



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

DOUTORADO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS À BASE DE QUITOSANA,
BREU E CERA DE CARNAÚBA COM POTENCIAL AÇÃO NEMATICIDA
OBTIDOS POR ULTRASSOM**

Carolina Lima de Almeida

João Pessoa/PB

2026

CAROLINA LIMA DE ALMEIDA

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS POLIMÉRICOS À BASE DE QUITOSANA,
BREU E CERA DE CARNAÚBA COM POTENCIAL AÇÃO NEMATICIDA
OBTIDOS POR ULTRASSOM**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

Co-orientadores:

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira (UFLA)

Prof. Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto (UFLA)

João Pessoa/PB

2026

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A447d Almeida, Carolina Lima de.

Desenvolvimento de sistemas poliméricos à base de quitosana, breu e cera de carnaúba com potencial ação nematicida obtidos por ultrassom / Carolina Lima de Almeida. - João Pessoa, 2026.

107 f. : il.

Orientação: Eliton Souto de Medeiros.

Coorientação: Juliano Elvis de Oliveira, Alfredo Rodrigues de Sena Neto.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Nematicidas. 2. Quitosana. 3. Cera de carnaúba. 4. Breu. 5. Biopolímeros. 6. Filmes poliméricos. I. Medeiros, Eliton Souto de. II. Oliveira, Juliano Elvis de. III. Sena Neto, Alfredo Rodrigues de. IV. Título.

UFPB/BC

CDU 632.955(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Ata da defesa de Tese de Doutorado apresentada pela aluna
CAROLINA LIMA DE ALMEIDA, no dia 19 de março de 2026.

Às 8h00min do dia 19 de março de 2026, na sala de aula do Programa CT/UFPB, reuniram-se os membros da banca examinadora composta pelos Professores: Prof. Dr. ELITON SOUTO DE MEDEIROS (Orientador, Presidente - UFPB); Prof^a. Dr^a AMELIA SEVERINO FERREIRA E SANTOS (Examinadora Interna - UFPB); Prof. Dr. FABIO SANTOS DE SOUZA (Examinador Externo ao Programa - UFPB) e Prof^a. Dr^a. NEYMARA CAVALCANTE NEPOMUCENO (Examinadora Externa à Instituição), a fim de avaliarem a Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, com título "NOVA ROTA DE OBTENÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS PARA REVESTIMENTO DE SEMENTES COM POTENCIAL AÇÃO NEMATICIDA" de autoria da aluna CAROLINA LIMA DE ALMEIDA, matrícula 20211012491. A reunião foi aberta pela Presidente da banca, que deu início aos trabalhos autorizando a candidata a iniciar sua apresentação. Concluídos os trabalhos de apresentação e de arguição, a Comissão Examinadora emitiu o seguinte parecer:

Houve alteração no título para **"Desenvolvimento de sistemas poliméricos à base de quitosana, breu e cera de carnaúba com potencial ação nematicida obtidos por ultrassom"**.

A doutoranda respondeu às arguições e foi considerada aprovada pela banca, devendo apresentar a versão final corrigida em 30 dias.

A aluna é obrigada a realizar as sugestões da banca. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora além da referida discente que apresentou a defesa de seu doutorado.

Documento assinado digitalmente
 **ELITON SOUTO DE MEDEIROS**
Data: 19/03/2026 13:49:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. ELITON SOUTO DE MEDEIROS
(Presidente, Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **AMELIA SEVERINO FERREIRA E SANTOS**
Data: 20/03/2026 10:31:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. AMELIA SEVERINO FERREIRA E SANTOS
(Examinadora Interna)

Documento assinado digitalmente
 **FABIO SANTOS DE SOUZA**
Data: 23/03/2026 07:13:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. FABIO SANTOS DE SOUZA
(Examinador Externo ao Programa)

Documento assinado digitalmente
 **NEYMARA CAVALCANTE NEPOMUCENO**
Data: 23/03/2026 18:47:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. NEYMARA CAVALCANTE NEPOMUCENO
(Examinador Externo à Instituição)

Documento assinado digitalmente
 **CAROLINA LIMA DE ALMEIDA**
Data: 23/03/2026 18:33:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

CAROLINA LIMA DE ALMEIDA
(Discente)

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me permitir viver esta conquista acadêmica e profissional. Nele deposito minha fé e esperança de que toda esta caminhada não foi em vão, que os frutos virão, no tempo certo.

Ao meu marido, agradeço por cada dia de suporte silencioso ou declarado, por estar ao meu lado em tudo que me propus a fazer. Ao meu filho, que foi pausa, leveza e respiro nos dias mais complicados. E à minha família, pais e irmãos, que se fazem presentes em minha vida e ajudam, muitas vezes, sem nem perceber.

De forma especial, agradeço ao meu orientador, prof. Eliton Medeiros, por todo o conhecimento generosamente compartilhado e pela sabedoria com que me guiou até aqui, não apenas com direções, mas com confiança e autonomia para que eu encontrasse meus próprios caminhos.

Agradeço também a Lucas, que foi mãos e pés do nosso grupo de pesquisa, por sua presença constante, sua ajuda incansável e sua disponibilidade.

Aos professores Juliano Oliveira, Alfredo Rodrigues e Fábio Souza, agradeço por abrirem as portas de seus laboratórios e partilharem seus conhecimentos, tornando possível a parte biológica deste trabalho, gestos que demonstram a generosidade que move a ciência.

A todos do LAMAB que cruzaram meu caminho nestes anos de doutorado, minha gratidão. E, de modo muito especial, a Raquel Zárate, Caio Lopes e André Higo, pela amizade que floresceu entre experimentos, pelo companheirismo nos desafios e por todas as fofocas e cafés que tornaram meus dias mais leves.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro que tornou esta jornada possível e ao INCT Polissacarídeo pela colaboração com o LAMAB.

É com muita satisfação e orgulho que concluo esta etapa da minha vida. São muitos anos dedicados à vida acadêmica para chegar até aqui, muitos tropeços e provas. Mas a vida é isso, e precisamos saber viver! Não é fácil, mas tem seus prazeres. E assim seguimos.

RESUMO

Os prejuízos causados por nematoides na agricultura representam um desafio global, com perdas significativas na produtividade de culturas como a soja. O controle convencional desses patógenos frequentemente recorre a nematicidas químicos sintéticos, que, embora eficazes, apresentam riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Diante desse cenário, a busca por alternativas sustentáveis e seguras torna-se urgente. Esta tese explorou o potencial da quitosana, em combinação com componentes bioativos de origem natural, cera de carnaúba (*Copernicia prunifera*) e breu (*Pinus*), para o desenvolvimento de sistemas filmogênicos com potencial atividade nematicida. O estudo inovou ao empregar o ultrassom como método de processamento para obtenção de emulsões homogêneas e estáveis, demonstrando que essa técnica não apenas reduz consideravelmente o tempo de preparo (de 24 horas para 20 minutos), mas também promove modificações morfológicas e superficiais significativas. As caracterizações por DSC e FTIR confirmaram que o processamento por ultrassom não altera quimicamente os componentes, preservando suas propriedades térmicas e funcionais. As análises por MEV revelaram que o ultrassom influencia diretamente a topografia dos filmes e essas alterações morfológicas correlacionaram-se diretamente com os ensaios de molhabilidade, nos quais as amostras processadas por ultrassom apresentaram, em sua maioria, redução do ângulo de contato, indicando aumento da hidrofiliabilidade, característica desejável para aplicação em revestimento de sementes. Os testes com nematoides revelaram que o filme contendo breu alcançou 50% de mortalidade em 72 h, valor seis vezes superior ao controle. A cera de carnaúba também mostrou efetividade nematicida, embora em menor intensidade (20% em 72 h), contribuindo para uma abordagem multifuncional. Em síntese, esta pesquisa não apenas apresenta a viabilidade do uso de biopolímeros e compostos naturais como alternativas aos nematicidas tradicionais, mas também estabelece correlações fundamentadas entre processamento, morfologia, molhabilidade e atividade biológica. Os resultados abrem caminho para futuros estudos focados na cinética de liberação de ativos e em testes em condições reais de campo, contribuindo para uma agricultura mais sustentável e segura.

Palavras-chave: filmes, emulsões, quitosana, cera de carnaúba, breu, ultrassom.

ABSTRACT

The damage caused by plant-parasitic nematodes in agriculture represents a global challenge, with significant productivity losses in crops such as soybeans. Conventional control of these pathogens often relies on synthetic chemical nematicides, which, although effective, pose risks to human health and the environment. Given this scenario, the pursuit of sustainable and safe alternatives is urgently needed. This thesis explored the potential of chitosan in combination with bioactive components of natural origin, carnauba wax (*Copernicia prunifera*) and rosin (*Pinus*), to develop film-forming systems with potential nematicidal activity. The study innovated by employing ultrasound as a processing method to obtain homogeneous and stable suspensions, demonstrating that this technique not only considerably reduces preparation time (from 24 hours to 20 minutes) but also promotes significant morphological and surface modifications. DSC and FTIR characterizations confirmed that ultrasound processing does not chemically alter the components, preserving their thermal and functional properties. SEM analyses revealed that ultrasound directly influences film topography, and these morphological changes correlated directly with wettability assays, in which ultrasound-processed samples mostly exhibited a reduced contact angle, indicating increased hydrophilicity—a desirable characteristic for seed coating applications. Nematode tests showed that the film containing rosin achieved 50% mortality within 72 h, a value six times higher than the control. Carnauba wax also demonstrated nematicidal effectiveness, albeit to a lesser extent (20% at 72 h), contributing to a multifunctional approach. In summary, this research not only demonstrates the feasibility of using biopolymers and natural compounds as alternatives to traditional nematicides but also establishes well-founded correlations between processing, morphology, wettability, and biological activity. The results pave the way for future studies focused on active release kinetics and tests under real field conditions, contributing to more sustainable and safe agriculture.

Keywords: films, emulsions, chitosan, carnauba wax, rosin, ultrasound.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da quitosana (Chen et al., 2022).....	26
Figura 2 - Estrutura química da cera de carnaúba (ChemicalBook, 2026)	29
Figura 3 - Estrutura química do Breu (García et al., 2020).....	31
Figura 4 - Esquema representativo do sistema de ultrassom de ponteira em capela de exaustão para síntese.	38
Figura 5 - Esquema representativo para comparação entre os métodos de obtenção da emulsão de quitosana por agitação mecânica e por ultrassom	39
Figura 6 - Esquema representativo para comparação entre os métodos de obtenção da emulsão de cera de carnaúba por agitação mecânica e por ultrassom.....	40
Figura 7 - Esquema representativo para comparação entre os métodos de obtenção da emulsão de breu por agitação mecânica e por ultrassom.....	41
Figura 8 - Aplicação das misturas filmogênicas nos moldes de silicone obtidos por agitação mecânica (A) e ultrassom (B).....	43
Figura 9 - Aspecto visual das emulsões obtidas por agitação mecânica e via ultrassom	47
Figura 10 - Filmes obtidos via agitação mecânica (A) e ultrassom (B) das amostras CS, CS+CW, CS+CO e CS+CW+CO.	48
Figura 11 - Curvas de DSC das amostras de CS (pré-processamento) e dos filmes CS _{MS} e CS _{US}	52
Figura 12 - Curvas de DSC das amostras de CW (pré-processamento) e dos filmes CS+CW _{MS} e CS+CW _{US}	54
Figura 13 - Curvas de DSC das amostras de CO (pré-processamento) e dos filmes CS+CO _{MS} e CS+CO _{US}	55
Figura 14 - Curvas de DSC das amostras de filmes CS+CW+CO _{MS} e CS+CW+CO _{US}	56
Figura 15 - Espectros de FTIR do pó pré-processamento CS e dos filmes CS _{MS} e CS _{US}	57
Figura 16 - Espectros de FTIR das amostras CW, CS+CW _{MS} e CS+CW _{US}	59
Figura 17 - Espectros de FTIR das amostras CO, CS+CO _{MS} e CS+CO _{US}	61

Figura 18 - Espectros de FTIR das amostras CS+CW+CO _{MS} e CS+CW+CO _{US}	63
Figura 19 - Imagens de MEV das partículas de CW obtidas via agitação mecânica (MS) e via ultrassom (US), com tempos variados: 30, 60 e 90s.	65
Figura 20 - Imagens de MEV da seção transversal dos filmes CS _{MS} (a), CS _{US} (b), CS+CW _{MS} (c), CS+CW _{US} (d), CS+CO _{MS} (e) e CS+CO _{US} (f).....	67
Figura 21 - Imagens de MEV da seção transversal das amostras CS _{MS} (a) e CS _{US} (b).....	68
Figura 22 - Imagens de MEV da seção transversal das amostras CS+CW _{MS} (a) e CS+CW _{US} (b)	69
Figura 23 - Imagens de MEV da seção transversal das amostras CS+CO _{MS} (a) e CS+CO _{US} (b)	70
Figura 24 - Imagens dos filmes da amostra CS obtidos via agitação mecânica (a, b, c) e ultrassom (d, e, f).....	72
Figura 25 - Imagens dos filmes da amostra CS+CW obtidos via agitação mecânica (a, b, c) e ultrassom (d, e, f).....	74
Figura 26 - Imagens da superfície dos filmes da amostra CS+CO obtidos via agitação mecânica (a, b, c) e ultrassom (d, e, f).....	76
Figura 27 - Imagens da superfície dos filmes da amostra CS+CW+CO obtidos via agitação mecânica (a, b, c) e ultrassom (d, e, f).	78
Figura 28 - Perfil das gotas de água sobre os filmes: CS _{MS} (a), CS _{US} (b), CS+CW _{MS} (c), CS+CW _{US} (d), CS+CO _{MS} (e), CS+CO _{US} (f), CS+CW+CO _{MS} (g) e CS+CW+CO _{US} (h)..	79
Figura 29 - Ângulo de contato Θ (°) dos filmes, calculado a partir das imagens apresentadas na Figura 22.	80
Figura 30 - Efeito das diferentes concentrações das formulações isoladas sobre a mortalidade de nematoides em função do tempo (24, 48 e 72h).....	85
Figura 31 - Efeito das diferentes concentrações das misturas filmogênicas sobre a mortalidade de nematoides em função do tempo (24, 48 e 72h).....	88
Figura 32 - Atividade nematicida do controle e dos filmes secos (CS+CW _{MS} e CS+CO _{MS}) em função do tempo (24, 48 e 72h).....	90

Figura 33 - Placas de cultura de *S. aureus* evidenciando os halos de inibição formados ao redor dos filmes testados após 24 h de incubação. CS_{MS} (a), CS+CW_{MS} (b), CS+CO_{MS} (c), CS+CW+CO_{MS} (d), CS_{US} (e), CS+CW_{US} (f), CS+CO_{US} (g) e CS+CW+CO_{US} (h) 92

Figura 34 - Parte superior da placa de cultura de *S. aureus* dos filmes CS_{MS} (a), CS+CW_{MS} (b), CS+CO_{MS} (c), CS+CW+CO_{MS} (d) e o destaque para o halo do filme CS+CO_{MS} (e) 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrições das amostras usadas para a produção dos filmes.	42
Tabela 2 - Resultados das médias e desvios obtidos a partir da análise de tamanho de partícula das formulações filmogênicas.	50
Tabela 3 - Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR das amostras CS, CS _{MS} e CS _{US}	58
Tabela 4 - Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR das amostras CW, CS+CW _{MS} e CS+CW _{US}	60
Tabela 5 - Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR das amostras CO, CS+CO _{MS} e CS+CO _{US}	62
Tabela 6 - Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR dos filmes CS+CW+CO _{MS} e CS+CW+CO _{US}	64
Tabela 7 - Tamanho médio e desvio padrão das partículas de CW obtidas via agitação mecânica e ultrassom (30, 60 e 90 s).....	66
Tabela 8 - Efeito da concentração da emulsão e do tempo de exposição aos nematóides na atividade nematicida das amostras CS _{MS} , CW _{MS} e CO _{MS}	83
Tabela 9 - Efeito da concentração das misturas e do tempo de exposição aos nematóides na atividade nematicida das amostras CS+CW _{MS} e CS+CO _{MS}	87
Tabela 10 - Atividade Nematicida de Filmes à Base de Quitosana e controle.....	89

