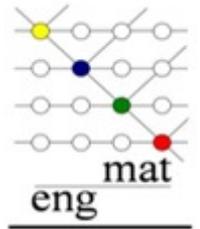




**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**



**Trabalho de Conclusão de Curso**

**Desenvolvimento e aplicação de sistema de liberação controlada do fertilizante nitrato de zinco a partir de nanofibras poliméricas pela técnica de *Solution Blow Spinning* (SBS)**

**Aluno: Caio Matheus de Souza Lopes**

**Orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros**

**Período: 2018.2**

**Março de 2019**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

*“Desenvolvimento e aplicação de sistema de liberação controlada do fertilizante nitrato de zinco a partir de nanofibras poliméricas pela técnica de Solution Blow Spinning (SBS)”*

**Aluno: Caio Matheus de Souza Lopes**

**Orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à coordenação de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, para apreciação da banca examinadora como parte dos requisitos para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Materiais.

João Pessoa

Março, 2019

Catálogo na publicação  
Seção de Catalogação e Classificação

L864d Lopes, Caio Matheus de Souza.

Desenvolvimento e aplicação de sistema de liberação controlada do fertilizante nitrato de zinco a partir de nanofibras poliméricas pela técnica de solution blow spinning (SBS) / Caio Matheus de Souza Lopes. - João Pessoa, 2019.

39 f. : il.

Orientação: Eliton Souto de Medeiros Medeiros.  
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Solution Blowing Spinning. Nutrientes. Ecoflex. I.  
Medeiros, Eliton Souto de Medeiros. II. Título.

UFPB/BC

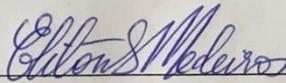
**Caio Matheus de Souza Lopes**

**Desenvolvimento e aplicação de sistema de liberação controlada do fertilizante nitrato de zinco a partir de nanofibras poliméricas pela técnica de Solution Blow Spinning (SBS)**

**Data de defesa:** 22 de março de 2019.

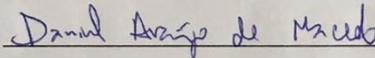
**Período:** 2018.2

**Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora:**



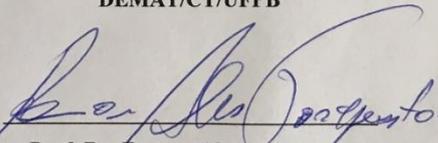
**Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros**

**DEMAT/CT/UFPB**



**Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo**

**DEMAT/CT/UFPB**



**Prof. Dr. Ramon Alves Torquato**

**DEMAT/CT/UFPB**

*“Não estamos sozinhos no universo. É preciso transcender!”*

*Rógerson Rodrigues Freire Ramos*

**Dedicatória**

*Ao jornalista mais inteligente e carismático que eu já vi e ouvi. O bom dia de todas as manhãs, Ricardo Boechat. Toca o barco!*

## **Agradecimentos**

Aos professores e alunos de Minas Gerais que participaram da parte do plantio do milho.

Aos meus professores da graduação.

Agradeço especialmente Eliton, por toda brutalidade e carinho na hora de ensinar a fazer sempre o justo e certo nas atividades do laboratório e escrevendo trabalhos. E a Lizandra por ter me dado a oportunidade de participar do meu primeiro PIBIC que por consequência me ajudou a conseguir meu estágio.

Não poderia esquecer do doido, Rógerson, por ter me ajudado a iniciar na área da pesquisa, me ensinado a usar o SBS e todas as dicas possíveis para melhor desenvolvimento como aluno e profissional. Deixar bem claro que ele não me ensinou nenhuma loucura. Obrigado pelas várias histórias engraçadas nos dias que chegamos de 7h e saímos de 22h do laboratório. E o melhor e mais cansativo dia foi na reta final de seu doutorado quando chegamos às 7h e decidimos só sair do laboratório com tudo finalizado, à 1h da manhã!

Agradeço a Angel e Raquel pela amizade desde o primeiro dia de aula em Abril de 2014, as várias risadas que demos juntos, os dias de estudo cansativos, a nossa ponte de macarrão maravilhosa que saía fumaça, mas não aguentou nem 5 Kg e por ter me tornado uma pessoa mais inteligente graças ao convívio com pessoas de ‘alto’ nível!

E finalmente, agradeço a mim mesmo por ser tão alto, lindo, inteligente e humilde como nenhum outro ser humano na terra.

## Resumo

Uma das grandes dificuldades dos produtores agrícolas é atender à enorme demanda por alimentos e não agredir a natureza com agrotóxicos e/ou fertilizantes em excesso. Atualmente, para produzir muito é necessário aumentar a área produtiva, muitas vezes desmatando ou utilizando produtos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana para acelerar o crescimento das plantas. Além disso, o esgotamento do solo faz com que haja necessidade de corretivos com nutrientes que sofrem perdas significativas por lixiviação. Para minimizar esse tipo de problema, foram desenvolvidos sistemas de liberação controlada de nitrato de zinco incorporado a mantas geotêxteis micro e nanofibrosas de *Ecoflex*<sup>®</sup>, que é um polímero biodegradável, produzidas pela técnica *Solution Blowing Spinning* (SBS). Essas mantas foram caracterizadas por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de luz ultravioleta (UV-VIS), Termogravimetria (TG), Calorimetria diferencial exploratória (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), medidas de diâmetro de fibras e ensaios de crescimento da planta com a cultura do milho (*Zea mays*). A adição de nitrato de zinco não alterou significativamente o comportamento térmico nem a morfologia das fibras, no entanto, aumentou levemente o grau de cristalinidade por ter atuado como nucleante. O teor de nutriente liberado pela manta, em meio aquoso, foi crescente com os dias e com o aumento do teor incorporado às fibras. Além disso, as imagens de MEV de amostras após o crescimento das plantas, mostram raízes e rizóbios entrelaçados às fibras, indicando que raízes interagiram com a manta retirando os nutrientes necessários para o crescimento, conforme corroborado pelas medidas de acompanhamento do crescimento das plantas nas quais as fibras com nutrientes incorporados proporcionaram maior crescimento e melhor desenvolvimento das plantas. Foi provado que é possível liberar o nutriente lentamente de acordo com a necessidade da planta, ou seja, além de dosar o teor de fertilizante é possível controlar o tipo que será liberado na plantação e nos diferentes estágios de crescimento, mostrando que a técnica SBS é eficiente no desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de nutrientes agrícolas.

Palavras chave: *Solution Blowing Spinning*. Nutrientes. *Ecoflex*<sup>®</sup>.

Capítulo 1	10
1. Introdução .....	10
Capítulo 2	11
2. Fundamentação teórica.....	11
2.1.Sistema solo planta .....	11
2.2.Os principais tipos de cultivo no continente americano.....	12
2.3.Liberação controlada de nutrientes.....	12
2.4.Polímeros biodegradáveis .....	13
2.5.Formas de processar esses polímeros .....	13
Capítulo 3	15
3. Experimental.....	15
3.1.Materiais.....	15
3.2.Métodos.....	16
3.2.1. Preparação das soluções.....	16
3.2.2. Preparação das mantas.....	16
3.2.3. Análise diâmetro de fibras/MEV.....	17
3.2.4. Análise térmica TG/DTG.....	18
3.2.5. Análise por DSC.....	18
3.2.6. Análise por DRX.....	18
3.2.7. Estudo da liberação controlada do nitrato de zinco <i>in vitro</i> por UV-VIS.....	18
3.2.8. Cultivo do milho.....	19
3.2.8.1.Plantio do milho.....	19
3.2.8.2.Cinética de liberação de Zn pelas nano fibras por ICP-OES.....	20
Capítulo 4	21
4. Resultados e Discussões.....	21
4.1.Análise diâmetro de fibras/MEV.....	21
4.2.Análise térmica por TG/DTG.....	27
4.3.Análise por DSC.....	29
4.4.Análise por DRX.....	30
4.5.Estudo da liberação controlada do nitrato de zinco <i>in vitro</i> por UV-VIS.....	32
4.6.Cultivo do milho.....	33
4.6.1. Plantio do milho.....	33
4.6.2. Cinética de liberação de Zn pelas nano fibras por ICP-OES.....	35
5. Conclusões .....	37
6. Referências.....	37

## Capítulo 1

### 1 Introdução

Devido à grande demanda por alimento, os produtores precisam da maior eficiência possível durante a produção de alimentos. Isso implica em produzir em larga escala e no menor tempo possível. Na maioria dos casos, há o desmatamento de matas nativas para substituir por plantio de soja, arroz, milho, gado, etc. Além disso, a utilização de sementes transgênicas e agrotóxicos faz com que as plantas cresçam mais rápido e com maior eficiência [1].

O problema disso tudo é que causa um enorme impacto ambiental e prejudica a saúde das pessoas que comem alimentos contaminados por produtos químicos. Portanto, o grande desafio mundial do setor agrícola é produzir muito, mas de forma sustentável e lucrativa. Evitando perdas dos nutrientes por volatilização, lixiviação e outras intempéries [1].

Para produzir em larga escala e com eficiência é preciso saber exatamente o que a planta precisa em cada fase do seu crescimento e entender como ocorre essa troca de nutrientes. Dessa forma poderá ser dosado a quantidade ideal de fertilizante em cada etapa. Esse sistema solo-planta só funcionará bem se isso acontecer e se as plantas serão capazes de realizar as reações necessárias para seu desenvolvimento absorvendo os macros e micronutrientes necessários para sua vida [2].

Atualmente, há uma pressão da sociedade para desenvolver tecnologias para resolver estes problemas. Isso foi impulsionado devido ao acúmulo de grandes perdas na produção agrícola devido a fatores como: seca, preços baixos, falta de incentivo do mercado mundial, entre outros. Uma das tentativas de minimizar esses prejuízos e ao mesmo tempo diminuir o impacto ambiental é a utilização de fertilizantes com a liberação controlada.

Neste trabalho, a técnica utilizada para produzir tal sistema de liberação foi a fiação por sopro em solução, do inglês, *Solution Blow Spinning* (SBS). Essa técnica é capaz de produzir micro e nano fibras poliméricas em larga escala com potencial em diversos setores do mercado, inclusive a agricultura. Através desta técnica pode-se incorporar mais de um tipo de macro e micronutrientes nas fibras e, a partir disso, estudar a liberação deles *in vitro* e no solo [3,4].

O objetivo deste trabalho é avaliar a aplicabilidade das mantas poliméricas, feitas a partir da técnica de SBS, e estudar o processo de crescimento da cultura do milho quando varia a porcentagem de nutrientes nas mantas.

## **Capítulo 2**

### **2 Fundamentação Teórica**

#### **2.1. Sistema solo planta**

Para que as plantas extraiam os nutrientes do solo é preciso haver interações entre o solo e a planta. São reações, normalmente reversíveis, entre os diversos componentes do solo que fazem parte dos elementos minerais envolvidos nas reações. Todas as plantas precisam de elementos essenciais para completar o ciclo de vida. Elas precisam de 18 elementos, 15 são nutrientes minerais (macro e micronutrientes) e 3 elementos não-minerais, são eles: carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). Estes três elementos são diretamente assimilados pelas plantas devido a grande disponibilidade no meio ambiente [1,2,5,6].

