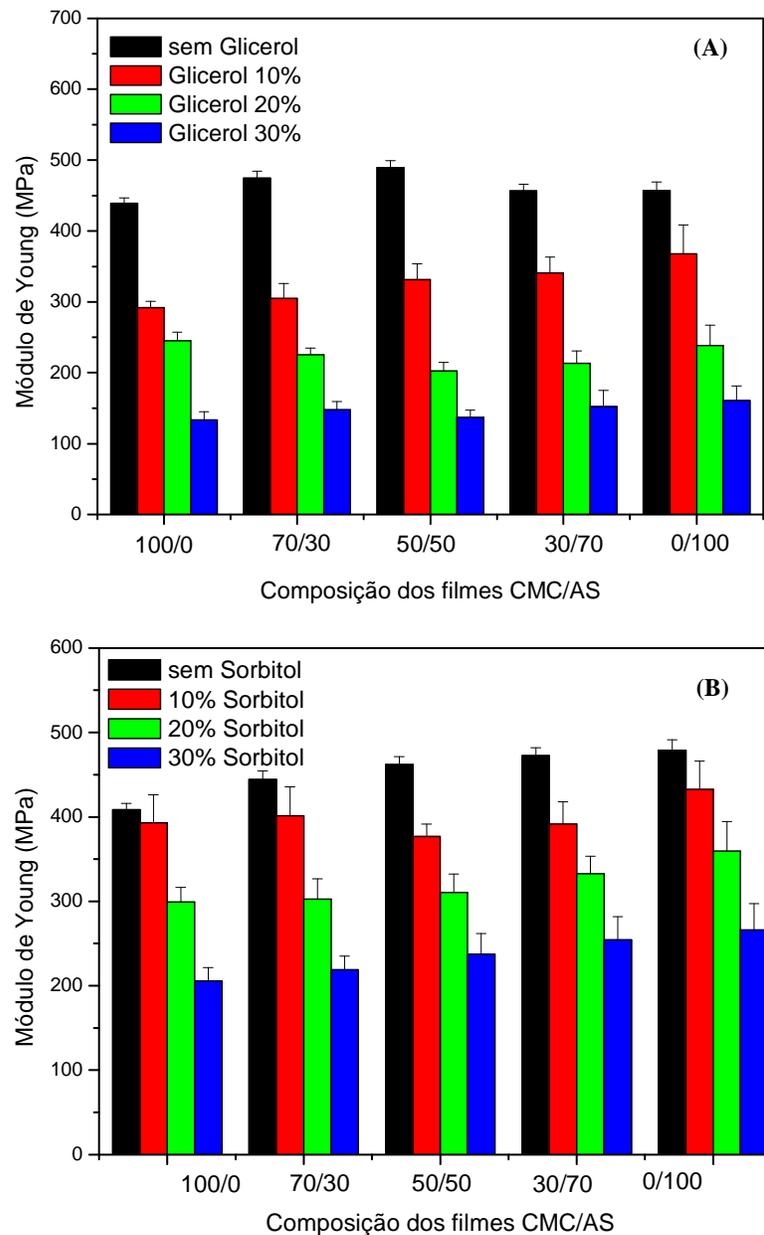


Figura 24: Gráficos de módulo de Young *versus* composição dos filmes CMC/AS utilizando os plastificantes: A) glicerol e B) sorbitol nas porcentagens de 0, 10, 20 e 30%.

O número de mols de glicerol nos filmes é maior que o de sorbitol, o que aumenta o efeito plastificante, como observado por Cuq e colaboradores [84] em estudos das propriedades mecânicas de filmes desenvolvidos a partir de proteínas miofibrilares de peixe. Os mesmos autores observaram que quando os plastificantes

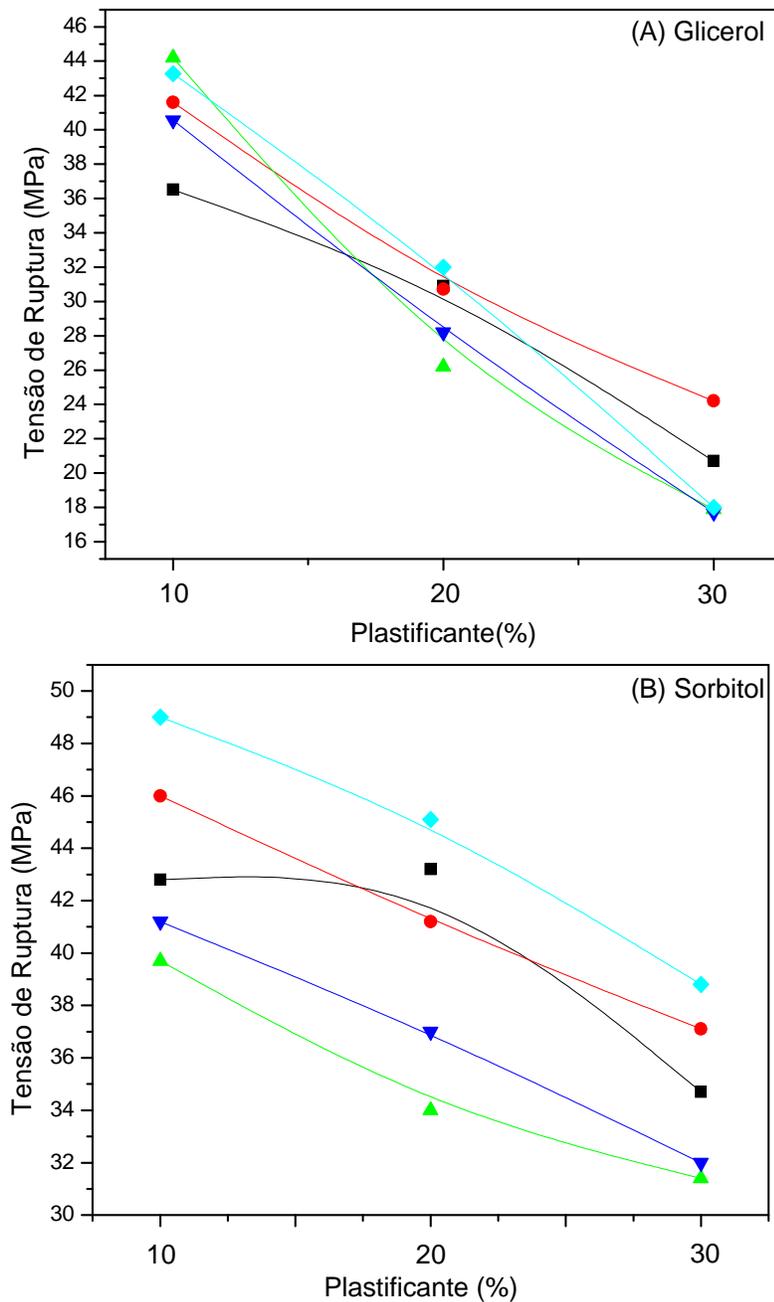


Figura 25: Efeito dos plastificantes glicerol (A) e sorbitol (B) na tensão de ruptura dos filmes CMC/AS nas composições: ▲ 100/0, ● 70/30, ■ 50/50, ▼ 30/70 e ▲ 0/100.

são comparados em termos de concentração molar, as diferenças entre eles são negligenciáveis, sugerindo que o efeito plastificante é maior para plastificantes de baixo peso molar, como é o caso do glicerol [82,84].

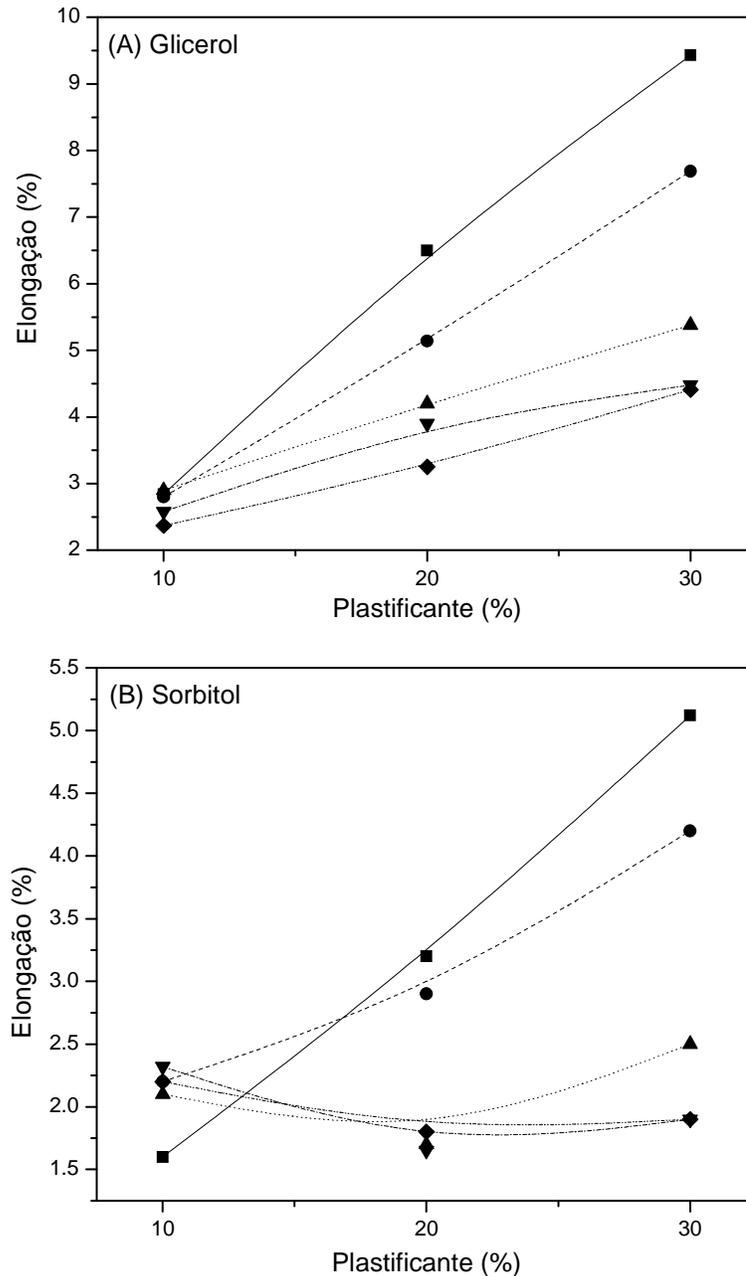


Figura 26: Efeito dos plastificantes glicerol (A) e sorbitol (B) na elongação dos filmes CMC/AS nas composições: ▲ 100/0, ● 70/30, ▼ 50/50, ◆ 30/70 e ■ 0/100.

Resultados similares foram encontrados pelos autores Mali e colaboradores [79] no estudo do efeito de plastificantes em filmes obtidos a partir de amido de diferentes fontes, que constataram que o aumento na concentração de glicerol promove uma diminuição do Módulo de Young e tensão de ruptura bem como um

aumento na elongação dos filmes. Ainda Mali e colaboradores [78] avaliando a influência dos plastificantes glicerol, glicerol:sorbitol e sorbitol em filmes de amido de mandioca observaram que o glicerol exerce um maior efeito plastificante sob as propriedades mecânicas dos filmes.

Talja e colaboradores [83] avaliando o efeito de vários polióis nas propriedades mecânicas de filmes de amido de batata também constataram que o efeito do aumento na concentração de glicerol nas propriedades mecânicas foram mais efetivos que o do sorbitol.

A partir dos resultados obtidos no estudo das propriedades mecânicas dos filmes com os plastificantes glicerol e sorbitol, optou-se por trabalhar apenas com os filmes nas composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 com adição de 20% de glicerol.

7.1.3. Absorção de água

As curvas de absorção de água para filmes de composição 100/0, 50/50 e 0/100 utilizando glicerol como agente plastificante, na composição de 20% (m/m), nas umidades relativas de 98% e 75% são mostradas na Figura 27 A e B, respectivamente.

A comparação entre os valores de absorção de vapor de água para os filmes sem agentes plastificantes (Figura 11 Capítulo 4) e com a adição de glicerol (Figura 27) mostra que na umidade relativa de 98% (A) os filmes de composição 100/0, 50/50 e 0/100 com a adição de glicerol tem uma absorção de aproximadamente 125, 130 e 110 %, respectivamente, enquanto que os mesmos filmes sem aditivos absorvem cerca de 98, 88 e 72%. Observa-se, neste caso, um aumento de cerca de 25, 40 e 38% na absorção de vapor de água devido a adição do plastificante.

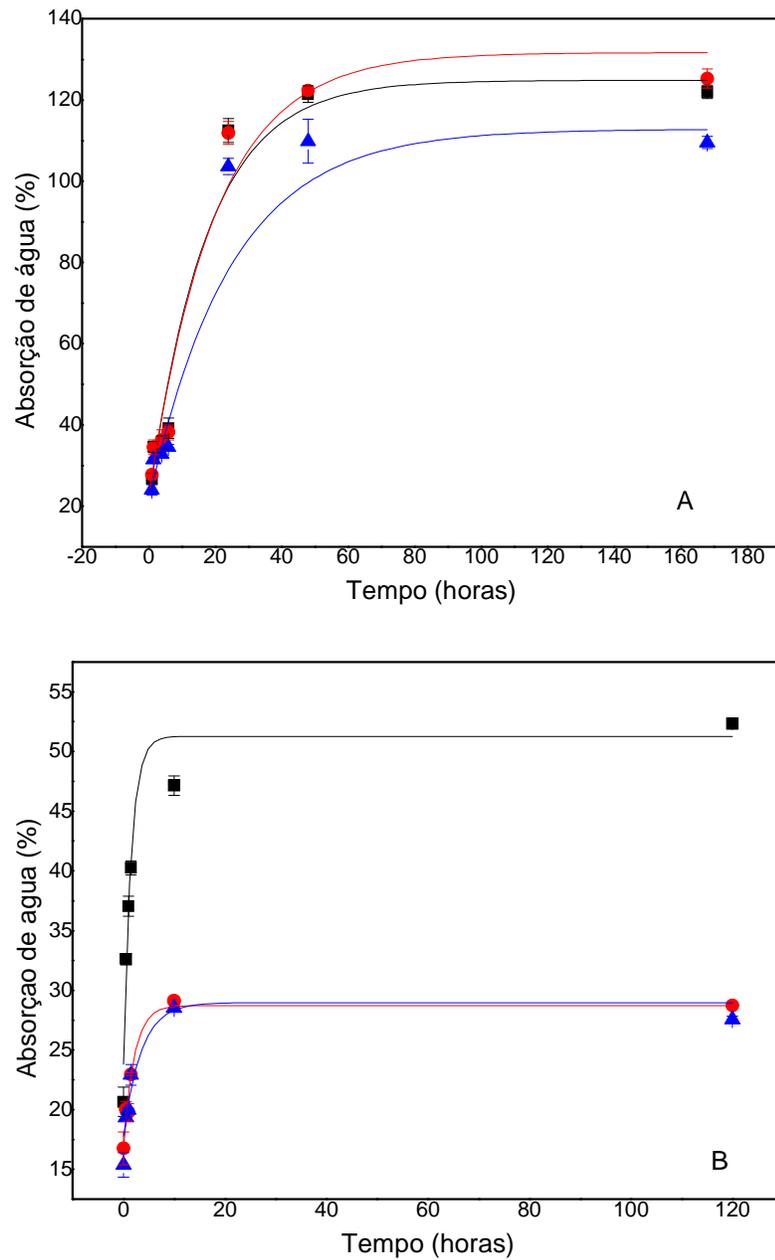


Figura 27: Absorção de vapor de água nas umidades relativas de 98% (A) e 75% (B) dos filmes de CMC/AS: (!) 100/0; (.) 50/50 e (7) 0/100 com a adição de glicerol 20% (m/m).

Para a umidade relativa de 75% (B), as absorções foram de 50 e 28% aproximadamente, sendo que os filmes de composição 50/50 e 0/100 apresentaram

a mesma absorção de vapor de água, 28%. Em comparação com os valores obtidos pelos filmes sem a presença de plastificantes, houve um aumento na absorção de água de aproximadamente 20% para o filme 100/0 e 5 e 7% para os filmes 50/50 e 0/100.

As curvas de absorção de água refletem o efeito plastificante do glicerol (efeito da estrutura do plastificante), que em função de ser uma molécula pequena, interage com o biopolímero, aumentando em consequência o volume livre e a mobilidade da cadeia, possibilitando uma maior absorção de moléculas de água [82], sendo este efeito mais pronunciado na UR de 98%.

7.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos filmes CMC/AS nas composições 100/0, 50/50 e 0/100 com a presença do plastificante glicerol 20% m/m foi investigada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 28 são mostradas as micrografias das superfícies (a,b e c) e fraturas (a', b', c') dos filmes.

Com a presença do plastificante, em comparação aos filmes puros (Figura 12, Capítulo 4) as superfícies dos filmes mostraram características similares aos filmes puros. Algumas diferenças na morfologia são detectadas na fratura dos filmes. Características quebradiças não são evidentes, sugerindo que a presença de glicerol forma um material mais amorfo, o que está de acordo com as propriedades mecânicas previamente discutidas.

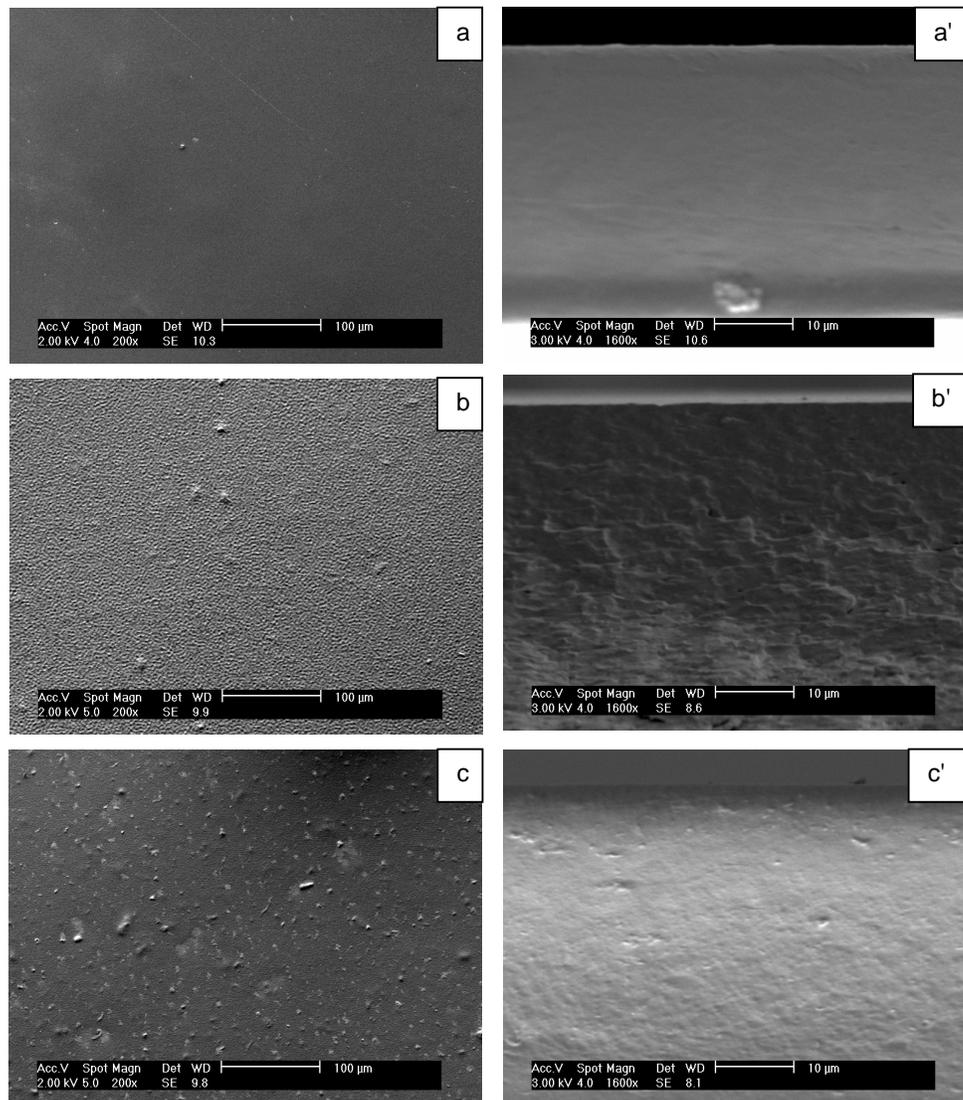


Figura 28: Micrografias das superfícies (a, b, c) e fraturas (a', b', c') dos filmes nas composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 com o plastificante glicerol 20% (m/m)

7.2. CARACTERIZAÇÃO DE FILMES COM AGENTES RETICULANTES

Os resultados descritos neste item estão associados a caracterização mecânica, morfológica, absorção e permeação de vapor de água, grau de intumescimento e degradação do sistema formado pelos biopolímeros carboximetilcelulose e alginato de sódio, nas composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, com adição de agentes reticulantes cálcio e EDC. Para o primeiro, a reticulação foi realizada em solução e por processo de imersão, enquanto que para o EDC somente a reticulação em solução foi utilizada. Os resultados são descritos a seguir.

7.2.1. INTUMESCIMENTO

Estudos de intumescimento foram realizados com os filmes reticulados com cálcio em imersão e EDC em solução. No processo de reticulação com cálcio por imersão, somente os filmes nas composições CMC/AS 50/50 e 0/100 para o processo de reticulação com EDC em solução, somente os filmes 100/0 e 50/50 foram efetivamente reticulados, ou seja, não foram solúveis em água.

A Tabela 14 abaixo mostra o grau de intumescimento, equilíbrio de absorção de água, dos filmes reticulados com EDC. É possível perceber o alto grau de intumescimento do filme 100/0 cerca de 165% maior que o grau de intumescimento do filme 50/50. Essa diferença no processo de intumescimento deve-se, em parte, à dissolução do alginato de sódio, não reticulado, presente no filme 50/50. Neste caso, o filme reticulado, após a imersão em água mostra-se visivelmente mais fino que o filme 100/0, que tem uma reticulação mais efetiva.