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CS_{MS} – Emulsão de quitosana vi agitação mecânica (Chitosan Mechanical Stirring)

CS_{US} – Emulsão de quitosana vi ultrassom (Chitosan Ultrassound)

CW_{MS} – Emulsão de Cera de Carnaúba via agitação mecânica (Carnauba Wax Mechanical Stirring)

CW_{US} – Emulsão de Cera de Carnaúba via ultrassom (Carnauba Wax Ultrassound)

CO_{MS} - Emulsão de breu via agitação mecânica (Colophony Mechanical Stirring)

CO_{US} - Emulsão de breu via ultrassom (Colophony Ultrassound)

CS+CW_{MS} – mistura da emulsão de quitosana e cera de carnaúba (agitação mecânica)

CS+CW_{US} – mistura da emulsão de quitosana e cera de carnaúba (ultrassom)

CS+CO_{MS} - mistura da emulsão de quitosana e breu (agitação mecânica)

CS+CO_{US} - mistura da emulsão de quitosana e breu (ultrassom)

CS+CW+CO_{MS} – mistura da emulsão de quitosana, cera de carnaúba e breu (agitação mecânica)

CS+CW+CO_{US} - mistura da emulsão de quitosana, cera de carnaúba e breu (ultrassom)

DLS - Distribuição de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

EFSA - European Food Safety Authority

FAO - Food and Agriculture Organization

FDA - Food and Drug Administration

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GRAS - Generally Recognized as Safe

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MIP - Manejo Integrado de Pragas

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	12
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivos gerais	21
2.2. Objetivos específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. Pesticidas e riscos à saúde humana	22
3.2. Nematoides e estratégias de combate	23
3.3. Biopolímeros para revestimentos	24
3.4. Quitosana	25
3.5. Cera de carnaúba	28
3.6. Breu	30
3.7. Métodos tradicionais de obtenção de filmes	32
3.8. Ultrassom	34
3.9. Estado da Arte	35
4. METODOLOGIA	37
4.1. Materiais	37
4.2. Emulsões	37
4.2.1 Emulsão de quitosana por agitação mecânica (CS _{MS}) (<i>Chitosan Suspension - mechanical stirring</i>)	37

4.2.2 Emulsão de quitosana por ultrassom (CS _{US}) (<i>Chitosan Suspension – ultrasound sonication</i>).....	37
4.2.3 Emulsão de cera de carnaúba por agitação mecânica (CW _{MS}) (<i>Carnauba Wax Suspension - mechanical stirring</i>).....	39
4.2.4 Emulsão de cera de carnaúba por ultrassom (CW _{US}) (<i>Carnauba Wax Suspension - ultrasound sonication</i>).....	39
4.2.5 Emulsão de breu por agitação mecânica (CO _{MS}) (<i>Colophony Suspension - mechanical stirring</i>).....	40
4.2.6 Emulsão de breu por ultrassom (CO _{US}) (<i>Colophony Suspension – ultrasound sonication</i>)	41
4.3. Formação dos filmes.....	41
4.4. Caracterizações.....	43
4.4.1. Análise visual das emulsões e formação dos filmes.....	43
4.4.2. Distribuição de tamanho de partícula (DLS).....	44
4.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	44
4.4.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	44
4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
4.4.6. Molhabilidade.....	45
4.4.7. Testes nematocidas.....	45
4.4.8. Atividade antimicrobiana	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1. Análise visual da formação dos filmes	47
5.2. Distribuição de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	49
5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	51
5.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	57
5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64

5.5.1. Partículas de cera de carnaúba.....	64
5.5.2. Seção transversal dos filmes.....	67
5.5.3. Superfície dos filmes	71
5.6. Molhabilidade.....	79
5.7. Testes nematocidas.....	82
5.8. Atividade Antimicrobiana	91
6. CONCLUSÕES	94
7. REFERÊNCIAS	96

1. Introdução

As culturas agrícolas no Brasil são acometidas por diversas pragas, que podem infestar sementes, sistema radicular das plantas ou até mesmo as folhas. A infestação de sementes pode ocorrer ainda durante o armazenamento pré-plantio, como observado com pragas como *Plodia* sp. e *Ephestia* spp., que provocam a perfuração das sementes, inviabilizando seu potencial germinativo (Stejskal; Aulicky; Kucerova, 2014).

O controle dessas pragas é tradicionalmente realizado por meio da aplicação de pesticidas químicos, método que acarreta graves consequências para a saúde humana, sendo responsável por aproximadamente 220 mil óbitos anuais em escala global (Yenew et al., 2024). Exemplo disso é o nematicida *Clariva PN*, amplamente utilizado no tratamento de sementes de soja para o controle de nematoides de cisto, cuja bula traz alertas contundentes sobre riscos à saúde humana, incluindo restrições para indivíduos imunossuprimidos ou com histórico de cirurgias oculares, além de classificá-lo como potencialmente sensibilizante e irritante para os olhos (Arjoune et al., 2022; Syngenta, 2024).

Contudo, mesmo com o emprego intensivo desses agentes químicos, cerca de 40% do potencial produtivo agrícola permanece comprometido pela ação de pragas, insetos e plantas invasoras. No contexto brasileiro, esses danos equivalem a prejuízos econômicos da ordem de R\$ 35 bilhões por ano, sendo R\$ 16 bilhões somente nas culturas de soja, de acordo com a Sociedade Brasileira de Nematologia (SBN) (Ademir Assis Henning et al., 2014; Agro Bayer, 2022; Dias et al., 2010). Diante desse cenário, torna-se necessário o desenvolvimento de alternativas sustentáveis aos agrotóxicos convencionais, capazes de reduzir as perdas agrícolas e os riscos à saúde humana decorrentes do consumo de alimentos contaminados (Paoletti; Pimentel, 2000; Zaim et al., 2023).

Os nematoides são pragas que estabelecem relações parasitárias com o sistema radicular das plantas, causando doenças distintas conforme a espécie envolvida. No cenário agrícola brasileiro, as espécies do filo *Nematoda* que se destacam como causadoras de problemas de relevância econômica são: *Heterodera glycines* (nematóide-do-cisto), *Meloidogyne incognita* e *M. javanica* (nematóides-das-galhas), *Pratylenchus brachyurus* (nematóide-das-lesões-radiculares) e *Rotylenchulus reniformis* (nematóide-reniforme) (Embrapa, 2022; Dias et al., 2023). O manejo eficiente desses fitonematóides requer

intervenções no solo durante a fase pré-plantio, preferencialmente antes da germinação, pois uma vez estabelecidos no sistema radicular, seu controle torna-se significativamente mais complexo. Paralelamente, é essencial implementar estratégias de proteção de sementes contra outros fitopatógenos, tal como *Curtobacterium flaccumfaciens* pv. *Flaccumfaciens* e *Xanthomonas axonopodis* pv. *Phaseoli* (Abo-Elyousr et al., 2022; Afkhamifar et al., 2023). Dessa forma, um programa integrado de proteção vegetal deve contemplar tanto o tratamento do solo quanto o das sementes, visando à proteção simultânea para o estabelecimento da cultura.

Entre as estratégias sustentáveis para a proteção de culturas, destaca-se o recobrimento de sementes com filmes, técnica que combina uma barreira física com a liberação controlada de componentes bioativos. Essa abordagem promove a proteção contra patógenos e o aprimoramento da taxa de germinação (Afzal et al., 2020a; Zaim et al., 2023). Alguns dos materiais já usados para produzir esses revestimentos são formados por polissacarídeos, hidrogéis e nanomateriais, selecionados por sua biodegradabilidade e por suas propriedades antifúngicas, antibacterianas e frente a rizóbios (Paravar et al., 2023; Sohail et al., 2022). Já para o controle de nematoides e de outros patógenos radiculares, uma alternativa é aplicar esses compostos bioativos diretamente no solo do plantio (Dias et al., 2023).

Dentre os biopolímeros empregados na produção de filmes, como amido, celulose e gelatina, a quitosana se destaca como um material promissor para o uso em recobrimento de sementes (Leite et al., 2021; Łupina et al., 2022; Tyuftin; Kerry, 2021). Este polissacarídeo catiônico, obtido por meio da desacetilação alcalina da quitina, principal componente estrutural dos exoesqueletos de crustáceos, apresenta notável capacidade de formar matrizes poliméricas estáveis em meio ácido (Almeida et al., 2025). Suas propriedades antimicrobianas de amplo espectro, eficazes contra diversos fitopatógenos fúngicos e bacterianos, aliadas à excelente capacidade filmogênica, o tornam particularmente adequado para aplicações agrícolas. Adicionalmente, sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade garantem a segurança do uso tanto para as sementes quanto para o meio ambiente, atendendo plenamente aos requisitos de sustentabilidade almejados nesta tese (Almeida et al., 2023; Aranaz et al., 2021a).

Outro biomaterial com significativo potencial para atuar como bioativo é a resina de breu (*Pinus* spp.), também conhecida como colofônia (*rosin acid*). Este exsudato vegetal, obtido por destilação da gema de pinheiro, apresenta propriedades físico-químicas que variam

conforme o método de solubilização empregado. Tradicionalmente utilizada nas indústrias de adesivos, farmacêutica e cosmética, a resina de breu demonstra características promissoras para aplicação agrícola, particularmente na formulação de revestimentos protetores para sementes, pois, provavelmente haja ação nematocida e sem causar impacto ambiental negativo pelo seu uso na agricultura (Lusitana; Soares, 2022; Telleria-Mata; Villanueva; Henriquez, 2019).

A cera de carnaúba completa o conjunto de materiais investigados neste estudo, sendo um composto lipídico de origem vegetal obtido de uma espécie de palmeira chamada *Copernicia prunifera*, conhecida como Carnaúba. Este biopolímero natural apresenta características físico-químicas notáveis, destacando-se por sua elevada hidrofobicidade e por ser classificado como “cera dura”, com ponto de fusão situado na faixa de 82–86 °C. Análises de sua composição molecular revelam uma estrutura complexa, constituída principalmente por ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (40-60%), álcoois alifáticos (20-30%), ácidos ω -hidrocarboxílicos (10-15%) e dióis triterpênicos (5-10%), além de frações menores de hidrocarbonetos e de compostos aromáticos. A *European Food Safety Authority* (EFSA) classifica este material como termicamente estável e quimicamente inerte, propriedades que fundamentam sua ampla aprovação para aplicações alimentícias pelos principais órgãos reguladores internacionais, incluindo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e a *Food and Agriculture Organization* (FAO). (de Freitas et al., 2019; Susmita Devi et al., 2022b). Apesar do consagrado uso em setores como alimentício, farmacêutico e cosmético, a literatura científica carece de evidências sobre a aplicação da cera de carnaúba e de breu em sistemas de proteção agrícola, particularmente no recobrimento de sementes, lacuna que o presente trabalho busca investigar.

A cera de carnaúba e a resina de breu, embora apresentem propriedades interessantes, não possuem capacidade de formar filmes adequada quando utilizadas isoladamente. Diante disso, optou-se por empregá-las em associação à quitosana, constituindo um sistema filmogênico. Esse filme visa desempenhar dupla função: proteção física e química da semente durante o armazenamento e a germinação, além de ação biocida no solo contra patógenos radiculares, com ênfase em nematoides fitoparasitas. O mecanismo proposto baseia-se na liberação controlada de compostos ativos ao longo do processo germinativo, quando o filme entra em contato com o solo úmido, estabelecendo uma zona de proteção na rizosfera (De Freitas et al., 2019; Milanovic et al., 2011; Susmita Devi et al., 2022b). Essa abordagem

inovadora busca conciliar a proteção da semente com o manejo preventivo de pragas de solo, com potencial para reduzir a necessidade de aplicações posteriores de nematicidas.

Assim, esta tese propõe desenvolver um sistema filmogênico a partir da combinação de quitosana, cera de carnaúba e breu, investigando sua possível atividade nematicida e sobre outros organismos prejudiciais, aliada ao aprimoramento do processo de obtenção das emulsões por meio do uso do ultrassom.

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Produzir e caracterizar sistemas poliméricos a base de quitosana, cera de carnaúba e breu, para revestimento de sementes com potencial ação nematicida, visando oferecer uma alternativa sustentável e de baixo impacto ambiental aos agentes químicos sintéticos, como a Clariva PN., e aprimorar a forma de obtenção dessas emulsões, a partir da redução do tempo de processamento.

2.2. Objetivos específicos

Produzir e caracterizar filmes poliméricos à base de quitosana, cera de carnaúba e breu, obtidos por agitação mecânica convencional e por ultrassom.

Implementar e otimizar um protocolo para a obtenção das emulsões filmogênicas por meio de ultrassom de potência.

Avaliar as propriedades físico-químicas dos filmes desenvolvidos por meio de técnicas de caracterização como calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises de distribuição de tamanho de partícula (DLS) e ensaios de molhabilidade por ângulo de contato.

Investigar a eficácia nematicida das formulações por meio de ensaios biológicos in vitro contra nematoides.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Pesticidas e riscos à saúde humana

Atualmente, o Brasil consolida-se como um dos principais produtores globais de soja, com previsão de atingir um novo recorde produtivo em 2025, estimado em cerca de 160 milhões de toneladas. Este valor representa um incremento superior a 14% em relação à safra de 2024, reforçando a importância econômica e estratégica dessa cultura para o agronegócio nacional (IBGE, 2025).

A produção brasileira concentra-se predominantemente nas regiões Sul e Centro-Oeste do país, as quais apresentam condições climáticas distintas, o que impõe desafios adicionais ao manejo integrado de pragas (MIP) que acometem essas lavouras, causando grandes prejuízos econômicos (Godoy; Bueno; Gazziero, 2015). O uso intensivo do solo, frequentemente associado à ausência de rotação de culturas adequada e à dependência excessiva do controle químico, ainda tratado como ferramenta única por muitos produtores, tem ameaçado a sustentabilidade de longo prazo da cultura da soja (Godoy; Bueno; Gazziero, 2015; Sprey et al., 2025).

Os pesticidas desempenham historicamente um papel crucial no aumento da produtividade agrícola global. No entanto, sua aplicação indiscriminada resulta em toxicidades humanas agudas e crônicas, constituindo um sério problema de saúde pública e ambiental (Tudi et al., 2022). O uso generalizado de compostos persistentes representa riscos significativos à biodiversidade e à segurança alimentar. Evidências epidemiológicas associam a exposição a pesticidas a maiores incidências de linfoma não-Hodgkin, de doença de Parkinson e ao emergente problema de resistência antimicrobiana em comunidades microbianas ambientais (Akhtar, 2001; Zhou; Li; Achal, 2025).

No contexto nacional, o Brasil consolida-se entre os maiores consumidores de agrotóxicos do mundo, e as consequências para a saúde pública são severas. Estudos demonstram que a exposição, independentemente da idade, do sexo ou do contexto geográfico (rural ou urbano), impacta de forma relevante a saúde da população brasileira. A maioria dos eventos de intoxicação decorre do uso contínuo desses compostos, caracterizando um grave problema de saúde pública de múltiplas facetas (Panis et al., 2022). As principais consequências incluem danos ao sistema nervoso central, intoxicações agudas e malformações congênitas.