Os nutrientes são divididos em duas classes, macronutrientes e micronutrientes. Os macronutrientes são necessários em maiores quantidades do que os micronutrientes e por isso estão presentes em abundância nos tecidos das plantas, são eles: C, H, O, N, P, S, K, Ca e Mg. Os micronutrientes são: B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn. Para que as plantas consigam completar seu ciclo normal de vida o solo deve ter nutrientes essenciais. Uma deficiência desses elementos faz com que a planta não complete seu ciclo, porque os nutrientes são capazes de reagir quimicamente ou fisicamente e alimentar corretamente a planta. Isto implica em diminuição na sua produtividade. Os elementos químicos a seguir são capazes de nutrir de forma adequada os vegetais, são eles: C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, B. Especialmente o Na, Cl e Si afetam o crescimento de algumas plantas de forma positiva e em algumas espécies em particular esses elementos tem uma importância ainda maior. Além disso, existem elementos não essenciais que ajudam no crescimento da planta de forma

indireta. O cobalto é necessário para a proliferação de algumas bactérias fixadoras de nitrogênio e isso acaba ajudando no desenvolvimento do cultivo em questão [7,8].

## **2.2. Os principais tipos de cultivo no continente americano**

Os principais cultivos do continente americano são o trigo, milho, soja e arroz. O processo de mecanização, implantação de novas tecnologias e melhoramento genético no setor agrícola brasileiro faz com que o Brasil aumente sua produtividade sem aumentar a área de plantio demasiadamente. A rotação de culturas é de extrema importância para a manutenção de um solo com as melhores características possíveis. Diversos estudos mostram que a soja quando antecede o cultivo do milho gera um resíduo benéfico de N, fazendo com que o milho necessite de menos adubo para completar seu ciclo [9].

O milho é um dos principais insumos utilizados para alimentação animal na forma *in natura*. Além disso é uma das principais espécies na conversão de energia solar em fitomassa. Uma semente de 260 mg pode gerar, no final da colheita, 250 g de grãos por planta. Isto é de extrema importância pelo fato do Brasil ser um país com grande incidência de luz solar durante todo o ano. O monitoramento dos teores de nutrientes no solo e na planta é importante para se controlar a produtividade da planta naquele solo. Isto se deve a capacidade da cultura de extrair nitrogênio, principalmente, podendo haver a necessidade de até 190 Kg/há de N para se produzir 9 t/ha de grãos [9,10].

## **2.3. Liberação controlada de nutrientes**

Para reduzir a quantidade excessiva de nutrientes existem os sistemas de liberação controlada que minimizam as perdas por lixiviação, imobilização, desnitrificação e evaporação dos macros e micronutrientes. Esses métodos conseguem reter água no solo, atuam como condicionador de solo, controlam a quantidade de nutriente liberado garantindo dessa forma a fertilidade por muito mais tempo [11].

Segundo o comitê europeu de normalização (CEN) o conceito de fertilizante de liberação lenta é quando há a liberação de no máximo 15% dos nutrientes em 24 horas: 75% em 28 dias; liberação de pelo menos 75% no tempo de liberação declarado. Caso não obedeça a esses critérios os fertilizantes serão de liberação controlada ou comuns. Tudo isso deverá ser muito bem estudado para cada cultura, porque não adianta a liberação do nutriente ser diferente da taxa de absorção do fertilizante pela planta. Os dois devem entrar em sincronia para maximizar o crescimento da cultura [12,13].

#### **2.4. Polímeros biodegradáveis**

De nada adiantaria controlar o uso dos fertilizantes se após o final da colheita existir resíduos gerados pelo uso de fertilizantes de liberação lenta. Muitos desses resíduos são gerados por polímeros de origem não renovável, normalmente de origem do petróleo. Como seu custo é bem menor do que os biopolímeros, a utilização do melhor material para o meio ambiente ainda precisa ganhar forças. Para garantir o seu maior uso é necessário pesquisar formas de otimizar e aumentar o uso deles, daí vem a importância da utilização de polímeros biodegradáveis incorporados com nutrientes para serem liberados aos poucos na plantação e potencializar a absorção pela planta [14].

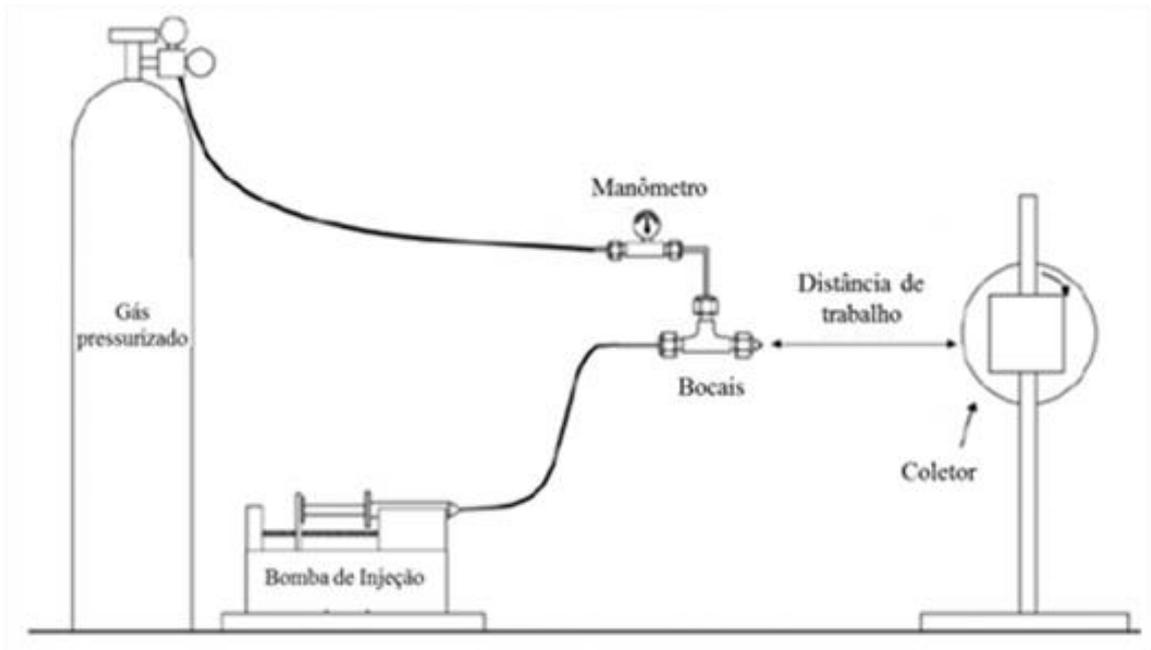
Um tipo de polímero está sendo bastante empregado na fabricação de sacolas de lixo, filmes para proteger alimentos, fraldas infantis, hastes flexíveis com pontas de algodão para higiene pessoal é o à base de amido ou *amido termoplástico* que também tem sua importância na agricultura por ser utilizado para cobrir solos e recipientes para plantas, reduzindo o tempo de degradação na natureza por ser um biopolímero.

Existem diversas formas de se controlar a liberação como: solubilidade controlada em água do revestimento semipermeável, oclusão do substrato insolúvel, hidrólise lenta de compostos de baixo peso molecular solúveis em água, produção de nanofibras ricas em nutrientes e outros métodos desconhecidos [13,15].

#### **2.5. Formas de processar esses polímeros**

Eletrospinning é uma técnica de fabricação de micro e nano fibras que possuem diversas aplicações, seja na indústria alimentícia, na medicina, farmacêutica, têxtil, agricultura e etc. Ela utiliza alta voltagem entre o bico injetor de polímero e um anteparo metálico coletor de fibras para promover o estiramento das cadeias do polímero e formar as fibras. A técnica surgiu em 1909, mas só após quase 80 anos conseguiu se destacar na produção de nanofibras mundialmente. Além desse método existe o *solution blowing spinning* que surgiu em 2009 como uma forma inovadora de produção de fibras devido à sua facilidade no uso e alta produtividade. Mesmo após apenas 10 anos a técnica é extremamente utilizada em todo o mundo, porque é muito mais vantajosa do que qualquer outra anteriormente criada. A vantagem dessa técnica em relação àquela é que não há utilização de eletricidade para formação da estrutura, mas sim ar comprimido. Isto faz com que se obtenha fibras com menores diâmetros, a produção seja mais rápida e o formato das fibras é moldado com maior agilidade e versatilidade devido ao anteparo não necessitar ser metálico. Dessa forma, a gama de aplicações das fibras feitas a partir do SBS se expande [3,16].

O esquema 1 mostra o funcionamento do sistema de SBS que é composto por: cilindro com um gás pressurizado, bomba injetora, manômetro, bico de fiação e o ar comprimido e finalmente um anteparo ou coletor para coletar as fibras. A bomba injetora força a passagem do fluido polimérico por dentro do bico e na parte externa o ar envolve a solução criando uma força de arraste. Isso faz com que os monômeros se orientem na direção do ar a medida que o solvente evapora. Essa combinação faz com que fibras sejam formadas com aspecto visual muito parecido com um chumaço de algodão. A distância de trabalho da ponta do bico até o anteparo é importante para dar tempo de o solvente evaporar e chegar ao coletor apenas as fibras secas. Diferentes formatos de coletores podem ser utilizados para moldar na geometria desejada o produto final, seja em tubos, mantas, retângulos, círculos, esferas, etc. [3].



Esquema 1: sistema de fiação por sopro em solução [3].

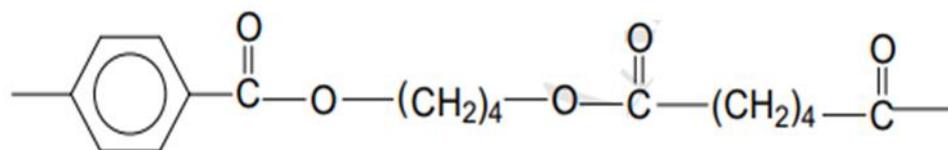
## Capítulo 3

### 3. Experimental

#### 3.1 Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais:

-*Ecoflex*® (BASF, Alemanha), é um copoliéster alifático aromático que tem o mero de acordo com o esquema 2 abaixo.



Esquema 2: mero do *Ecoflex*®.

*Ecoflex*® F Blend C1200 (BASF, Alemanha) é um polímero biodegradável composto por 1,4-butanediol, ácido adípico e ácido tereftalático. Possui aparência transparente e estrutura semicristalina. A faixa de fusão é em torno de 110 a 120°C, densidade de 1,25-1,27 g/cm<sup>3</sup>, tensão de 35/44 N/mm<sup>2</sup>, tem a marca PBX 7020 e um faixa de fluidez de 2.7-4.9 g.10min<sup>-1</sup> com um carregamento de 2.16 kg e 190 °C [17].

-Nitrato de zinco (Dinâmica, João Pessoa). Massa molar de: 297,49g/mol, 99% de pureza;

-Clorofórmio PA – A.C.S (1480G) 100%, Synth.

## **3.2 Métodos**

### **3.2.1 Preparação das soluções**

Para a produção de mantas, foram usados 15 mL de uma solução a 10 %(m/v) de Ecoflex em clorofórmio.