Tabela 14: Grau de intumescimento dos filmes nas composições CMC/AS 100/0 e 50/50 reticulados com EDC em solução.

Processo de Reticulação	Filme CMC / Alginato	Grau de Intumescimento (%)
EDC em solução	100/0	803,67 ± 144,89
	50/50	302,36 ± 17,84

No caso dos filmes reticulados com cálcio por imersão foram avaliadas diferentes concentrações da solução de imersão, bem como diferentes tempos de contato dos filmes com esta solução. Os resultados são mostrados na Figura 29 para os filmes de composição CMC/AS 50/50 (A) e 0/100 (B). Observa-se que não há grandes diferenças no grau de intumescimento, com relação à variação no tempo de imersão dos filmes. No entanto, com o aumento da concentração da solução reticulante ocorreu uma diminuição do grau de intumescimento dos filmes. Resultados similares foram encontrados por Remuñan-Lopes e colaboradores [51] e Rhim [52] que observaram uma maior relação entre o grau de intumescimento dos filmes e a concentração da solução de imersão do que com o tempo em que o filme permaneceu em contato com a mesma. Os autores concluíram que o intumescimento do alginato foi facilitado pelos grupos carboxilatos que se associam fortemente com moléculas de água e, com o aumento na concentração de cálcio na solução, ocorre a diminuição da habilidade de absorção destes grupos.

Entre os filmes avaliados, pode-se perceber que o de composição 50/50 absorve cerca de 30% mais água que o de composição 0/100. Por exemplo, com um tempo de imersão de 15 minutos e com uma concentração da solução de imersão de 3%, o grau de intumescimento do filme 50/50 foi de 220 % enquanto que o filme 0/100, nestas mesmas condições, teve um grau de intumescimento de cerca de 70%.

A comparação entre as concentrações utilizadas no processo de imersão mostra que ocorre uma diminuição no grau de intumescimento de cerca 90% no caso do filme com composição 50/50 e 28% no filme 0/100, na condição de 3% e 5% de concentração da solução reticulante, no tempo de imersão 15 minutos.

A partir dos resultados obtidos, optou-se por trabalhar com filmes reticulados com cálcio por imersão nas condições de tempo de imersão de 15 minutos e concentração da solução de imersão de 15% de CaCl_2 .

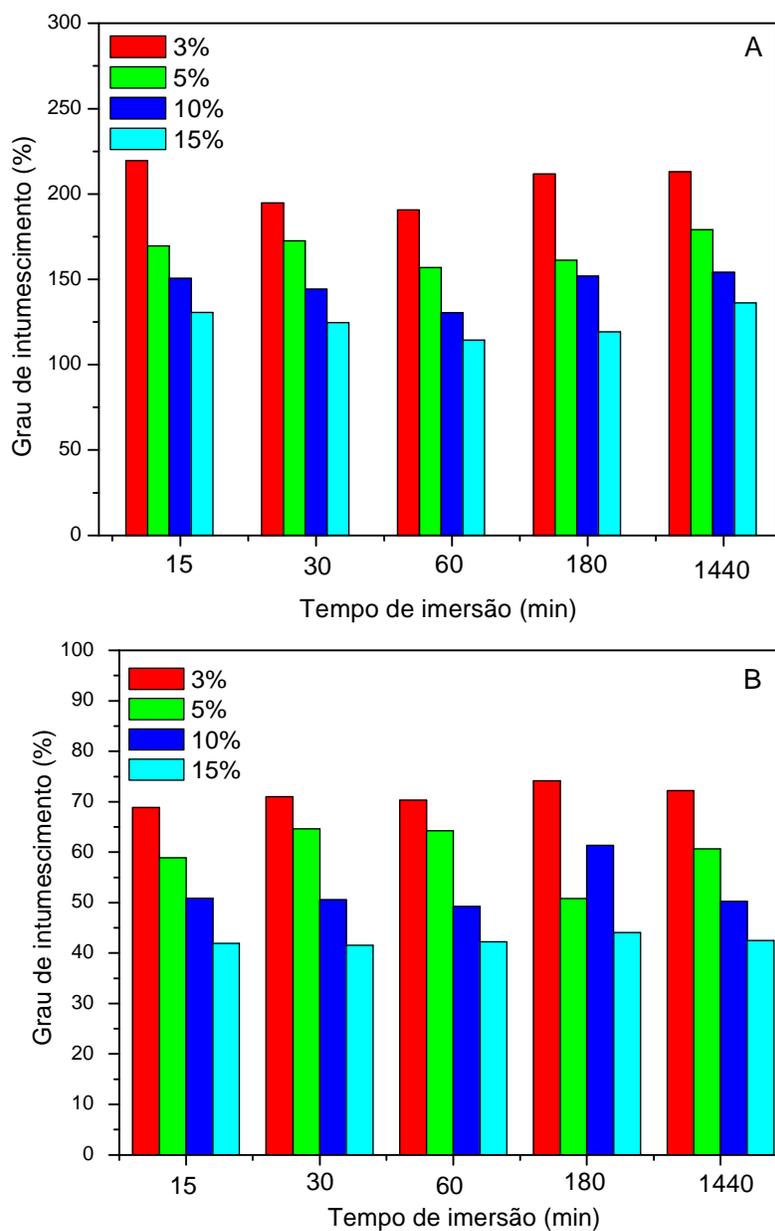


Figura 29: Grau de intumescimento em função do tempo de reticulação dos filmes nas composições CMC/AS 50/50 (A) e 0/100 (B) reticulados com cálcio por imersão em soluções reticulantes com diferentes concentrações de CaCl₂.

7.2.2. Absorção de vapor de água

As Figuras 30, 31 e 32 mostram a porcentagem de absorção de vapor de água pelos filmes de composição CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 reticulados com cálcio em solução, cálcio em imersão e EDC em solução, respectivamente, nas umidades relativas de 75 e 98%. A adsorção de vapor de água foi expressa como uma porcentagem em relação ao peso inicial da amostra, sendo seus valores calculados através da equação 16.

Para a absorção de vapor de água pelos filmes reticulados com cálcio em solução, na umidade de 98% (Figura 30 A), os valores foram próximos àqueles encontrados para os filmes sem a adição de aditivos. As absorções nesta umidade foram da ordem de 85, 80 e 65% para os filmes nas composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, respectivamente, correspondendo a uma diminuição de aproximadamente 5% na absorção de água quando comparados aos filmes sem reticulação (Figura 11, Capítulo 4). Na umidade relativa 75%, Figura 24B, houve também similaridade com os filmes sem reticulação, porém neste caso, o filme de CMC puro absorveu cerca de 10% a menos do que o mesmo filme sem a reticulação.

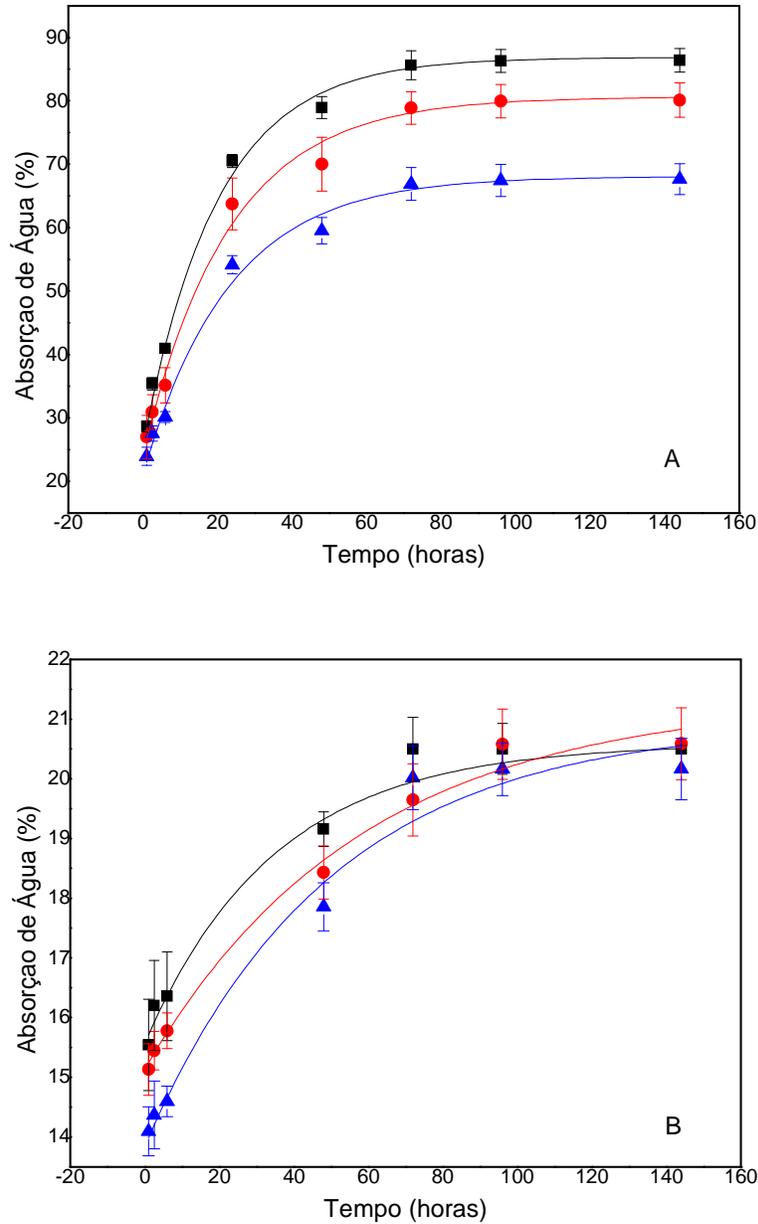


Figura 30: Absorção de vapor de água nas umidades relativas de 98% (A) e 75% (B) dos filmes de CMC/AS: (■) 100/0, (●) 50/50 e (▲) 0/100 reticulados com cálcio em solução.

A Figura 31 mostra a absorção de vapor de água pelos filmes reticulados com cálcio em imersão nas umidades relativas de 75 e 98%. As absorções de vapor de água para os filmes de composição CMC/AS 50/50 e 0/100 nas UR de 98 e 75% foram de 23 e 15%, e de 8 e 5% respectivamente. Neste processo de reticulação, as

diferenças entre as absorções dos filmes não reticulados e reticulados foram significativas. A comparação entre os filmes mostra que as absorções diminuíram cerca de 30 % na UR de 75% e 98% em relação ao filme sem a presença de agentes reticulantes. Esta diminuição nos valores de absorção de vapor de água está relacionada à maior eficiência de reticulação quando se utiliza o processo de reticulação por imersão. Segundo Rhim [52], quando a reticulação de alginato de sódio é feita por imersão ocorre uma reação instantânea entre os íons cálcio e as moléculas do alginato. Na reticulação em solução esta reação também ocorre de forma instantânea mas, neste caso, não há tempo para uma distribuição homogênea entre toda a solução filmogênica, promovendo regiões de alta e baixa densidade de reticulação. Este fato também está relacionado à diferença encontrada na absorção de vapor de água para os filmes reticulados com cálcio em solução.

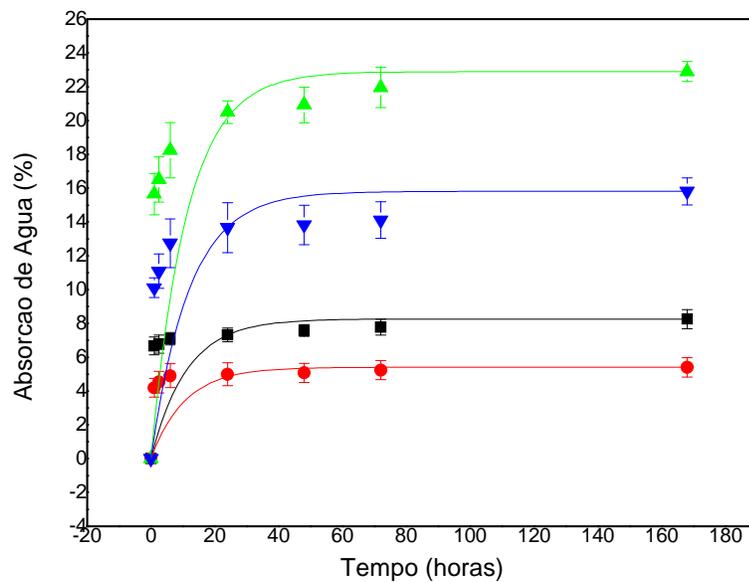


Figura 31: Absorção de vapor de água dos filmes reticulados com cálcio por imersão nas composições CMC/AS: 50/50(■) e 0/100 (●) na UR de 75%; e CMC/AS: 50/50 (▲) e 0/100 (▼) na UR de 98%.

A Figura 32 mostra a absorção de vapor de água pelos filmes reticulados com EDC em solução, nas composições de CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, nas umidades relativas de 98% (A) e 75% (B). As absorções de vapor de água para os filmes de

composição CMC/AS 0/100, 50/50 e 0/100 foram de cerca de 110, 100 e 90% na UR de 98% e 26, 23 e 18% na UR 75%, respectivamente.

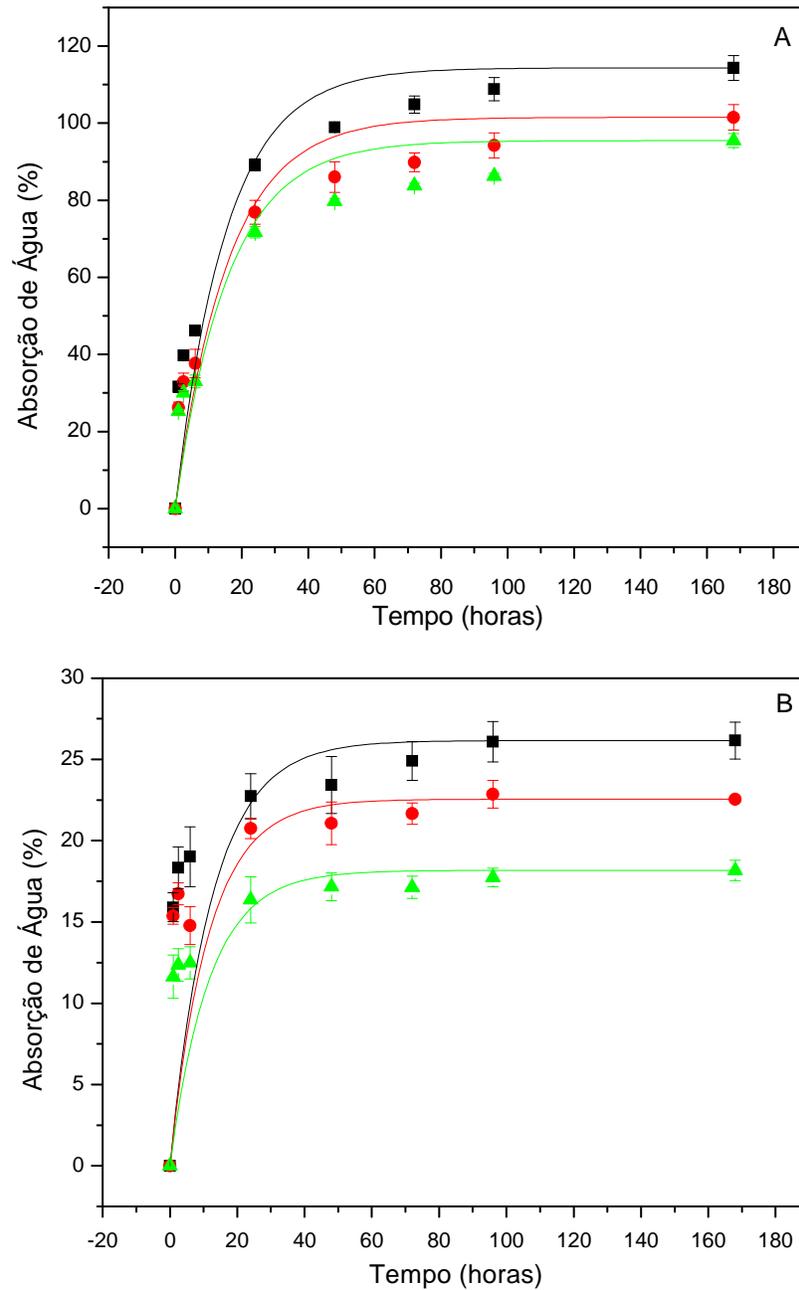


Figura 32: Absorção de vapor de água nas umidades relativas de 98% (A) e 75% (B) dos filmes de CMC/AS: (!) 100/0; (.) 50/50 e (7) 0/100, reticulados com EDC.

Comparando os valores encontrados quando se utiliza EDC como agente de reticulação e os filmes sem a presença de reticulantes (Figura 11, Capítulo 4) é possível perceber um aumento de absorção de cerca de 20% na UR de 98% para

todos os filmes. Na UR de 75% a absorção de água nos filmes 100/0 e 0/100 diminui cerca de 5%, o filme 50/50 apresenta uma absorção de vapor de água similar ao obtido para o filme sem agentes reticulantes.

7.2.3. Permeação a vapor de água

Os resultados de permeação de vapor de água para os filmes reticulados com cálcio (em solução e por imersão) e EDC são mostrados nas Tabelas 15 e 16, respectivamente. Os resultados de permeação de vapores de água foram analisados estatisticamente pela regressão de quadrados médios (teste Tukey $P < 0,05$). De acordo com a análise é possível comprovar diferenças significativas entre a permeabilidade de cada filme polimérico e a relação entre cada filme e as diferentes umidades relativas avaliadas.

Para os filmes reticulados com cálcio em solução os valores de permeabilidade a vapor de água entre os filmes ficaram, de certa forma, semelhantes, a comparação de cada filme com as diferentes umidades mostraram que somente no caso do filme 50/50 as diferenças entre os resultados de todas as umidades foram significativas. Estes resultados podem estar relacionados a não efetividade da reticulação com cálcio em solução, que promove regiões de alta e baixa densidade de reticulação devido a reação instantânea e não homogênea do cálcio com o alginato de sódio na solução filmogênica [52].

De modo geral a reticulação por imersão em cálcio diminui a permeação de vapor de água nos filmes, tanto na comparação com os filmes sem agentes reticulantes, quanto com os filmes com a reticulação com cálcio em solução. Resultados similares foram também observados pelos autores Rhim [52] e Zactiti e colaboradores [67].

Tabela 15: Permeabilidade a vapor de água dos filmes CMC/AS nas composições 100/0, 50/50 e 0/100, reticulados com cálcio, em diferentes umidades relativas.

Filmes CMC/AS	UR 43%	UR 75%	UR 98%
	WVP ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	WVP ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	WVP ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
Reticulados com Cálcio em Solução			
100/0	$5,1 \times 10^{-11A}$	$8,0 \times 10^{-11\text{ CDb}}$	$8,5 \times 10^{-11bE}$
50/50	$5,4 \times 10^{-11AB}$	$8,7 \times 10^{-11C}$	$7,7 \times 10^{-11F}$
0/100	$6,5 \times 10^{-11B a}$	$7,6 \times 10^{-11\text{ cD}}$	$6,9 \times 10^{-11acEF}$
Reticulados com cálcio por imersão			
50/50	$4,8 \times 10^{-11d}$	$5,1 \times 10^{-11d}$	$6,2 \times 10^{-11}$
0/100	$2,7 \times 10^{-11}$	$3,8 \times 10^{-11}$	$5,1 \times 10^{-11}$

Letras iguais - não diferem significativamente (teste Tukey $P < 0,05$).

Letra maiúscula - estatística entre linhas; letra minúscula - estatística entre colunas

A análise estatística realizada para os filmes reticulados com cálcio por imersão em determinada a umidade relativa determina que os dois filmes utilizados (50/50 e 0/100), quando comparados, mostram-se estatisticamente diferentes em todas as umidades relativas. As análise de cada filme em relação as umidades relativas avaliadas mostraram que para o filme de composição 0/100 os resultados obtidos são significativamente diferentes em todas as umidades. Para o filme de composição 50/50 esta mesma análise mostra que os resultados de WVP obtidos nas umidades relativas de 43 e 75 % são estatisticamente iguais, porém ambos diferem estatisticamente do obtido na umidade de 98%.

Os resultados de permeação de vapor de água para os filmes reticulados com EDC em solução são mostrados na Tabela 15. De modo geral, comparando com a permeação dos filmes sem presença de reticulantes, houve um aumento na permeação no filme de composição 0/100 e uma diminuição na permeação do filme 100/0 e 50/50. A análise estatística da permeação dos filmes na condição de reticulação com EDC mostra que na UR de 43% os filmes de composição 100/0 e 50/50 são estatisticamente iguais. Para as UR de 75 e 98% os filmes 50/50 e 0/100 não mostram diferenças estatísticas entre si, mas diferem estatisticamente do filme 100/0. A análise de cada polímero em relação às diferentes UR mostra que para os filmes 100/0 e 50/50 não há diferenças estatísticas entre as umidades de 75 e 98%,

enquanto que para o filme 0/100 a UR de 43% mostrou-se igual a UR de 75%, e a UR de 75% estatisticamente igual a UR de 98%.

Tabela 16: Permeabilidade a vapor de água dos filmes CMC/AS nas composições 100/0, 50/50 e 0/100, reticulados com EDC em solução, diferentes umidades relativas.

Filmes CMC/AS	UR 43%	UR 75%	UR 98%
	WVP ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	WVP ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	WVP ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
100/0	$4,7 \times 10^{-11\text{A}}$	$9,7 \times 10^{-11\text{Bd}}$	$10,0 \times 10^{-11\text{Cd}}$
50/50	$3,6 \times 10^{-11\text{A}}$	$6,6 \times 10^{-11\text{c}}$	$7,1 \times 10^{-11\text{c}}$
0/100	$7,9 \times 10^{-11\text{a}}$	$8,5 \times 10^{-11\text{Bab}}$	$9,2 \times 10^{-11\text{Cb}}$

Letra iguais - não diferem significativamente (teste Tukey $P < 0,05$).