Este cenário evidencia a urgência de uma transição para estratégias de manejo fitossanitário que reduzam drasticamente a dependência de agentes químicos sintéticos, priorizando alternativas sustentáveis e seguras.

Uma estratégia amplamente utilizada para mitigar os impactos negativos das pragas e da aplicação excessiva de pesticidas é a adoção do MIP. Esta abordagem preconiza a combinação de múltiplas táticas de controle, como métodos culturais, biológicos e genéticos, visando à redução populacional de pragas. No entanto, embora o MIP tenha como princípio a redução da dependência de insumos químicos, ele ainda frequentemente recorre à aplicação de pesticidas sintéticos como um de seus componentes (Bortolotto et al., 2015).

Diante desse cenário de riscos à saúde humana, a busca por alternativas sustentáveis torna-se indispensável. É extremamente importante o desenvolvimento de soluções capazes de efetivamente combater as pragas agrícolas, sem incorrer nos malefícios associados aos pesticidas sintéticos, mitigando, simultaneamente, os prejuízos econômicos decorrentes das perdas nas lavouras (Akhtar, 2001). Neste contexto, o desenvolvimento de materiais sustentáveis, seguros e biodegradáveis apresenta-se como uma solução promissora, demandando investimentos estratégicos em pesquisa para viabilizar sua aplicação em escala comercial.

3.2. Nematoides e estratégias de combate

Os nematoides fitoparasitas consolidam-se como um dos principais fatores limitantes da produtividade agrícola global, acarretando perdas anuais estimadas em US\$ 78 bilhões e reduzindo, em média, a produção de 10% a 15% (Lima et al., 2017). Essa interação negativa é resultado de um longo processo coevolutivo na rizosfera, em que os exsudatos radiculares das plantas são cruciais para o comportamento dos nematoides, influenciando sua capacidade de localizar hospedeiros e sua suscetibilidade a fatores externos (Li et al., 2024).

No Brasil, onde mais de 100 espécies de nematoides estão associadas à cultura da soja, destacam-se como as mais danosas *Meloidogyne javanica*, *Meloidogyne incognita*, *Heterodera glycines* (nematóide-de-cisto), *Pratylenchus brachyurus*, *Rotylenchulus reniformis* (nematóide-reniforme) e *Tubixaba tuxaua* (Lima et al., 2017; Oyekanmi; Fawole, 2010). Entre os nematoides fitoparasitas, os nematoides das galhas (*Meloidogyne* spp.) destacam-se como os mais prejudiciais, sendo endoparasitas com ampla gama de hospedeiros (Bhat et al., 2023).

Além dos danos diretos, as culturas infectadas tornam-se mais suscetíveis a doenças bacterianas, fúngicas e virais, estabelecendo complexas interações patogênicas que podem ser antagônicas ou sinérgicas (Bhat et al., 2023).

Patil, et. al. (2014) investigaram os efeitos do ataque do nematoide das galhas *Meloidogyne graminicola* em sementes de arroz e demonstraram que os teores de proteína e amilose dos grãos foram consideravelmente reduzidos, assim como a taxa de germinação das sementes. Os grãos de arroz produzidos por plantas infectadas por esse nematoide eram mais leves e apresentavam baixa qualidade nutricional (Patil; Gaur, 2014).

O controle de nematoides apresenta desafios singulares, uma vez que habitam o solo e atacam principalmente as partes subterrâneas das plantas, o que dificulta o monitoramento e a aplicação direta de agentes de controle. Esta complexidade taxonômica, ecológica e epidemiológica exige estratégias específicas e regionalizadas. Neste contexto, recursos biológicos e práticas sustentáveis emergem como alternativas viáveis, incluindo produtos naturais de origem vegetal e animal, aditivos orgânicos e biopesticidas, que oferecem táticas de controle complementares aos nematicidas químicos convencionais e alinham-se à demanda por uma agricultura mais segura e ambientalmente responsável (Akhtar, 2001).

3.3. Biopolímeros para revestimentos

O revestimento de sementes consiste na aplicação de uma fina camada de materiais funcionais diretamente sobre a semente, constituindo uma tecnologia estratégica para atenuar estresses bióticos e abióticos desde a embebição, que é a fase inicial da germinação, até o estabelecimento da plântula (Afzal et al., 2020b). Tradicionalmente, esta prática depende majoritariamente de polímeros sintéticos derivados do petróleo, cujo impacto ambiental negativo é reconhecido. Em contraste com a agricultura convencional, que utiliza intensivamente insumos artificiais, a agricultura sustentável busca equilibrar a produtividade com a conservação de recursos e a proteção ambiental (Paravar et al., 2023). Neste contexto, os biopolímeros emergem como materiais ideais para revestimentos, pois são atóxicos, biodegradáveis e obtidos a partir de fontes renováveis, sendo adequados até mesmo para a agricultura orgânica (Usmanova et al., 2024).

A aplicação de revestimentos à base de biopolímeros representa uma abordagem inovadora que permite a criação de uma barreira física e/ou química protetora diretamente no

local da germinação. Mais do que uma simples barreira, estes sistemas podem atuar como carreadores inteligentes, incorporando e liberando, de forma controlada, uma vasta gama de compostos bioativos, como agentes de biocontrole, fertilizantes e micronutrientes, minimizando a dispersão dessas pragas no ambiente (Sprey et al., 2025; Usmanova et al., 2024). O sucesso desta aplicação está intrinsecamente ligado à capacidade filmogênica do biopolímero, ou seja, sua aptidão para formar uma cobertura contínua, coesa e aderente. O mecanismo de formação do filme varia conforme o processamento: a partir de uma solução verdadeira, ocorre o entrelaçamento das cadeias durante a evaporação do solvente; já a partir de dispersões coloidais, ocorre a coalescência de partículas (Felton, 2013). O controle desse processo é crucial para se obter um revestimento que proteja sem comprometer a troca gasosa e a embebição da semente.

A versatilidade dos biopolímeros e também dos métodos de obtenção é evidenciada pela ampla gama de materiais investigados. Entre os mais utilizados, destacam-se carboximetilcelulose, quitosana, gomas, alginatos, amido e o promissor pululano, um polissacarídeo microbiano com propriedades de barreira ao oxigênio e de ação prebiótica (Usmanova et al., 2024). A literatura documenta aplicações bem-sucedidas: Chandrika et. al. (2019) utilizou uma mistura de quitosana e PEG como carreador para *Trichoderma*, observando sinergia que aumentou a atividade antimicrobiana; Xu (2020) desenvolveu uma nanoplataforma de celulose e gelatina para liberação controlada de agroquímicos; e Chakkalakkal (2022) empregou policaprolactona (PCL) em nanofibras para nutrição eficiente de milho. A quitosana, em particular, consolida-se como um dos biopolímeros mais promissores, não apenas na agricultura, mas também em embalagens de alimentos, devido às suas excelentes propriedades filmogênicas e atividade antimicrobiana intrínseca (Díaz-montes; Castro-muñoz, 2021). Esta diversidade de polímeros e estratégias confirma o potencial quase ilimitado para o desenvolvimento de sistemas de revestimento personalizados para sementes.

3.4. Quitosana

Dentre a vasta gama de biopolímeros com potencial para revestimento, a quitosana, um polissacarídeo natural obtido a partir da desacetilação da quitina presente no exoesqueleto de crustáceos, destaca-se por sua capacidade filmogênica e foi escolhida como a matriz central deste trabalho. Esta escolha é respaldada não apenas por sua notória capacidade de formar filmes, mas também pelo conjunto único de propriedades que a consolida como um material

versátil e funcional, cujas características são amplamente difundidas e estudadas na literatura científica (Almeida et al., 2023; Pereira; Muniz; Hsieh, 2014).

Quimicamente, a quitosana é definida como uma família de polissacarídeos lineares cuja estrutura química é composta por resíduos de D-glucosamina (GlcN) e de N-acetil-D-glucosamina (GlcNAc) ligados por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$. A proporção entre estas unidades é crítica: um alto teor de grupos amina livres, elevado grau de desacetilação, confere à quitosana seu caráter catiônico único na natureza e sua solubilidade em meios aquosos acidificados, onde a protonação das aminas ($-\text{NH}_3^+$) ocorre. Em contrapartida, a quitina, seu precursor naturalmente abundante, possui um maior grau de acetilação, sendo insolúvel em tais condições. As propriedades biológicas e tecnológicas da quitosana, incluindo sua atividade biológica, viscosidade e solubilidade, são intrinsecamente dependentes de parâmetros físico-químicos como a massa molecular e o grau de desacetilação (Figura 1) (Almeida et al., 2025; Aranaz et al., 2021c).

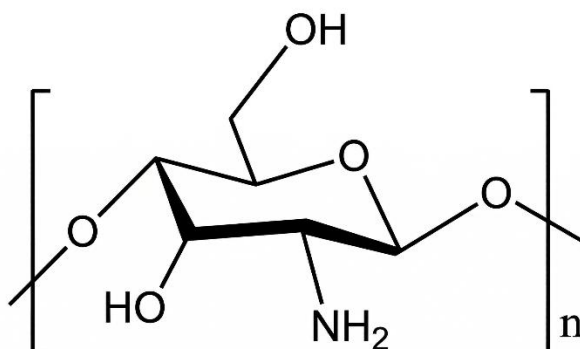


Figura 1 - Estrutura química da quitosana (Chen et al., 2022)

A solubilização da quitosana é uma etapa fundamental no processamento de revestimentos e é governada por uma complexa interação de fatores. Dentre estes fatores, destaca-se a capacidade da quitosana de se dissolver em meios aquosos acidificados, como soluções de ácido acético, é uma consequência direta de sua estrutura química. Contudo, sua solubilidade não é absoluta, sendo profundamente influenciada pelo grau de desacetilação (GD), pela massa molecular e pela cristalinidade do polímero (Aranaz et al., 2021b; Neves et al., 2011). Amostras com alto GD ($>50\%$) e baixa massa molecular tendem a apresentar maior

solubilidade. O processo de desacetilação, seja homogêneo ou heterogêneo, também altera a estrutura cristalina do material, o que impacta diretamente na sua capacidade de dissolução. A quebra da rede de ligações de hidrogênio intramoleculares, seja pela protonação em meio ácido ou pelo uso de disruptores como a ureia, é essencial para expandir a janela de solubilidade do polímero e permitir a formação de soluções ou dispersões homogêneas, que são a base para a obtenção de filmes contínuos e funcionais (Aranaz et al., 2021b; Wu et al., 2022).

Este biopolímero se destaca por um conjunto singular de propriedades que o consolidam como um material versátil, incluindo sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixa imunogenicidade e notórias atividades antibacterianas e antioxidantes (Sánchez-Machado et al., 2019; Wang; Zhuang, 2022). Devido a essa combinação de características, a quitosana e seus derivados têm encontrado aplicações em uma vasta gama de setores, que vão desde a medicina farmacêutica e a preservação de alimentos até a remediação ambiental (Almeida et al., 2025; Wang; Zhuang, 2022).

Dentre as propriedades biológicas, destaca-se sua atividade antimicrobiana de amplo espectro, efetiva contra bactérias, fungos filamentosos e leveduras, atuando primariamente como agente inibidor do crescimento microbiano (Aranaz et al., 2021b; Jiménez-Gómez; Cecilia, 2020). Este atributo é de grande valia para a proteção de sementes e plântulas contra patógenos do solo (El Hadrami et al., 2010). Adicionalmente, sua estrutura catiônica única confere uma série de funcionalidades tecnológicas cruciais para sistemas de entrega controlada. Os grupos amina protonados são responsáveis por propriedades como mucoadesão, gelificação *in situ* e, mais importante para esta pesquisa, pela capacidade de controlar a liberação de bioativos (Aranaz et al., 2021b). Este conjunto de atividades biológicas e funcionais solidifica o papel da quitosana como um polímero terapêutico e funcional versátil, ideal para emprego como matriz ativa em revestimentos de sementes.

No contexto agrícola, a quitosana demonstra um grande potencial que vai além de sua capacidade filmogênica. Estudos comprovam sua toxicidade direta contra uma gama de fitopatógenos, inibindo o crescimento e o desenvolvimento de fungos, bactérias, vírus e outras pragas (El Hadrami et al., 2010). Paralelamente a esta ação antimicrobiana direta, a quitosana atua como um potente elicitador das defesas vegetais. Quando a planta reconhece fragmentos de quitosana, ativa suas defesas naturais. Isso inclui produzir substâncias protetoras, sintetizar proteínas de defesa e fortalecer suas estruturas, como a lignificação das paredes celulares. Esse

processo torna a planta mais resistente a futuras infecções (El Hadrami et al., 2010). Este duplo mecanismo de ação — efeito biocida direto e indução de resistência sistêmica —, aliado à sua origem renovável e ao perfil sustentável, justifica o crescente interesse na aplicação da quitosana para reduzir as perdas na produtividade e na qualidade das culturas, posicionando-a como um componente central para o desenvolvimento de revestimentos de sementes funcionais.

A versatilidade da quitosana como matriz polimérica permite, ainda, sua combinação sinérgica com outros compostos naturais para o desenvolvimento de sistemas multifuncionais (Neves et al., 2011; Rajan; Raj, 2013). A incorporação de componentes hidrofóbicos, em particular, surge como uma estratégia promissora para modular propriedades do filme, como a permeabilidade ao vapor d'água e a resistência mecânica, além de potencialmente introduzir novos mecanismos de ação. Neste contexto, a cera de carnaúba se apresenta como um bioaditivo ideal, dada sua origem renovável, biocompatibilidade e propriedades de barreira reconhecidas (De Freitas et al., 2019; Milanovic et al., 2011). A sinergia entre a matriz hidrofílica e filmogênica da quitosana e a natureza hidrofóbica e protetora da cera de carnaúba possibilita a criação de um revestimento híbrido com desempenho superior, direcionado à proteção integral da semente (De S. Victor et al., 2024; Neves et al., 2011; Sarasam; Madihally, 2005).

3.5. Cera de carnaúba

A cera de carnaúba, considerada uma cera vegetal de extrema relevância ao redor do mundo, é um produto natural extraído das folhas da palmeira nativa do Nordeste brasileiro, *Copernicia prunifera* (De Freitas et al., 2019). Trata-se de um recurso renovável de elevado valor socioeconômico e estratégico para o país. Dados recentes reforçam sua relevância: as exportações cearenses de cera de carnaúba cresceram 67,07% em 2024, atingindo 11,9 mil toneladas e um valor de US\$ 76,9 milhões (Martins, 2025). Este desempenho evidencia não apenas a vitalidade do setor, mas também a demanda global por este produto natural, ampliando seu potencial como matéria-prima para aplicações de alto valor agregado, como os revestimentos de sementes aqui investigados. Em sua função natural, a cera forma uma camada protetora sobre as folhas da carnaúba, prevenindo a perda excessiva de água e protegendo contra ataques fúngicos, o que já indica seu potencial como agente de barreira em aplicações tecnológicas (Thakur et al., 2022).

Quimicamente, a cera de carnaúba é uma mistura complexa de compostos, majoritariamente constituída por ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, álcoois alifáticos, ácidos livres e hidrocarbonetos (Thakur et al., 2022). Esta composição singular confere ao material propriedades excepcionais, como elevado ponto de fusão (em torno de 86 °C) e alta dureza, o que o distingue de outras ceras naturais (Figura 2) (Susmita Devi et al., 2022a; Thakur et al., 2022). Devido a essas características, ela encontra aplicações consolidadas em setores que vão desde a indústria de alimentos, atuando como agente de revestimento e brilho, até a farmacêutica e a de cosméticos.