Em seguida, o nitrato de zinco foi disperso na solução polimérica através de sonicação por 60 min no aparelho da schuster para melhor dispersão das partículas.

Foram obtidos 6 teores diferentes de nitrato de zinco em relação à massa de polímero (1,5g): 0; 0,6; 1,2; 1,8; 2,4 e 3% de Nitrato de Zinco. As amostras foram denominadas, respectivamente, de M0, M1, M2, M3, M4 e M5. Estes teores foram escolhidos com base nos valores necessários para nutrir uma planta de milho pelo período de estudo. Os valores foram fornecidos pelo Prof. Leonidas Pires da UFLA [18,19].

### **3.2.2 Preparação das mantas**

Na etapa de preparação das soluções foi preciso decidir previamente qual a quantidade de amostra necessária para se obter uma manta com 15 cm de diâmetro e resistente o suficiente para ser manuseada

Após a etapa de dispersão das partículas a solução já está pronta para obtenção das mantas. A solução polimérica é disposta em 3 seringas de 5mL cada. A taxa de injeção da solução é de 7,2 mL/h e a distância do bico ao coletor circular é de 40 cm. Durante 42 minutos a solução é fiada dando origem às fibras poliméricas que, quando em grande volume, formam uma manta circular de 15 cm de diâmetro que é justamente o tamanho do coletor.

### 3.2.3 Análise diâmetro de fibras/MEV

A morfologia das fibras foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura, modelo Leo 1430 da Zeiss. Previamente, as amostras foram metalizadas com duas camadas de ouro, com 90 segundos para cada recobrimento, em um “Sputter Coater” da Emitech, modelo KSSOZ, em atmosfera de argônio. Foram escolhidas 3 imagens, por condição, com 3000 vezes de aumento para medir os diâmetros das fibras. Com auxílio do software analisador de imagens “ImageJ”, *National Institutes of health, USA* os diâmetros das fibras foram analisados. Mediu-se o tamanho da escala de cada foto (10 micrometros) e a partir desse comprimento conhecido os diâmetros das fibras foram medidos. Tomou-se o cuidado de não medir duas vezes a mesma fibra e nem de medir duas fibras unidas e que aparentavam ser apenas uma como mostra a Figura 1. Cada foto apresentou em média 100 medidas, totalizando 300 medições por condição.

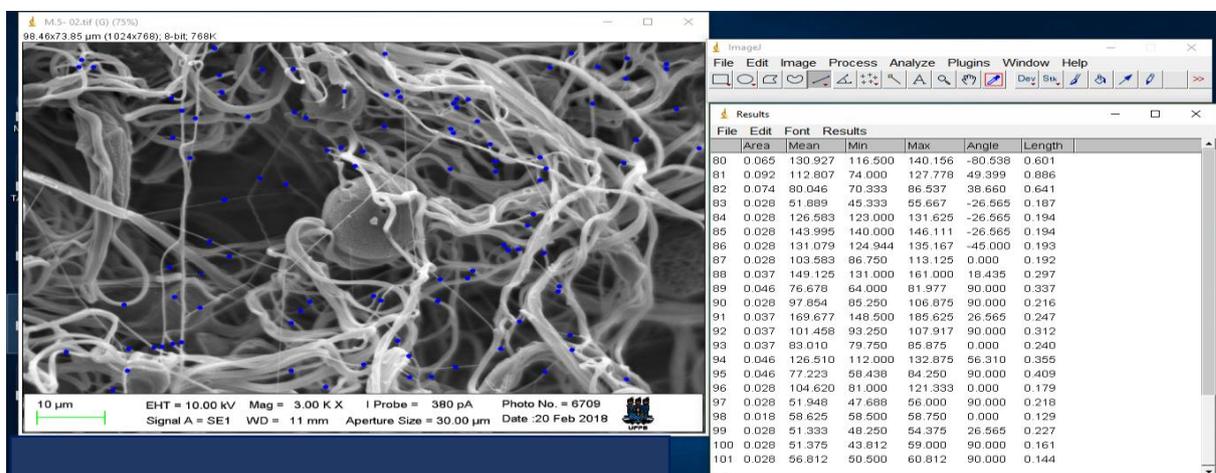


Figura 1: processo de medição do diâmetro das fibras

As imagens de MEV foram feitas antes do plantio e após os 45 dias de cultivo. A intenção é verificar se realmente há nutrientes nas fibras antes do plantio, se há degradação e mudança de formato nas fibras após o plantio e se as raízes das plantas irão interagir de forma positiva com as fibras ricas em nutrientes.

### **3.2.4 Análise térmica TG/DTG**

A análise termogravimétrica foi realizada na máquina do modelo DTG-60H e da marca Shimadzu. A quantidade de amostra utilizada foi de 6 mg, numa taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera inerte de nitrogênio e a temperatura variou de 25°C até 1000 °C. Para plotar os gráficos foi utilizado o programa Origin [20,21].

### **3.2.5 Análise por DSC**

As amostras de DSC foram realizadas num DSC-60 Plus da Shimadzu. A atmosfera utilizada para realizar o ensaio foi de nitrogênio, a massa da amostra foi de aproximadamente 6,7 mg, o fluxo do gás de 50 mL/min à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min desde a temperatura ambiente até 200 °C. Depois a amostra foi resfriada de 200 °C até a temperatura ambiente novamente e posteriormente aquecida até 200 °C. Todas as amostras obedeceram a essas condições de análise. Para plotar os gráficos foi utilizado o programa Origin [21].

### **3.2.6 Análise por DRX**

A análise de DRX foi realizada na máquina do modelo D2 Phaser e marca Bruker. Após a preparação da amostra e sua correta disposição no DRX foram utilizados como parâmetros a variação do ângulo ( $2\theta$ ) de 5° até 60°. O *time* (s) foi de 0,5; o incremento de 0,02225° por passo. Para plotar os gráficos foi utilizado o programa Origin [21].

### **3.2.7 Estudo da liberação controlada do nitrato de zinco *in vitro* por UV-VIS**

As amostras foram avaliadas num espectrofotômetro da Shimadzu modelo UV-1800. Para descobrir se o aparelho seria capaz de realizar leituras precisas das concentrações mínimas e máximas liberadas pela manta foi feita uma curva de calibração. Os teores mínimos e máximos das amostras analisadas foram 0,024mg de nitrato por 1 ml de água e 0,1206mg de nitrato por 1 ml de água respectivamente.

Então, para saber se o aparelho seria capaz de realizar as leituras, diluições foram feitas com o nitrato de zinco em água destilada. As concentrações para determinar a curva de calibração possuem valores abaixo do mínimo (0,00009mg/mL, 0,005mg/mL e 0,01mg/mL) e uma próxima à máxima (0,1mg/ml) para garantir que o aparelho possuía limite de trabalho compatível com os valores estudados. Como o aparelho apresentou leituras nessas duas condições, foram escolhidas a massa e o volume das amostras que seriam ensaiadas. Elas possuíam massa de aproximadamente 0,1609g e foram colocadas em potes com 40 mL de água destilada, uma amostra por condição e uma amostra por pote. Os ensaios foram realizados nos tempos de: 0; 1; 2; 3; 4; 12; 24; 48; 72; 96; 120; 144; 168; 336; 504; 672; 840; 1008; 1176; 1344; 1512 e 1680h, totalizando 60 dias de ensaio.

Nesse estudo, a análise foi feita desde 1100 nm até 190 nm para todas as condições e a velocidade de varredura foi média. Para plotar os gráficos foi utilizado o programa Origin [21].

### **3.2.8 Cultivo do milho**

#### **3.2.8.1 Plantio do milho**

Para a avaliação das micro e nanofibras como fonte de micronutrientes (Zn) um experimento foi montado em condições de casa de vegetação. Amostras de um latossolo vermelho foram coletadas na camada de 40 – 100 cm na Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais (915 m de altitude, 21°13'34" S e 44°58'31" W). Amostras do solo foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm para posterior caracterização química e textural [22].

Após a caracterização o solo (1.5 kg) foi colocado em sacos plásticos e misturados com  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  em uma relação molar de Ca/Mg de 3:1, objetivando elevar a saturação por

bases do solo à 70%. O solo foi mantido com umidade à 80% da capacidade de campo e incubado por 30 dias.

Após o período de incubação o solo foi seco ao ar, homogeneizado e fertilizado com os seguintes nutrientes: N, P, K, S, Cu, Mn, Fe, B e Mo, os quais foram aplicados nas doses de 200; 200; 150; 40; 1,33; 3,66; 1,55; 0,81 e 0;15 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, para atingir a condição de fertilidade ideal para o crescimento de plantas em vasos. O solo e os fertilizantes foram misturados e homogeneizados antes do cultivo. A aplicação do N e K foi realizada em 3 vezes, no plantio e aos 15 e 30 dias após a emergência [18,19].

Para a condução do experimento quatro sementes de milho (*Zea mays*) foram plantadas em cada vaso contendo 1,5 kg de solo e desbastadas 10 dias após a emergência, mantendo uma planta, a qual foi cultivada por 45 dias. O Zn foi aplicado utilizando nano fibras como fonte deste micronutriente ou ZnSO<sub>4</sub> no tratamento controle. A nano fibra foi aplicada a 4 cm abaixo da superfície do solo. Para a avaliação do efeito da nano fibra como fonte de Zn após 45 dias de cultivo determinou-se a altura das plantas de milho.

O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado com quatro repetições. Os 8 tratamentos foram os seguintes: 1 - Controle 1 (solo sem adubação); 2 - Controle 2 (solo com a aplicação de 5 mg kg<sup>-1</sup> de Zn utilizando ZnSO<sub>4</sub>); 3 - Nanofibra + 0,0 mg Zn; 4 - Nanofibra + 1,98 mg Zn; 5 - Nanofibra + 3,96 mg Zn; 6 - Nanofibra + 5,94 mg Zn; 7 - Nanofibra + 7,92 mg Zn; 8 - Nanofibra + 9,90 mg Zn. As doses de Zn via nano fibra foram 0,0; 1,32; 2,64; 3,96; 5,28 e 6,60 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

### **3.2.8.2 Cinética de liberação de Zn pelas nano fibras por ICP-OES.**

A técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma (ICP-OES) foi utilizada para determinação dos teores de nutrientes de forma mais precisa do que o UV-VIS. Essa técnica permite dosar simultaneamente vários elementos e é bastante utilizada para analisar extratos de solos e plantas. O aparelho utilizado foi o ICP-OES espectrômetro (Model Blue, Germany) sob atmosfera de argônio. Para a avaliação da liberação de Zn, a manta de nano fibra contendo 7,92 mg de Zn foi colocada em frasco contendo 200 mL de água e agitada a 120 rpm em agitador horizontal. Para fins de comparação foi utilizado a fonte ZnSO<sub>4</sub>, sem nenhuma forma de encapsulamento, com a quantidade aproximada de 7,92 mg de Zn. Este procedimento foi realizado em duplicata. As amostras foram agitadas e alíquotas das

amostras foram coletadas a 0,25; 0,50; 1,0; 3,0; 6,0; 12; 24; 48; 72; 120 e 240 horas após agitação. Para determinação dos teores de Zn foram coletados 5 mL de solução em cada intervalo e adicionados 5 mL de água para reposição do volume inicial da solução. As determinações dos teores de Zn nas alíquotas coletadas foram determinadas por ICP-OES [23].