Letra maiúscula - estatística entre linhas; letra minúscula - estatística entre colunas.

Os resultados de diminuição da permeação de vapor de água nos filmes 100/0 e 50/50 devem-se a reticulação efetiva do EDC com a carboximetilcelulose de sódio. O aumento da permeação no filme 0/100 está possivelmente relacionado com a não reticulação deste polímero, com um possível aumento no volume livre entre as cadeias causada pela adição do EDC ao alginato de sódio, confirmado pela análise morfológica discutida a seguir.

7.2.3.1. Avaliação estatística entre os polímeros e os diferentes processos de reticulação

A Figura 33 mostra as permeações de vapor de água em relação a diferentes umidades relativas dos filmes nas composições CMC/AS 100/0 (gráfico A), 50/50 (gráfico B) e 0/100 (gráfico C) submetidos aos diferentes processos de reticulação.

A análise estatística de comparação dos filmes individuais frente ao processo de reticulação em que foram submetidos mostra que, para o filme de composição 100/0 na UR de 43% não houve diferenças significativas entre os processos de reticulação. Nas demais UR o filme sem agentes reticulantes obteve valores de permeação de vapor de água estatisticamente igual ao do filme com reticulação com EDC em solução, sendo ambos diferentes do filme reticulado com cálcio em

solução. No caso da comparação entre os valores de permeação com as umidades relativas avaliadas, em todos os processos de reticulação os filmes foram estatisticamente iguais nas UR de 75 e 98%. Este resultado pode ser atribuído a presença de maior número moléculas de água nestas umidades.

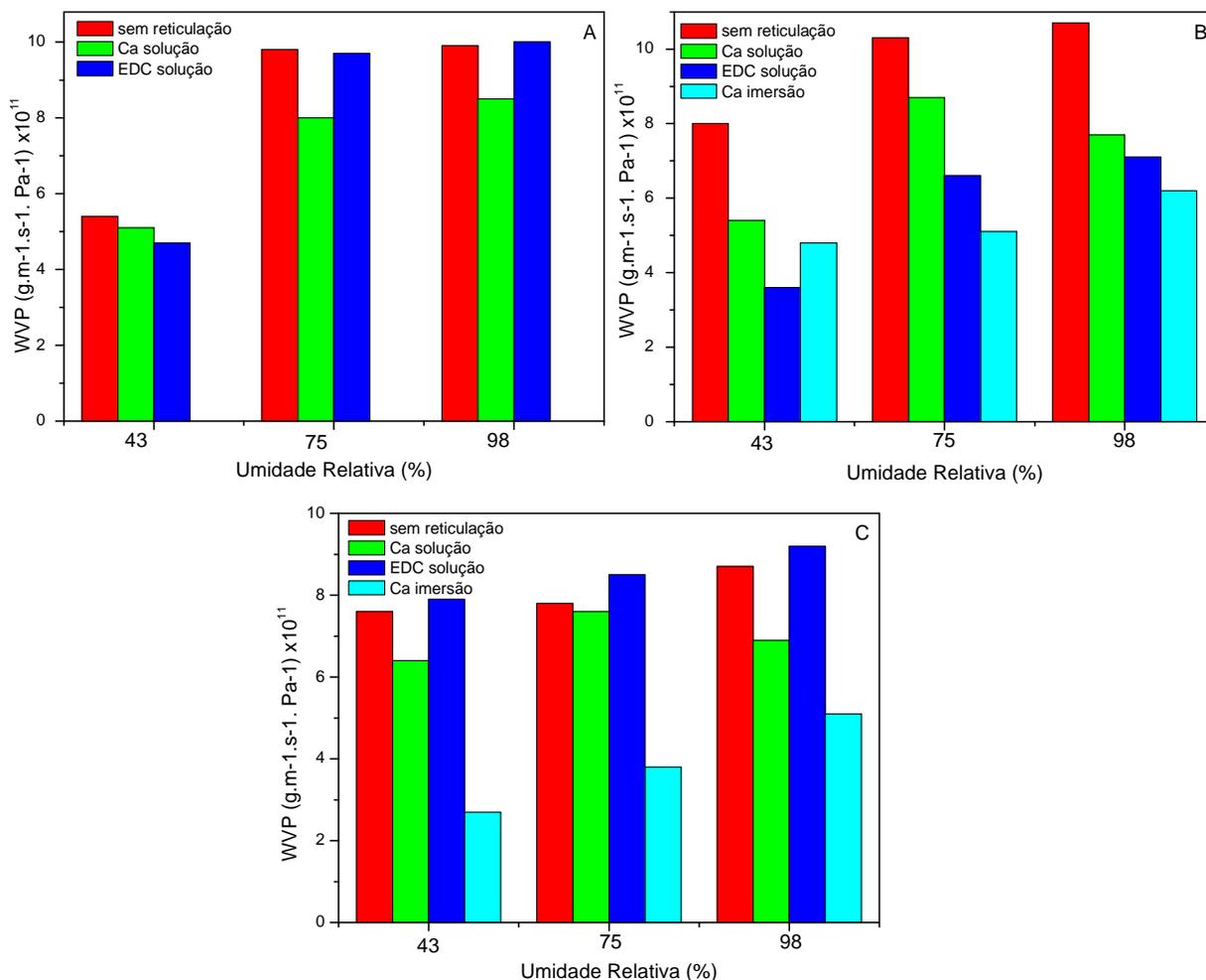


Figura 33: Permeação de vapor de água dos filmes nas composições CMC/AS 100/0 (A), 50/50 (B) e 0/100 (C) submetidos a diferentes processos de reticulação e em diferentes umidades relativas.

Para o filme de composição 50/50 a comparação entre os processos de reticulação mostram apenas os filmes reticulados com cálcio e reticulados com EDC na UR de 98% são considerados iguais estatisticamente. Nos demais processos todos os filmes foram estatisticamente diferentes entre si. Na comparação entre os valores de permeação de vapor de água com relação a umidade relativa utilizada,

apenas os filmes sem reticulação e reticulados com EDC nas umidades de 75 e 98% apresentaram valores estatisticamente iguais.

No caso dos filmes de composição 0/100, na UR de 43% os filmes sem reticulação e reticulados com EDC foram estatisticamente iguais, na UR de 75% o filme sem reticulação foi estatisticamente igual aos filmes reticulados em solução (cálcio e EDC), enquanto que na UR de 98% o filme reticulado com EDC apresentou valores de permeação estatisticamente igual ao filme sem reticulantes. O comportamento dos filmes frente às umidades relativas avaliadas mostrou que as permeações obtidas nas UR de 43 e 75% e as obtidas nas UR de 75 e 98% são estatisticamente iguais.

Estes resultados mostram, de forma geral, que o processo de reticulação influencia nas propriedades de permeação a vapor de água dos filmes poliméricos desenvolvidos.

7.2.4. Propriedades mecânicas *versus* Umidades Relativas

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos realizados em diferentes umidades relativas (43, 75 e 98%), avaliando o módulo de Young, a elongação e a tensão de ruptura para o sistema CMC/AS, nas composições 100/0, 50/50 e 0/100, com a presença de agentes reticulantes encontram-se nas tabelas abaixo. Os resultados foram analisados estatisticamente pela regressão de quadrados médios (teste Tukey $P < 0,05$).

Na Tabela 17 são mostrados os resultados relacionados ao módulo de Young, elongação e tensão de ruptura para os filmes reticulados com cálcio. De forma geral, ocorreu um aumento nos valores do módulo de Young e tensão na ruptura e uma correspondente diminuição da porcentagem de elongação quando comparados aos filmes sem a presença de agentes reticulantes (Tabela 5, capítulo 4).

A análise estatística realizada para os diferentes filmes mostra que para todas as propriedades avaliadas (Módulo de Young, elongação e tensão na ruptura) houve diferenças significativas entre os resultados da avaliação individual frente às UR avaliadas.

A comparação entre os diferentes filmes desenvolvidos e os resultados obtidos de Módulo de Young em cada UR mostra que todos os filmes apresentaram diferenças significativas nos resultados obtidos na UR de 43%, na UR de 75% os

filmes de composição 100/0 e 0/100 apresentaram valores estatisticamente iguais, sendo que na UR de 98% todos os filmes apresentaram valores estatisticamente iguais. Para os resultados de alongação obtidos, a análise estatística mostra que nas UR de 43 e 75% todos os filmes apresentaram resultados estatisticamente iguais, enquanto que na UR de 98% todos os filmes apresentaram valores de alongação diferentes significativamente. Para tensão na ruptura, os valores encontrados na UR de 98% são estatisticamente iguais para todos os filmes, na UR de 43% os filmes de composição 100/0 e 50/50 e na UR de 98% os filmes 100/0 e 0/100 apresentaram valores sem diferenças significativas.

Tabela 17: Resultados obtidos para módulo de Young, alongação e tensão de ruptura para os filmes CMC/AS reticulados com cálcio em solução em diferentes umidades relativas

	Filmes	UR 43 %	UR 75%	UR 98%
	CMC/AS	Módulo de Young (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Módulo de Young (MPa)
Ret. Cálcio em solução	100/0	410,32	136,31 ^A	0,15 ^B
	50/50	385,56	122,15	0,48 ^B
	0/100	475,14	144,14 ^A	0,86 ^B
	Elongação (%)		Elongação (%)	Elongação (%)
	100/0	4,30 ^C	11,43 ^D	58,17
	50/50	4,29 ^C	11,13 ^D	45,26
	0/100	1,43 ^C	9,97 ^D	35,51
	Tensão (MPa)		Tensão (MPa)	Tensão (MPa)
	100/0	49,75 ^E	25,37 ^F	0,38 ^G
50/50	52,50 ^E	20,50	1,25 ^G	
0/100	39,25	26,50 ^F	2,5 ^G	

Letra iguais - não diferem significativamente (teste Tukey $P < 0,05$).

Letra maiúscula - estatística entre linhas; letra minúscula - estatística entre colunas.

Na Tabela 18 encontram-se os resultados obtidos nos ensaios mecânicos avaliando o módulo de Young, a alongação e a tensão de ruptura, realizados em

diferentes umidades relativas (43, 75 e 98%) para o sistema CMC/AS com a reticulação de cálcio por imersão

De maneira geral há um aumento no módulo de Young em todas as umidades relativas e na tensão de ruptura (UR 43%), bem como uma diminuição na elongação tanto em comparação aos filmes sem reticulantes quanto em relação aos filmes reticulados com cálcio em solução.

A análise estatística realizada para este grupo de resultados mostra somente para a UR de 43%, obteve-se valores de módulo de Young estatisticamente iguais entre os dois polímeros. Todos os demais resultados são significativamente diferentes, tanto em relação aos polímeros utilizados quanto em relação às umidades relativas avaliadas. Resultados similares na comparação das propriedades mecânicas de filmes de alginato reticulados com cálcio em solução e por imersão foram obtidos por Rhim [32].

Tabela 18: Resultados obtidos para módulo de Young, elongação e tensão de ruptura para os filmes CMC/AS reticulados com cálcio por imersão em diferentes umidades relativas

Filmes CMC/AS	UR 43 %	UR 75%	UR 98%
	Módulo de Young (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Módulo de Young (MPa)
50/50	504,33 ^A	293,46	166,4
0/100	515,88 ^A	366,56	213,19
Ret. Cálcio Imersão	Elongação (%)	Elongação (%)	Elongação (%)
	50/50	3,21	6,01
0/100	2,06	3,27	10,53
	Tensão (MPa)	Tensão (MPa)	Tensão (MPa)
50/50	54,25	43,00	35,37 ^B
0/100	71,87	50,87	30,87 ^B

Letra iguais - não diferem significativamente (teste Tukey $P < 0,05$).

Letra maiúscula - estatística entre linhas; letra minúscula - estatística entre colunas.

Na Tabela 19 encontram-se os resultados obtidos nos ensaios mecânicos avaliando o módulo de Young, a elongação e a tensão de ruptura, realizados em

diferentes umidades relativas (43, 75 e 98%) para o sistema CMC/AS com a reticulação de EDC em solução.

De modo geral há uma diminuição no módulo de Young em todas as umidades relativas, em comparação aos filmes sem agentes reticulantes, bem como um aumento na elongação. A tensão de ruptura teve um aumento somente na UR de 43% frente aos filmes sem reticulação.

Tabela 19: Resultados obtidos para módulo de Young, elongação e tensão de ruptura para os filmes CMC/AS reticulados com EDC em solução em diferentes umidades relativas.

Filmes CMC/AS	UR 43 %	UR 75%	UR 98%
	Módulo de Young (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Módulo de Young (MPa)
100/0	133,06	9,051 ^A	0,16 ^B
50/50	155,38	15,18 ^A	0,40 ^B
0/100	195,68	56,43	0,56 ^B
Ret. EDC em solução	Elongação (%)	Elongação (%)	Elongação (%)
	100/0	13,16	25,89 ^C
50/50	17,69	23,28 ^C	37,84
0/100	8,02	15,55	32,09
	Tensão (MPa)	Tensão (MPa)	Tensão (MPa)
100/0	32,75	8,62 ^D	0,63 ^E
50/50	33,12	9,75 ^D	1,50 ^E
0/100	36,75	15,38	2,00 ^E

Letra iguais - não diferem significativamente (teste Tukey $P < 0,05$).

Letra maiúscula - estatística entre linhas; letra minúscula - estatística entre colunas.

A análise estatística entre os diferentes filmes desenvolvidos mostra que todas as propriedades mecânicas avaliadas apresentaram um mesmo comportamento. Na UR de 43% os resultados obtidos apresentam diferenças estatísticas entre todos os filmes. Na UR de 75% os filmes de composição 100/0 e 50/50 apresentaram valores estatisticamente iguais, diferenciando apenas do filme 0/100, enquanto que na UR de 98% todos os filmes apresentaram resultados sem

diferenças significativas. A comparação de cada filme individual com determinada umidade relativa mostrou resultados diferentes estatisticamente em todas as propriedades avaliadas.

De forma geral, observa-se a partir dos resultados obtidos que a UR exerce influência nas propriedades mecânicas, assim como nos filmes sem a presença do agente reticulante. O aumento na UR causa um aumento na concentração de moléculas de água, causando uma maior absorção de água e conseqüentemente um efeito plastificante nos filmes como observados na literatura [76,78, 127] e já descrito anteriormente.

Avaliando os resultados das propriedades mecânicas na UR de 43%, onde há um menor número de moléculas de água e, conseqüentemente, uma melhor visualização da influência dos reticulantes nos filmes, pode-se dizer que os processos de reticulação mostraram bons resultados. Para os filmes reticulados com cálcio em solução, os resultados de módulo de Young obtidos mostraram valores de cerca de 2,3 vezes menores em comparação aos filmes sem reticulantes, a elongação dos filmes teve uma diminuição de 2 vezes nos filmes de composição 100/0 e 50/50 e 3 vezes no filme 0/100, e um aumento na tensão de ruptura de 2-2,5 vezes frente aos filmes sem agentes reticulantes. Para a reticulação com cálcio por imersão, houve um aumento de 3 vezes no módulo de Young do filme de composição 50/50 e cerca de 2,5 vezes no filme 0/100, o que indica que o processo de reticulação diminuiu o espaço livre entre as cadeias poliméricas promovendo uma diminuição na plasticidade dos filmes, esse mesmo comportamento foi observado na elongação e na tensão de ruptura destes filmes no processo de reticulação por imersão em cálcio. Além de apresentar menores valores de absorção e permeação de vapor de água mostrando que a reação de reticulação tornou os filmes menos hidrofílicos, como descrito por Rhim [52].

No caso da reticulação com EDC houve um efeito contrário ao da reticulação por cálcio, o módulo de Young diminuiu cerca de 20% no filme de composição 100/0 e cerca de 3% nos demais filmes. Houve também um aumento na elongação dos filmes, de acordo com este resultado o reticulante EDC mostrou-se capaz de reticular o filme aumentando a propriedade de elongação do mesmo.

7.2.4.1. Avaliação estatística entre os filmes e os diferentes processos de reticulação

A avaliação estatística entre os diferentes processos de reticulação dos filmes, em determinada umidade relativa, mostrou que para o filme de composição 100/0 que apresenta filmes: i) sem reticulação, ii) reticulados com cálcio e iii) reticulados com EDC em solução para todas as propriedades mecânicas avaliadas (Módulo de Young, alongação e tensão) mostrou que na UR de 43% todos os processos de reticulação deste filme são significativamente diferentes. Na UR de 75%, nas propriedades de módulo e alongação, os valores encontrados para o filme sem reticulantes é estatisticamente igual ao do filme reticulado com cálcio em solução, já para a tensão de ruptura, todos os filmes apresentam resultados estatisticamente diferentes. Na UR de 98% o módulo de Young e alongação apresentam valores não significativos e significativos, respectivamente, para os filmes de composição 100/0 em todos os processos de reticulação, e na tensão de ruptura os filmes reticulados com cálcio e EDC apresentam resultados iguais estatisticamente.

Os filmes de composição 50/50 e 0/100 apresentam mais um processo de reticulação, iv) a reticulação por imersão.

Os valores de alongação obtidos para o filme 50/50 mostram que na UR de 43% os filmes reticulados com cálcio e EDC em solução não diferem estatisticamente entre si, na UR de 75% os filmes sem reticulação e reticulados com cálcio em solução são estatisticamente iguais, e na UR de 98% não há diferenças significativas entre os processos de reticulação. Para os resultados obtidos no estudo do módulo de Young, nas UR de 43 e 75% os filmes sem reticulantes/reticulados com EDC e sem reticulantes/reticulados com cálcio em solução apresentam resultados estatísticos iguais. Na UR de 98% os resultados obtidos para o módulo de Young e tensão de ruptura mostram que somente o filme com reticulação com cálcio por imersão difere dos demais. Para tensão de ruptura na UR de 43% os filmes sem reticulantes/reticulados com cálcio em solução mostram-se iguais entre si e na UR de 75% todos os processos de reticulação apresentam diferenças significativas nos seus resultados.

Os filmes de composição 0/100 com e sem agentes reticulantes apresentam valores com diferenças significativas em todas as propriedades mecânicas avaliadas

na UR de 75%. Os valores obtidos para alongação mostram que os filmes reticulados com cálcio em solução e imersão e reticulados com cálcio e EDC em solução são iguais estatisticamente na UR de 43% e 98%, respectivamente. Os resultados de módulo de Young mostram que os filmes sem reticulação e reticulados com EDC não apresentam diferenças na UR de 43% e que somente o filme reticulado com cálcio por imersão difere dos demais na UR de 98%. Os filmes reticulados com cálcio e EDC em solução mostram-se iguais na UR de 43% e somente o filme reticulado com cálcio por imersão difere dos demais na UR de 98%.

7.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos filmes CMC/AS nas composições 100/0, 50/50 e 0/100 reticulados com cálcio em solução e por imersão, e reticulados com EDC foi investigada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 34, 35 e 36).

Na Figura 34 são mostradas as micrografias de superfície (a, b, c) e fratura (a', b', c') obtidas para os filmes desenvolvidos nas composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100 com a reticulação de cálcio em solução, respectivamente.

Pode-se observar que o filme de composição CMC/AS 100/0 (a,a') apresenta uma clara separação de fases, que deve estar relacionada com a ligação não efetiva entre o cálcio e a estrutura polimérica da carboximetilcelulose, explicada também pela não reticulação efetiva deste filme pelo cálcio em imersão, pois o mesmo solubiliza em água.

O filme de composição 0/100 (c,c') apresenta em sua fratura pequenos pontos brancos que podem possivelmente serem atribuídos ao cálcio. A adição de cálcio em soluções de alginato em condições controladas permite uma interação altamente específica entre os íons cálcio e as regiões de bloco gulurônico (G) presentes na estrutura deste polímero. O alinhamento dessas regiões cria cavidades com o formato de losangos que podem ser preenchidas por cátions, principalmente cálcio, formando o modelo "egg-box" (Figura 4 – Capítulo 1) [60].