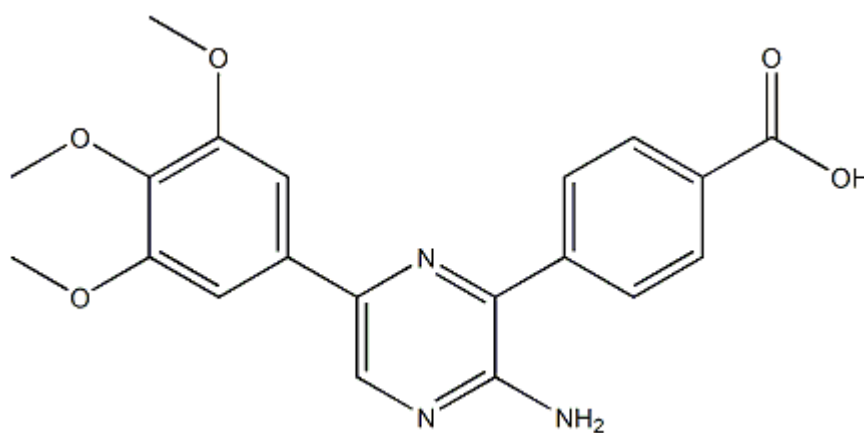


Figura 2 - Estrutura química da cera de carnaúba (ChemicalBook, 2026)

Seu potencial não se restringe às suas aplicações industriais tradicionais, estendendo-se de forma promissora ao desenvolvimento de revestimentos protetores sustentáveis. Seu caráter altamente hidrofóbico e seu status de substância GRAS (*Generally Recognized as Safe*) pela agência regulatória de alimentos dos EUA (*Food and Drug Administration* - FDA) (código E 903) a tornam um material seguro e eficaz para a preservação pós-colheita de frutas e vegetais, onde atua criando uma barreira semipermeável que reduz a perda de água e mantém a qualidade do produto (Susmita Devi et al., 2022a). Esta mesma lógica de proteção superficial pode ser transposta com sucesso para o âmbito agrícola inicial: o revestimento de sementes. A aplicação de uma camada fina de cera de carnaúba, pura ou em composição com biopolímeros como a quitosana, pode conferir às sementes uma proteção física similar, auxiliando no controle da taxa de embebição (capacidade de absorção de água pela semente) e criando uma barreira defensiva

contra a umidade excessiva e o ataque de patógenos presentes no solo durante a fase crítica de germinação (Dos Santos et al., 2017; Susmita Devi et al., 2022a).

Além de suas notórias propriedades físico-químicas, a cera de carnaúba apresenta uma ampla gama de atividades biológicas, ampliando seu potencial como componente ativo em revestimentos. Estudos demonstram sua atividade antioxidante significativa, atribuída à presença de compostos fenólicos e ácidos (Susmita Devi et al., 2022a). Paralelamente, a cera possui comprovada ação antimicrobiana e fungicida. Pesquisas identificaram a presença de enzimas, como quitinases e β -1,3-glucanases, bem como de triterpenoides, que conferem ação inibitória contra diversos fitopatógenos, incluindo fungos causadores de podridões em frutos (Susmita Devi et al., 2022a). Este perfil bioativo, somado às suas propriedades de barreira, transforma a cera de carnaúba de um mero agente de revestimento inerte em um componente funcional, capaz de contribuir ativamente para a proteção da semente e da plântula contra estresses oxidativos e o ataque de microrganismos patogênicos no solo, a exemplo dos nematoides.

No entanto, com o intuito de diversificar as aplicações e investigar sinergias com diferentes compostos naturais, este trabalho, além de explorar o uso combinado de quitosana e cera de carnaúba, também investigou a combinação da quitosana com o breu.

3.6. Breu

O breu, também conhecido como colofônia, é uma resina natural solidificada obtida principalmente da seiva de árvores coníferas, como pinheiros e cedros (Weber; Karels; Neeley, 2025). Sua produção é classificada de acordo com o método de obtenção, sendo os principais tipos: goma breu (extraída de pinheiros vivos e destilada para separar a terebintina), breu de madeira (proveniente de tocos de pinheiro) e breu de *tall-oil* (um subproduto da indústria de celulose) (Karlberg, 2000). Do ponto de vista químico, o breu é uma mistura complexa composta majoritariamente por ácidos resínicos de estrutura diterpênica, como os ácidos abiético, pimárico e levopimárico, cujas estruturas estão representadas na Figura 3. Trata-se de um *commodity* global, com produção anual de aproximadamente 1,1 milhão de toneladas, majoritariamente destinada à modificação química para a geração de diversos derivados industriais (Karlberg, 2000).

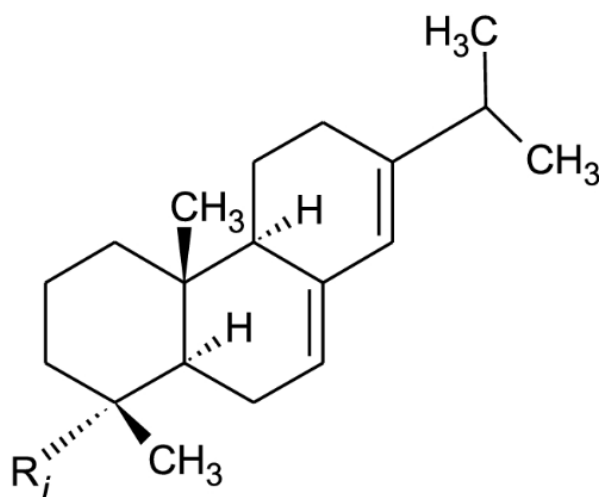


Figura 3 - Estrutura química do Breu (García et al., 2020)

Em sua função ecológica, o breu atua como uma barreira protetora para a árvore, sendo naturalmente resistente à água e apresentando propriedades que repelem insetos e patógenos (Weber; Karels; Neeley, 2025). Esta característica intrínseca de defesa, associada à sua ampla disponibilidade e origem renovável, sugere um potencial significativo para aplicações biocidas. Devido às suas propriedades adesivas e de barreira, o breu é amplamente utilizado em diversos setores industriais, que vão desde a fabricação de vernizes, tintas e adesivos até a indústria de higiene pessoal (Karlberg, 2000; Weber; Karels; Neeley, 2025). Para o desenvolvimento de revestimentos de sementes, o interesse reside justamente em aproveitar seu caráter repelente e potencialmente biocida, incorporando-o de forma segura em uma matriz polimérica para conferir proteção ativa às sementes.

O breu é um produto químico versátil e de baixo custo, cujas aplicações industriais são vastas, principalmente devido às suas propriedades adesivas. É amplamente utilizado como agente de aprimoramento de resistência à umidade na fabricação de papel, e atua como aglutinante em tintas, vernizes e adesivos (Yadav; Gidwani; Vyas, 2016). Sua funcionalidade estende-se a setores diversos, incluindo a composição de borrachas, agentes antiderrapantes, resina para arcos de violino e até mesmo fluxo em soldas eletrônicas (Yadav; Gidwani; Vyas, 2016). Paralelamente a essas aplicações industriais, o breu é um componente utilizado em materiais odontológicos de alto padrão, o que atesta sua funcionalidade e biocompatibilidade. Esta resina é encontrada em uma variedade de produtos odontológicos, incluindo cimentos,

materiais para moldagem e curativos periodontais, além de estar presente em itens de uso cotidiano como fios dentais e palitos (Weber; Karels; Neeley, 2025).

A composição do breu é rica em ácido abiético, que confere a esta resina atividades anti-inflamatórias e antioxidantes, sendo este ácido um conhecido inibidor da enzima lipoxigenase, enzima envolvida na produção de mediadores inflamatórios (Tanaka; Tokuda; Ezaki, 2008; Yadav; Gidwani; Vyas, 2016). Estudos demonstram que derivados do ácido desidroabiético (o principal componente do breu) exibem atividade de eliminação de radicais livres comparável à de antioxidantes sintéticos comerciais (Yadav; Gidwani; Vyas, 2016). Este perfil bioativo é respaldado pelo reconhecimento regulatório do material. A FDA aprova o uso do breu em diversas categorias, incluindo sua aplicação em alimentos e medicamentos, o que atesta sua segurança para uso em produtos que entram em contato com o corpo humano (Tanaka; Tokuda; Ezaki, 2008; Yadav; Gidwani; Vyas, 2016). A combinação entre a ação farmacológica intrínseca e o status de segurança regulatória consolida o breu como um candidato promissor para o desenvolvimento de formulações com atividade biológica, como os revestimentos nematocidas investigados neste trabalho.

A exploração do potencial desses biopolímeros e compostos naturais, entretanto, está intrinsecamente ligada aos métodos de processamento empregados para transformá-los em soluções ou dispersões estáveis e homogêneas. O sucesso na formação de um revestimento funcional depende diretamente da qualidade da emulsão inicial, que atua como precursor da formação do filme. Tradicionalmente, a agitação mecânica tem sido a técnica mais empregada para este fim, constituindo a base contra a qual novos métodos, como o ultrassom, são comparados.

3.7. Métodos tradicionais de obtenção de filmes

A obtenção de soluções ou emulsões homogêneas de biopolímeros é uma etapa fundamental para a produção de filmes. O método convencional mais amplamente utilizado para este fim é a agitação mecânica, que se baseia no cisalhamento proporcionado por um agitador rotativo para promover a dissolução ou dispersão dos componentes no meio líquido. Esta técnica é reconhecida por sua simplicidade, baixo custo e reprodutibilidade, o que a estabelece como o protocolo padrão em uma vasta gama de estudos. No entanto, tem sua

limitação com relação à grande demanda de tempos de processamento prolongados (Kol et al., 2024; Soares, 2020).

Como visto em outros trabalhos publicados, a emulsão de quitosana é tradicionalmente obtida após agitação mecânica prolongada em meio ácido. Twu et al.(2008) e Chartier et al.(2022) prepararam soluções de quitosana de forma semelhante, dissolvendo o biopolímero em ácido acético e agitando à temperatura ambiente por várias horas. De forma análoga, a obtenção de emulsões e emulsões de cera de carnaúba também recorre predominantemente à agitação mecânica, em suas diversas intensidades. Penagos et al., 2023 empregaram um processo de duas etapas, no qual a cera e a fase oleosa foram inicialmente aquecidas a 90 °C sob agitação magnética constante, seguida pela incorporação da fase aquosa utilizando um agitador mecânico. Em um estudo mais recente, Zou et al.(2024) prepararam emulsões de quitosana/cera de carnaúba dissolvendo primeiramente a quitosana em ácido acético sob agitação magnética e, após aquecimento, homogeneizando a mistura com a cera derretida em um homogeneizador de alta velocidade. Estes exemplos ilustram que, seja em processos de pré-emulsificação mais brandos ou em etapas de homogeneização intensa, a agitação mecânica constitui a base tecnológica para a incorporação e dispersão desses polímeros em solução aquosa.

Com relação ao breu, considerando suas propriedades físico-químicas, a obtenção de uma emulsão para aplicação em revestimentos tipicamente requer sua dissolução em um solvente orgânico aquecido, sendo o álcool etílico uma escolha comum devido à sua volatilidade e ao perfil toxicológico mais favorável. O processo convencional envolve a agitação mecânica do breu em pó no solvente, a uma temperatura elevada (em torno de 50-60 °C), para acelerar a dissolução da resina sólida e garantir a formação de uma solução homogênea antes da aplicação (Karlberg, 2000; Yadav; Gidwani; Vyas, 2016). Esta abordagem, baseada na solubilidade e no ponto de amolecimento do material, alinha-se às práticas industriais consolidadas para o processamento de resinas naturais.

Embora a agitação mecânica seja um método bem estabelecido, a busca por maior controle sobre as características das emulsões, como a redução do tamanho de partícula e o aumento da homogeneidade e da estabilidade, bem como a diminuição dos longos tempos de processamento, tem impulsionado a adoção de tecnologias complementares. Neste contexto, o ultrassom já é utilizado como método complementar à agitação mecânica, sendo uma técnica

promissora e com potencial para substituir a agitação convencional (Gokce et al., 2014; Lorenzana et al., 2024; Wei; Cornel; Du, 2021).

3.8. Ultrassom

O ultrassom de potência emerge como uma tecnologia de processamento versátil e eficiente, baseada no fenômeno físico da cavitação acústica. Este processo consiste na formação, crescimento e colapso implosivo de microbolhas em um líquido, induzidos pelas rápidas flutuações de pressão decorrentes do campo sonoro (Leong; Kentish, 2011). O colapso dessas bolhas é um evento de extrema violência, concentrado no tempo e no espaço, que libera energia sob a forma de jatos de líquido de alta velocidade, ondas de choque e cisalhamento intenso no meio (Mondal et al., 2021).

Estes efeitos físicos atuam sinergicamente, em que as forças de cisalhamento e os jatos líquidos promovem a desagregação mecânica de partículas e aglomerados, enquanto a turbulência intensa gera um sistema homogêneo de forma extremamente eficiente (Mondal et al., 2021). A compreensão e o controle desses parâmetros são, portanto, essenciais para aproveitar todo o potencial da tecnologia na modificação de materiais, permitindo a obtenção de emulsões com características físico-químicas superiores às obtidas pelos métodos convencionais.

A aplicação do ultrassom em soluções poliméricas demonstra vantagens notáveis que vão além da mera desagregação de partículas. Estudos hidrodinâmicos avançados indicam que a própria presença de polímeros em solução pode modular os efeitos da cavitação, interagindo com a formação e o colapso das microbolhas e, potencialmente, levando a um processamento mais eficiente e controlado (Azadi; Nobes, 2022). Do ponto de vista prático, esta técnica permite alcançar dispersões homogêneas e estáveis com tempos de processamento drasticamente reduzidos, de horas para minutos ou mesmo segundos, quando comparada aos métodos convencionais de agitação mecânica. Dessa forma, a combinação de eficiência, controle microestrutural e ganho de produtividade sugere que o ultrassom pode se posicionar como uma ferramenta tecnológica de alto valor para a síntese de materiais avançados. Portanto, a utilização do ultrassom para a obtenção das emulsões de quitosana, cera de carnaúba e breu não apenas se justifica, mas também representa uma rota processual inovadora e estratégica

para o desenvolvimento dos revestimentos de sementes com propriedades nematicidas propostos nesta tese.

3.9. Estado da Arte

A agricultura moderna enfrenta o duplo desafio de garantir a segurança alimentar para uma população em crescimento enquanto mitiga seus impactos ambientais, exigindo soluções que equilibrem alta produtividade e sustentabilidade (Devlet, 2021). Neste contexto, o revestimento de sementes consolidou-se como uma tecnologia crucial para a agricultura de precisão, atuando na proteção contra estresses bióticos e abióticos e na melhoria do estabelecimento das plântulas (Sohail et al., 2022). A evolução dessa prática tem sido marcada pela transição de formulações convencionais para sistemas cada vez mais sofisticados e multifuncionais.

A primeira frente de inovação reside na incorporação de agentes biológicos. Ma, (2019) destaca que o revestimento microbiano de sementes com microrganismos promotores do crescimento de plantas surge como uma alternativa ecologicamente segura aos tratamentos convencionais, superando desafios como a baixa sobrevivência microbiana durante a inoculação e o armazenamento. Paralelamente, a nanotecnologia introduziu um salto de eficiência. Pereira (2021) demonstra que o nanocondicionamento é um processo que modula o metabolismo e as vias de sinalização da planta, promovendo não apenas a germinação, mas também a resistência ao estresse e a doenças ao longo de todo o ciclo de vida da cultura.