## **Capítulo 4**

### **4. Resultados e Discussão**

#### **4.1 Análise diâmetro de fibras/MEV**

A Figura 2 apresenta os histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras com polímero puro e com adição de nitrato de zinco. Para todas as amostras os diâmetros se distribuíram em uma faixa predominantemente entre 200 e 500 nm.

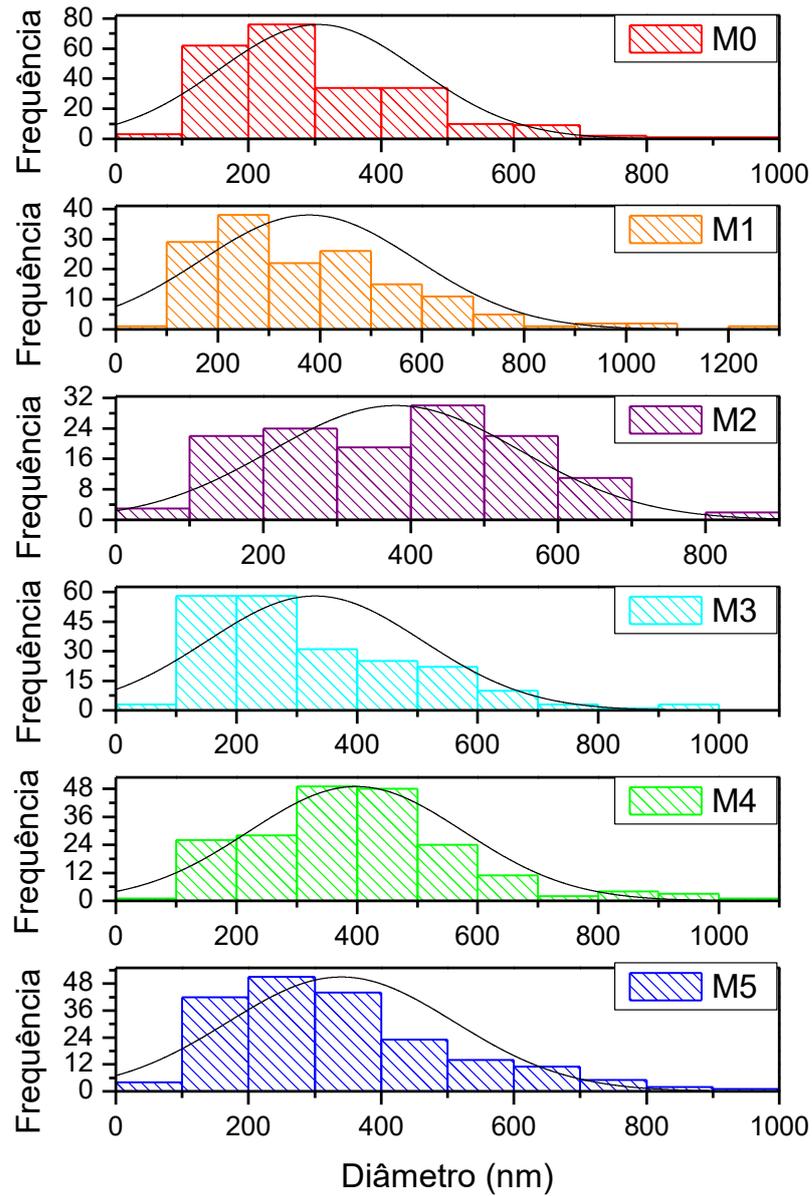


Figura 2: histograma dos diâmetros das fibras.

A Tabela 1 apresenta os diâmetros médios para as amostras antes do plantio e submetidas a cada teor de nitrato de zinco.

Tabela 1 – Diâmetros médios para as amostras de *Ecoflex*® com teores de nitrato de zinco

Nº Experimento	Diâmetro Médio (nm)
M0	309 ± 147

<b>M1</b>	390 ± 209
<b>M2</b>	393 ± 161
<b>M3</b>	332 ± 176
<b>M4</b>	404 ± 177
<b>M5</b>	339 ± 170

As análises dos diâmetros médios das fibras, obtidos com ajuda do software ImageJ a partir das imagens de MEV, para a faixa experimental explorada, indicaram que não há variação significativa no diâmetro das fibras quando se adiciona nitrato de zinco. Como a porcentagem de nitrato de zinco máxima (3%) é pouca, as condições de processamento não se alteram de maneira significativa para modificar os diâmetros das fibras. No, entanto, conforme visto, estas fibras tiveram sua cristalinidade e o comportamento térmico levemente modificados com a adição de nitrato de zinco.

A Figura 3 mostra as imagens que foram utilizadas para medição do diâmetro das fibras. Todas foram feitas antes do plantio.

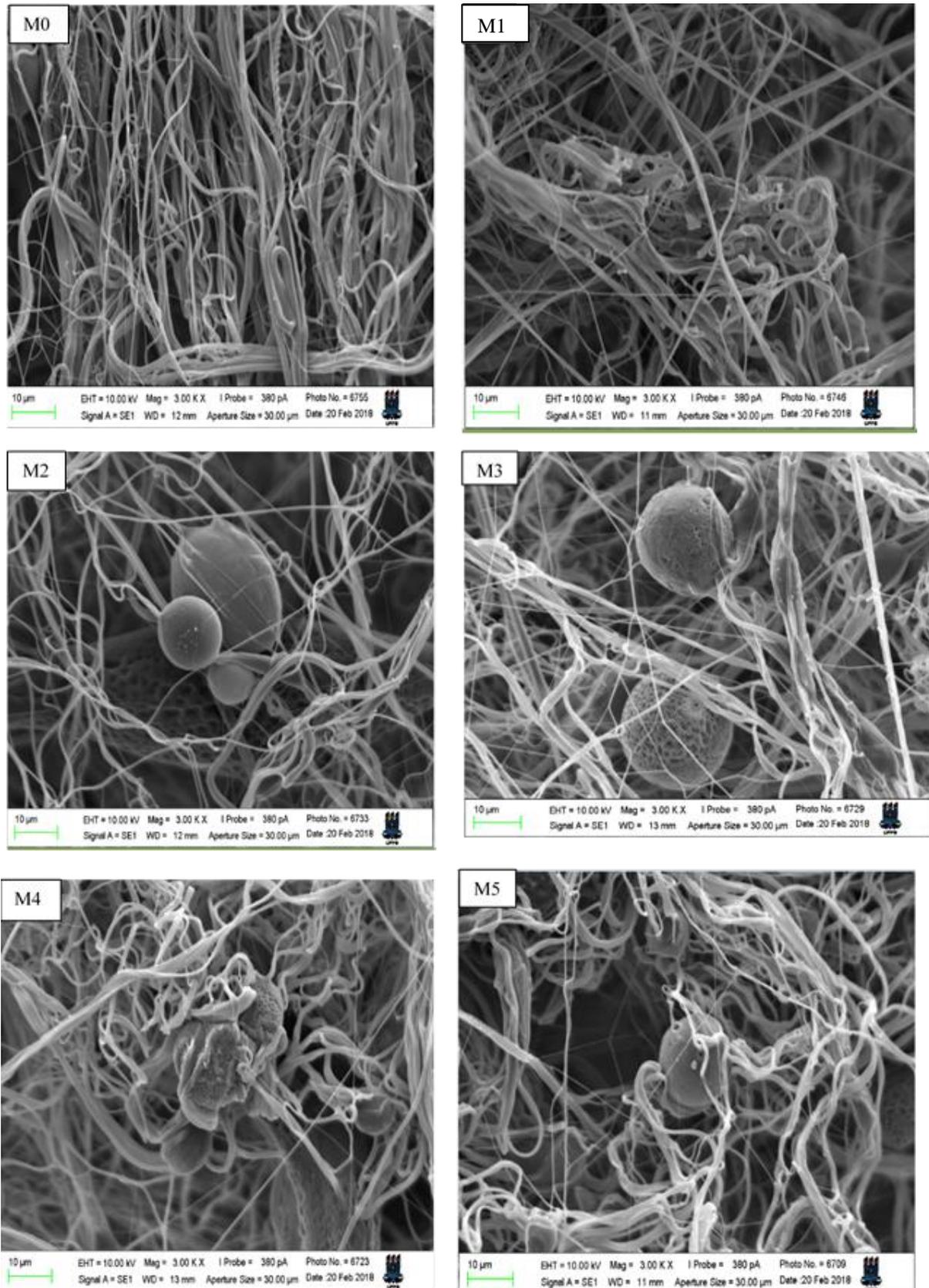
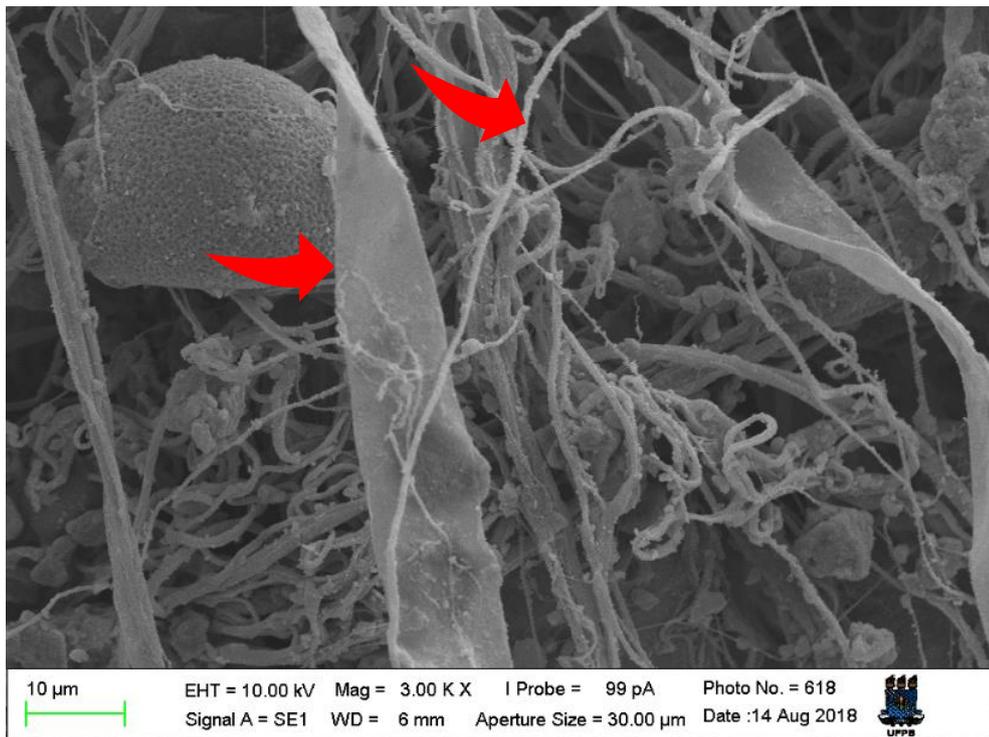


Figura 3:imagens de MEV das condições M0 até M5

A análise do MEV além de servir para medir os diâmetros das fibras, mostrou a morfologia das raízes e das fibras depois dos 45 dias de plantio. Após o período de estudo

podemos perceber que o formato circular das fibras se manteve, não houve degradação completa do polímero e houve uma grande interação das raízes com as fibras comprovando que as fibras não impediram que a planta absorvesse o nutriente necessário para seu crescimento.