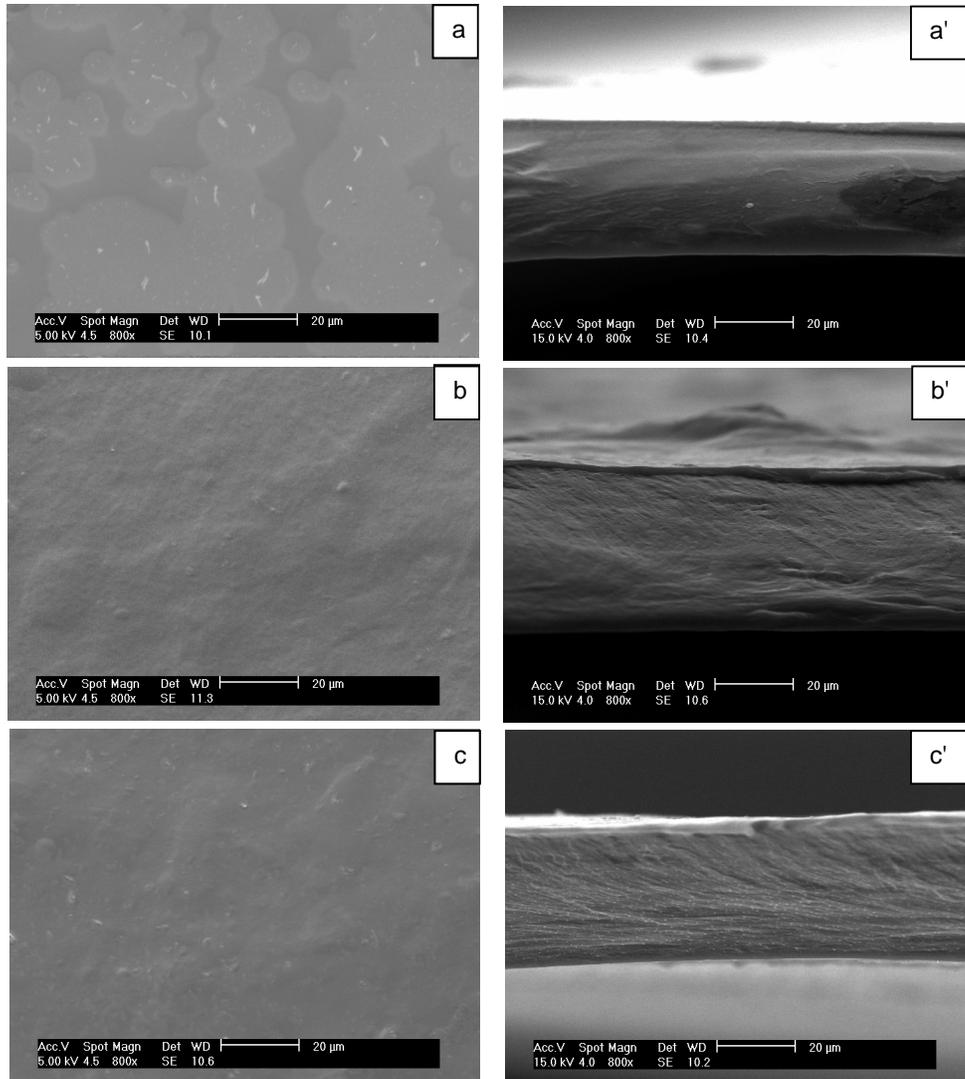


Figura 34: Micrografia das superfícies (a, b e c) e das fraturas (a', b' e c') dos filmes de CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, reticulados com cálcio em solução, respectivamente.

O filme de composição 50/50 (b,b') apresenta uma estrutura mais densa em relação ao filme sem a presença de reticulantes (Figura 12 – Capítulo 4). Essa característica pode ser atribuída, assim como no caso do filme de composição 0/100 a ligações do alginato com os íons cálcio presentes neste filme.

Em comparação com os filmes sem reticulação (Figura 12, Capítulo 4) é possível perceber uma diminuição na espessura dos filmes, que pode ser causada pela reticulação ou encurtamento das ligações poliméricas cruzadas promovidas pelo processo de reticulação.

Na Figura 35 são mostradas as micrografias de superfície (a, b) e fratura (a', b') obtidas para os filmes desenvolvidos nas composições CMC/AS 50/50 e 0/100 com a reticulação de cálcio por imersão, respectivamente.

A diminuição na espessura do filme 50/50 reticulada com cálcio por imersão é mais pronunciada devido a solubilização do polímero carboximentilcelulose no processo de reticulação. A espessura deste filme foi da ordem de 26 μm , cerca de 45% menor que o filme sem reticulação. Para o filme 0/100 a espessura do filme, em torno de 40 μm foi cerca de 10% menor que a do filme sem agentes reticulantes.

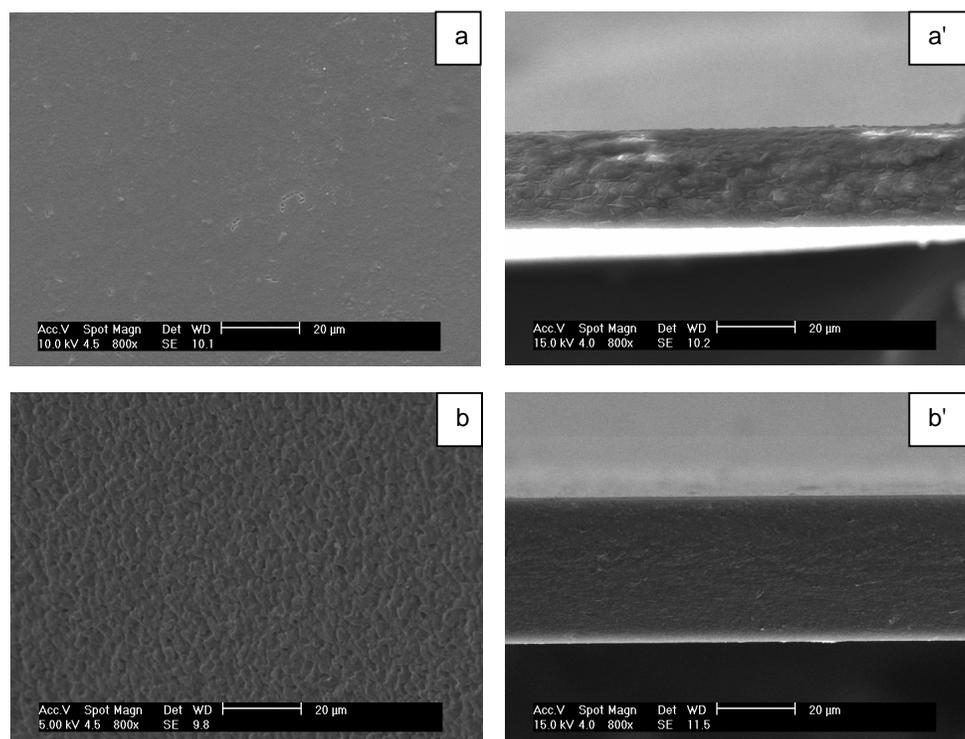


Figura 35: Micrografia das superfícies (a, b) e das fraturas (a', b') dos filmes de CMC/AS 50/50 e 0/100, reticulados com cálcio por imersão, respectivamente.

Na Figura 36 são mostradas as micrografias de superfície (a, b, c) e fratura (a', b', c') obtidas para os filmes desenvolvidos nas composições CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, com a reticulação de EDC em solução, respectivamente.

O filme de composição 100/0 mostrou superfície homogênea e com uma diminuição de cerca de 40% na espessura quando comparado ao filme sem agentes reticulantes. Esse fato, deve-se, como mencionado anteriormente, ao encurtamento das ligações poliméricas causadas pelas ligações cruzadas entre o agente

reticulante e as cadeias poliméricas. No caso do filme de composição CMC/AS 50/50 a superfície obtida apresentou características similares às do filme sem reticulação. A fratura do mesmo filme apresenta espessura e características de rugosidade semelhantes às do filme sem reticulação (Figura 12 – Capítulo 4). Para o filme 0/100 houve um aumento de cerca de 90% na espessura, em comparação ao filme sem agentes reticulantes. Este fato pode estar relacionado com a não efetividade da ligação entre o EDC e o alginato de sódio.

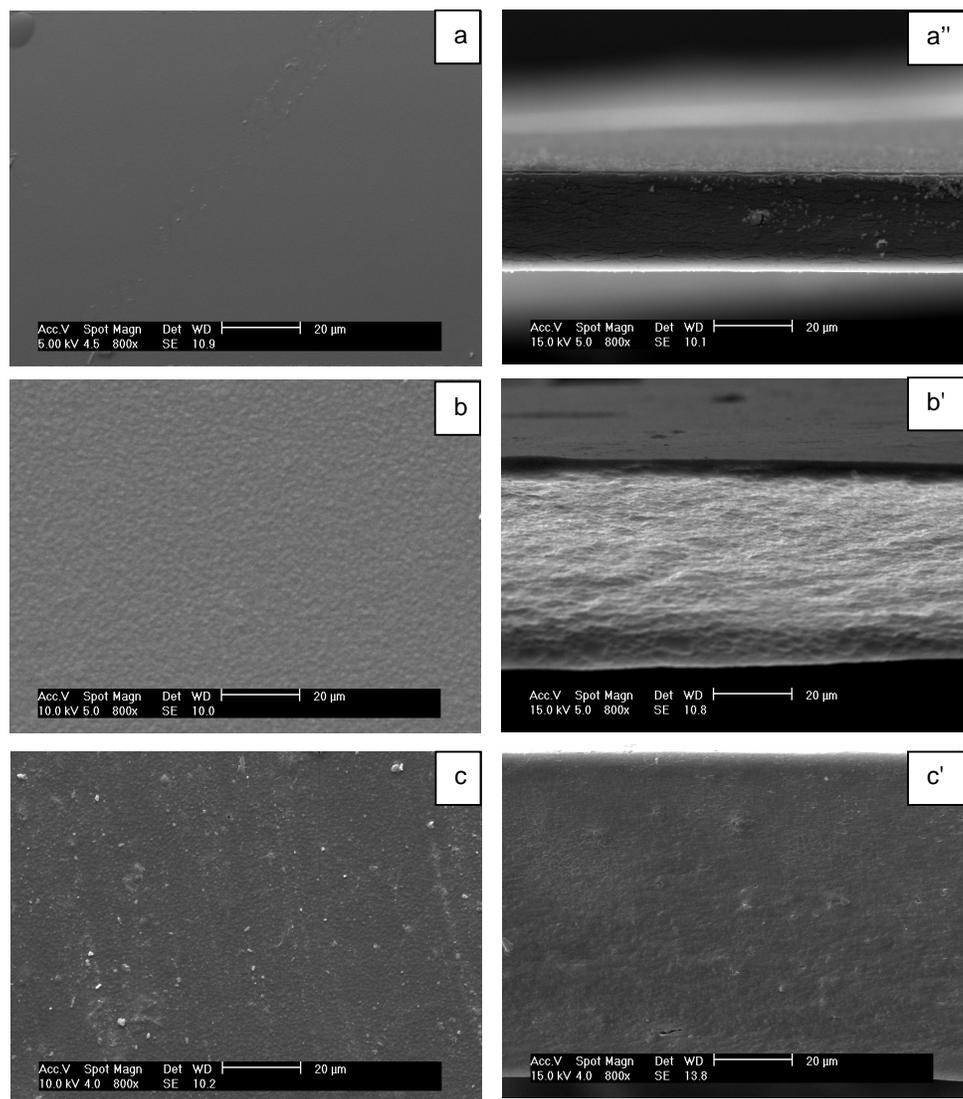


Figura 36: Micrografia das superfícies (a, b e c) e das fraturas (a', b' e c') dos filmes CMC/AS 100/0, 50/50 e 0/100, reticulados com EDC em solução, respectivamente.

7.2.6. Degradação

A porcentagem de perda de massa, obtida através da equação 19, dos filmes reticulados com cálcio por imersão (Tabela 20) e reticulados com EDC em solução (Tabela 21), em solução ácida (pH 3,0) e básica (pH 10,0), bem como em solução de água destilada e deionizada (pH 6,0) foram avaliadas como função do tempo de degradação (7, 14 e 30 dias) e da composição das amostras.

Basicamente, a degradação está relacionada à quebra da estrutura polimérica e a conseqüente perda de propriedades. No caso de materiais poliméricos, esta perda de propriedades pode ocorrer por causa de mudanças na conformação das macromoléculas que formam o material, ou devido à quebra das macromoléculas, ou ambas.

Para os filmes reticulados com cálcio por imersão percebe-se que quando há a mistura dos dois componentes CMC e AS (50/50), há uma porcentagem de perda de massa maior e, isso ocorre devido ao fato da não reticulação do CMC pelo cálcio. Este componente é solubilizado até completa reticulação do alginato de sódio presente na superfície deste filme. A perda de massa máxima no caso da reticulação do filme de composição 50/50 foi de 31% em solução básica enquanto que para o filme 0/100 a perda de massa não ultrapassou ao 2,6% em meio ácido.

Tabela 20: Valores de porcentagem de perda de massa para os filmes CMC/AS reticulados com cálcio por imersão.

Filmes CMC/AS	Solução	Perda de massa (%) (7 dias)	Perda de massa (%) (14 dias)	Perda de massa (%) (30 dias)
50/50	pH 3	22,68 ± 0,41	25,59 ± 1,87	27,59 ± 0,96
0/100		0,42 ± 0,09	0,42 ± 0,04	2,61 ± 0,40
50/50	pH 6	18,00 ± 2,32	20,68 ± 0,39	29,31 ± 0,33
0/100		0,00 ± 0,0	0,11 ± 0,02	0,49 ± 0,07
50/50	pH 10	25,05 ± 0,99	25,71 ± 2,08	31,68 ± 2,96
0/100		0,13 ± 0,19	0,14 ± 0,02	1,28 ± 0,45

A Tabela 21 apresenta os valores de porcentagem de perda de massa para os filmes na composição 100/0 e 50/50 reticulados com EDC. Neste caso, o EDC

tem uma reticulação mais efetiva no filme 100/0. Porém como visto anteriormente, com a presença do EDC ocorre o aumento de volume livre, aumentando principalmente a absorção de água e, neste caso, favorecendo a degradação. A porcentagem máxima de perda de massa para o filme de composição CMC/AS 100/0 e 50/50 foi 61% e 68% em meio básico, respectivamente. No caso da reticulação por EDC a diferença de perda de massa entre os filmes não ultrapassou 10%.

Tabela 21: Valores de porcentagem de perda de massa para os filmes CMC/AS reticulados com EDC em solução.

Filmes CMC/AS	Solução	Perda de massa (7 dias)	Perda de massa (14 dias)	Perda de massa (30 dias)
100/0	pH 3	48,41 ± 1,27	51,73 ± 2,13	56,23 ± 3,30
50/50		65,92 ± 1,46	72,77 ± 2,46	65,46 ± 0,59
100/0	pH 6	51,68 ± 1,06	51,82 ± 7,25	55,50 ± 1,65
50/50		66,50 ± 1,30	66,97 ± 2,11	68,04 ± 3,63
100/0	pH 10	55,94 ± 2,86	57,94 ± 7,82	61,51 ± 3,31
50/50		66,42 ± 0,65	66,71 ± 0,47	68,10 ± 2,45

CAPÍTULO 8

RESULTADOS E DISCUSSÃO

APLICAÇÕES DOS FILMES COM AGENTES RETICULANTES EM PROCESSOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE POTÁSSIO

Os resultados descritos neste capítulo estão associados à aplicação de filmes formados pelos biopolímeros carboximetilcelulose e alginato de sódio, na composição CMC/AS 50/50 reticulados em solução com cálcio e EDC, como sistemas de liberação controlada de potássio em solos arenosos.

Os filmes reticulados foram desenvolvidos como descrito na parte experimental, com a incorporação de 240 e 360 mg de potássio.

8.1. Eficiência de incorporação do potássio nos filmes

Os resultados obtidos na determinação da eficiência de incorporação de potássio pelos filmes estão descritos na Tabela 22.

Tabela 22: Eficiência de incorporação de potássio nos filmes.

Reticulação	Filmes/ incorporação (mg)	mg de K	Incorporação de K nos filmes (%)
Cálcio em solução	240	216,62±0,81	90,4±0,34
	360	288,76±0,94	80,21±0,26
EDC em solução	240	238,52±3,27	99,38±1,36
	360	300,96±3,82	83,60±1,06

Analisando os resultados obtidos, Tabela 22, assim como anteriormente nas Tabelas 7 e 9, Capítulo 5, pode-se considerar a eficiência de incorporação de potássio entre 80 a 99%, como plenamente satisfatória. Estes valores são similares aos relatados na literatura por Chen e colaboradores [25] e Aouana e colaboradores [134], já citados anteriormente.

8.2. Processos de Lixiviação - Filmes com Agentes Reticulantes

A partir dos dados obtidos nos processos de lixiviação (chuva simulada) foi possível a construção dos gráficos mostrados na Figura 37 A e B. Estes gráficos mostram o comportamento da liberação de potássio (K) quando 240 mg/coluna (A) e 360 mg/coluna (B) foram incorporados: i) diretamente no solo arenoso, ii) em filmes de composição CMC/AS 50/50, iii) em filmes de composição CMC/AS 50/50 reticulados em solução com cálcio, e iv) em filmes de composição CMC/AS 50/50 reticulados em solução com EDC.

Conforme se observa na Figura 37 (A), ocorreu uma grande perda do potássio nas duas primeiras lixiviações quando este foi incorporado diretamente no solo, comparativamente ao potássio incorporado nos filmes. Embora o comportamento seja similar entre os filmes, aquele reticulado com cálcio apresentou uma maior liberação de potássio nas primeiras lixiviações.

No caso da incorporação de 360 mg/coluna de potássio (Figura 37 B) não foram observadas diferenças nos picos de liberação entre os filmes reticulados e quando o mesmo foi incorporado diretamente no solo. Neste caso a liberação do potássio incorporado nos filmes reticulados ocorre mais rapidamente do que os não reticulados. Este fato pode estar relacionado ao maior intumescimento destes filmes, aumentando o tamanho de poros e facilitando a saída do nutriente incorporado.

A Figura 38 mostra os gráficos resultantes da soma do potássio liberado, quando 240 mg/coluna (Figura 38A) e 360 mg/coluna (Figura 38B) foram incorporados diretamente no solo arenoso e em filmes de composição CMC/AS 50/50 com a incorporação de 240 mg sem reticulação e filmes reticulados em solução com cálcio e EDC, ao longo das lixiviações.

Através da análise dos gráficos apresentados pode se perceber a eficiência do processo de liberação do K incorporado nos filmes em relação ao método padrão de adubação (quando o nutriente é disposto diretamente no solo), principalmente quando menores quantidades de potássio são incorporadas nos filmes (Figura 38 A).

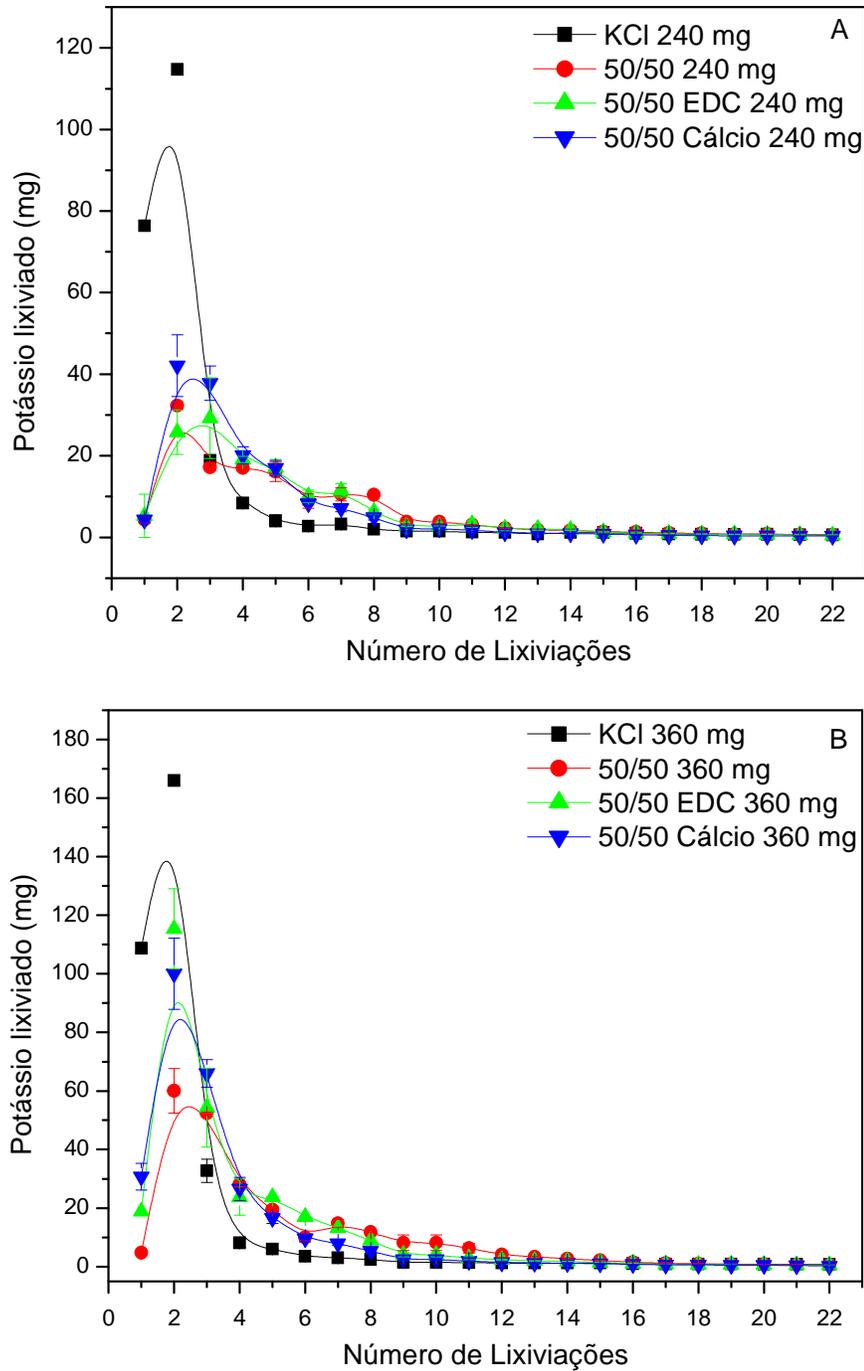


Figura 37: Perfil de liberação de potássio quando há a incorporação de 240 mg/coluna (A) e 360 mg/coluna (B) inseridos diretamente no solo arenoso e em filmes de composição CMC/AS 50/50 com a incorporação de potássio sem a presença de agentes reticulantes e filmes reticulados em solução com cálcio e EDC.