No combate específico a pragas, os revestimentos nematicidas têm se mostrado uma estratégia promissora. Cui (2017) comprovou o sucesso de formulações contendo pesticidas químicos, como o bis(tiocianato) de metileno, no controle de nematoides no trigo. Em uma abordagem mais sustentável, Yates (2024) demonstrou que derivados de ácidos fenólicos, aplicados como revestimento, inibiram significativamente o nematoide-de-cisto-da-soja sem afetar negativamente o crescimento da planta, validando a viabilidade do uso de compostos bioativos naturais.

Alguns trabalhos investigaram o tratamento de sementes para o controle de nematoides, como o estudo de Yan et al. (2011) que avaliaram o potencial de fungos endofíticos isolados de plântulas de pepino no tratamento de sementes contra *Meloidogyne incognita*. Dos 294 fungos testados, 23 apresentaram resposta positiva, reduzindo o número de galhas formadas

pelo nematoide. O isolado *Chaetomium* Ch1001 foi considerado o agente com maior potencial para o tratamento de sementes, mas embora tenha promovido redução no número de galhas, o tratamento não impediu completamente o ataque dos nematoides, indicando um efeito supressivo, mas não erradicante.

Apesar desses avanços, uma lacuna crítica persiste no estado da arte. Os estudos atuais, inclusive o de Yates (2024), focam majoritariamente na impregnação de bioativos solúveis no revestimento. Esta abordagem depende da liberação do composto para o solo, não explorando o potencial de uma ação física combinada e de uma solução polimérica intrinsecamente ativa. Além disso, há uma carência de pesquisas que integrem, em um único sistema, os biopolímeros com atividade nematicida intrínseca, compostos naturais para modular propriedades de barreira e adicionar mecanismos de ação e rotas de processamento avançadas, como o ultrassom, para otimizar a microestrutura e a eficiência do sistema.

Portanto, a tese central deste trabalho é que o desenvolvimento de um sistema filmogênico multifuncional, baseado na combinação entre a quitosana, a cera de carnaúba e o breu, também sob influência na mudança do processamento (via ultrassom), resultará em um revestimento de semente com eficácia nematicida superior, atuando simultaneamente por meio de uma barreira física, pela atividade antimicrobiana intrínseca da quitosana e pela liberação controlada de compostos bioativos, preenchendo uma lacuna crítica no portfólio de tecnologias sustentáveis para o manejo de nematoides.

Esta proposta difere e avança em relação ao estado da arte ao não se limitar a um princípio ativo solúvel, mas sim ao projeto de um material biofuncional, no qual a própria arquitetura do filme e a combinação entre seus componentes constituem a inovação.

4. Metodologia

4.1. Materiais

As emulsões foram obtidas a partir de quitosana (Polymar, Fortaleza/CE), breu e cera de carnaúba (GMCeras, São Paulo/SP). Os reagentes utilizados para produzir as emulsões são: água destilada, álcool etílico (CRQ Produtos Químicos, Diadema/SP), ácido acético (CH_3COOH) (Proc9 Indústria Química Ltda., Canoas/RS) e surfactante Tween 20 (Polissorbato 20) (ACS Científica Química Fina Especializada Ltda., Sumaré/SP).

4.2. Emulsões

4.2.1 Emulsão de quitosana por agitação mecânica (CS_{MS}) (*Chitosan Suspension - mechanical stirring*)

A emulsão à base de quitosana foi obtida a uma concentração de 2% (m/v) em solução ácida de ácido acético (CH_3COOH) a 1% em água destilada, mantida sob agitação mecânica em placa agitadora magnética por 24 h, à temperatura ambiente (Liu et al., 2025; Wang; Zhuang, 2022). Após a solubilização, a emulsão final é armazenada em ambiente refrigerado, em torno de 5 ± 2 °C.

4.2.2 Emulsão de quitosana por ultrassom (CS_{US}) (*Chitosan Suspension – ultrasound sonication*)

A emulsão de quitosana (2% m/v) foi preparada por meio da dissolução direta do biopolímero em ácido acético (1% v/v) com ultrassom, sem etapa prévia de agitação. O processo foi realizado em um equipamento Ultronique (Modelo Desruptor, frequência: 20 kHz, potência máxima: 550 W) (Indaiatuba/SP), operando com ponta micro a 50% da potência nominal (275 W) (Figura 4).

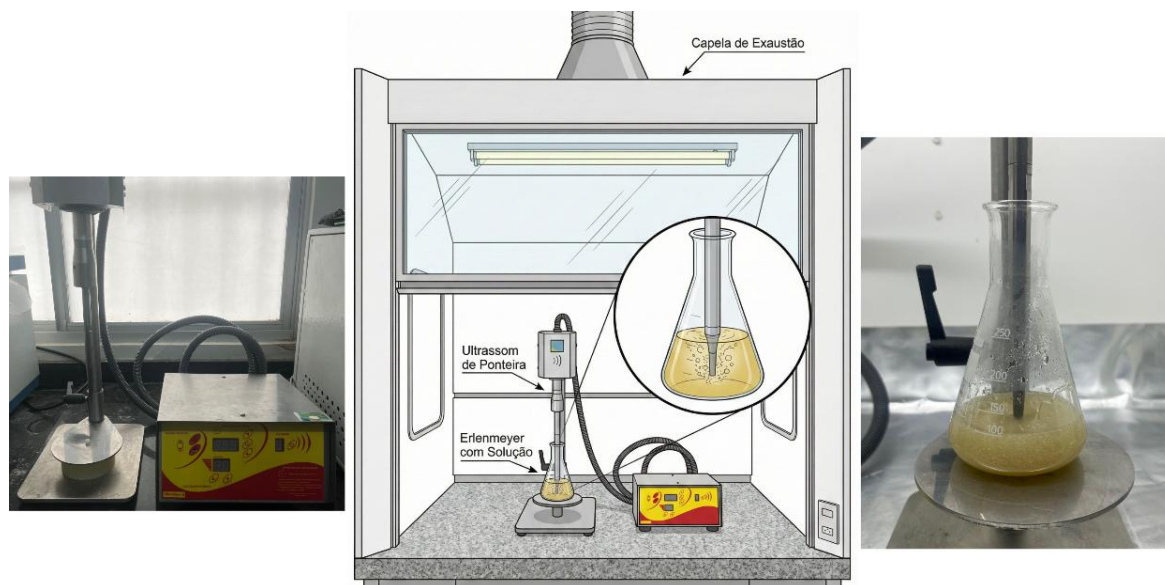


Figura 4 - Esquema representativo do sistema de ultrassom de ponteira em capela de exaustão para síntese.

Fonte: Elaborada pela autora com auxílio da inteligência artificial Gemini e adaptada (2026).

A dissolução foi conduzida em três ciclos sequenciais (5, 5 e 10 min), com intervalos de mistura manual em torno de 10 segundos entre cada ciclo, conforme protocolo definido a partir de testes preliminares de otimização. Esta estratégia foi adotada para contornar a adesão de partículas de quitosana às paredes do recipiente durante o processamento contínuo, afastando-as da zona de cavitação ativa da sonda ultrassônica. Nos intervalos, as partículas aderidas eram raspadas, retornando ao centro da emulsão, garantindo exposição homogênea ao ultrassom e uma dissolução mais completa e eficiente. Após a finalização, também foi mantido em ambiente refrigerado (5 ± 2 °C). Um esquema representativo foi criado com auxílio de inteligência artificial Gemini para ajudar na comparação entre os métodos de obtenção (Figura 5).

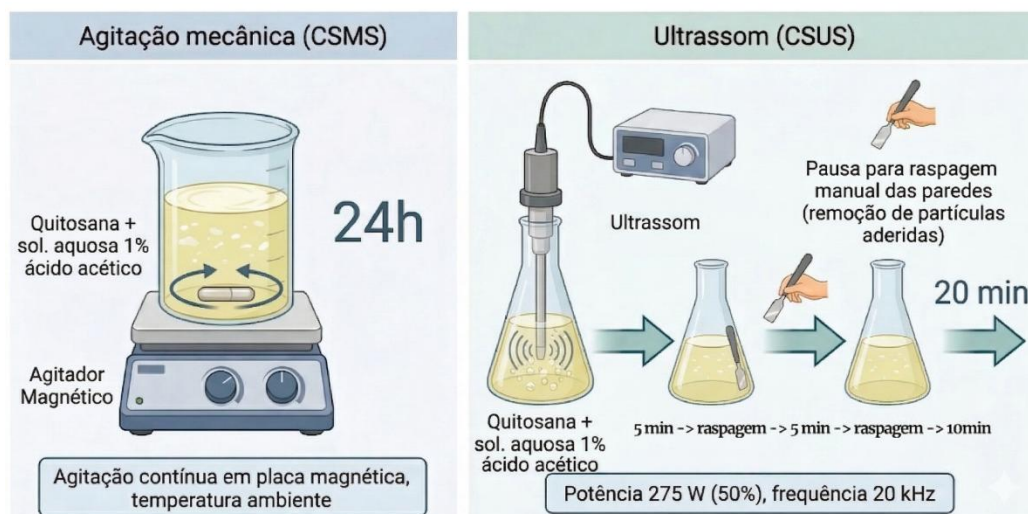


Figura 5 - Esquema representativo para comparação entre os métodos de obtenção da emulsão de quitosana por agitação mecânica e por ultrassom

Fonte: Elaborada pela autora com auxílio da inteligência artificial Gemini e adaptada (2026).

4.2.3 Emulsão de cera de carnaúba por agitação mecânica (CW_{MS}) (*Carnauba Wax Suspension - mechanical stirring*)

A emulsão foi obtida por meio da dispersão de cera de carnaúba em pó (5% m/v) em uma mistura aquosa contendo água destilada e Tween 20 (1% v/v) (Milanovic et al., 2011). Inicialmente, o veículo aquoso (água + Tween 20) foi aquecido a 90 °C sob agitação constante (Butt et al., 2023). Em seguida, a cera em pó foi adicionada gradualmente e a temperatura foi elevada para 95 °C, mantendo-se a agitação mecânica por 15 minutos para garantir a homogeneização e a fusão completas do sistema. Após esse período, a emulsão foi submetida a um resfriamento abrupto em banho de gelo, visando à estabilização térmica e à prevenção de segregação de fases.

4.2.4 Emulsão de cera de carnaúba por ultrassom (CW_{US}) (*Carnauba Wax Suspension - ultrasound sonication*)

A dispersão de cera de carnaúba foi obtida por meio de tratamento ultrassônico no mesmo equipamento previamente descrito (Ultronique DESRUPTOR, 20 kHz, 550 W) (Indaiatuba/SP). Inicialmente, foi preparada uma solução aquosa contendo água destilada e Tween 20 (1% v/v), que foi aquecida a 90 °C. A cera em pó foi então adicionada à solução

aquosa previamente aquecida, seguida imediatamente da aplicação de ultrassom a 25% da potência máxima (137,5 W). Foram produzidas três amostras distintas, variando-se o tempo de sonicação (30, 60 e 90 segundos), o que permitiu avaliar o efeito do tempo de exposição ao ultrassom na morfologia das partículas, por meio do uso do MEV, descrito mais adiante no trabalho (Figura 6). Após cada tratamento, as amostras foram submetidas a resfriamento abrupto em banho de gelo para estabilização térmica.

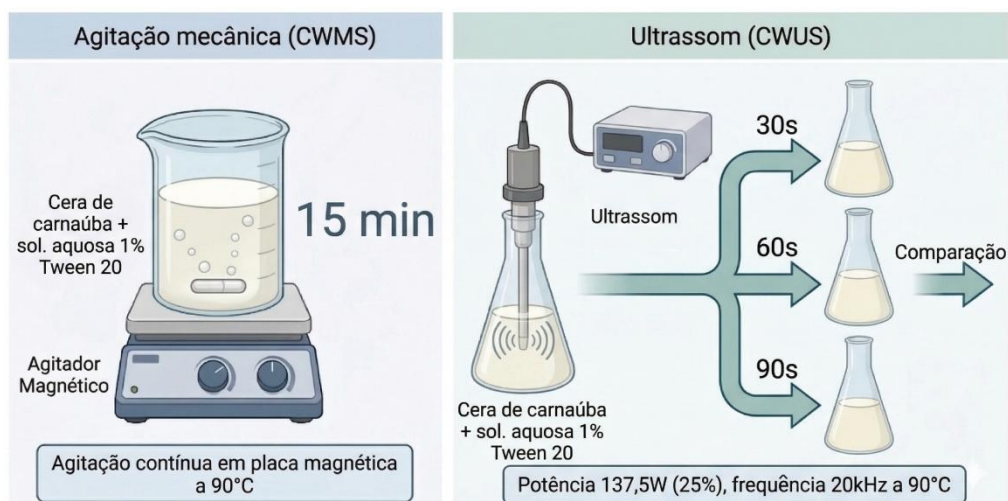


Figura 6 - Esquema representativo para comparação entre os métodos de obtenção da emulsão de cera de carnaúba por agitação mecânica e por ultrassom

Fonte: Elaborada pela autora com auxílio da inteligência artificial Gemini e adaptada (2026).

4.2.5 Emulsão de breu por agitação mecânica (COMS) (*Colophony Suspension - mechanical stirring*)

A resina de breu foi inicialmente triturada em almofariz de ágata para obter partículas finamente divididas. O pó resultante foi então solubilizado em álcool etílico absoluto, mantendo o sistema a 50 °C, sob agitação mecânica intensa, por 60 minutos. O processo de adição do breu foi realizado gradualmente, na proporção mássica de 1:10 (resina:solvente), garantindo uma concentração final de 10% (m/v), com concentração pré-estabelecida por meio de testes práticos. Esta adição controlada visou prevenir a formação de aglomerados e assegurar a completa dispersão do material.

4.2.6 Emulsão de breu por ultrassom (CO_{US}) (Colophony Suspension – ultrasound sonication)

A emulsão de breu a 10% (m/v) foi obtida por sonicação direta, utilizando o mesmo equipamento ultrassônico previamente descrito (Ultronique Desruptor, 20 kHz, 550 W). O álcool etílico absoluto foi aquecido previamente a 50 °C e transferido para o recipiente de sonicação. Em seguida, o pó de breu (triturado em almofariz de ágata) foi adicionado na proporção de 1:10 (massa de breu:volume de álcool), sob agitação manual inicial para homogeneização (Figura 7). A sonicação foi aplicada a 25% da potência máxima (137,5 W) por 60 segundos contínuos.

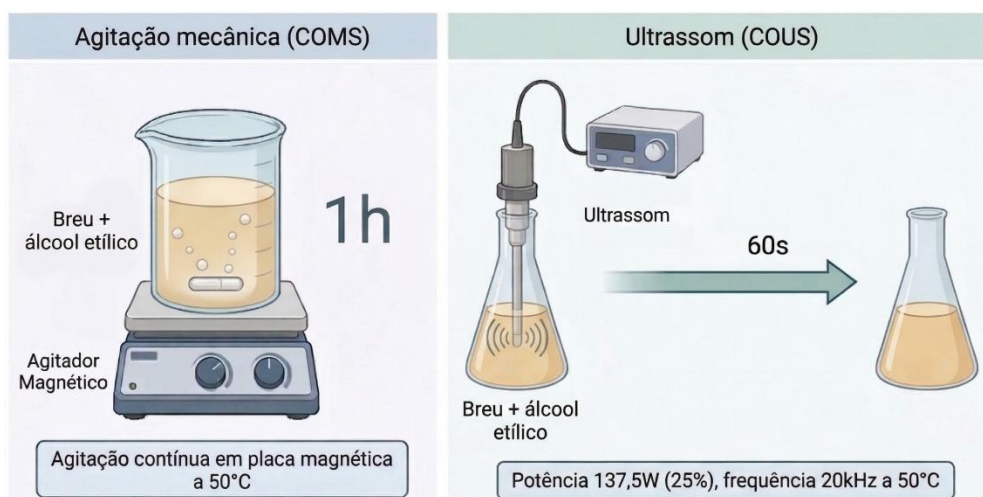


Figura 7 - Esquema representativo para comparação entre os métodos de obtenção da emulsão de breu por agitação mecânica e por ultrassom

Fonte: Elaborada pela autora com auxílio da inteligência artificial Gemini e adaptada (2026).