A Figura 4 mostra a interação física das raízes do milho após os 45 dias de plantio. A faixa retangular são as raízes da planta e os fios mais finos são as nano fibras poliméricas e é possível observar a interação entre elas.



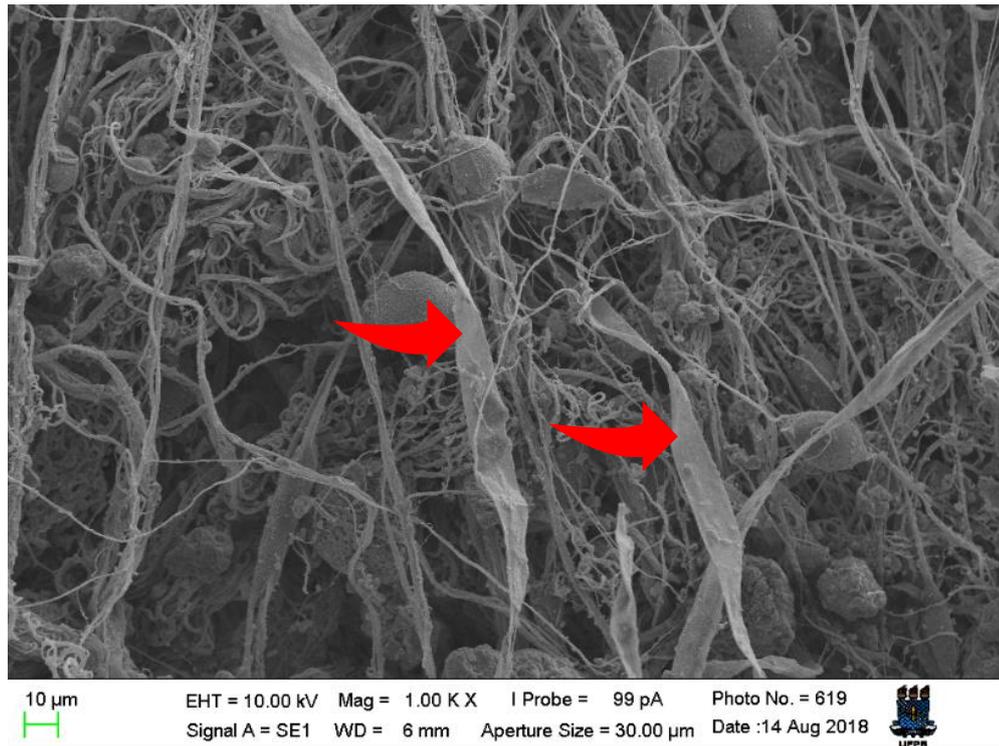


Figura 4: interação entre as raízes (retangulares) e as nano fibras (cilindros).

A Figura 5 mostra a presença de esferas que aparentam ser microrganismos fixadores de nitrogênio. O feijão, por exemplo, possui nódulos nas suas raízes que ajudam a capturar nitrogênio do solo para a planta. O aspecto das esferas observadas na figura abaixo se assemelha bastante com esses microrganismos indicando a presença de elementos fixadores de nitrogênio devido ao nutriente incorporado na manta ser o nitrato de zinco. Mais uma vez mostrando que as mantas são eficientes na condução de alimento para as raízes da planta.

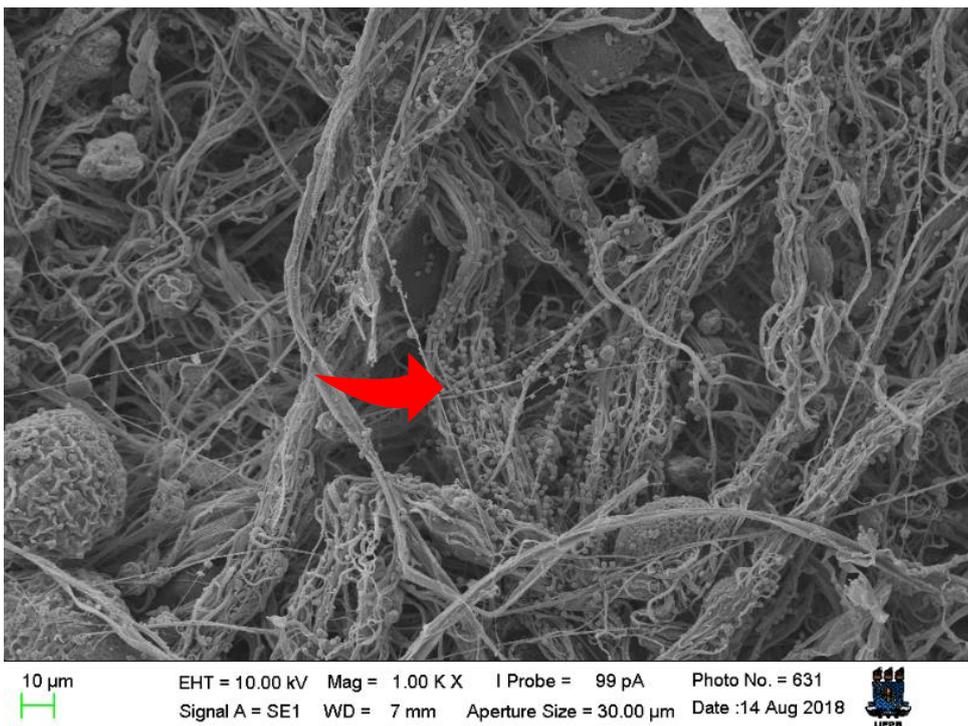
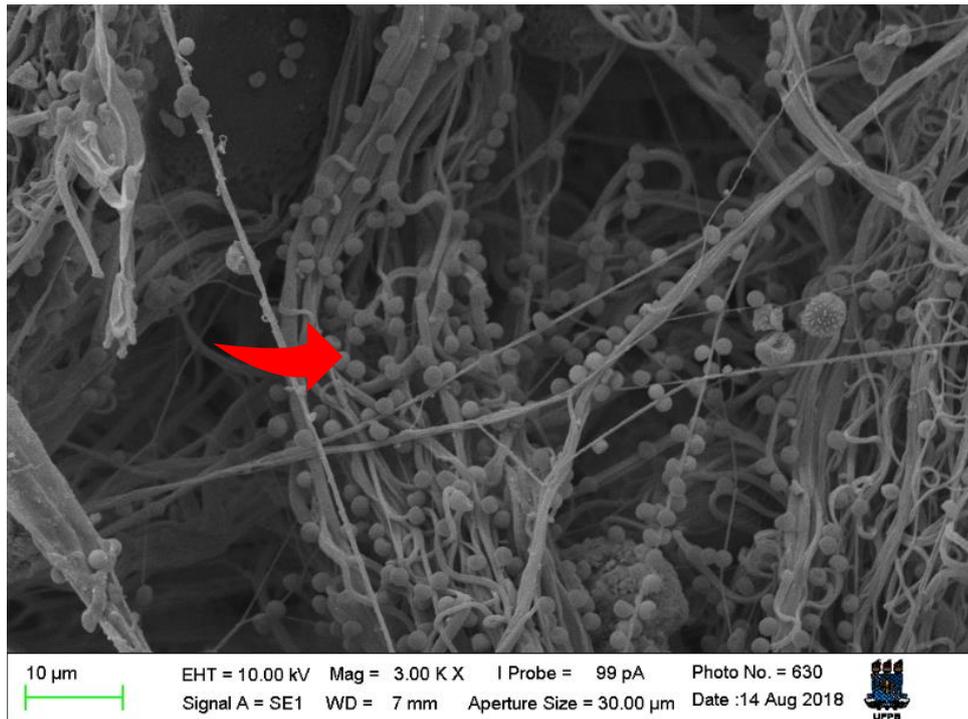


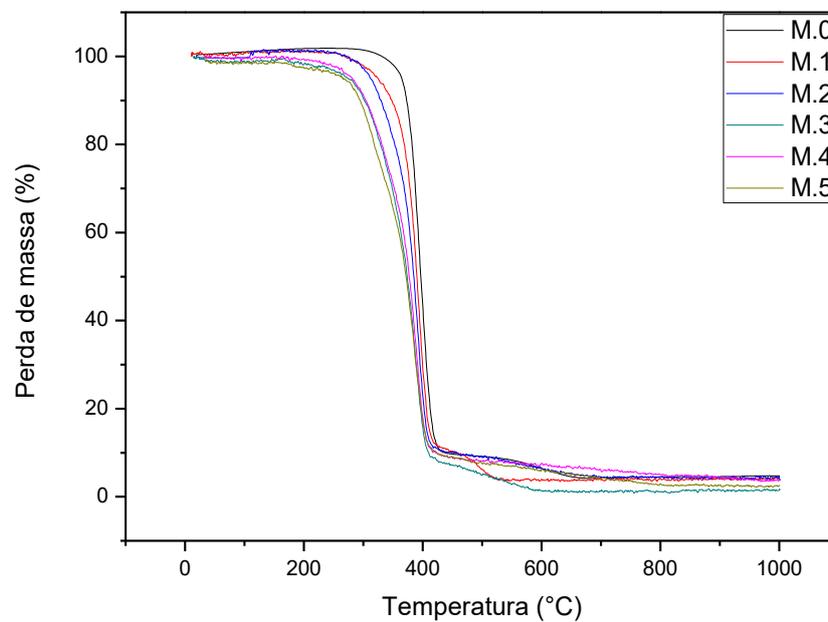
Figura 5: presença de microrganismos fixadores de nitrogênio nas fibras.

#### 4.2 Análise térmica TG/DTG

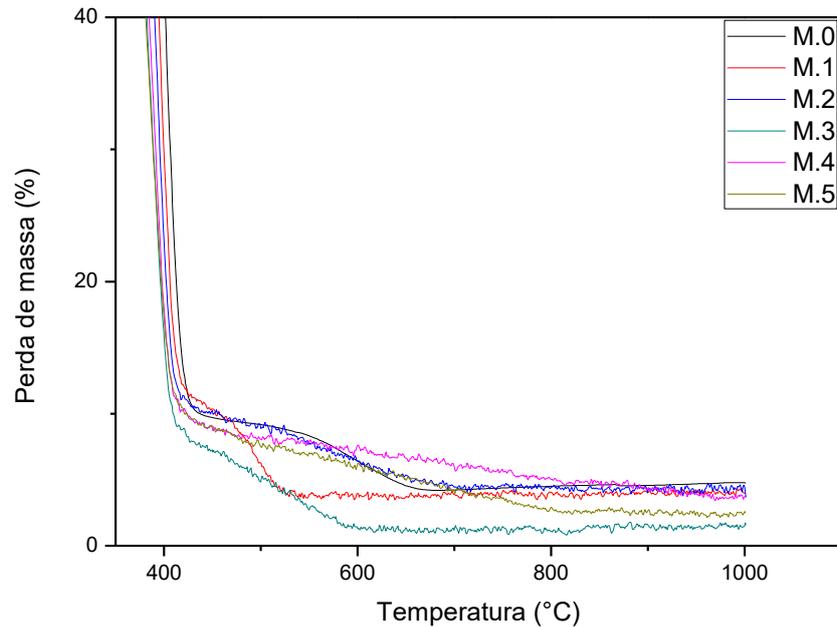
A estabilidade térmica do *Ecoflex*® analisada na Figura 6 mostra a perda de massa em função da temperatura e a máxima decomposição. A amostra que obteve a menor perda de

massa foi o polímero puro (M0), mas muito próximo das condições M1, M2 e M4. A condição M5 foi a segunda a perder mais massa e a M3 a que perdeu quase 100% de sua massa.