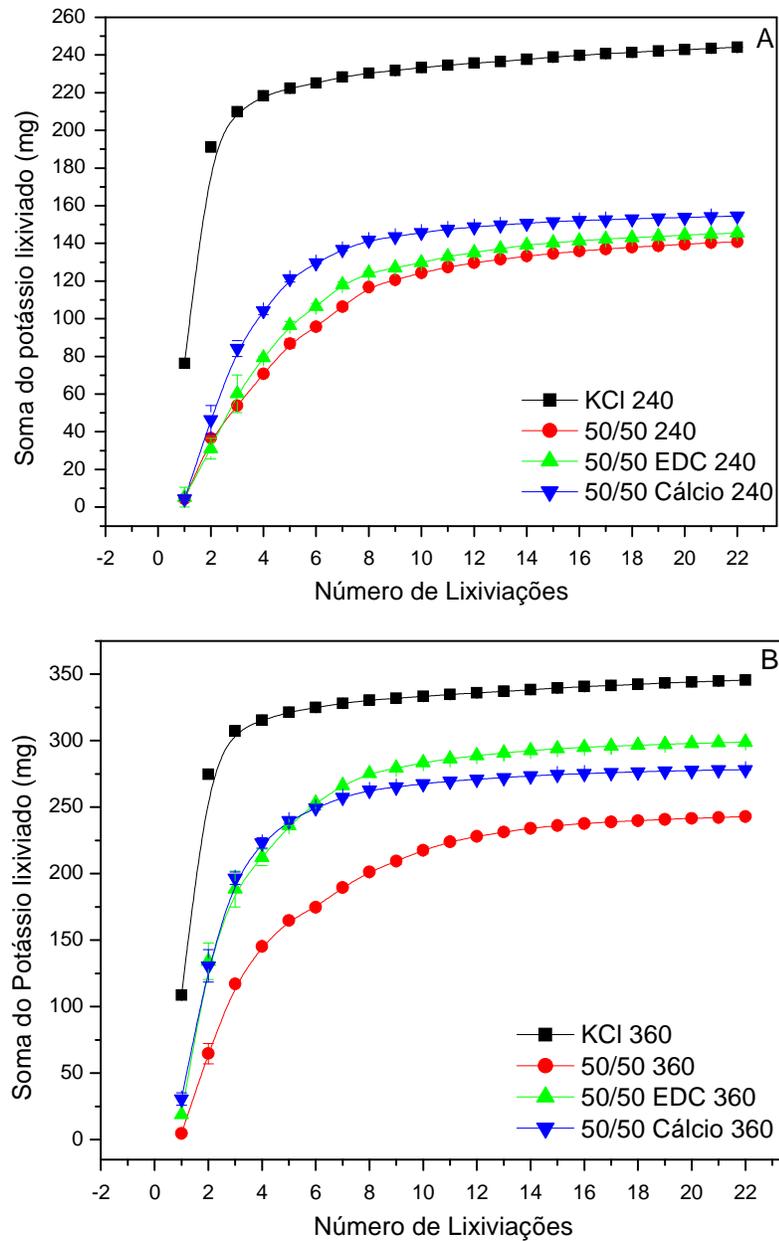


Figura 38: Soma de potássio liberado quando há a incorporação de 240 mg/coluna (A) e 360 mg/coluna (B) inseridos diretamente no solo arenoso e em filmes de composição CMC/AS 50/50 com a incorporação de potássio sem a presença de agentes reticulantes e filmes reticulados em solução com cálcio e EDC.

Em termos percentuais, 93% do potássio incorporado foi liberado até a quarta lixiviação (dez primeiros dias) quando 240 mg do nutriente foram incorporadas

diretamente no solo arenoso. Para a mesma quantidade de potássio inicialmente incorporada, os filmes não reticulados e reticulados em solução com EDC e cálcio, apresentaram no mesmo período liberação de 42, 40 e 55% do nutriente, respectivamente. Com a incorporação de 360 mg diretamente no solo arenoso, 88% do K foi lixiviado nos primeiros cinco dias de simulação. No mesmo período e para os mesmos filmes acima, as liberações de K alcançaram 36, 62 e 68%, respectivamente (Figura 38B).

Estes resultados sugerem uma maior eficiência no processo de liberação do potássio incorporado nos filmes em relação ao método padrão de adubação (quando o nutriente é disposto diretamente no solo), principalmente quando menores quantidades de potássio são incorporadas nos filmes (Figura 38 A). Quando da incorporação de potássio diretamente no solo arenoso, parece claro que a quantidade de nutriente lixiviado (perdido) é muito alta, ou seja, é muito provável que a planta não seja capaz de absorver toda a quantidade de nutriente lixiviado num curto período de tempo, ocorrendo dessa forma, perdas do mesmo em caso de chuvas, principalmente nos dias seguidos a sua aplicação.

A Tabela 23 mostra a quantidade total de potássio (potássio liberado na percolação da água mais a quantidade de potássio contida no solo arenoso das colunas) liberada no final das 22 lixiviações.

Tabela 23: Quantidade de K contida no solo, nas lixiviações e soma total.

Tratamentos	mg de K lixiviado	mg de K no solo	mg total de K
KCl 240mg	239,34 ± 11,37	21,03 ± 0,57	260,37 ± 11,94
50/50 240mg	140,11 ± 10,67	79,93 ± 5,07	220,04 ± 15,74
50/50 Ca 240mg	154,49 ± 19,70	70,13 ± 1,88	224,62 ± 21,58
50/50 EDC 240mg	145,52 ± 29,92	70,33 ± 5,28	215,85 ± 35,2
KCl 360mg	345,61 ± 40,90	29,03 ± 0,33	386,51 ± 41,23
50/50 360mg	242,99 ± 22,27	45,33 ± 2,12	288,32 ± 24,39
50/50 Ca 360mg	278,30 ± 30,26	80,93 ± 2,31	359,23 ± 32,57
50/50 EDC 360mg	299,04 ± 37,60	63,87 ± 0,92	362,91 ± 38,52

Analisando os valores expostos na Tabela 23 constata-se que todo o potássio foi perdido por lixiviação quando incorporado diretamente no solo. Para os filmes, o

comportamento foi diferente, ou seja, ao final das 22 lixiviações, houve uma lixiviação total para os filmes com 240mg sem reticulantes, reticulados com cálcio e EDC de 67, 71 e 61%, respectivamente, demonstrando assim que após 22 lixiviações (aproximadamente 55 dias) os filmes continuam liberando potássio. Os filmes com 360 mg de potássio incorporado, sem reticulantes, reticulados com cálcio e EDC tiveram uma lixiviação total de cerca de 75, 96 e 99% respectivamente, sugerindo que para maiores quantidades de potássio incorporado nos filmes, e principalmente, naqueles reticulados, a liberação de potássio foi praticamente total.

8.3. Mecanismo de liberação

O mecanismo de liberação para os filmes com incorporação de potássio foi analisado considerando a equação da lei de potência (Equação 19) e o coeficiente de difusão do potássio através da matriz polimérica foi determinado utilizando a Equação 20, mostradas anteriormente (Capítulo 5).

A Tabela 24 mostra os parâmetros cinéticos determinados a partir da lei de potência e difusão de potássio pelos filmes.

Tabela 24: Parâmetros cinéticos determinados a partir da lei de potência

Composição dos filmes/ K incorporado	k (dia ⁻¹)	n	r ²	D(x 10 ⁸) (cm ² dia ⁻¹)
50/50 240mg	0,089	0,29	0,9436	3,89
50/50 Ca 240MG	0,170	0,20	0,9539	0,20
50/50 EDC 240mg	0,335	0,11	0,9457	0,79
50/50 360mg	0,105	0,28	0,9580	5,4
50/50 Ca 360mg	0,398	0,13	0,9479	0,77
50/50 EDC 360mg	0,467	0,12	0,9456	0,015

O coeficiente de difusão para o filme de composição 50/50 com a mesma incorporação de potássio sem reticulantes é maior do que os filmes reticulados, sugerindo uma mudança significativa nas propriedades do filme com a presença do agente reticulante. Como explicado anteriormente por análise de infravermelho (item 4.1 - Capítulo 4), não existem fortes interações entre os polímeros na mistura 50/50

o que sugere uma estrutura polimérica mais aberta, com ausência de fortes interações.

O mecanismo de liberação foi avaliado através do expoente (n), que associa o mecanismo de liberação de potássio através das matrizes poliméricas. Em todos os filmes tiveram valores experimentais de n foram menores que 0,5, sugerindo que o principal mecanismo que rege a liberação do potássio está associado a difusão parcial [107] através de uma matriz intumescida e aos poros hidrofílicos presentes. Assim, à medida que a água da lixiviação foi adicionada ocorreu a difusão do potássio através do intumescimento das matrizes poliméricas, seguida da difusão do potássio.

8.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 39 e 40 são mostradas as micrografias obtidas por análises de microscopia eletrônica de varredura para os filmes desenvolvidos na composição CMC/AS 50/50 reticulados com cálcio e EDC, respectivamente, com incorporação 360 mg de potássio.

É possível perceber pela análise das micrografias que o agente reticulante utilizado influencia na morfologia dos filmes. Assim, quando utilizamos cálcio como agente reticulante, pode-se perceber um acúmulo de pequenos cristais de potássio na superfície e na fratura destes filmes. A característica morfológica desses cristais foi diferente daquela observada para o mesmo sistema sem a presença de reticulantes, Figura 19 (b e d), Capítulo 5, é possível perceber cristais de cálcio, diferente da micrografia do filme com a incorporação de 360 mg de potássio.

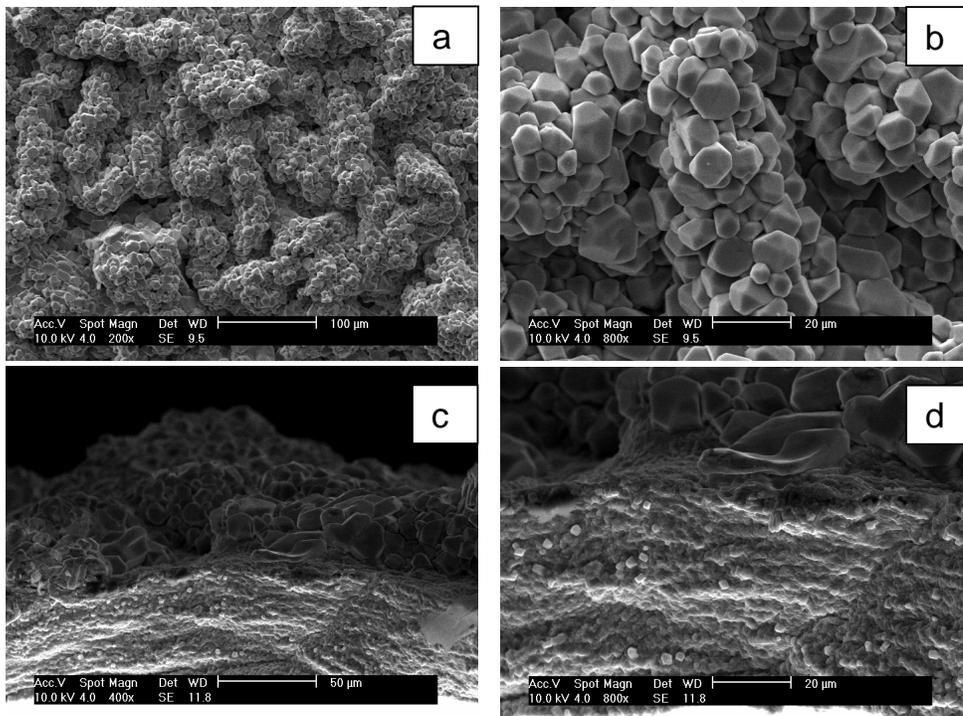


Figura 39: Micrografia das superfícies (a, b) e das fraturas (c, d), com diferentes ampliações, do filme de CMC/AS 50/50 com a incorporação de 360 mg de potássio reticulado com cálcio em solução.

A utilização de EDC como agente reticulante promove a formação de uma menor quantidade de cristais de potássio na superfície, frente ao filme reticulado com cálcio. No entanto, com uma ampliação maior foi possível constatar que os cristais formados foram maiores sobre a superfície do filme.

Com relação à fratura do filme reticulado com EDC, os cristais formados apresentaram uma estrutura mais ordenada, parecendo até que houve a quebra destes cristais durante a fratura dos filmes. Porém, os resultados obtidos nos processos de lixiviação não mostraram diferenças significativas nos processos de liberação dos filmes reticulados.

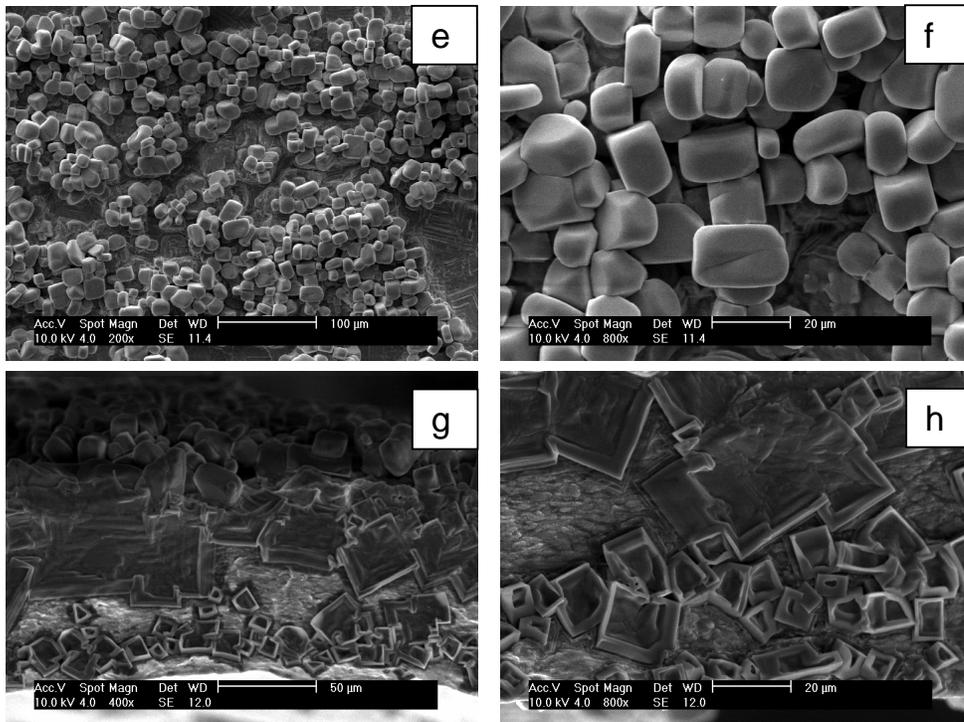


Figura 40: Micrografia das superfícies (e, f) e das fraturas (g, h), com diferentes ampliações, do filme de CMC/AS 50/50 com a incorporação de 360 mg de potássio reticulado com EDC em solução.

CAPÍTULO 9

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ESFERAS EM PROCESSOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES

Os resultados descritos no capítulo 9 estão associados ao desenvolvimento, caracterização e aplicação de esferas (beads), com a composição CMC/AS 50/50, em sistemas de liberação controlada de potássio em solo arenoso.

Primeiramente, foram testadas diferentes formas de obtenção das esferas, sendo que, na primeira etapa, foi utilizada uma solução formadora de composição CMC/AS 50/50 sem a incorporação do nutriente. Nesta etapa foram testadas secagens por liofilização e secagem ao ar e, ainda, dois tempos de contato, 30 e 60 minutos, das esferas com a solução reticulante de cálcio. Estas duas formas de secagem foram avaliadas quanto ao processo de intumescimento em água.

Para a adição do nutriente às esferas, dois procedimentos foram utilizados: i) o nutriente foi dissolvido na solução reticulante e, ii) o nutriente foi dissolvido na solução formadora das esferas e à solução reticulante, utilizando o processo de secagem ao ar e avaliando-se diferentes tempos de contato com a solução reticulante/nutriente. Os resultados obtidos são descritos a seguir.

9.1. Ensaios de Intumescimento

A Figura 41 mostra o gráfico da porcentagem do aumento de massa (intumescimento) das esferas secas em liofilizador e em estufa com circulação de ar (30°C).

Observa-se que quando a secagem das esferas foi realizada por liofilização, o ganho de massa ou a absorção de água foi cerca de 4000%, quando mantidas 30 minutos em imersão na solução reticulante e de 3300% para uma permanência em solução reticulante por 60 minutos, sendo que o tempo de equilíbrio de ganho de massa foi de cerca de 300 minutos. Quando a secagem das esferas foi realizada em ar, não foram observadas diferenças entre os tempos de contato com a solução reticulante e o ganho de massa foi aproximadamente 400%, com um tempo de

equilíbrio de cerca de 180 minutos. O ganho de massa destas esferas foi cerca de mil vezes menor que o das que sofreram secagem por liofilização. Esses resultados se devem ao fato de que quando submetidas a processos de secagem por liofilização as esferas adquiriram uma estrutura mais porosas, como confirmado por microscopia eletrônica de varredura (item 9.2).

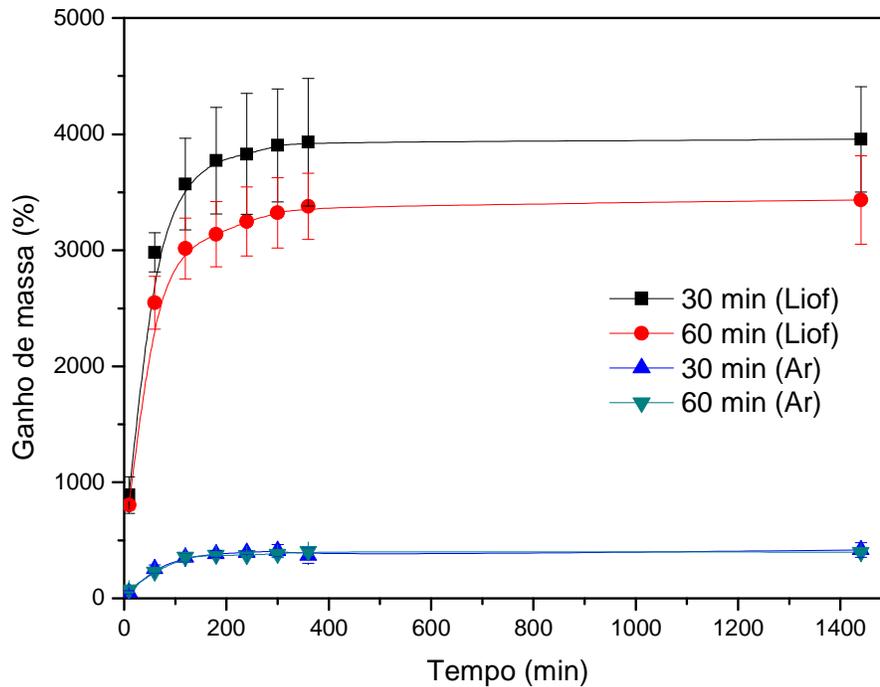


Figura 41: Intumescimento das esferas secas por processos de liofilização e ao ar.

Com base no intumescimento acima e considerando que esferas com grande porosidade favorecem a perda de nutrientes em processos de liberação em solos, optou-se pela fabricação destas utilizando somente o processo de secagem ao ar.

A Figura 42 mostra os resultados obtidos no intumescimento de esferas com e sem a incorporação de potássio, mantendo-as em solução reticulante por 30 e 60 minutos. O processo de fabricação das esferas com a incorporação de potássio se deu pelo acréscimo de KCl (2%) na solução reticulante. O ganho de massa pelas esferas com a incorporação de potássio foi de cerca de 440% e das esferas sem a incorporação cerca de 400%. Essa diferença no ganho de massa pode estar relacionada pela troca de íons potássio ligados a estrutura polimérica por moléculas de água.

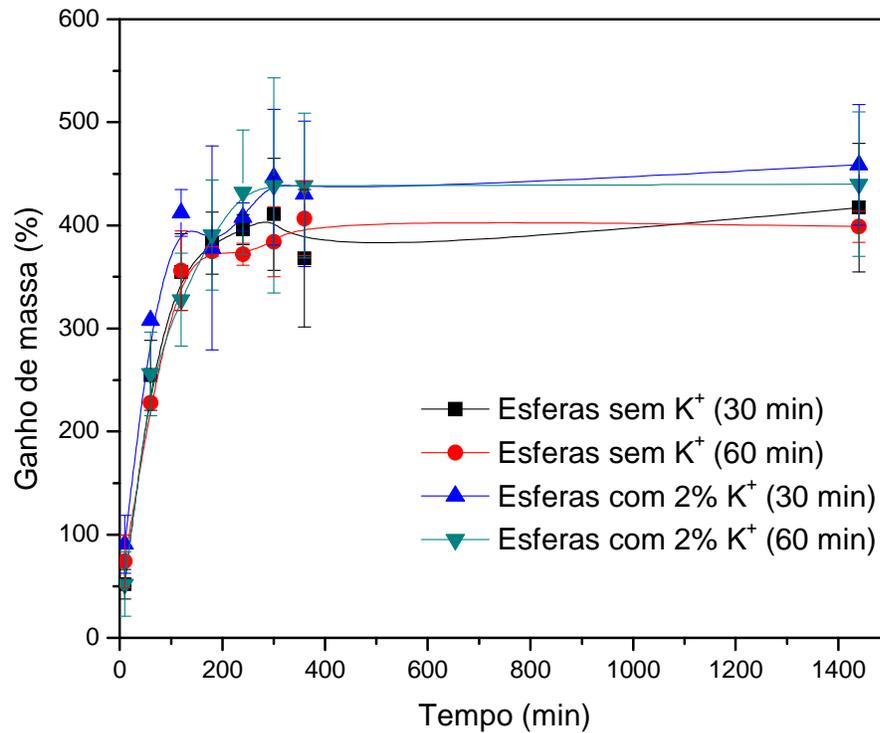


Figura 42: Intumescimento das esferas secas ao ar com e sem a incorporação de potássio.

Foram ainda realizados ensaios de intumescimento avaliando-se o aumento no tempo de contato (de 30 minutos a 24 horas) das esferas com a solução reticulante com potássio adicionado, Figura 43.