4.3. Formação dos filmes

A quitosana foi selecionada como solução polimérica principal devido às suas propriedades filmogênicas intrínsecas. Além de ser usada de forma isolada para a formação dos filmes, foram preparados sistemas contendo: quitosana + cera de carnaúba, quitosana + breu e quitosana + cera de carnaúba + breu, utilizando ambos os métodos de dispersão (agitação mecânica e ultrassom), conforme detalhado na Tabela 1. Após a preparação, as misturas foram mantidas sob agitação mecânica a temperatura ambiente por 10 minutos para garantir homogeneização final antes da aplicação no molde.

Tabela 1 - Descrições das amostras usadas para a produção dos filmes.

AMOSTRA	EMULSÕES	PROPORÇÃO
CS _{MS}	Quitosana (agitação mecânica)	-
CS _{US}	Quitosana (ultrassom)	-
CS+CW _{MS}	Quitosana + Cera de carnaúba (agitação mecânica)	2:1
CS+CW _{US}	Quitosana + Cera de carnaúba (ultrassom)	2:1
CS+CO _{MS}	Quitosana + Breu (agitação mecânica)	2:1
CS+CO _{US}	Quitosana + Breu (ultrassom)	2:1
CS+CW+CO _{MS}	Quitosana + Cera de carnaúba + Breu (agitação mecânica)	4:1:1
CS+CW+CO _{US}	Quitosana + Cera de carnaúba + Breu (ultrassom)	4:1:1

Para formação dos filmes, alíquotas de 5 mL de cada amostra foram vertidas em moldes de silicone (3,5 × 5,5 cm) e submetidas à evaporação do solvente a temperatura ambiente (25 ± 2 °C). O tempo completo de secagem foi estabelecido em 30 horas, período após o qual os filmes apresentavam integridade mecânica adequada para desmoldagem (Figura 8). Este protocolo permitiu a obtenção de filmes com espessura controlada para análises comparativas posteriores.

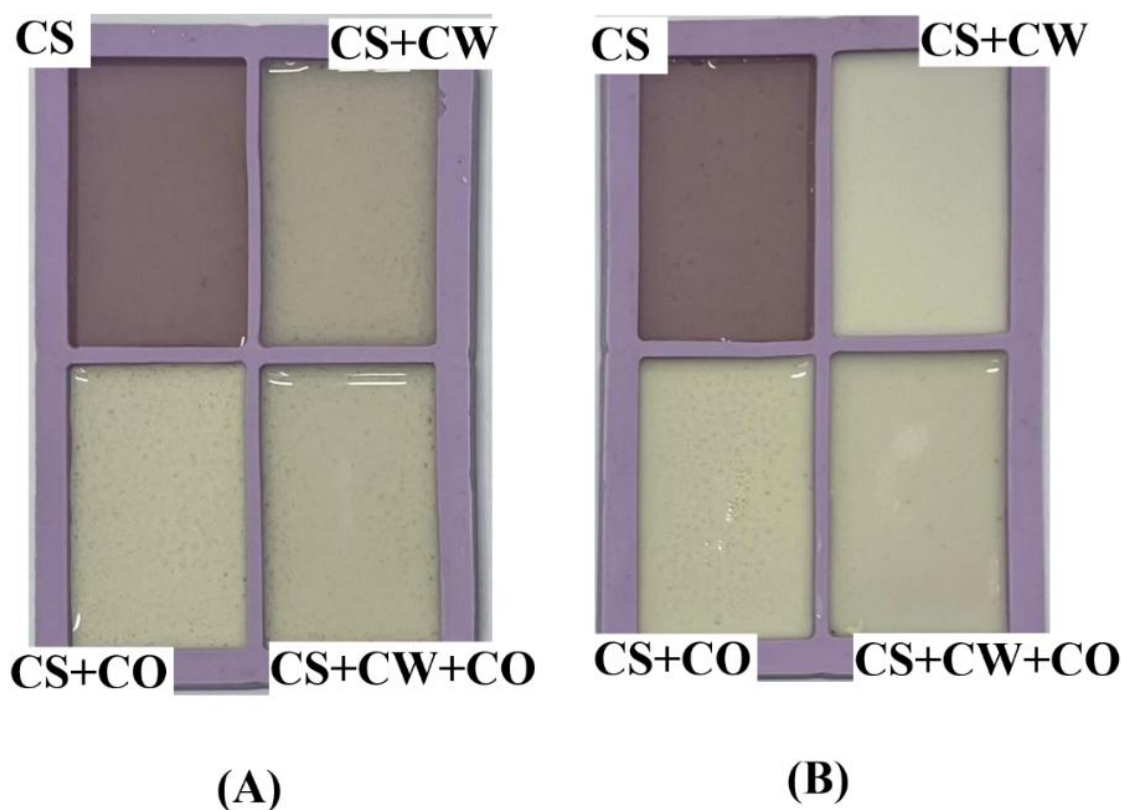


Figura 8 - Aplicação das misturas filmogênicas nos moldes de silicone obtidos por agitação mecânica (A) e ultrassom (B)

4.4. Caracterizações

4.4.1. Análise visual das emulsões e formação dos filmes

Para as emulsões, foram observados parâmetros como homogeneidade, turbidez, presença de aglomerados e alterações de cor, comparando-as sempre com as amostras preparadas por agitação mecânica. As emulsões foram consideradas adequadas quando apresentaram aspecto visual uniforme, ausência de partículas sedimentadas e características semelhantes ou superiores às do controle. Para os filmes, foram avaliados a formação integral da estrutura filmogênica, bem como a presença de bolhas, rachaduras, transparência, flexibilidade e facilidade de desmoldagem. Apenas os filmes que apresentaram integridade estrutural completa e ausência de defeitos macroscópicos foram selecionados para as caracterizações subsequentes. Esta análise permitiu garantir a reprodutibilidade do processo e a qualidade dos materiais obtidos antes de avançar para as técnicas instrumentais.

4.4.2. Distribuição de tamanho de partícula (DLS)

As medidas de distribuição de tamanho de partícula foram realizadas em um equipamento Zetasizer Nano Series (Malvern Panalytical), utilizando o princípio do espalhamento dinâmico de luz (DLS). As amostras foram preparadas na concentração de 2,5% (v/v) em água destilada e analisadas em cubetas de poliestireno. Foram realizadas três repetições por amostra, a 25 °C.

Esta análise foi conduzida para as oito formulações filmogênicas desenvolvidas neste trabalho descritas na Tabela 1: CS_{MS}, CS_{US}, CS+CW_{MS}, CS+CW_{US}, CS+CO_{MS}, CS+CO_{US}, CS+CW+CO_{MS} e CS+CW+CO_{US}.

O tamanho de partícula das emulsões de cera de carnaúba obtidas sob diferentes tempos de exposição ao ultrassom foi determinado a partir das imagens de MEV, com auxílio do software ImageJ, conforme procedimento descrito adiante.

4.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises térmicas foram conduzidas em um equipamento DSC-60Plus (Shimadzu), sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min). Foram utilizados cadinhos de alumínio com aproximadamente 1,5 mg de amostra. Os protocolos térmicos consistiram em uma varredura de 25 a 250 °C para a análise da quitosana pré-processamento, de 25 a 400 °C para o pré-processamento da cera de carnaúba e de breu, e de 25 a 250 °C para todas as amostras filmogênicas. Sob taxa de aquecimento constante de 10 °C/min para todas as análises.

4.4.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros foram obtidos no equipamento IRAffinity-1 (Shimadzu) nos modos de transmitância e absorbância, que serão apresentados na parte de resultados todos como transmitância, com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras. As amostras em pó foram preparadas pela técnica de pastilhas de KBr, na proporção 1:100 (amostra:KBr), homogeneizadas em almofariz de ágata e prensadas por 10 min em prensa hidráulica sob vácuo. As amostras filmogênicas foram analisadas diretamente na forma de filme. Ambos com meio de varredura espectral entre 400 e 4000 cm⁻¹.

4.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia microscópica das amostras foi analisada com dois microscópios eletrônicos de varredura: as partículas de cera de carnaúba foram caracterizadas no equipamento Mira 3 Tescan, operando a 15 kV, enquanto os filmes foram analisados no modelo Vega 4 LMS da Tescan (São Bernardo do Campo/SP, Brasil), a 10 kV. As partículas de cera de carnaúba foram preparadas a partir de uma gota da emulsão depositada sobre a fita de carbono presa ao stub, onde houve a evaporação do solvente, restando apenas as partículas após aproximadamente 4h em temperatura ambiente. Já os filmes foram cortados usando um bisturi e posicionados nos stubs de acordo com a sessão que se queria analisar (sessão transversal ou superfície). Todas as amostras (partículas e filmes) foram previamente metalizadas com ouro em um equipamento EMITECH K550X para garantir condutividade superficial adequada. Para a quantificação do tamanho das partículas utilizou-se o software ImageJ, versão 1.54g, realizando-se pelo menos 100 medições de partículas por amostra para assegurar a representatividade estatística e a precisão dos resultados.

4.4.6. Molhabilidade

A molhabilidade dos filmes poliméricos foi avaliada por meio da medida do ângulo de contato estático, utilizando o método da gota sésil. Para cada uma das oito amostras, um volume de 12 μL de água destilada foi depositado cuidadosamente sobre a superfície do filme com o auxílio de uma pipeta. Imediatamente após o gotejamento, as imagens das gotas foram capturadas utilizando uma câmera de alta velocidade Phantom v711, acoplada a um sistema óptico, e processadas no software PCC 3.11. A determinação do ângulo de contato foi realizada por meio da análise das imagens no software ImageJ, a partir do cálculo do ângulo formado entre a superfície do filme e a tangente à gota no ponto de contato.

4.4.7. Testes nematocidas

Os ensaios de atividade nematocida foram realizados com uma emulsão padronizada contendo 50 nematoides em 150 μL , o que equivale a aproximadamente 33 nematoides por 100 μL . A avaliação da mortalidade foi baseada em cálculos proporcionais, considerando que a detecção de 15 nematoides vivos correspondia a 45% de viabilidade.

Para as amostras líquidas (CS_{MS} , CW_{MS} , CO_{MS} , $\text{CS}+\text{CW}_{\text{MS}}$ e $\text{CS}+\text{CO}_{\text{MS}}$) foram testadas concentrações crescentes (0 a 500 μL) em um sistema de diluição com volume total fixo de 1000 μL (composto pela solução teste + emulsão de nematoides + água). No caso das

amostras sólidas (filmes de CS+CW_{MS} e CS+CO_{MS}), as avaliações foram realizadas com 0,05 g de cada filme, complementadas com emulsão de nematoides, até atingir o volume final de 1000 µL.

Todos os ensaios foram conduzidos em placas mantidas sob temperatura controlada (25 ± 1 °C), com avaliações realizadas em três períodos distintos: 24, 48 e 72 horas após o início da exposição. A quantificação da mortalidade foi realizada por meio de contagem direta em microscópio óptico, permitindo determinar com precisão a eficácia nematicida de cada formulação testada.

4.4.8. Atividade antimicrobiana

Para avaliação qualitativa do potencial antimicrobiano das formulações filmogênicas, foi empregado o método de difusão em ágar. Inicialmente, placas de Petri contendo 20 mL de ágar Mueller-Hinton (IONLAB, Araucária, PR, Brasil) foram preparadas e, no dia seguinte, semeadas com 5 mL de emulsão bacteriana de *Staphylococcus aureus* (ATCC 4538), padronizada em espectrofotômetro para absorbância entre 0,125 e 0,145 a 540 nm. Sobre a superfície do meio inoculado, fragmentos dos filmes foram depositados e as placas foram incubadas a 37 °C por 24 horas. Após este período, a formação de halos de inibição ao redor das amostras foi observada como indicativo de atividade antimicrobiana. O teste foi conduzido em caráter exploratório, visando identificar potenciais efeitos inibitórios, sem quantificação dos halos.

5. Resultados e discussão

5.1. Análise visual da formação dos filmes

A Figura 9 apresenta o aspecto visual das seis emulsões obtidas, dispostas em ordem: emulsões de quitosana por agitação mecânica (CS_{MS}) e ultrassom (CS_{US}); emulsões de cera de carnaúba por agitação mecânica (CW_{MS}) e ultrassom (CW_{US}); e emulsões de breu por agitação mecânica (CO_{MS}) e ultrassom (CO_{US}).

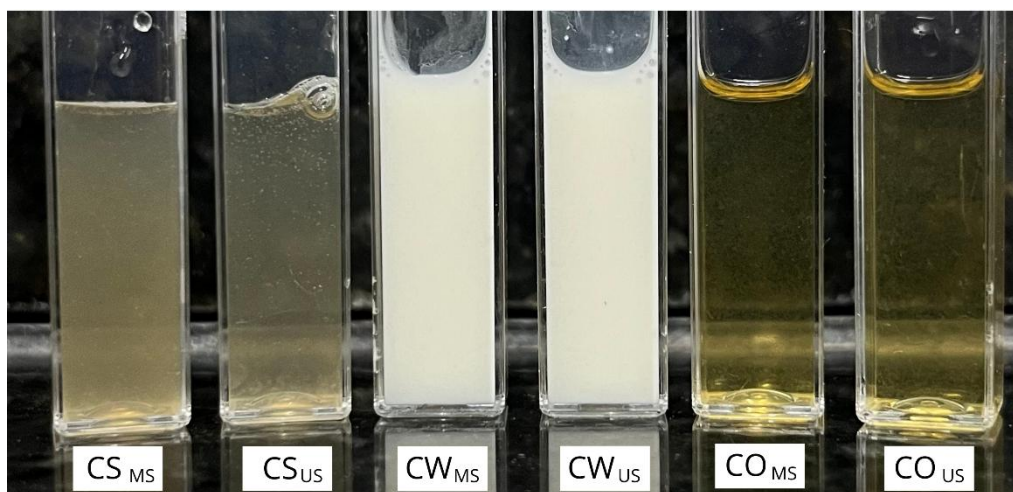


Figura 9 - Aspecto visual das emulsões obtidas por agitação mecânica e via ultrassom

A análise visual dos filmes obtidos a partir das formulações descritas na Tabela 1 revelou que não houve diferença morfológica aparente entre as amostras processadas por agitação mecânica e aquelas obtidas por ultrassom. Cabe destacar que, em testes preliminares, diferentes proporções dos componentes (por exemplo, 1:1) resultaram na ausência de estrutura filmogênica coesa após a secagem nos moldes de silicone. Dessa forma, as composições que viabilizaram a formação adequada de filmes foram aquelas detalhadas na Tabela 1 (Metodologia). Conforme ilustrado na Figura 10, as formulações CS, CS+CW, CS+CO e CS+CW+CO, independentemente do método de preparo, apresentaram formação filmogênica satisfatória.

Observou-se também que os filmes apresentam características translúcidas, com as amostras CS_{MS} e CS_{US} exibindo maior transparência e flexibilidade, sem diferenças macroscópicas perceptíveis entre os métodos de preparo.