É possível perceber que à medida que aumenta o teor de nitrato de zinco, a tendência é antecipar os eventos térmicos que ocorrem na manta. Isso é devido ao nitrato acelerar o processo de degradação do polímero já que possui grande afinidade com a água e por possuir o nitrogênio que pode atacar a ligação C=O do *Ecoflex*®. Na explicação da técnica de UV-VIS ficará claro por que as curvas não obtiveram comportamento linear em relação ao teor de carga, ou seja, quanto maior a quantidade de nutriente, mais deslocada a curva [24].



(a)



(b)

Figura 6: (a) análise termogravimétrica, (b) imagem ampliada da região final.

### 4.3 Análise térmica por DSC

As propriedades térmicas do *Ecoflex*® com adição de nitrato de zinco em 5 teores diferentes foram analisadas por DSC como mostra a Figura 7. As curvas mostram as transformações de fases que aconteceram após remover o histórico de fabricação da manta (segunda corrida).

Como é possível perceber, a curva preta (polímero puro) mostra um processo de cristalização em uma temperatura mais baixa das demais. À medida que a quantidade de nitrato aumenta, há a tendência de cristalização em temperaturas mais altas. Isso indica que a carga age como um nucleante fazendo com que os sítios nucleantes comecem a agir em temperaturas mais altas. Isso será confirmado na técnica de DRX através da intensidade dos picos.

Durante o aquecimento, houve a aparição de dois picos de fusão em M0. Provavelmente por ter uma cristalização mais tardia houve a formação de uma segunda fase

crystalina com uma faixa de fusão mais elevada. A faixa de fusão inicial das amostras foi em torno de 120 °C, mas o comportamento na fusão seguiu a mesma lógica da cristalização (só que na ordem inversa). O polímero puro apresentou faixa de fusão mais baixa e à medida que a concentração de nitrato aumentava essa faixa ficava mais elevada. [24].

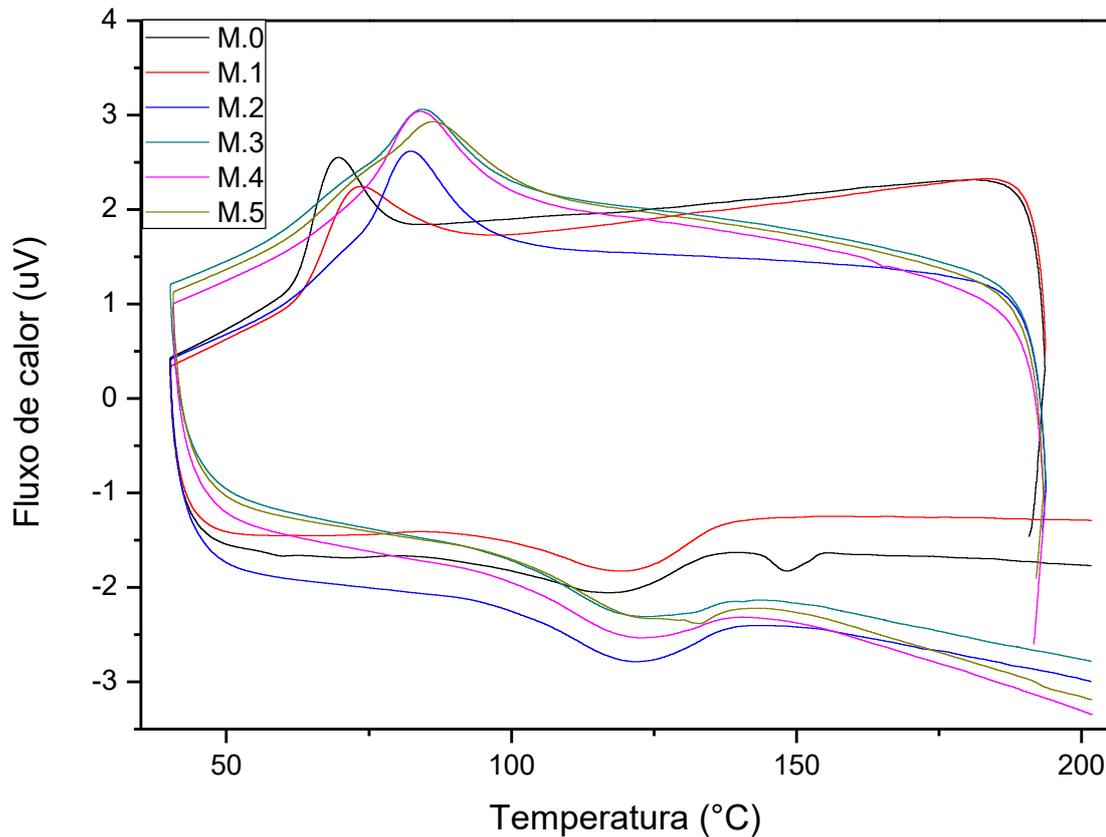
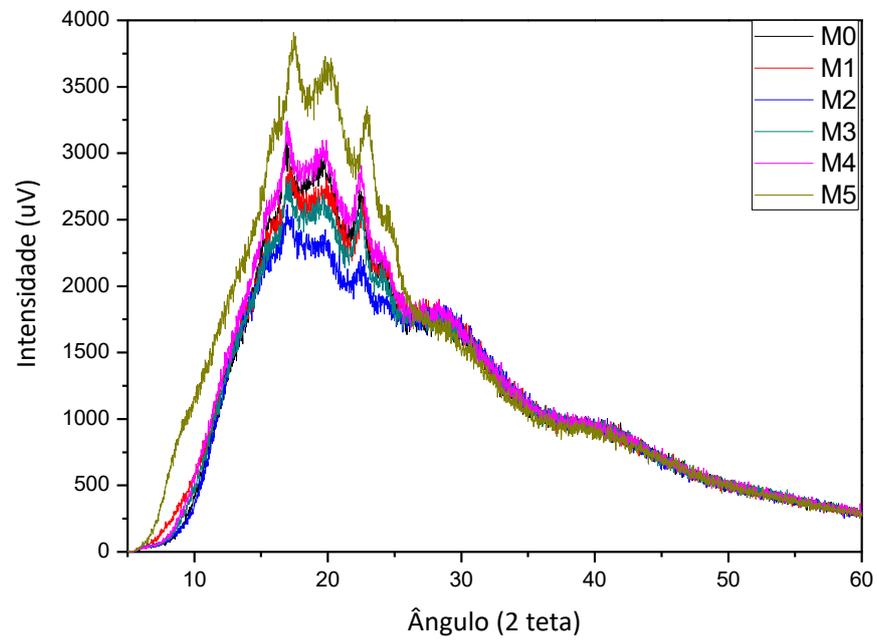


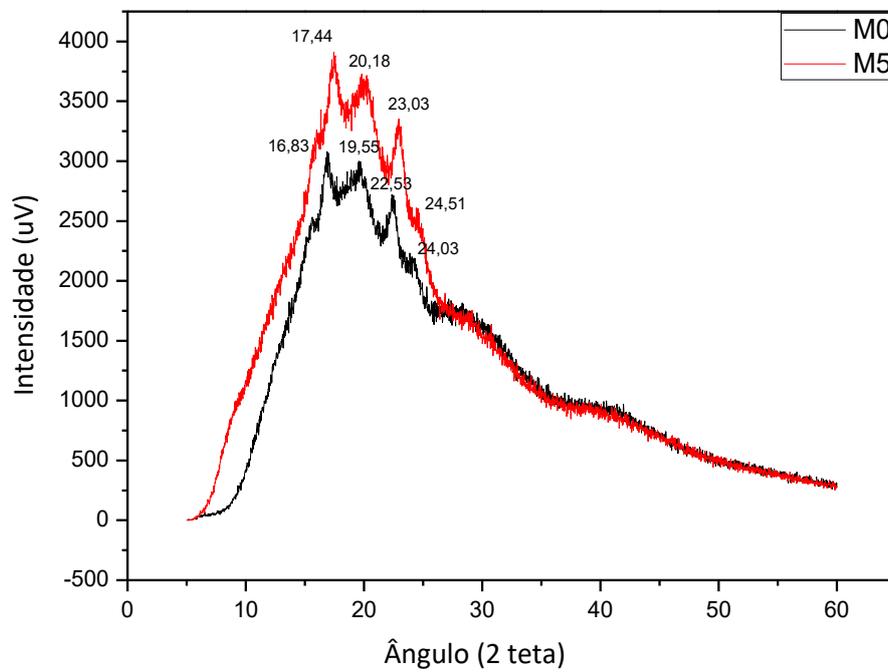
Figura 7: segunda corrida DSC Ecoflex®.

#### 4.4 Análise por DRX

A morfologia do Ecoflex® foi caracterizada por difração de raios x, Figura 8 (a). Na Figura 8 (b), o DRX mostra que o Ecoflex® puro possui uma estrutura semicristalina com tendência de formar picos em  $2\theta$  igual a 16,83°; 19,55°; 22,53° e 24,03°. Mas quando adicionado o nitrato de zinco na manta em maior quantidade, ele tende a agir como um nucleante, já que a intensidade dos picos aumentou, ou seja, há um ligeiro aumento na organização de longo alcance das moléculas [24].



(a)



(b)

Figura 8: (a) DRX das 6 composições de *Ecoflex*® + nitrato de zinco. (b) menor e maior carga de nitrato de zinco.

#### 4.5 Estudo da liberação controlada de nitrato de zinco *in vitro* por UV-VIS

Como mostra a Figura 9, todas as amostras que possuem nitrato de zinco apresentaram um pico inicial de liberação. A rápida liberação inicial está ligada com a difusão do nutriente disponível na superfície da matriz polimérica, acompanhada da liberação progressiva pela exposição por maior tempo ao meio aquoso. Ao longo das 4 primeiras horas esse teor liberado foi novamente absorvido pelas fibras e a absorbância regrediu. À medida que as horas passam as fibras adquirem o mesmo comportamento de liberar e absorver o nitrato até que chega um momento em que elas se estabilizam e começam a liberar mais nitrato para o meio do que absorver, em torno de 200 horas.