Os resultados mostraram que nos tempos de contato de 30 e 60 min o ganho de massa pelo intumescimento foi o mesmo, aproximadamente 440%, no entanto, com o aumento no tempo de contato na solução reticulante/nutriente, ocorreu uma diminuição no intumescimento das esferas para cerca de 200%. Para os tempos de contato de 6, 12 e 24 horas não houve grande diferença entre os resultados de ganho de massa, o que indica que a partir de 6 horas há uma efetiva reticulação das moléculas de alginato presentes na superfície das esferas.

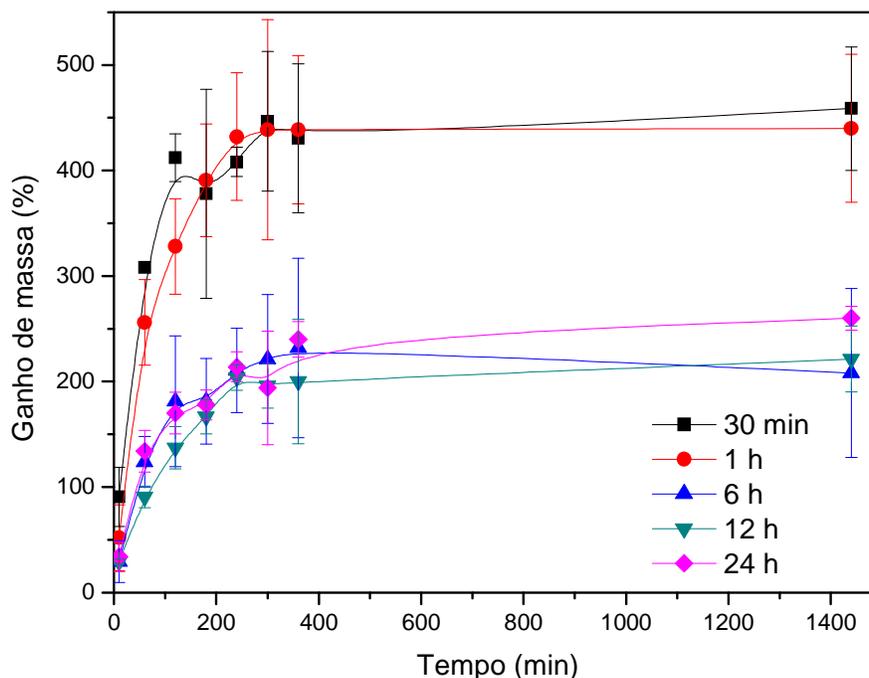


Figura 43: Intumescimento das esferas secas ao ar com o aumento do tempo de contato na solução reticulante com 2% (m/v) de potássio.

A partir destes resultados optou-se por avaliar a incorporação e liberação de potássio nas esferas produzidas nas seguintes condições: 30 e 360 minutos de contato com a solução reticulante/nutriente. Nesta etapa do trabalho optou-se ainda por utilizar os tempos de contato citados acima, porém, com a incorporação de 240 mg de potássio na solução formadora das esferas.

9.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A Figura 44 mostra a micrografia da esfera seca por liofilização desenvolvida através de imersão em solução 2% de CaCl_2 por 30 minutos, com diferentes ampliações. Poder ser observado que a esfera quando liofilizada apresenta porosidades em sua superfície, o que explica seu maior grau de intumescimento frente à esfera que foi preparada sob as mesmas condições, porém com processo de secagem ao ar que não apresenta tais rugosidades em sua superfície (Figura 45).

Na Figura 45 são mostradas micrografias das esferas (ampliações de 30 e 200 vezes) desenvolvidas pela imersão em solução de CaCl_2 por 30 minutos (a), e desenvolvidas pela imersão de 30 (b) e 360 minutos (d) em solução 2% de CaCl_2/KCl .

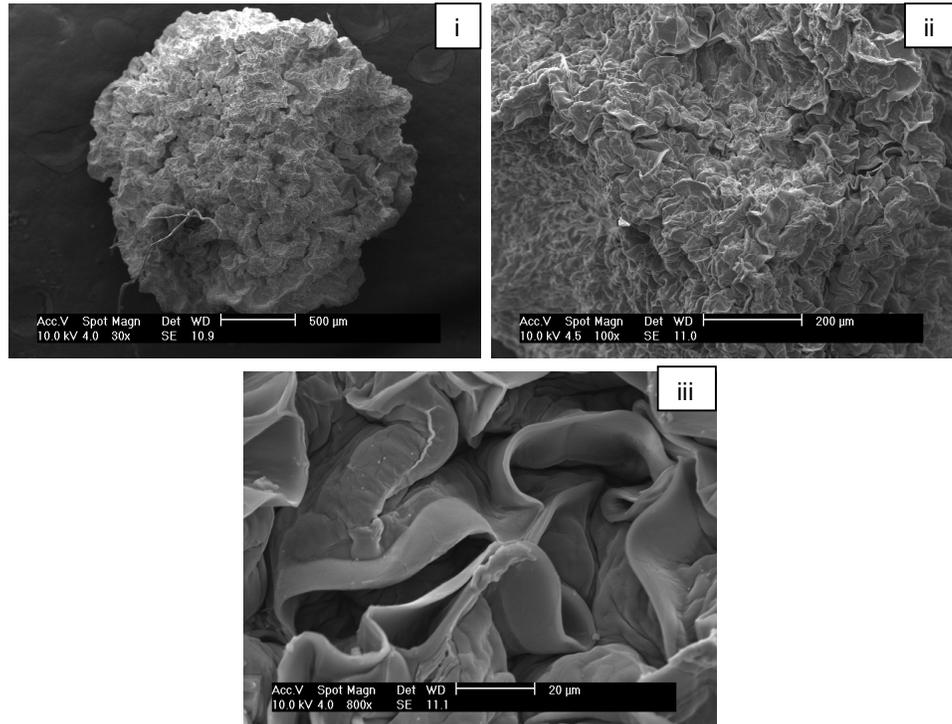


Figura 44: Micrografias de esferas desenvolvidas a partir de uma solução formadora de composição CMC/AS 50/50, seca por liofilização, nas ampliações: i) 30 vezes, ii) 100 vezes e iii) 800 vezes.

A partir da comparação entre a esfera desenvolvida sem a presença de potássio na solução de imersão (a) e as demais desenvolvidas com o acréscimo de potássio na solução reticulante/nutriente (b e c), é possível perceber claramente a formação de cristais de potássio em suas superfícies. A ampliação das mesmas mostra que quando há incorporação do potássio a superfície das esferas (b' e c') apresentam rugosidades, desenvolvidas no processo de formação destes cristais.

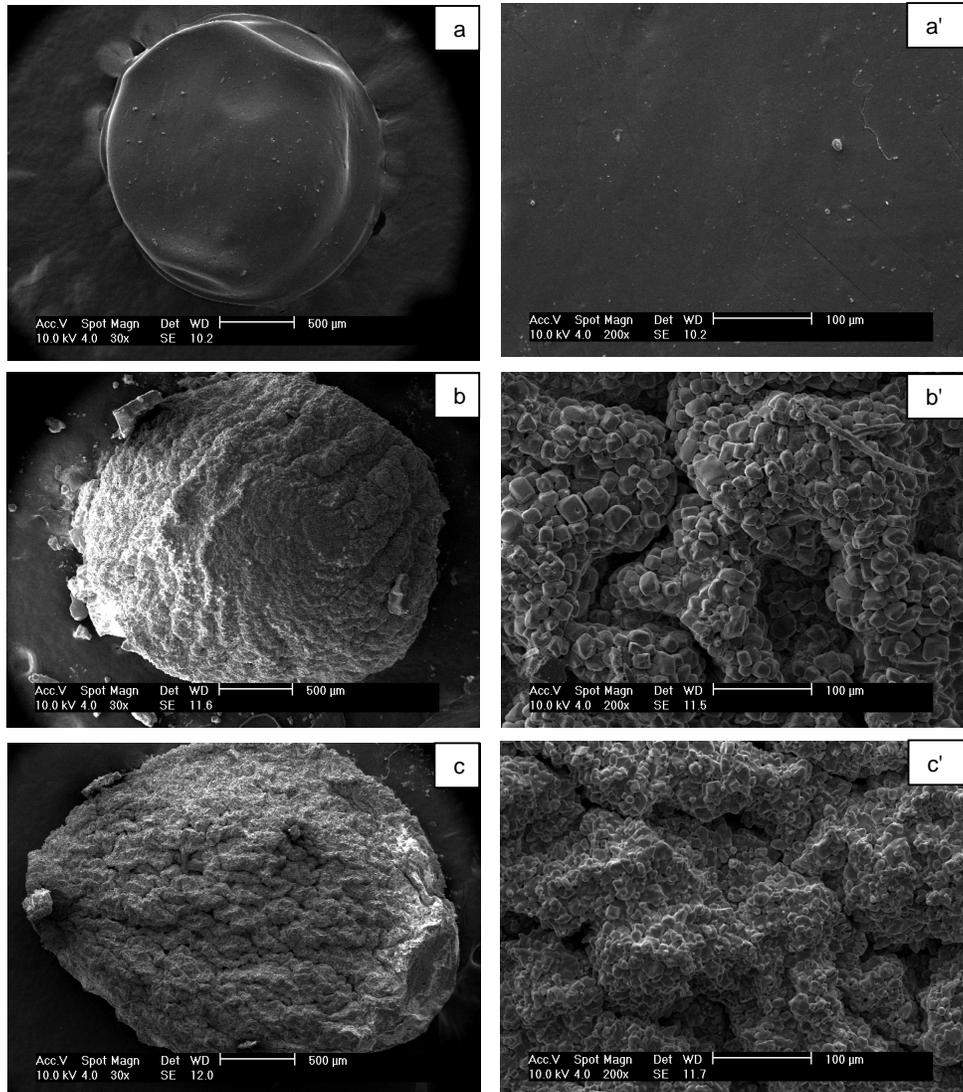


Figura 45: Micrografias das diferentes esferas desenvolvidas a partir de uma solução formadora de composição CMC/AS 50/50: a) 30 minutos de imersão em solução CaCl₂ 2%, b) 30 minutos de imersão em solução 2% de CaCl₂/KCl, c) 6 horas de imersão em solução 2% de CaCl₂/KCl e ampliação (200 vezes) da superfície das mesmas (a', b', c')

A incorporação de potássio na solução reticulante promove um aumento no diâmetro das esferas. Diâmetros de cerca de 1,8 mm foram determinados para esferas desenvolvidas com imersão em solução reticulante por 30 minutos. Para esferas desenvolvidas com 30 e 360 minutos de imersão em solução reticulante com o nutriente, diâmetros aproximados de 2,2 e 2,5 mm foram determinados, respectivamente.

A Figura 46 mostra as análises de EDS realizadas na superfície das esferas apresentadas na Figura 44. Os espectros confirmam a ausência de potássio na esfera desenvolvida com imersão de 30 minutos em solução reticulante (A), e a presença do nutriente nas esferas desenvolvidas com imersão de 30 minutos (B) e 360 minutos (C) em solução reticulante/nutriente.

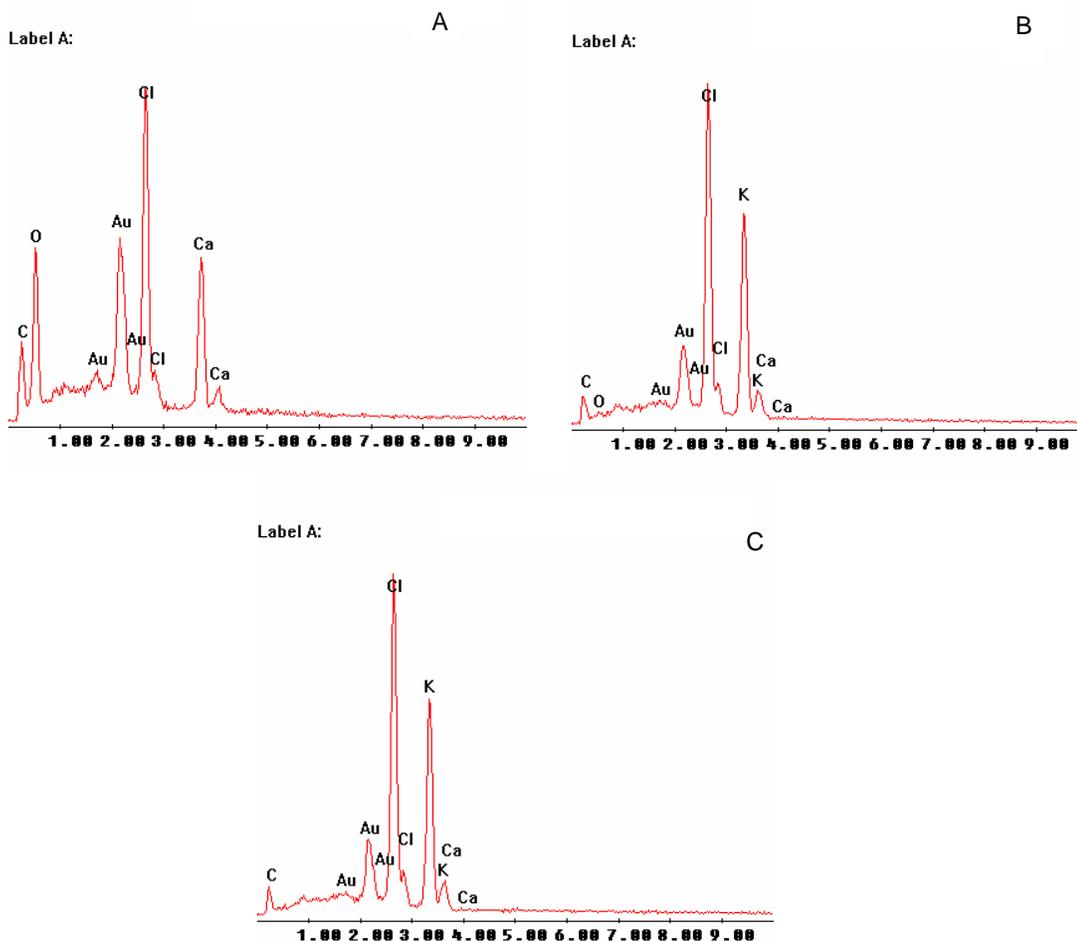


Figura 46: Espectros obtidos através da microsonda de energia dispersiva (EDS) para as esferas: (A) 30 minutos de imersão em solução CaCl_2 2%, (B) 30 minutos de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl e (C) 6 horas de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl .

A quantificação de K nas esferas com imersão de 30 e 360 minutos em so reticulante/nutriente (B e C) foi estimada em aproximadamente 48 % do total de íons detectados para ambos os tempos de imersão.

A Figura 47 mostra as micrografias das esferas desenvolvidas com a adição de 240 mg de potássio na solução formadora e com imersão de 30 e 360 minutos (d, e) em solução reticulante/nutriente e a ampliação de 200 vezes da superfície das mesmas (d', e').

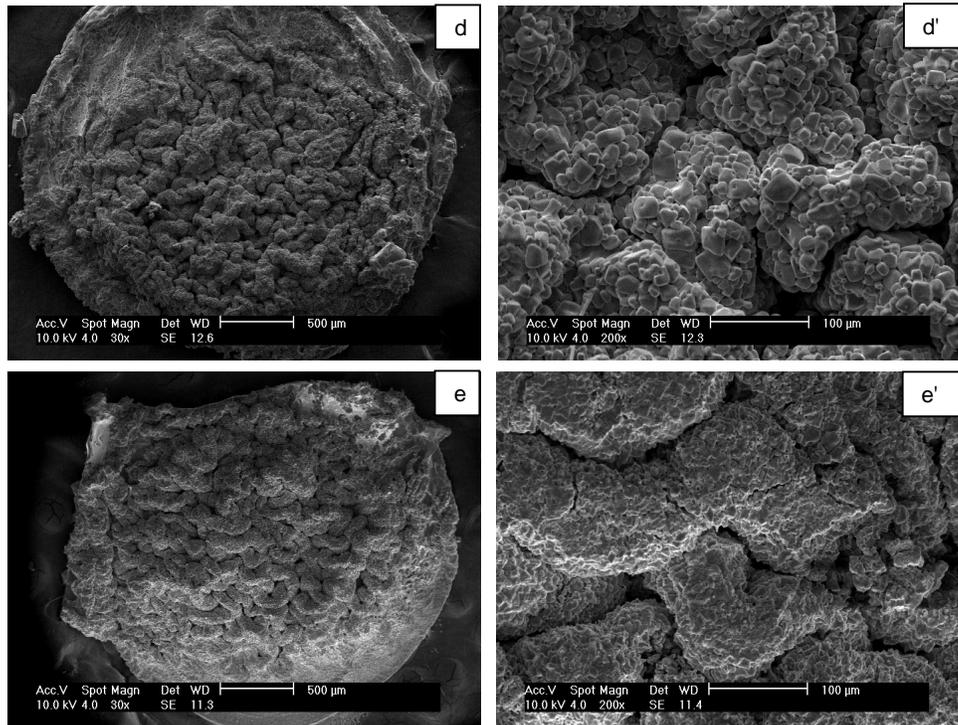


Figura 47: Micrografias das diferentes esferas desenvolvidas a partir de uma solução formadora de composição CMC/AS 50/50 com a adição de 240 mg de potássio: d) 30 minutos de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl , e) 6 horas de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl e ampliação (200 vezes) da superfície das mesmas (d', e')

As micrografias mostram grande similaridade das superfícies destas esferas em relação às esferas mostradas na Figura 45 (b, c). Porém, neste caso houve um aumento de diâmetro, 3,0 e 2,8 mm para as esferas (d) e (e), respectivamente, que correspondem a um aumento de cerca de 20 e 25% em relação às esferas sem o potássio incorporado na solução formadora das mesmas. Este aumento no diâmetro das esferas é possivelmente associado tanto as ligações internas das cadeias poliméricas com o potássio presente na solução formadora, como o processo de

incorporação de potássio superficial e reticulação das cadeias poliméricas do alginato de sódio pelos íons cálcio.

A Figura 48 mostra os espectros de energia dispersiva obtidos para a superfície das esferas da Figura 47. Os espectros mostram que os picos de emissão de potássio são semelhantes para as esferas desenvolvidas a partir de uma solução formadora contendo potássio com imersão de 30 minutos (B) e 360 minutos (C) em solução reticulante/nutriente. A quantificação de K nestas esferas foi estimada em cerca de 48 % do total de íons detectados para ambos os tempos de imersão, não diferenciando da quantidade de potássio superficial das esferas desenvolvidas sem a incorporação de potássio na solução formadora.

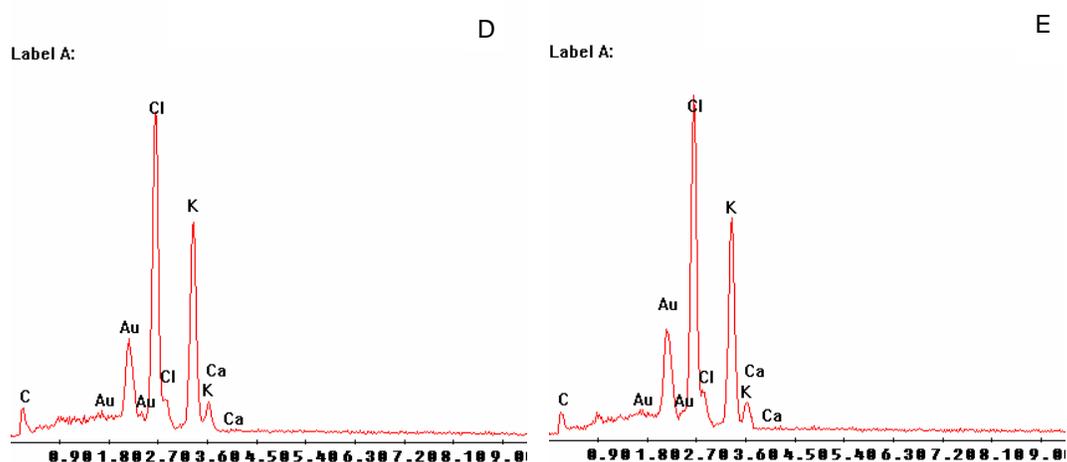


Figura 48: Espectros obtidos através da microsonda de energia dispersiva (EDS) para as esferas desenvolvidas a partir de uma solução formadora/ 240mg de potássio: (D) 30 minutos de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl , (E) 6 horas de imersão em solução 2% de CaCl_2/KCl .

9.3. Digestão esferas

O estudo da quantidade de potássio incorporada por mg de esferas desenvolvidas foi realizada segundo item 3.14 do Capítulo 3. Foram pesadas 25 mg de esferas sendo estas submetidas a processos de digestão segundo Adler [103].

Na Tabela 25 são mostrados os resultados obtidos no processo de digestão, ou seja, a quantidade de potássio incorporada por mg de esferas.

Tabela 25: Resultados obtidos no processo de digestão das esferas

Esferas	mg de potássio /mg esferas
50/50 30min	0,177
50/50 360 min	0,146
50/50 30min ^a	0,208
50/50 360 min ^a	0,211

^a Esferas com 240 mg de K incorporado na solução formadora

Pode-se perceber que quando há a incorporação de potássio na solução formadora há uma maior quantidade de potássio por mg de esferas, esse resultado deve-se, provavelmente, a possíveis ligações internas entre o potássio e as cadeias poliméricas.

A partir dos dados obtidos na digestão das esferas foi possível estimar quantas mg de esferas seriam necessárias para o processo de lixiviação em solo arenoso, 240 mg de potássio/coluna.

9.4. Processos de lixiviação

A partir dos dados obtidos nos processos de lixiviação ou chuva simulada, foi possível a construção do gráfico mostrado na Figura 49. Este gráfico mostra o comportamento da liberação de Potássio, 240 mg/coluna, incorporado diretamente no solo arenoso através de uma solução de KCl, e, incorporado nas esferas com e sem a incorporação do potássio na solução formadora, nos tempos de contato com a solução reticulante/nutriente de 30 e 360 minutos.