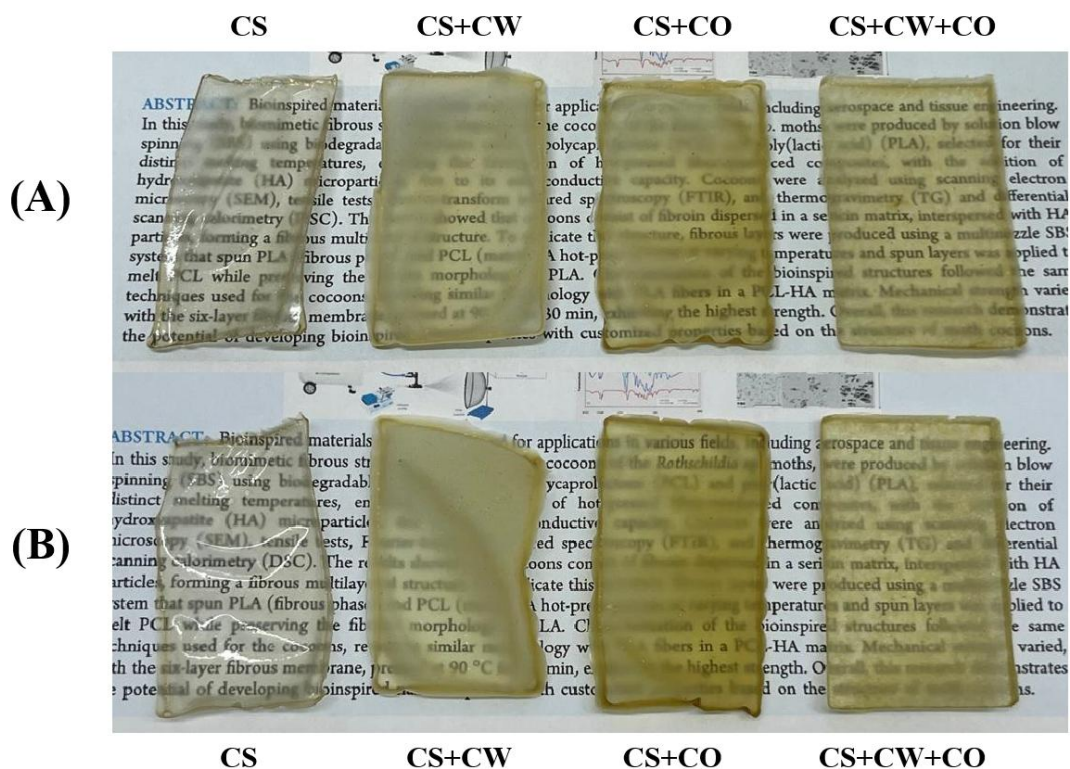


Figura 10 - Filmes obtidos via agitação mecânica (A) e ultrassom (B) das amostras CS, CS+CW, CS+CO e CS+CW+CO.

As amostras CS+CW_{MS} e CS+CW_{US} também não apresentaram variações visíveis entre si, porém exibiram menor transparência do que as amostras de CS, além de menor flexibilidade aparente. No caso das amostras CS+CO_{MS} e CS+CO_{US}, foi perceptível uma alteração de tonalidade mais significativa em relação às amostras anteriores, com coloração amarelada mais intensa, atribuída à pigmentação característica do breu, que também se manifesta na coloração das emulsões correspondentes (Figura 3). Estas amostras contendo breu demonstraram redução na resistência à flexão quando avaliadas manualmente, com tendência à fratura durante o manuseio, indicando maior fragilidade da matriz polimérica.

Estas observações visuais correlacionam-se com as interações moleculares entre os componentes das formulações. A redução da transparência nos filmes contendo cera de

carnaúba sugere possível imiscibilidade entre os componentes, com formação de domínios heterogêneos que promovem espalhamento de luz, devido a presença da fase particulada presente na emulsão (Mancoo et al., 2025). Similarmente, a coloração amarelada dos filmes contendo breu confirma a incorporação eficiente dos compostos resinoides na matriz de quitosana (Mancoo et al., 2025).

Já para as formulações contendo cera de carnaúba e breu (CS+CW+CO), observou-se um comportamento intermediário que reflete o equilíbrio entre as propriedades conferidas por ambas as emulsões individualmente. Conforme apresentado na Figura 4, as amostras CS+CW+CO_{MS} e CS+CW+CO_{US} exibiram coloração amarelada de intensidade intermediária entre as amostras com apenas cera (CS+CW) e a tonalidade mais acentuada das amostras com apenas breu (CS+CO). No que diz respeito às propriedades mecânicas avaliadas visualmente, estas formulações combinadas apresentaram flexibilidade superior à observada nas amostras CS+CO, porém inferior à das amostras CS+CW, indicando que a presença da emulsão de cera de carnaúba melhorou a ductilidade do filme, resultando em propriedades intermediárias e potencialmente ajustáveis conforme a proporção dos componentes. Estas características morfológicas e mecânicas iniciais são fundamentais para compreender o desempenho posterior dos materiais nas aplicações pretendidas.

5.2. Distribuição de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz (DLS)

A análise da distribuição de tamanho de partícula das emulsões filmogênicas (Tabela 3) revelou um comportamento distinto entre as formulações em função do método de processamento, desafiando a expectativa inicial de que o ultrassom promoveria, de forma universal, a redução das dimensões das partículas. Para as emulsões de quitosana pura (CS), quitosana com cera de carnaúba (CS+CW) e a formulação ternária (CS+CW+CO), observou-se um pequeno aumento no tamanho médio de partícula quando processadas por ultrassom em comparação com a agitação mecânica, embora todas mantenham-se na faixa de 0,7 a 1,2 µm, ou seja, valores relativamente próximos entre si.

Em contrapartida, a emulsão contendo breu (CS+CO) apresentou o comportamento inverso, com redução do tamanho de partícula na amostra processada por ultrassom (CS+CO_{US}) em relação a obtida através da agitação mecânica (CS+CO_{MS}), indicando que, para esta

formulação específica, os efeitos de desagregação e ruptura das partículas prevaleceram sobre a agregação. Acredita-se que a natureza química do breu, composto por ácidos resínicos e terpenos, possa resultar em partículas mais rígidas e menos propensas à deformação e coalescência sob as condições de cavitação, favorecendo sua fratura em fragmentos menores (Cao et al., 2021; Chen; Ye; Liu, 2013; Soares, 2020).

Tabela 2 - Resultados das médias e desvios obtidos a partir da análise de tamanho de partícula das formulações filmogênicas.

Formulações	Tamanho de partícula (µm)
CS_{MS}	1,1 ± 0,03
CS_{US}	1,2 ± 0,14
CS+CW_{MS}	0,7 ± 0,06
CS+CW_{US}	1,2 ± 0,19
CS+CO_{MS}	1,8 ± 0,44
CS+CO_{US}	1,5 ± 0,49
CS+CW+CO_{MS}	1,1 ± 0,11
CS+CW+CO_{US}	1,3 ± 0,11

Esta hipótese é corroborada pela análise morfológica das imagens de MEV (a ser discutida adiante), que evidencia partículas de breu visivelmente menores e mais uniformes na amostra CS+CO_{US}, confirmando a eficácia do ultrassom na redução e homogeneização da fase dispersa neste sistema específico. Os maiores desvios padrão observados para as amostras processadas por ultrassom, particularmente na CS+CO_{US}, sugerem uma distribuição de

tamanhos mais complexa, possivelmente multimodal, reflexo da coexistência de partículas primárias e de pequenos agregados em um sistema de alta energia.

Com base nos valores individuais obtidos em triplicata, aplicou-se o teste t de Student para comparação entre os métodos de processamento (agitação mecânica vs. ultrassom) para cada formulação. Os resultados indicaram que apenas a formulação contendo cera de carnaúba (CS+CW) apresentou diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$), com aumento do tamanho de partícula após o processamento por ultrassom. Para as demais formulações (CS, CS+CO e CS+CW+CO), as diferenças observadas não foram significativas ($p > 0,05$).

Cabe ressaltar que as formulações contendo apenas quitosana e breu (CS+CO_{MS} e CS+CO_{US}) não continham o surfactante Tween 20 em sua composição, que fora empregado na obtenção da emulsão da cera de carnaúba, sendo preparada apenas em meio ácido (quitosana) e etanol (breu). A ausência do surfactante pode ter favorecido a ação mecânica direta do ultrassom sobre as partículas de breu, resultando na sua desagregação e consequente redução do tamanho médio observada para CS+CO_{US}. Em contrapartida, nas formulações que continham o surfactante (CS+CW_{MS/US} e CS+CW+CO_{MS/US}), o aumento do tamanho de partícula das amostras obtidas por ultrassom sugere que o efeito estabilizante do Tween 20 pode ter predominado sobre a fragmentação, possivelmente promovendo uma leve coalescência ou reorganização das partículas durante o processamento ultrassônico.

5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas comparativamente entre as amostras, com o objetivo de investigar o comportamento térmico do material em sua forma original (pó) e após os processos de dispersão por agitação mecânica e por ultrassom. Conforme demonstrado na Figura 11, a quitosana não processada (CS) apresenta um pico endotérmico característico em aproximadamente 75 °C, atribuído à perda de água livre adsorvida na matriz polimérica. Este evento é consistente com relatos da literatura sobre biopolímeros hidrofílicos, em que a energia necessária para a dessorção da água está diretamente relacionada às interações polímero-água. Nota-se que a amostra não apresenta outros eventos térmicos significativos até 250 °C, uma vez que a degradação térmica da quitosana tipicamente ocorre em temperaturas superiores a 300 °C, conforme documentado em estudos termogravimétricos (Nahrowi et al., 2024).

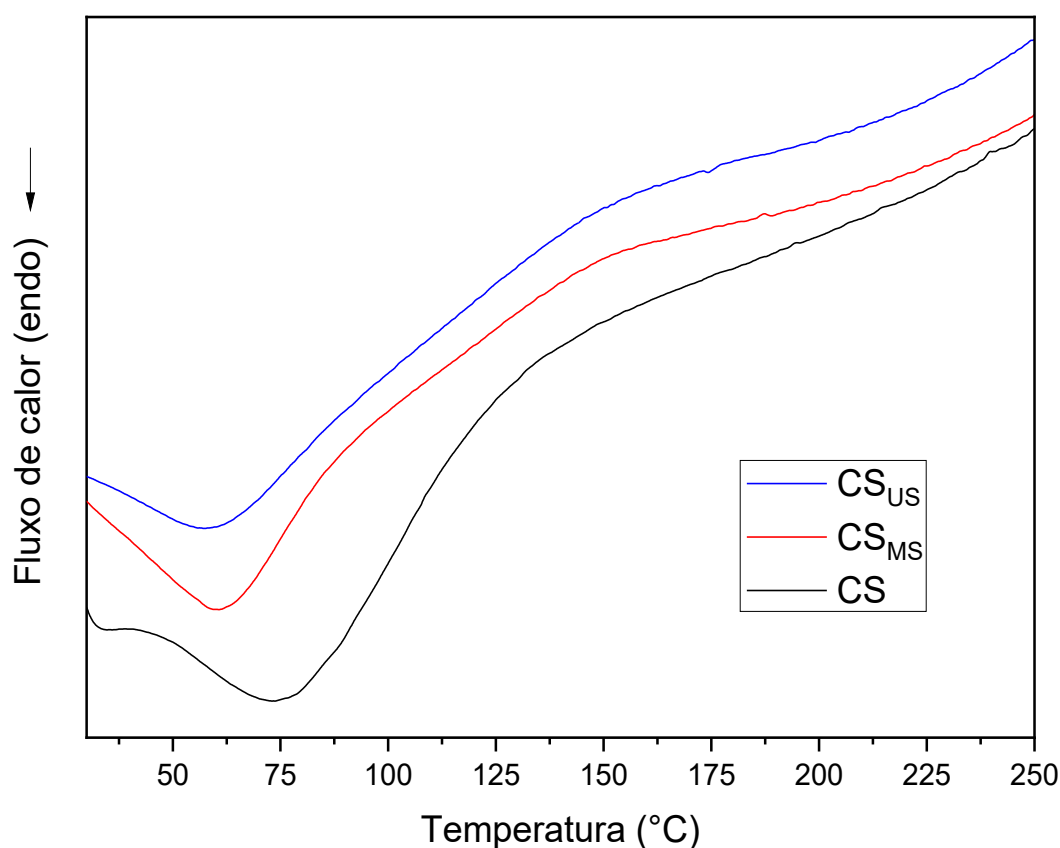


Figura 11 - Curvas de DSC das amostras de CS (pré-processamento) e dos filmes CS_{MS} e CS_{US}

Um aspecto relevante observado nas amostras processadas por agitação mecânica (CS_{MS}) e por ultrassom (CS_{US}) foi o deslocamento do pico endotérmico para temperaturas inferiores, indicando uma redução da energia necessária à remoção da água do sistema. Este comportamento sugere que ambos os processos de solubilização modificaram a estrutura do polímero, possivelmente reduzindo a densidade de grupos funcionais disponíveis para interação com moléculas de água ou alterando a organização molecular da matriz (Nahrowi et al., 2024; Neves et al., 2011). A mudança na temperatura pode estar associada a uma menor energia de ligação da água à estrutura polimérica após o processamento, o que pode ser explicado por uma possível desagregação de partículas ou por modificações conformacionais na cadeia polimérica (Cui et al., 2020). É importante destacar que o restante do perfil térmico das amostras processadas manteve o comportamento observado na quitosana não processada, indicando que os tratamentos não promoveram alterações significativas na estabilidade térmica do material na

faixa de temperatura analisada. Esta observação corrobora a premissa de que ambos os métodos de processamento atuam principalmente na desagregação física do material sem promover degradação térmica significativa da estrutura polimérica.

A análise das curvas de DSC da cera de carnaúba (CW) (Figura 12) apresenta um pico endotérmico intenso na faixa de 70-85 °C, característico da fusão dos cristais e dos componentes majoritários da cera, principalmente ésteres, diésteres e hidrocarbonetos de cadeia longa, que compõem sua estrutura cristalina predominante. Este evento térmico é consistentemente relatado na literatura como a temperatura de fusão (T_m) típica da cera de carnaúba (Milanovic et al., 2011; Susmita Devi et al., 2022). Para a amostra de cera pré-processada, a entalpia desse pico foi calculada em $-24,97$ J/g. Este mesmo pico endotérmico é observado nas amostras CS+CW_{MS} e CS+CW_{US}, porém com intensidade reduzida. Esta redução na intensidade do pico é perfeitamente explicável pela composição dos filmes, em que apenas 1/3 do volume total corresponde à cera de carnaúba, enquanto os 2/3 restantes são compostos por matriz de quitosana. A presença deste pico, ainda que atenuado, confirma a manutenção da estrutura cristalina da cera de carnaúba após o processamento e a incorporação na matriz polimérica.

Nota-se que o pico endotérmico da quitosana, relacionado à perda de água de hidratação, ocorre na mesma faixa de temperatura (70-85 °C), o que impossibilita a distinção clara entre os dois fenômenos nas curvas dos compósitos (Nahrowi et al., 2024). Esta sobreposição de eventos térmicos mascara possíveis deslocamentos de temperatura que poderiam indicar interações moleculares entre os componentes. Até o limite de temperatura analisado (250 °C), não são observados outros eventos térmicos significativos, o que está de acordo com a estabilidade térmica reportada para ambos os materiais, visto que a degradação térmica da cera de carnaúba normalmente ocorre acima de 300 °C (Milanovic et al., 2011; Susmita Devi et al., 2022a).