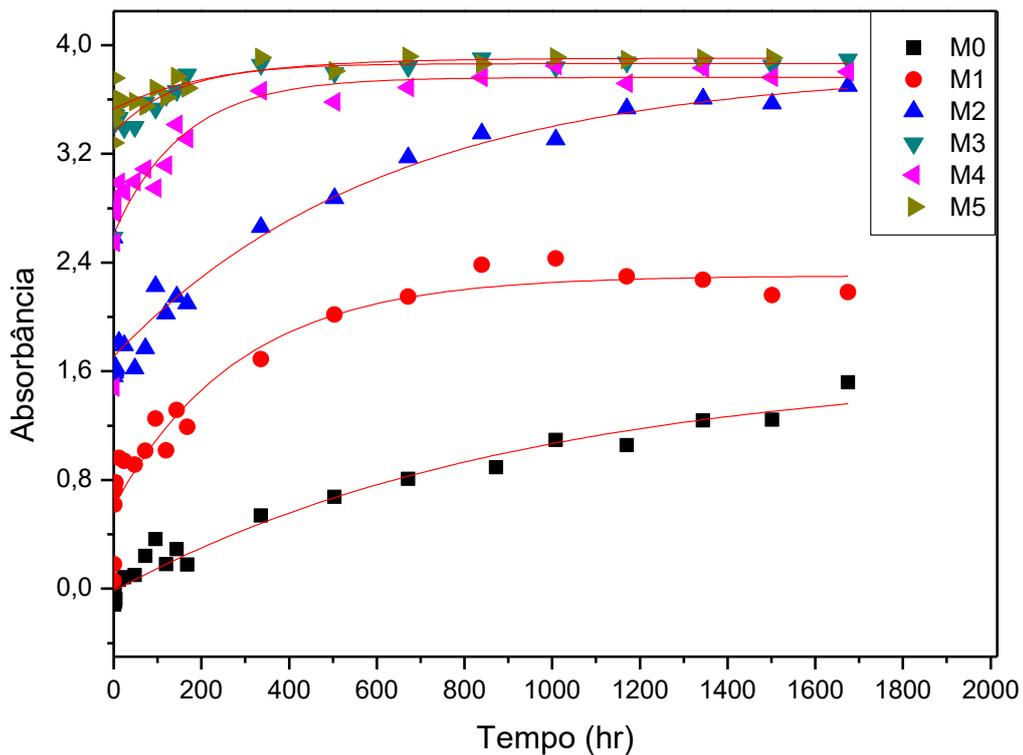


Figura 9: UV-VIS das mantas com adição de nitrato de zinco.

Como é possível observar na Figura 10, há uma má distribuição do nitrato na manta. E como apenas uma fração da manta é retirada para análise, o comportamento de liberação no

UV-VIS não foi linear, ou seja, quanto maior o teor de nitrato de zinco maior deveria ser a absorção de luz ultravioleta pelo meio. Esse problema aconteceu com as outras caracterizações, mas de forma mais intensa. Justamente porque a fração analisada no DSC, TG e DRX foi menor do que no UV-VIS. Como nesta caracterização a fração foi a maior de todas o erro foi minimizado.

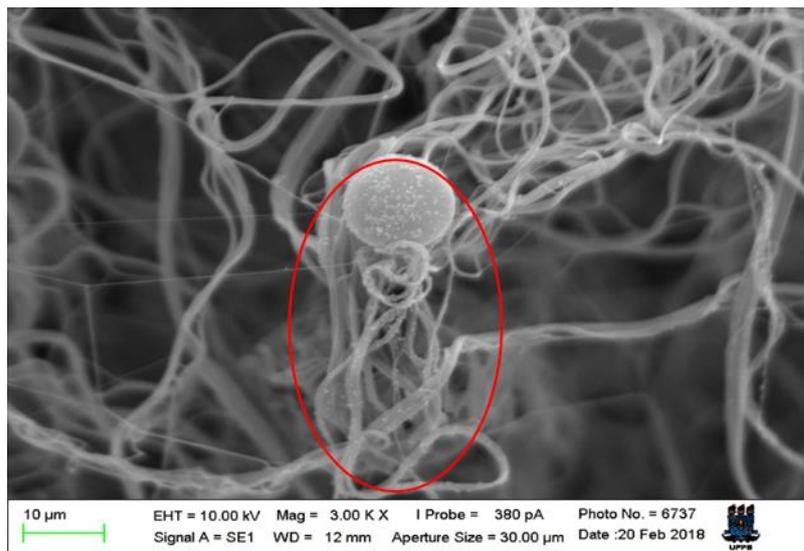


Figura 10: MEV com região superconcentrada de nitrato de zinco.

## 4.6 Cultivo do milho

### 4.6.1 Plantio do milho

A Figura 11 apresenta o crescimento das plantas após 45 dias do início do plantio. É possível perceber que todas as condições cresceram mais do que o solo controle que não possui adição de fonte de Zn. Outro resultado surpreendente foi a nano fibra com 0 mg de Zn que apresentou um crescimento semelhante às outras condições com adição de fonte de Zn. Isso foi possível, provavelmente, porque a manta à medida que a manta se degradava fornecia alimento para o crescimento da planta e além disso proteção física contra o ataque de pragas.

O crescimento do milho foi, quase que proporcionalmente, maior a medida que o teor de Zn aumentava na manta. Desde o teor de 1,98 mg de Zn (0,6% de Nitrato de Zinco) até o de 9,9 mg de Zn (3% de nitrato de zinco), quando se aumentou a quantidade de nutriente o milho também cresceu mais ao final da colheita. Um fato a ser notado é que todas as mantas, mesmo a com a concentração mínima de nitrato de zinco, foi suficiente para fornecer este nutriente às plantas e garantir um crescimento adequado. Isto se deve ao fato de as mantas serem formadas por micro e nanofibras com alta área superficial o que faz com que os pontos de contato dessas fibras com o sistema radicular das plantas sejam elevados, permitindo assim uma transferência mais efetiva de nutrientes. Tal fato pode ser observado e corroborada pela caracterização por MEV, pois a fixação de nutrientes pelos rizóbios ocorreu nas raízes e nas fibras de forma indistinguível mostrando que houve uma boa integração fibras-raízes.

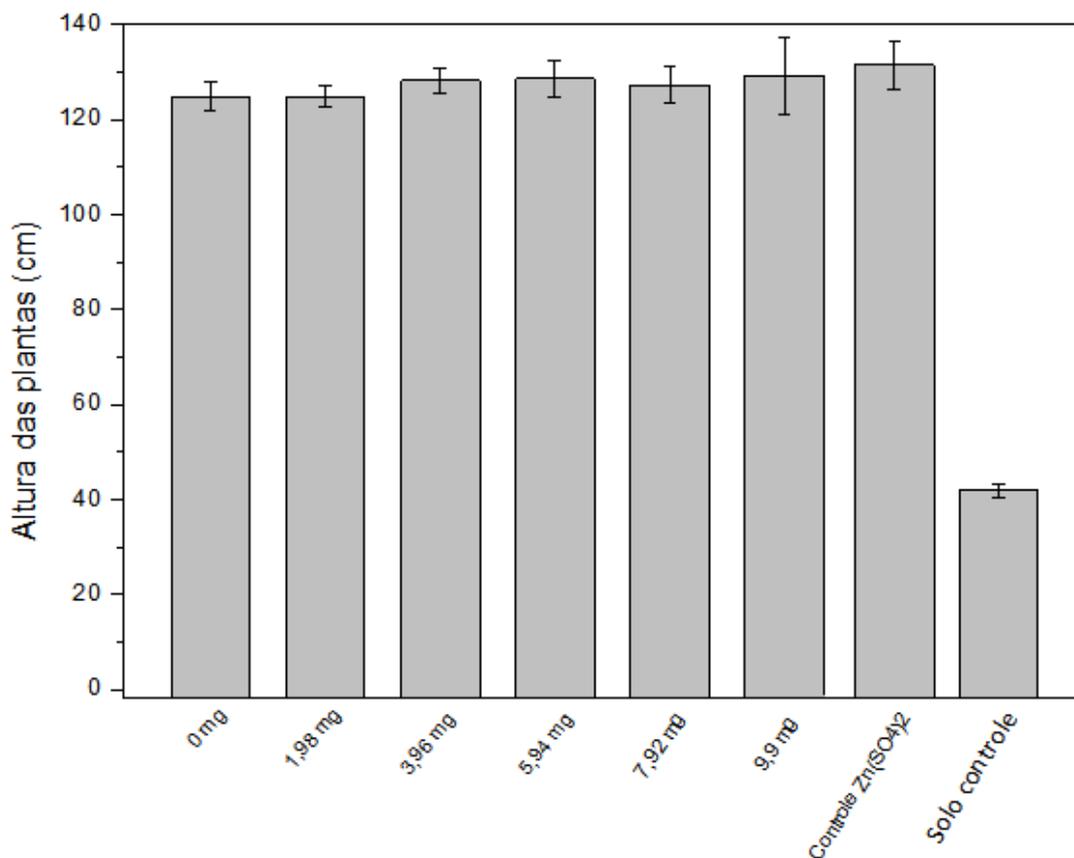


Figura 11: altura do milho após os 45 dias para os diferentes teores de Zn.

A Figura 12 representa os cultivos de milho ao final dos 45 dias. Como o gráfico da Figura 11 mostrou, mesmo sem adição de fonte de Zn a primeira manta do lado esquerdo da Figura 12 forneceu alimento a medida que o polímero se degradava e proteção promovendo um maior crescimento do milho em relação ao solo controle também sem adição de Zn.



Figura 12: efeito dos sistemas de liberação controlada no crescimento do milho (*Zea Mays*). ZnSO<sub>4</sub> e Soil representam as plantas controles com 7,92 mg de ZnSO<sub>4</sub> e sem adição de ZnSO<sub>4</sub> respectivamente. As demais plantas são com nano fibras incorporadas com 0mg de Zn até 9,9 mg de Zn.

#### 4.6.2 Cinética de liberação de Zn pelas micro e nanofibras

As Figuras 13 e 14 mostram a cinética de liberação do Zn através das nano fibras e quando imerso diretamente em água, respectivamente. Quando comparados, a liberação do nutriente através das nano fibras foi feita de forma muito mais lenta e gradual nas primeiras horas e ao longo do teste o teor de Zn permaneceu bem mais estável até o encerramento em 240 horas. Enquanto a diferença entre o teor máximo e o teor final foi de 11,63mg/L para o Zn sem manta, quando incorporado nas nano fibras a diferença foi de apenas 2,6 mg/L mostrando um controle bem maior na liberação do nutriente para o meio. Quando juntamos essas informações com a caracterização pelo UV-VIS é possível provar que as mantas foram realmente eficientes na liberação dos nutrientes de forma controlada.