Analisando o gráfico é possível verificar, principalmente nas primeiras lixiviações, que quando há a incorporação de potássio diretamente no solo arenoso há uma maior perda deste pelo processo de lixiviação. As esferas sem a incorporação de potássio na solução formadora liberam quantidades maiores de potássio que aquelas desenvolvidas com a incorporação deste nutriente na solução formadora.

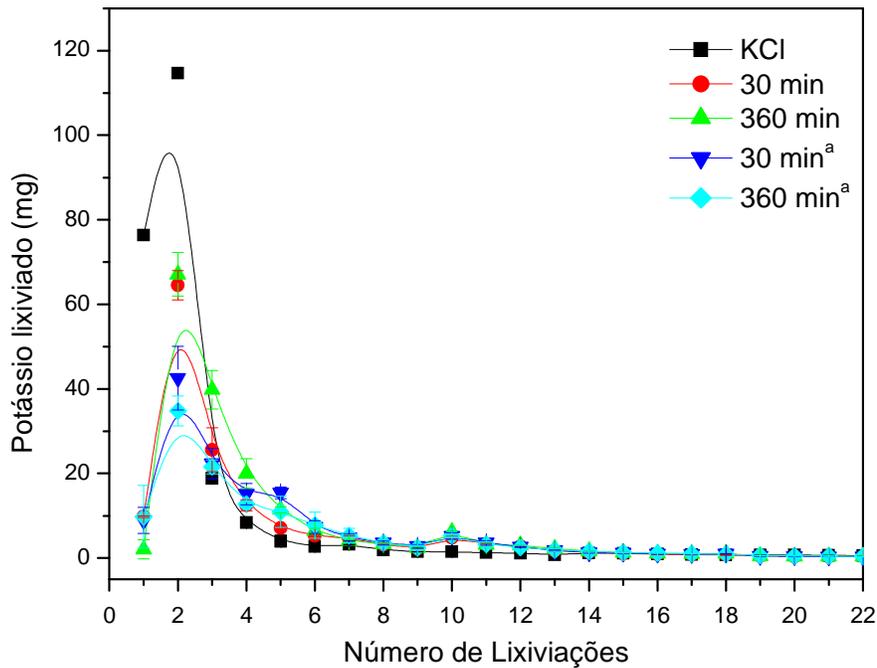


Figura 49: Perfil de liberação de potássio, 240 mg/coluna, incorporado diretamente na areia através de uma solução de KCl, e, incorporado nas esferas com e sem a incorporação do potássio na solução formadora nos tempos de contato com a solução reticulante/nutriente de 30 e 360 minutos (^a incorporação de 240 mg de K na solução formadora).

A Figura 50 mostra o soma do potássio lixiviado em função das lixiviações, quando incorporado diretamente no solo e nas esferas.

O aspecto interessante a ser avaliado é a diferença significativa no processo de liberação do K incorporado nas esferas em relação ao incorporado diretamente no solo, ou seja, um processo similar ao método padrão de adubação no qual o nutriente é disposto diretamente no solo. Na adição direta do potássio no solo ocorre uma alta liberação deste nutriente nas primeiras lixiviações, aproximadamente 92% nas primeiras cinco lixiviações, fato este que pode favorecer a perda do mesmo no processo de liberação. Já nas esferas com potássio incorporado a liberação ocorre de forma mais gradual, aproximadamente 49 e 58% para as esferas com o tempo de imersão na solução reticulante/nutriente de 30 e 360 minutos. Por outro lado, para

as esferas desenvolvidas com adição de 240 mg de potássio na solução formadora, a liberação foi de 43 e 37% para os mesmos tempos de imersão na solução reticulante/nutriente. Estes resultados mostram que há um melhor aproveitamento do potássio pelas plantas quando o nutriente está incorporado nas esferas.

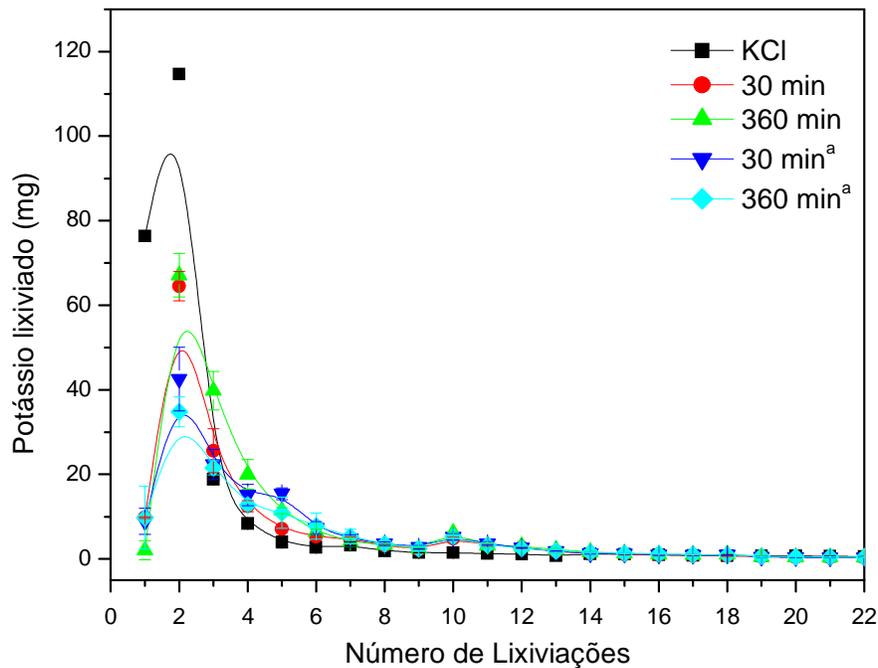


Figura 50: Soma de potássio lixiviado, 240 mg/coluna, incorporado diretamente no solo e, incorporado nas esferas com e sem a incorporação do potássio na solução formadora nos tempos de contato com a solução reticulante/nutriente de 30 e 360 minutos.

O processo de fabricação das esferas com o potássio também incorporado na solução formadora promove uma liberação mais lenta frente às esferas com somente a incorporação através da solução de imersão. Esse fato pode estar associado a uma ligação mais efetiva entre potássio e polímero, da mesma forma que constatado no processo de digestão das esferas.

A Tabela 26 mostra a quantidade total de potássio (potássio liberado na percolação da água mais a quantidade de potássio contida no solo das colunas) liberada no final das 22 lixiviações.

Tabela 26: Quantidade de K contida no solo, nas lixiviações e soma total.

Tratamentos	mg de K lixiviado	mg de K no solo	mg total de K
KCl 240mg	239,34 ± 11,37	21,03 ± 0,57	260,37 ± 11,94
50/50 30min	175,60 ± 32,63	60,85 ± 7,77	235,45 ± 40,41
50/50 360 min	154,20 ± 22,83	56,11 ± 3,89	210,31 ± 26,72
50/50 30min ^a	143,72 ± 22,98	45,44 ± 7,79	189,16 ± 30,77
50/50 360 min ^a	130,05 ± 25,16	53,17 ± 9,47	183,22 ± 34,63

^a Esferas com 240 mg de K incorporado na solução formadora

Analisando os valores da Tabela 26 constata-se que todo o potássio foi perdido por lixiviação quando incorporado diretamente no solo. Para as esferas, no final das 22 lixiviações houve uma liberação total de cerca de 73% e 64% para quando os tempos de imersão na solução reticulante/nutriente foram de 30 e 360 min, respectivamente. Com a incorporação de 240 mg na solução filmogênica nos tempos de 30 e 360 min, uma liberação total de 60 e 54%, respectivamente, foi determinada. Estes resultados indicam que mesmo após 55 dias (22 lixiviações) ainda continuam liberando potássio. Através da extração do potássio contido na areia observa-se de 45 a 60 mg de potássio ainda estão disponíveis para a absorção do mesmo pelas plantas.

Em comparação aos filmes com incorporação de 240 mg estudados anteriormente (Capítulo 8), pode-se dizer que as esferas tem uma liberação ao final das 22 lixiviações similar. Os filmes reticulados com EDC e Ca em solução (liberação de aproximadamente 145 e 154 mg de potássio ao final das 22 lixiviações) assemelham-se mais às esferas sem a incorporação de potássio na solução formadora. Por outro lado, o filme sem a presença de aditivos (liberação de aproximadamente 140 mg em 22 lixiviações) tem uma liberação similar às esferas com a adição de 240 mg de potássio na solução formadora. Este resultado mostra que ambos os dispositivos desenvolvidos (filmes e esferas) apresentam comportamentos de liberação controlada ideais para a aplicação na liberação de potássio em solo arenoso.

9.5. Mecanismo de liberação

O mecanismo de liberação para as esferas com incorporação de potássio foi analisado considerando a equação da lei de potência (Equação 19).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k t^n \quad (19)$$

A Tabela 27 mostra os parâmetros cinéticos determinados a partir da lei de potência e difusão de potássio pelas esferas. O coeficiente de correlação (r^2) obtido nos gráficos de aplicação da lei de potência foi maior que 0,95 para os sistemas estudados.

Tabela 27: Parâmetros cinéticos determinados a partir da lei de potência.

Composição das esferas	k (dia ⁻¹)	n	r ²
50/50 30min	0,177	0,18	0,9821
50/50 360 min	0,206	0,18	0,9798
50/50 30min ^a	0,107	0,24	0,9595
50/50 360 min ^a	0,082	0,27	0,9701

^aEsferas com 240 mg de K incorporado na solução formadora

O mecanismo de liberação foi avaliado através do expoente (n), que associa o mecanismo de liberação de potássio através das matrizes poliméricas. Para todas as esferas os valores de n foram entre 0,18 e 0,27. Valores de n = 0,18 foram observados para as esferas sem a incorporação de potássio na solução formadora. Para as esferas com 240 mg de K incorporado na solução formadora apresentaram valores de n de 0,22 e 0,27 para 30 e 360 min de imersão em solução reticulante/nutriente, respectivamente. Valores experimentais de n < 0,5 podem ser um indicativo de que o principal mecanismo que rege a liberação de uma substância ativa é a associação de difusão parcial através de uma matriz intumescida e através de poros hidrofílicos [107]. Assim, à medida que a água da lixiviação foi adicionada ocorreu a difusão do potássio através das matrizes poliméricas intumescidas.

CAPÍTULO 10

CONCLUSÕES

Filmes de carboximetilcelulose, alginato de sódio e suas misturas, sem a presença de aditivos

As análises de infravermelho mostraram a ausência de ligações químicas fortes entre os componentes da mistura, concordando com os resultados obtidos por análise termomecânica. Os filmes desenvolvidos foram estáveis termicamente, principalmente devido a presença de CMC. No entanto, o aumento da proporção de alginato de sódio nos filmes promoveu uma pequena diminuição da estabilidade.

A utilização da mistura dos biopolímeros na composição CMC/AS 50/50 apresentou valores de absorção de vapor de água intermediários aos filmes puros. Por outro lado, as análises de permeação de vapor de água e propriedades mecânicas mostraram que o filme nesta composição apresentou um aumento na permeação de vapor de água e na elongação deste filme e menores valores de Módulo de Young quando comparados aos filmes puros.

Análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram filmes homogêneos, porém, com rugosidades nos filmes CMC/AS de composição 50/50 e 0/100, sem a incorporação de KCl.

O processo de incorporação de KCl apresentou valores de eficiência de encapsulação de cerca de 85% - 93% quando incorporados 120, 240, 360 e 480 mg de potássio nos filmes de composição CMC/AS 50/50. O processo de liberação do potássio incorporado nos filmes, em solo arenoso, mostrou bons resultados comparativamente a simulação de adubação direta. Análises de microscopia eletrônica de varredura para os filmes com incorporação de potássio mostraram formação de cristais na superfície e fratura dos filmes.

Especificamente para o recobrimento de sementes, as análises por microscopia eletrônica de varredura comprovaram a formação de filme polimérico denso e homogêneo na superfície das mesmas com espessura aproximada de 7 μm . A formação de filmes com esta característica na superfície das sementes testadas, não afetou a capacidade de germinação das mesmas, promovendo ainda um efeito conservador das sementes, comprovado por estudos de controle de

qualidade fisiológica das sementes de feijão através do processo de cocção das sementes.

Filmes e esferas CMC/AS desenvolvidos com a presença de aditivos

Os filmes desenvolvidos com glicerol e sorbitol apresentaram uma diminuição da estabilidade térmica com o aumento na concentração dos plastificantes. Estudos da influência do aumento na concentração dos plastificantes nas propriedades mecânicas dos filmes mostraram uma diminuição nos valores de módulo de Young e tensão na ruptura e uma diminuição na elongação dos filmes. Estes efeitos foram mais efetivos com a presença do glicerol, o que sugere que moléculas de menor peso molecular promovem maior efeito plastificante. Filmes com adição de 20% de glicerol promoveram um aumento de até 30% na absorção de vapor de água na UR 98%, comparativamente aos filmes sem plastificante.

O processo de reticulação dos filmes promoveu alterações na estrutura polimérica, influenciando as propriedades de absorção de água, permeação a vapor de água e propriedades mecânicas dos filmes. A reticulação com cálcio por imersão mostrou ser mais efetiva, resultando em numa menor degradação dos filmes, e mudanças mais pronunciadas na absorção de vapor de água e nas propriedades mecânicas dos mesmos. Um maior grau de intumescimento para os filmes reticulados com EDC em solução, relativamente aos filmes reticulados com cálcio por imersão, foi observada.

A aplicação dos filmes reticulados em solução com cálcio e EDC, com incorporação de 240 e 360 mg de potássio, em processos de liberação controlada mostrou que as alterações na estrutura dos filmes promoveram uma liberação de maiores quantidades de potássio nas primeiras lixiviações, devido principalmente ao aumento de poros resultantes do processo de intumescimento dos filmes.

O desenvolvimento de esferas de composição CMC/AS 50/50 apresentou resultados de liberação semelhantes àqueles obtidos para os filmes sem a presença de reticulação.

Avaliando os resultados de liberação de potássio em solo arenoso comprovamos que ambos os dispositivos desenvolvidos (filmes e esferas) apresentam comportamentos de liberação controlada ideais para a aplicação proposta. Em comparação aos filmes com incorporação de 240 mg estudados anteriormente, pode-se dizer que as esferas tem uma liberação ao final das 22

lixiviações similar. Os filmes reticulados com EDC e Ca em solução (liberação de aproximadamente 145 e 154 mg de potássio ao final das 22 lixiviações) assemelham-se mais às esferas sem a incorporação de potássio na solução formadora. Por outro lado, o filme sem a presença de aditivos (liberação de aproximadamente 140 mg em 22 lixiviações) tem uma liberação similar às esferas com a adição de 240 mg de potássio na solução formadora. Estes resultados sugerem um melhor aproveitamento do nutriente pelas plantas, já que este não é perdido por lixiviação.

CAPÍTULO 11

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Russo, R., Malinconico, M.; Petti, L.; Romano, G. Physical Behavior of Biodegradable Alginate–Poly(vinyl alcohol) Blend Films. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 43, p. 1205 -1213, 2005.
2. Xiao, C.; Lu Y.; Liu, H.; Zhang L. Preparation and Characterization of Konjac Glucomannan and Sodium Carboxymethylcellulose Blend Films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 80, p. 26 - 31, 2001.
3. Gerstl, Z.; Nasser, A.; Mingelgrin U. Controlled Release of Pesticides into Water from Clay-Polymer Formulations. *J. Agric. Food Chem.*, v. 46, p.3803 - 3809,1998.
4. Z. Gerstl, A. Nasser, and U. Mingelgrin. Controlled Release of Pesticides into Soils from Clay-Polymer Formulations. *J. Agric. Food Chem.*, v. 46, p. 3797 - 3802, 1998.
5. Fernandez-Perez, M.; Gonzalez-Pradas, E.; Villafranca-Sanchez M.; Flores-Céspedes, F. Mobility of isoproturon from an alginate - bentonite controlled release formulation in layered soil. *Chemosphere*, v. 41, p. 1495 - 1501, 2000.
6. Kandil, S.; Kenawy, E.; El-Maghraby, A.; Elashry, E. H. Controlled Release of 2-Methyl-4-chlorophenoxy Acetic Acid Herbicide from Waste Gelatin–Based Blends and Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 94, p. 1420 - 1427, 2004.
7. Céspedes, F.F.; Sánchez, V.; García, S.P; Pérez, M.F. Modifying sorbents in controlled release formulations to prevent herbicides pollution. *Chemosphere*, v. 69, p.785-794, 2007.
8. Li, J; Li, Y.; Huaping, D.; Controlled Release of Herbicide Acetochlor from Clay/Carboxymethylcellulose Gel Formulations *J. Agric. Food Chem.*, v. 56, p.1336-1342, 2008.

9. Johnson, R. Pepperman, A.B.; Soil mobility of metribuzin from alginate-encapsulated controlled release formulations. *J. Agric. Food Chem.*, v.43, p. 241-246, 1995.
10. Sopeña, F.; Cabrera, A.; Maqueda, C.; Morillo, E. Ethylcellulose Formulations for Controlled Release of the Herbicide Alachlor in a Sandy Soil, *J. Agric. Food Chem.*, v. 55, p.8200-8205, 2007.
11. Nasser, A.; Mingelgrin, U.; Gerstl, Z.; Effect of soil moisture on the release of alachlor from alginate-based controlled release formulations, *J. Agric. Food Chem.*, v. 56, p.1322-27, 2008.
12. Akelah, A. Novel utilizations of conventional agrochemicals by controlled release formulations. *Materials Science and Engineering*, v. 4, p. 83 - 98, 1996.
13. Singh, B.; Sharma, D.K.; Gupta, A. A study of towards release dynamics of thiram fungicide from starch-alginate beads to control environmental and health hazards. *Journal of Hazardous materials*, v. 161, p. 208-216, 2009.
14. Isiklan, N. Controlled release of insecticide carbaryl from Sodium alginate, sodium alginate/gelatin, and sodium alginate/sodium carboxymethylcellulose blend beads crosslinked with glutaraldehyde. *Journal of applied Polymer Science*, v. 99, p. 1310 - 1319, 2006.
15. Isiklan, N. Controlled release study of carbaryl insecticide from calcium alginate and nickel alginate hydrogel beads. *Journal of applied Polymer Science*, v. 105, p. 718-725, 2007.
16. Kulkarni, A. R.; Soppimath, K.S.; Aminabhavia, T. M.; Dave, A. M.; Mehta, M. H. Glutaraldehyde crosslinked sodium alginate beads containing liquid pesticide for soil application. *Journal of Controlled Release*, v. 63, p. 97 - 105, 2000.
17. Fernandez-Perez, M.; Villafranca-Sanchez, M.; Gonzalez-Pradas, E.; Martinez-Lopez, F.; Flores-Cespedes, F. Controlled Release of Carbofuran

from an Alginate-Bentonite Formulation: Water Release Kinetics and Soil Mobility. *J. Agric. Food Chem.*, v. 48, p. 938 - 943, 2000.

18. Choudhary, G.; Kumar, J.; Walia, S.; Parsad, R.; Parmar, B. S. Development of Controlled Release Formulations of Carbofuran and Evaluation of Their Efficacy against *Meloidogyne incognita*. *J. Agric. Food Chem.*, v. 54, p. 4727 - 4733, 2006.

19. Kulkarni, A. R.; Soppimath, K. S.; Aminabhavi, T. M.; Dave, A. M. Polymeric Sodium Alginate Interpenetrating Network Beads for the Controlled Release of Chlorpyrifos. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 85, p. 911 - 918, 2002.

20. Roy, A.; Bajpai, J.; Bajpai, A.K. Dynamics of controlled release of chlorpyrifos from swelling and eroding biopolymeric microspheres of calcium alginate and starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 76, p. 222-231, 2009.

21. Sanli, O.; Isiklan, N.; Controlled release formulations of carbaryl based on copper alginate, barium alginate, and alginic acid beads. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, p. 4245-4253, 2006.

22. Bajpai, A.K.; Giri, A. Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical. *Carbohydrate Polymers*, v. 53, p. 271 - 279, 2003.

23. Bajpai, J.; Mishra, A.; Bajpai, A.K. Dynamics of controlled release of potassium nitrate from a highly swelling binary polymer blends of alginate and carboxymethylcellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 106, p. 961-972, 2007.

24. Liang, R.; Yuan, H.; Xi, G.; Zhou, Q.; Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p. 181-187, 2009

25. Chen, L.; Xie, Z.; Zhuang, X.; Chen, X.; Jing, X. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(L-lactide). *Carbohydrate Polymers*, v. 72, p. 342 -348, 2008.

26. Garcia, M. A.; Martino, M. N.; Zaritzky, N. E.. Plasticized Starch-Based Coatings To Improve Strawberry (*Fragaria _ Ananassa*) Quality and Stability. *J. Agric. Food Chem.*, v. 46, p. 3758 - 3767, 1998.
27. Moldão-Martins, M.; Beirão-da-Costa, S. M.; Beirão-da-Costa, M. L. The effects of edible coatings on postharvest quality of the “Bravo de Esmolfe” apple. *Eur Food Res Technol* ,v. 217, p. 325 - 328, 2003.
28. Fakhouri, F. M.; Batista, J.; Grosso, C. Efeito de Coberturas Comestíveis Aplicadas em Goiabas in natura (*Psidium guajava*). I. Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Comestíveis de Gelatina, Triacetina e Ácidos Graxos *Braz. J. Food Technol.*, v.6, n.2, p. 301-308, , 2003.
29. Tanada-palmu, P. S.; Proença, P. S. P.; Trani, P. E.; Passos, F. A.; Grosso, C. R. F. Recobrimento de sementes de brócolos e salsa com coberturas e filmes biodegradáveis, *Bragantia*, v. 4, n.2, p. 291 - 297, 2005.
30. Almeida, C.; Rocha, S.C.S.; Razer, L.F.; Recobrimento polimérico, germinação e vigor de sementes de brócolos. *Sci. Agric.*, v. 62, p.221-226 , 2005.
31. Batista, J.A.; Tanada-palmu, P. S.; Passos, F.A.; Trani, P.E.; Grosso, C. R. F.; Vigor de sementes de brócolos submetidas a coberturas biodegradáveis e micronutrientes. *Horticultura Brasileira*, v. 23, p. 841-845, 2005.
32. Shavit, U.; Shaviv, A.; Shalit, G.; Zaslavsky, D. Release characteristics of a new controlled release fertilizer. *Journal of Controlled Release*, v. 43, p. 131 - 138, 1997.
33. Hanafi, M.M.; Eltaib, S.M.; Ahmad, M.B. Physical and chemical characteristics of controlled release compound fertilizer. *European Polymer Journal*, v. 36, p. 2081 - 2088, 2000.

34. Liang, R.; Liu, M.; Wu, L. Controlled release NPK compound fertilizer with the function of water retention. *Reactive and functional polymers*, v. 67, p. 769-779, 2007.
35. Al-Zahrani, S. M.; Utilization of Polyethylene and Paraffin Waxes as Controlled Delivery Systems for Different Fertilizers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 367-371, 2000.
36. Pires, L. L.; Bragantini, C; Costa, J. L. S. Armazenamento de sementes de feijão revestidas com polímeros e tratadas com fungicidas. *Pesq. agropec. bras.*, v. 39, n.7, p. 709 - 715, 2004.
37. Arsego, O.; Baudet, L.; Amaral, A. S.; Hölbig, L.; Peske, F. Recobrimento de sementes de arroz irrigado com ácido giberélico, fungicidas e polímero *Revista Brasileira de Sementes*, v. 28, nº 2, p. 201 - 206, 2006.
38. Evangelista, J.R.E.; Oliveira, J.A.; Botelho, F.J.E.; Oliveira, R.M.E.; Pereira, C.E.; Desempenho de sementes de soja peliculizadas em solo com diferentes teores de água. *Ciênc. Agrotec*, v. 31, p. 994-999, 2007.
39. Pereira, C.E.; Oliveira, J.A.; Evangelista, J.R.E.; Qualidade fisiológica de sementes de milho tratadas associadas a polímeros durante armazenamento. *Ciênc. Agrotec*. v. 29, p. 1201-1208, 2005.
40. Barros, R.G.; Barrigossi, J.A.F.; Costa, J.L.S.; Efeito do armazenamento na compatibilidade de fungicidas e inseticidas, associados ou não a um polímero no tratamento de sementes de feijão. *Bragantia*. v. 64, p. 459-465, 2005.
41. Bays, R.; Baudet, L.; Henning, A.A.; Filho, O.L.;Recobrimento de sementes de soja com micronutriente, fungicida e polímero. *Rev. Bras. Sementes*, v. 29, p. 60-67, 2007.
42. Kester, J.J.; Fennema, O.R. Edible films and coatings: a review. *Food Technology*, v. 40, n.12, p. 47 - 59. 1986.

43. Vandamme, E.J.; De Baets S., Steinbüchel, **Biopolymers : Polysaccharides I. Wiley-VCH, quinta Edição**, 2002, p 2 - 3.
44. Debeaufort, F.; Quezada-Gallo, J-A.; Delporte, B.; Voilley, A.. Lipid hydrophobicity and physical state effects on the properties of bilayer edible films. *Journal of membrane Science*, v. 180, p. 47 - 55, 2000.
- 45. Yang, L.; Paulson, A.T. Mechanical and water vapor barrier properties of edible gellan films. *Food Research Internacional*, v. 33, p. 563 - 570, 2000.**
46. Elias, H-G. **Macromolecules: synthesis, materials and technology**. USA: Plenum Publishing Corporation, v. 29, p. 1147 - 1171, 1984.
47. Zaccaron, C.M., Oliveira, R.V.B., Guiotoku, M., Pires, A.T.N., Soldi, V. Blends of hydroxypropylmethylcellulose and poly(1-vinylpirrolidone-co-vinyl acetate): Miscibility and thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*, v. 90, p. 21 - 27, 2005.
48. Ayranci, E., Tunc, S. The effect of fatty acid content on water vapour and carbon dioxide transmissions of cellulose – based edible films. *Food Chemistry*, v. 72, p. 231 - 236, 2001.
49. Sanino, A.; Papadà, S.; Madaghiele, M.; Maffezoli, A.; Ambrosio, L.; Nicolais, L. Crosslinking of cellulose derivatives and hyaluronic acid with water soluble carbodiimide. *Polymer*. v.46, p. 11206-11212, 2005.
50. Soares, R. M. D., Lima, A. M. F., Oliveira, R. V. B. Pires, A. T. N., Soldi, V. Thermal degradation of biodegradable edible films base on Xanthan and starches from different sources. *Polymer Degradation and Stability*, v. 90, p. 449 - 454, 2005.
51. Remuñan-Lopes, C.; Budmeier, R. Mechanical, water uptake and permeability properties of crosslinked chitosan glutamate and alginate films. *Journal of controlled release*, v. 44, p. 215 - 225, 1997.

52. Rhim, J. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, v. 37, p. 323 - 330, 2004.
53. Alvarez-Lorenzo, C.; Duro, R.; Gómez-Amoza, J.L.; Martínez-Pacheco, R.; Souto, C.; Concheiro, A. Influence of polymer structure on the rheological behavior of hydroxypropylmethylcellulose sodium carboxymethylcellulose dispersions. *Colloid Polym. Sci.*, v. 279, p. 1045 - 1057, 2001.
54. M Chaplin: www.lsbu.ac.uk
55. Merle, L.; Charpentier, D.; Mocanu, G.; Chapelle, S. Comparison of the distribution pattern of associative carboxymethylcellulose derivatives. *European Polymer Journal*, v. 35, p. 1 - 7, 1999.
56. Çaykara, T.; Demirci, S.; Eroglu, M. S.; Güven, O. Poly(ethylene oxide) and its blends with sodium alginate. *Polymer*, v. 46, p. 10750 - 10757, 2005.
57. M Chaplin: www.lsbu.ac.uk/water/hyalg.html
58. Nie, H.; Liu, M; Zhan, F.; Guo, M. Factors on the preparation of carboxymethylcellulose hydrogel and its degradation behavior in soil. *Carbohydrate Polymers*, v. 58, p. 185 - 189, 2004.
59. Pourjavardi, A.; Barzegar, S.H.; Mahdavinia, G.R. MBA-crosslinking Na-Alg/CMC as a smart full-polysaccharide superabsorbent hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, v. 66, p. 386-395, 2006.
60. Al-Musa, S.; Abu Fara, D.; Badwan, A.A. Evaluation of parameters involved in preparation and release of drug loaded in crosslinked matrices of alginate. *Journal of Controlled Release*, v. 57, p. 223-232, 1999.
61. Dong, Z.; Wang Q.; Du, Y. Alginate/gelatin blend films and their properties for drug controlled release. *Journal of Membrane Science*, v. 280, p. 37 - 44, 2006.

62. Kulkarni, AR; Soppimath, KS; Aminabhavi, TM; Rudzinski, WE, In-vitro release kinetics of cefadroxil-loaded sodium alginate interpenetrating network beads. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 51, p. 127-133, 2001.
63. Pongjanyakul, T.; Puttipipatkachorn S. Xanthan-alginate composite gel beads : Molecular interaction and in vitro characterization, *International Journal of Pharmaceutics*, v. 333, p. 61-71, 2007.
64. Amarante, C.; Banks, N.H. Postharvest physiology and quality of coated fruits and vegetables. *Horticultural reviews*, v. 26, p. 161 - 237, 2001.
65. Xiao, C.; Gao, S.; Zhang L. Blend Films from Konjac Glucomannan and Sodium Alginate Solutions and Their Preservative Effect. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 77, p. 617–626, 2000.
66. U.S. Congress, Office of technology Assessment, **Biopolymers: Making Materials Nature's Way Background paper**. Washington DC, 1993.
67. Zactiti, E.M.; Kieckbusch, T.G. Potassium sorbate permeability in biodegradable films: Effect of the antimicrobial agent concentration and crosslinking degree, *Journal of Food Engineering*, v. 77, p. 462-467, 2006.
68. Andrade, C.T.; Coutinho, F.M.B.; Dias, M.L; Lucas, E.F.; Oliveira, C.M.F.; Tabak, D. Dicionário de Polímeros, Editora Interciência LTDA, 2001.
69. Corradine, E.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. Miscibility of PVC/EVA hydrolysed blends by viscosimetric, microscopic and thermal analysis. *European Polymer Journal*, v. 33, p. 1651 - 1658, 1997.
70. Canevarolo, S. V. **Ciência dos Polímeros**, Artiber, São Carlos, SP, 2002, p. 15.
71. Palahi, R.; Singh, R.P.. Ultrasonic and rheological investigations on interacting blend solution of poly (acrylic acid) with poly (vinyl pyrrolidone) or poly (vinyl alcohol). *European Polymer Journal*, v. 30, p. 251 - 257, 1994.

72. Elias, H-G. *Macromolecules: synthesis, materials and technology. USA: Plenum Publishing Corporation*, v. 29, p. 1147 - 1171, 1984.
73. Paul. D.R.; Newman, S. **Polymer Blends**. USA: Academic Press, INC, 1978.
73. Naidu, B. V. K.; Sairama, M.; Rajub, K.V.S.N.; Aminabhavi, T.M. Thermal, viscoelastic, solution and membrane properties of sodium alginate /hydroxyethylcellulose blends. *Carbohydrate Polymers*, v. 61, p. 52–60, 2005
74. Banker. G.S.; Gore, A.Y.; Swarbrick, J. Water vapor transmission properties of free polymer films . *Journal of pharmaceutical sciences*, v. 18, p. 457 - 466, 1966.
75. McHugh, T.H.; Krochta, J.M. Sorbitol vs. glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 42, n.4, p. 841 - 845, 1994.
76. Debeaufort F.; Volley A. Methylcellulose-based edible films and coatings: 2. Mechanical and thermal properties as a function of plasticizer contend. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 45, p. 685 - 689, 1997.
77. Turnan, K. N.; Sahbaz, F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based films. *Journal of engeneering*, v. 61, p. 459 - 466, 2004.
78. Mali, S.; Sakanaka,L.S.; Yamashita,F.; Grossmann, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, p. 283 - 289, 2005.
79. Mali,S.; Grossmann ,M.V.E.; Garcia, M. A.; Martino, M.N; Zaritzky, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, v. 75, p. 453 - 460, 2006.

80. Arvanitoyannis, I.; Biliaderis, C. G.; Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 38, p. 47- 58, 1999.
81. Immirzi, B.; Malinconico, M.; Romano, G., Russo, R.; Santagata, G. Biodegradable films of natural polysaccharides blends. *Journal of Materials Science Letters*, v. 22, p. 1389 -1392, 2003.
82. Sothornvit, R.; Krochta, J. M. Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films *Journal of Food Engineering*, v. 50, p. 149 - 155, 2001.
83. Talja, A. R.; Hélen, H.; Roos, Y.H.; Joupilla, K. Effect of polyols and polyol contends on physical and mechanical properties of potato starch-based films *Carbohydrate Polymers*, v.67, p.288-295, 2007.
84. Cuq, B.; Gontard, N.; Cuq, J. L.; Guilbert, S. Selected Functional Properties of Fish Myofibrillar Protein-Based Films As Affected by Hydrophilic Plasticizers *J. of Agricultural and Food Chemistry*, v. 45, p. 622 - 626, 1997.
85. Tsenoglou, C. Rubber elasticity modulus of interpenetrating heteropolymer networks. In: Dickie, R.A.; Labana, S.S.; Bauer, R.S. **Cross-linked Polymers: Chemistry, Properties and Applications**. Washington: American Chemical Society, p. 60 - 61,1988.
86. Isenberg, A. The glassy state and the glass transition. In: Mark, J.E.; Eisenberg, A.; Graessley, W.W.; Maldelkern, L.; Samulski, E.T.; Koenig, J.L.; Wignal, G.D. **Physical Porperties of Polymers**. Washington: American Chemical Society, p. 88 - 89, 1993.
87. Almeida, P. F.; Almeida, A.J. Cross-linked alginate–gelatine beads: a new matrix for controlled release of pindolol. *Journal of Controlled Release*, v. 97, p. 431-439, 2004.
88. Nakagima, N.; Ikada, Y. Mechanism of amide formation by carbodiimide for bioconjugation in aqueous media. *Bioconjugate Chemistry*. v 6, p 123-130, 1995.

89. Xu, J. B.; Bartley, J. P.; Johnson, R. A. Preparation and characterization of alginate-carragena hydrogel films crosslinked using a water soluble carbodiimide (WSC). *Journal of membrane science*. V. 218, p. 131-146, 2003.
90. Giunchedi, P.; Conte, U. Spray-drying as a preparation method of microparticulate drug delivery systems: overview. *STP Pharm.a Sci.*, v. 5, p. 276 - 290, 1995.
91. Kas, H. S.; Oner, L. Microencapsulation using coacervation / phase separation: an overview of the technique and applications. In: WISE, D. L., ed. *Handbook of Pharmaceutical controlled release technology*. New York: Marcel-Dekker, 2000. p. 301 - 328.
92. Aftabrouhad, C.; Doelker, E. Preparation methods for biodegradable microparticles loaded with water-soluble drugs. *STP Pharma Sci.*, v. 2, p. 365 - 380, 1992.
93. Burgess, D. J.; Hickey, A. J. Microsphere technology and applications. In: Swarbrick, J.; Boylan, J. C., eds. *Encyclopedia of Pharm.aceutical technology*. New York: Marcel Dekker, 1994. v. 10, p. 1 - 29.
94. Donbrow, M. Introduction and overview. In: Donbrow, M., ed. *Microcapsules and nanoparticles in medicine and Pharmacy*. Boca Raton: CRC Press, 1992. p. 1 - 14.
95. Lim, F.; Sun, A. M. Microencapsulation islets as bioartificial endocrine pancreas. *Science*, v. 210, p. 908 - 910, 1980.
96. Kim, C. K.; Lee, E.-J. The controlled release of blue dextran from alginate beads. *Int. J. Pharm.*, v. 79, p. 11 - 19, 1992.
97. Gombotz, W. R.; Wee, S. F. Protein release from alginate matrices. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, v. 31, p. 267 - 285, 1998.

98. Chandra, R.; Rustgi, R. Biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.*, v. 23, p. 1273–1335, 1998
99. Dias, V. P.; Fernandes, E. **Fertilizantes: uma visão global sintética.** www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set2404
100. Ernani, P. R.; **Química do Solo e Disponibilidade de Nutrientes**, Lages, 2008.
101. Evangelista, R.C. Tecnologia Farmacêutica para Proteção de Medicamentos de Liberação Controlada. In: Encontro Técnico Científico para as Indústrias Farmacêuticas e Cosméticas, 1998, São Paulo. Curso 05. São Paulo: Racine Qualificação e Assessoria, 1998. p. 01-80. Apostila apresentada em curso, não publicada.
102. Langer, R.; Peppas, N. A. Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology. *AIChE Journal*, v.49, p. 2990-3006, 2003
103. Martin, A.N. *Physical Pharmacy: Physical chemical principles in the pharmaceutical sciences*, 4th Ed.; USA: Lea & Febiger, 1993.
104. Veiga, F.J.B. Medicamentos orais de liberação controlada. Coimbra: *Bol. Farm. Coimbra*; v. 12, n.2, p.17-87, 1988.
105. Higuchi, T., Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspensions, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 50, p. 874-875, 1961.
106. Kalia, Y.N., Guy, R.H., Modeling transdermal drug release, *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 48, p. 159-172, 2001.
107. Peppas, N. A. Analysis of fickian and non-fickian drug release from polymers, *Pharm. Acta Helvetic*, v.60, p. 110-111, 1985.
108. Costa, P; Lobo, J.M.S. Formas Farmacêuticas de Libertação Modificada, *Revista Portuguesa de Farmácia*, v. XLIX, n. 4, p.181-190, 1999,

109. Rao, R.K.V. Devi, P., Buri, P., Cellulose matrices for zero order release of soluble drugs, Marcel Dekker ,*Drug Development and Industry Pharmacy*, n.14, p.2299-2320, 1988.
110. Kanis, L. Tese de doutorado. Caracterização de filmes de EMA e EMA/PCL-T e aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos, departamento de química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005
111. Menten, J. O. M. **Importância do tratamento de sementes.** In: Semana de atualização em patologia de sementes, 2., 1991, Piracicaba. Anais... Piracicaba: ESALQ/FEALQ, 1991. p. 203 - 224.
112. Smith, S. Colorants and polymers: there is a difference. *Seed World*, v. 135, n. 13, p. 26 - 27, 1997.
113. Ni, B. R.; Biddle, A. J. Alleviation of seed imbibitional chilling injury using polymer film coating: seed treatment challenges and opportunities. *British Crop Protection Council, Brunswick*, v. 13, p. 73 - 80, 2001.
114. Baudet, L.; Peres, W. Recobrimento de Sementes. *Revista Seed News*. janeiro/fevereiro 2004, ano. VIII, n. 1.
115. Bacon, J.R.; Clayton, P.B. Protection for seeds: a new film coating technique. *Span*, v.29, p.54-56, 1986.
116. Sampaio, T. G.; Sampaio, N. V. Recobrimento de sementes. **Informativo ABRATES**, Londrina, v. 4, n. 3, p. 20 - 52, dez. 1994.
116. ASTM D-882-95a. Standart test methods for tensile properties of thin Plastic Sheeting.
117. ASTM E-96-00 (Standard test methods for water vapor transmission of materials

118. Adler, P.R., Wilcox, G. Rapid perchloric acid digest methods for analysis of major elements in plant tissue. *Communication of Soil Science and Plant Analysis*, New York, v. 16, p. 1153-1163, 1985.
119. Tedesco, J. M., Gianello, C., Bissani, C. A., Bohnen, H., Volkweiss, S. J. *Análise de Solo Planta e outros Materiais*. Boletim Técnico n 5. 2 ed. Porto Alegre, 1995.
120. Regras para análise de sementes (RAS), Ministério da agricultura e da reforma agrária/ Secretaria Nacional de defesa agropecuária, 1992.
121. Mattson, S. 1964. The cookability of yellow peas. *Acta Agric. Scand.*, v. 2, p.185-191.
122. Proctor, J.R.; Watts, B.M. Development of a modified Mattson Bean Cooker procedure based on sensory panel cookability evaluation. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*.
123. Alvarez-Lorenzo, C.; Duro, R.; Gómez-Amoza, J.L.; Martínez-Pacheco, R.; Souto, C.; Concheiro, A.; Influence of polymer structure on the rheological behavior of hydroxypropylmethylcellulose–sodium carboxymethylcellulose dispersions *Colloid Polym Sci.* v. 279, p. 1045, 2001.
124. Zhang, L.M.; Synergistic blends from aqueous solutions of two cellulose derivatives *Colloid Polym Sci.* v. 277, p. 886, 1999
125. Soares, J.P.; Santos, J.E.; Cheirice, G.O.; Cavalheiro, E.T.G. Thermal Behavior of alginic acid and its sodium salt, *Eclética química*, v.29, 2, p. 53-56, 2004.
126. Zohuriaan, M. J.; Shokrolahi, F. Thermal studies on natural and modified gums. *Polymer Testing*, v. 23, 575-579, 2004.
127. Audic, J-L.; Chaufer, B. Influence of plasticizer and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 1934-1942, 2005.

128. Lima, A.M.F.; Andreani, L.; Soldi, V.; Borsali, R. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. *Química Nova*. v. 30, p. 832, 2007.
129. Lima, A.F.M. Tese de doutorado. Estudo de propriedades físico-químicas de alginato de sódio, pectina e blendas em solução e no estado sólido com aplicação em sistemas de liberação de fármacos, departamento de química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
130. Roy, S.; Gennadios, A.; Weller, C. L.; Testin, R. F. Water vapor transport parameters of a cast wheat gluten film, v. 11, p. 43-50, 2000.
131. Cheng, L.H.; Karim, A. A.; Seow, C.C.; Characterisation of composite films made of konjac glucomannan (KGM), carboxymethyl cellulose (CMC) and lipid *Food Chem*. v. 107, p. 411-418, 2008.
132. Cheng L.H.; Karim, A. A.; Norziah, M.H; Seow, C.C.; Modification of the microstructural and physical properties of konjac glucomannan-based films by alkali and sodium carboxymethylcellulose *Food Res.Inter*. v. 35, p. 829-836, 2002.
133. Park, H.J.; Chinnan, M.S.; Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials *J. Food Engineering*. 25, 1995, 497-507.
134. Aouada, F.A.; Moura, M. R.; Menezes, E. A; Nogueira, A.R.A ; Mattoso, L. H. C. . Síntese de hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, p. 1643-1649, 2008.
135. Sartori, M.R. Armazenamento. In: Araujo, R.S.; Rava, C.A.; Stone, L.F. Zimmermann, M.J.O. (Coord.). *A cultura do feijoeiro comum no Brasil*. Piracicaba: POTAFOS, p.543-558, 1996.
136. Maude, R. Progressos recentes no tratamento de sementes. In: SEMINÁRIO PANAMERICANO DE SEMILLAS, 15. 1996, Gramado. Memória.

Passo Fundo: Comissão Estadual de Sementes e Mudas do Rio Grande do Sul, p. 99-106, 1998..

137. Trentini, P. Peliculização: preservação da qualidade de sementes de soja e desempenho no estabelecimento da cultura em campo na região de Alto Garças, MT. 2004. 117 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

138. Silva, J.B.C.; Nakagawa, J. Confeção e avaliação de péletes de sementes de alface, *Horticultura Brasileira*, v.16, n.2, p.151-158, 1998.

139. Machado, J. da C. **Tratamento de sementes no controle de doenças.** Lavras: LAPS/UFLA/FAEPE, 2000, 138p.