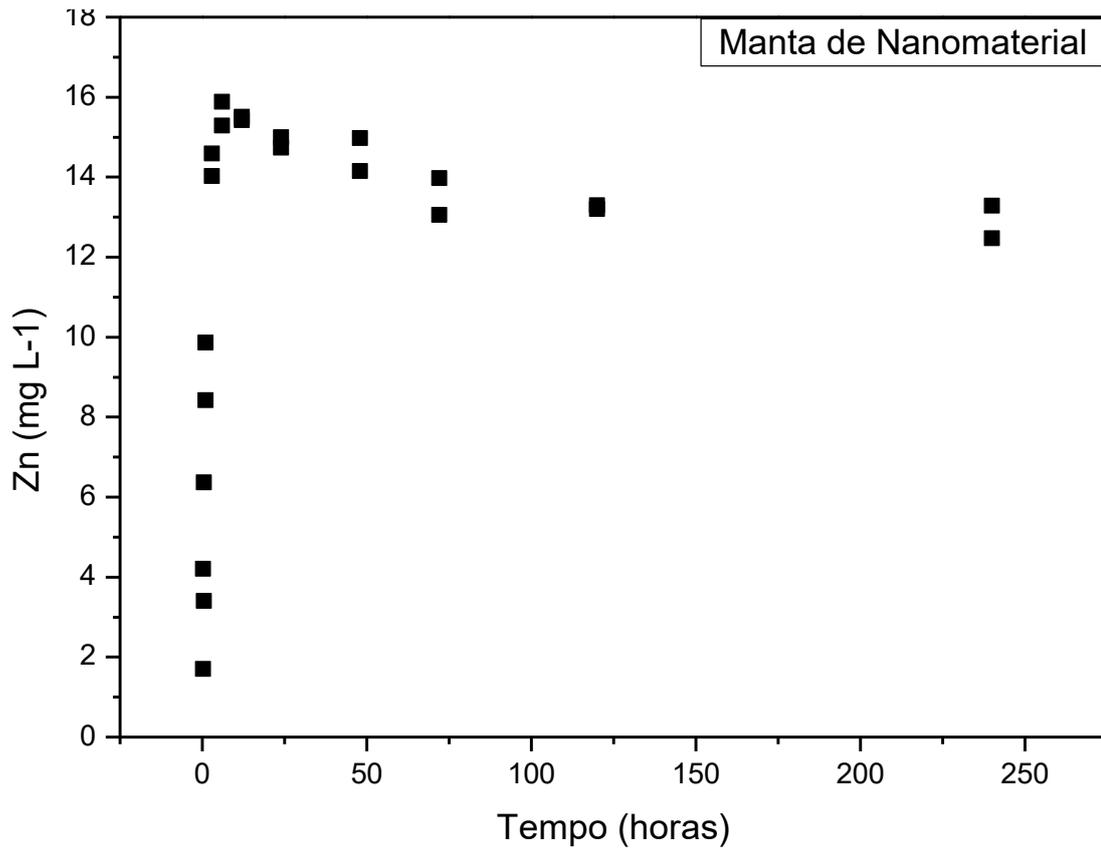


Figura 13: cinética de liberação do Zn quando incorporado nas micro e nanofibras.

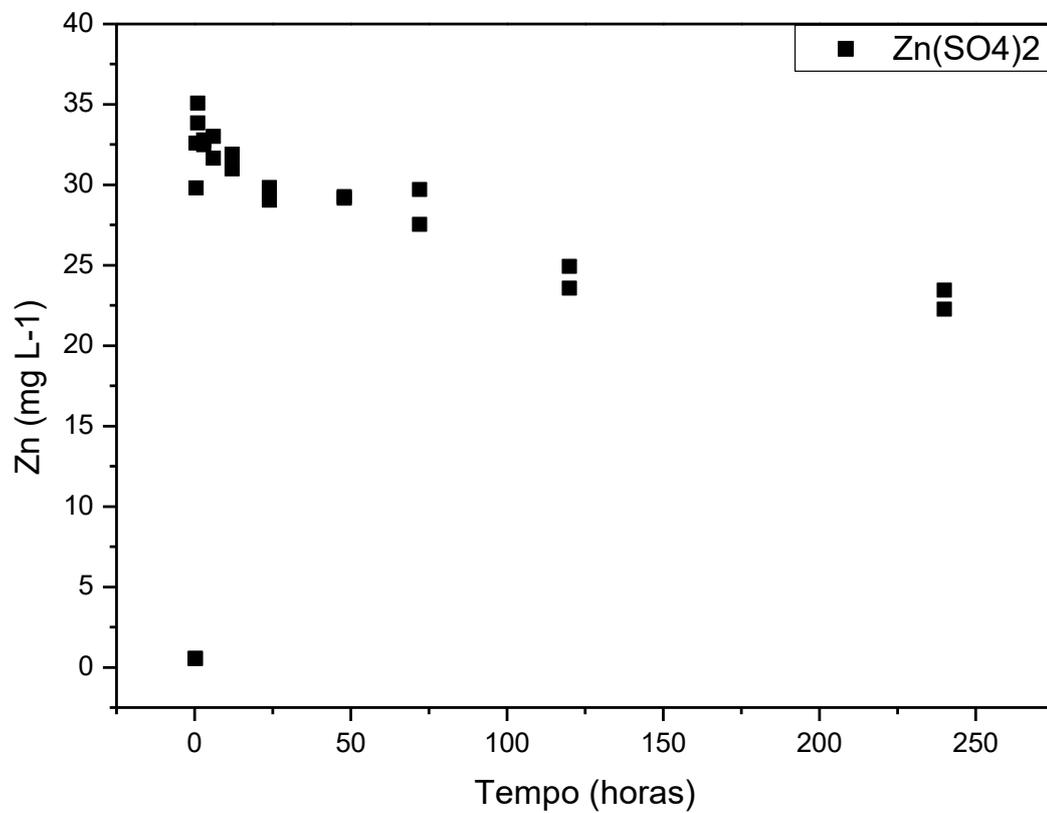


Figura 14: cinética de liberação do Zn diretamente em meio aquoso (7,92 mg de Zn por 200 ml de água destilada).

## 5. Conclusões

Foi possível a obtenção de micro e nano fibras de *Ecoflex* contendo nitrato de zinco com teores de até 3% em relação à massa total da manta, 1,5g. A partir desse estudo podemos concluir que a adição de nitrato não muda de forma significativa as características morfológicas das fibras de *Ecoflex*®, possivelmente devido à pequena porcentagem de carga, embora tenha promovido um efeito nucleante e aumentado sua temperatura de cristalização. A liberação in vitro do nitrato de zinco ocorre seguindo um padrão bem definido em relação à liberação de nutrientes quando se aumenta a porcentagem na manta. Normalmente, quando há mais nitrato de zinco na amostra a tendência é haver uma liberação inicial mais elevada e com os dias esse patamar mais elevado se mantém a medida que a concentração de carga aumenta. Os estudos realizados em solo mostram uma enorme eficiência na liberação dos nutrientes de forma lenta fazendo com que o milho se desenvolvesse de forma saudável e pela liberação controlada dos nutrientes. Os estudos ora desenvolvidos, mostram o potencial do uso de mantas geotêxteis para desenvolver sistemas de liberação controlada para plantas, nos quais as mantas promovem uma barreira física diminuindo perda por lixiviação e aumentando, por conseguinte, a eficiência no uso de nutrientes.

## 6. Referências

1. Casarin, Valter; Stipp, Silvia Regina. Informações agronômicas, 142:14, 2013;
2. Finck, A. World Fertilizer Use Manual. Paris, International Fertilizer Industry Association (IFA), 1992. 632p;
3. Medeiros, E. S. Glenn, G.M., Klamczynsk, A. P. Orts, W.J. Mattoso L. H. C. J, Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions;
4. Valentin da Silva, Potenciais fertilizantes de liberação lenta de nitrato baseados em hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e propriedades, Curitiba 2012;

5. Malavolta, E.; Vitti, G.C.; Oliveira, S. A. Boletín de PROMECAFE (Guatemala), 56:16;
6. ANDA (Agência Nacional para Difusão de Adubos). Investimentos no Brasil 2012. Disponível em: <http://www.anda.org.br/multimedia/investimento.pdf> ;
7. Heinrich W. Scherer, Konrad Mengel, Heinrich Dittmar, Manfred Drach, Ralf Vosskamp, Martin E. Trenkel, Reinhold Gutser, Günter Steffens, Vilmos Czikkely, Titus Niedermaier, Reinhardt Hähndel, Hans Prün, Karl-Heinz Ullrich, Hermann Mühlfeld, Wilfried Werner, Günter Kluge, Friedrich Kuhlmann, Hugo Steinhauser, Walter Brändlein, Karl-Friedrich Kummer; Fertilizers; [https://doi.org/10.1002/14356007.a10\\_323.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a10_323.pub2) ; 15 de Dezembro de 2006;
8. Marcos Antônio Camaho da Silva, Métodos de avaliação do estado nutricional para o algodoeiro no centro-oeste do Brasil, São Paulo, abril de 2006;
9. <https://www.nexojornal.com.br/grafico/2018/07/18/Agricultura-no-mundo-os-principais-cultivos-de-cada-pa%C3%ADs> – Acesso em 7 de fevereiro de 2019;
10. Anderson Lange, Manejo da adubação nitrogenada na cultura do milho após cultivo da soja em sistema de semeadura direta no Cerrado, Piracicaba-SP, 2006;
11. Modolon Alexandre, Modolon Andreza; Rezende E. I. P., Biocarvão como sistema de liberação controlada para fertilizantes, novembro de 2015;
12. Siafu Ibahati Sempeho, Hee Taik Kim, Egid Mubofu, and Askwar Hilonga, Meticulous Overview on the controlled release fertilizers, volume 2014, article ID 363071, 16 pages;
13. Mailson de Matos, Desenvolvimento de fertilizante nano-estruturado para liberação lenta de nitrogênio, Curitiba 2017;
14. Toscan E., Vanin A. B., Frinhani E. M. D., Marquez S. L., Potencial de utilização de resíduos da agricultura para a produção de embalagens biodegradáveis, Joaçaba 2018;
15. Lima R. M. F., Souza V. V., Polímeros biodegradáveis: aplicação na agricultura e sua utilização como alternativa para a proteção ambiental, abril de 2011;

16. Leidy R., Ximena Q. C. M., Use of electrospinning technique to produce nanofibers for food industries: a perspective from regulations to characterisations, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.01.006>, may 2018;
17. D Rychlýa , L. Rychláa , P. Stloukalb,c, M. Koutnýb,c, S. Pekařová , V. Verneyd,e, A. Fiedlerová UV initiated oxidation and chemiluminescence from aromatic-aliphatic copolyesters and polylactic acid, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.016, September 2013;
18. Malavolta, E., 1980. Elementos de nutrição mineral das plantas. Agrônômica Ceres, São Paulo. 251 p;
19. Novais, R.F., Neves, J.C.L., Barros, N.F., 1991. Ensaio em ambiente controlado, in: Oliveira, A.J., Garrido, W.E., Araújo, J.D., Lourenço, S. (Eds.), Métodos de Pesquisa Em Fertilidade Do Solo. Embrapa-SEA, Brasília, pp. 189–253
20. Leng Y. (Wiley, materials characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods, 2008;
21. ORIGIN 8 PRO <http://www.originlab.com>;
22. Raij, B. van, Andrade, J.C. de, Cantarella, H., Quaggio, J.A. (Eds.), 2001. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas. 285 p;
23. João José de Miranda Milagres(2), Víctor Hugo Alvarez V.(3, 4), Reinaldo Bertola Cantarutti(3) & Júlio César Lima Neves; Determinação de fe, zn, cu e mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica.
24. Manik C. Biswas, Shaik Jeelani, Vijaya Rangari, Influence of biobased silica/carbon hybrid nanoparticles on thermal and mechanical properties of biodegradable polymer films, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.coco.2017.04.005>, march 2017.