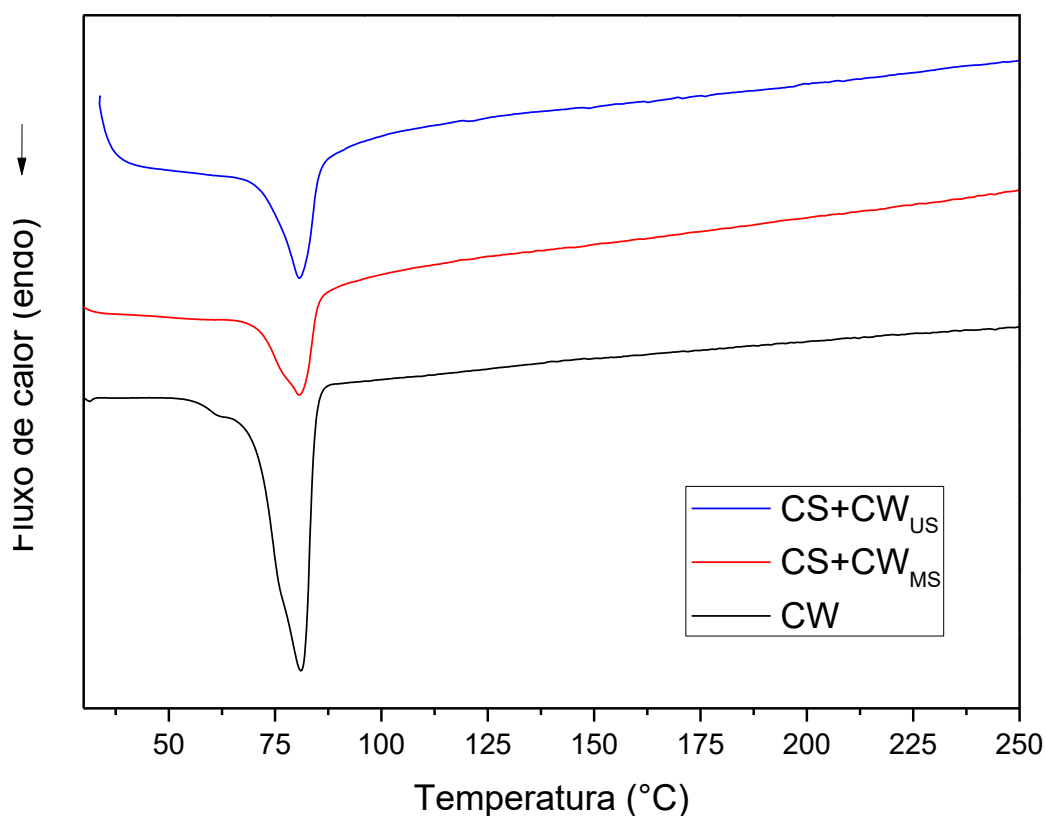


Figura 12 - Curvas de DSC das amostras de CW (pré-processamento) e dos filmes CS+CW_{MS} e CS+CW_{US}

A ausência de novos picos ou de mudanças significativas no perfil térmico sugere que não houve formação de novas ligações químicas entre os componentes, indicando uma mistura física, e não uma reação química, entre a quitosana e a cera de carnaúba (Gao et al., 2025). Esta observação é consistente com a natureza hidrofílica da quitosana e a hidrofóbica da cera, que naturalmente limitam fortes interações moleculares entre ambos os componentes, mesmo com a presença do surfactante na emulsão de cera de carnaúba, visto que a quantidade é pequena (1%) (Jiménez-Gómez; Cecilia, 2020; Susmita Devi et al., 2022a).

A análise das curvas de DSC do breu (Figura 13) permite a identificação de dois eventos térmicos significativos nas três amostras. Para a amostra de breu pré-processada (CO), o primeiro pico endotérmico, observado na faixa de 65-75 °C, corresponde à temperatura de fusão característica da resina, com entalpia calculada em $-1,77 \text{ J/g}$ (Smith; Woodhouse, 2000). Notavelmente, este mesmo evento endotérmico desloca-se para temperaturas inferiores (55-65

°C) nas amostras dos filmes CS+CO_{MS} e CS+CO_{US}. Este deslocamento da temperatura de fusão sugere uma sobreposição dos picos nessa região.

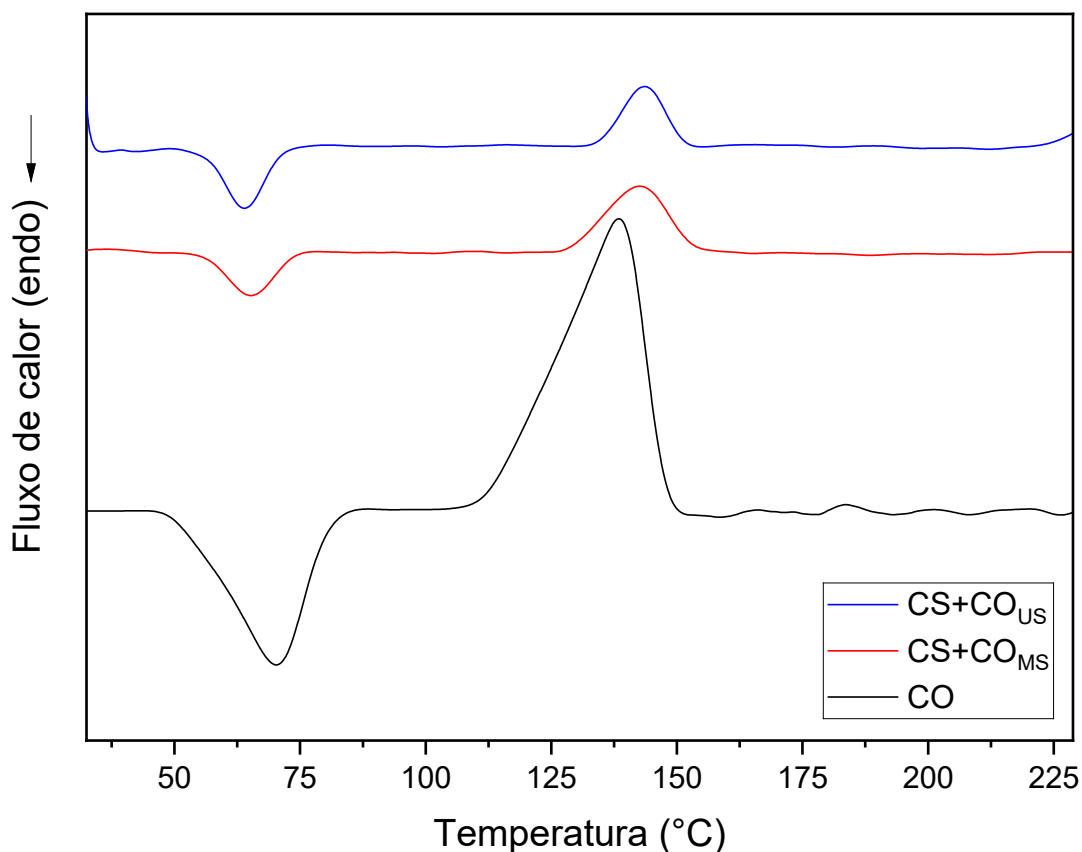


Figura 13 - Curvas de DSC das amostras de CO (pré-processamento) e dos filmes CS+CO_{MS} e CS+CO_{US}

O segundo evento térmico consiste em um pico exotérmico na faixa de 120-150 °C, visivelmente mais intenso na amostra de breu puro e substancialmente atenuado nos filmes. Para o breu pré-processado, a entalpia desse pico foi calculada em 3,86 J/g, a partir da integração da área sob a curva. Este pico é característico de processos de oxidação e de decomposição térmica inicial dos componentes mais voláteis do breu, particularmente dos monoterpenos e sesquiterpenos (Gheorghe et al., 2022). Estes resultados sugerem que, apesar das limitações técnicas nas curvas obtidas, é possível identificar interações físico-químicas significativas entre a quitosana e o breu, que modificam discretamente o comportamento térmico de ambos os componentes quando combinados em filmes.

A análise das curvas DSC obtidas para as formulações contendo cera de carnaúba e breu (CS+CW+CO_{MS} e CS+CW+CO_{US}), apresentadas na Figura 14, revela um perfil térmico distinto daquele observado para os componentes isolados. Em ambas as amostras, processadas por agitação mecânica e por ultrassom, observa-se a presença de um único evento endotérmico, situado na faixa de 60 a 85°C. Este pico corresponde à sobreposição de múltiplos fenômenos térmicos já identificados individualmente: a perda de água livre da matriz de quitosana, a fusão da cera de carnaúba e a fusão do breu. A coalescência desses eventos em uma única transição térmica sugere uma interação entre os componentes ou, alternativamente, que as temperaturas de fusão da cera de carnaúba e do breu, bem como a desidratação da quitosana, ocorrem em faixas suficientemente próximas para que não seja possível sua distinção nas condições analisadas.

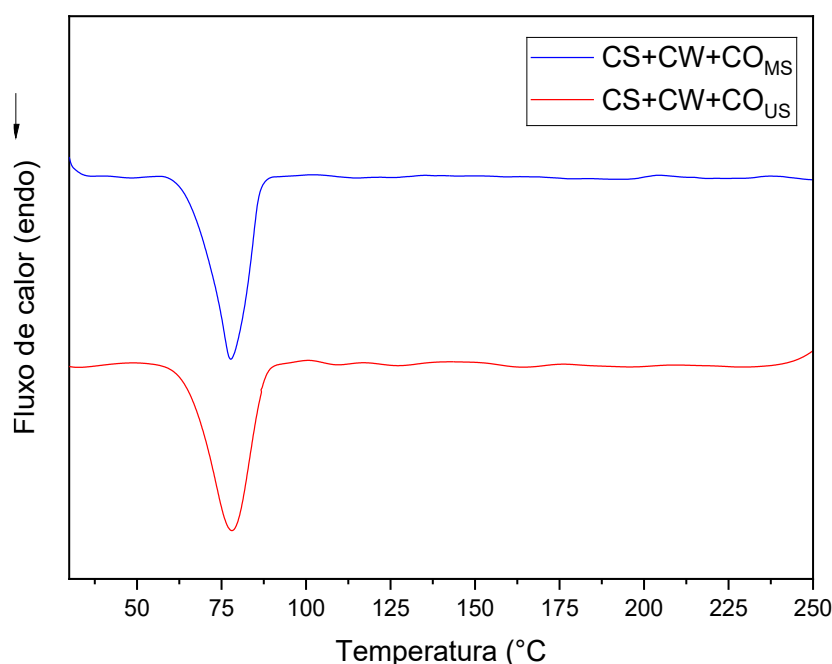


Figura 14 - Curvas de DSC das amostras de filmes CS+CW+CO_{MS} e CS+CW+CO_{US}

Notavelmente, não foi observado nas curvas das amostras CS+CW+CO o pico exotérmico característico na região de 120 a 150°C, previamente associado a processos de oxidação e decomposição térmica inicial dos componentes mais voláteis do breu. A ausência deste segundo evento térmico pode ser atribuída à concentração relativamente baixa de breu nestas formulações, que representa menos de 17% da composição total do filme. Esta hipótese é corroborada pela análise da Figura 7, na qual já se evidencia uma redução significativa na

intensidade do pico exotérmico para os filmes contendo breu quando comparados ao pó de breu pré-processamento. Desta forma, a diluição do breu na matriz polimérica, combinada à presença da cera de carnaúba, parece atenuar ou suprimir os eventos exotérmicos associados à degradação térmica deste componente nas condições experimentais empregadas.

5.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para corroborar as informações obtidas pelas análises de DSC, que indicaram a ausência de alterações químicas significativas nas amostras após o processamento por agitação mecânica ou por ultrassom, realizou-se a caracterização por FTIR. Os espectros das amostras de quitosana (CS, CS_{MS} e CS_{US}) estão apresentados na Figura 15, com as principais bandas atribuídas conforme detalhado na Tabela 3.

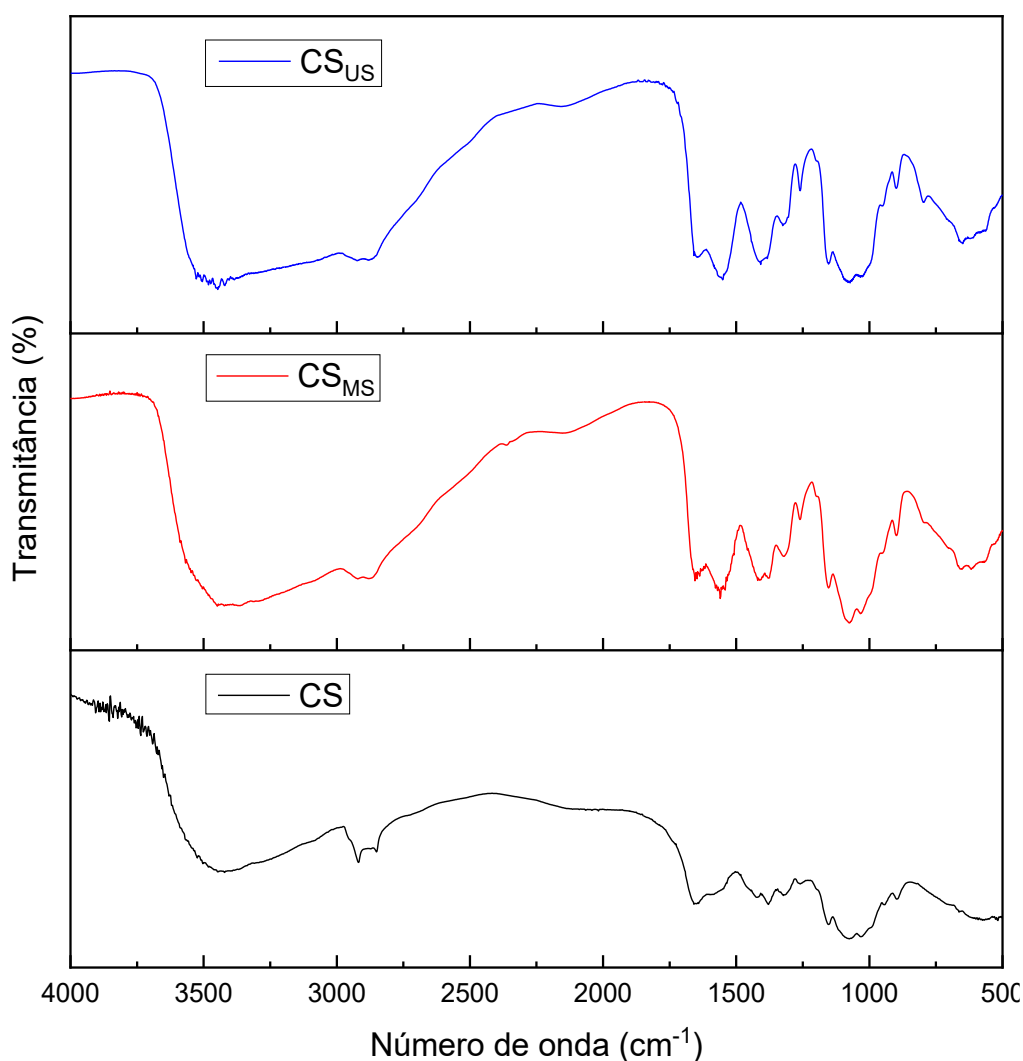


Figura 15 - Espectros de FTIR do pó pré-processamento CS e dos filmes CS_{MS} e CS_{US}.

Tabela 3 - Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR das amostras CS, CS_{MS} e CS_{US}

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3500 – 3200	Estiramento <i>O – H</i> e <i>N – H</i> (sobreposição)
2950 – 2850	Estiramento <i>C – H</i> (simétrico e assimétrico) de grupos metileno ($-CH_2$) e metila ($-CH_3$)
1655	Estiramento <i>C = O</i> (Amida I)
1590	Deformação angular <i>N – H</i> (Amida II / Amina Primária)
1420	Deformação angular <i>C – H</i>
1375	Estiramento <i>C – N</i> de grupos amina
1200 – 900	Estiramentos <i>C – O – C</i> e ligações glicosídicas (região de impressão digital)

Observa-se uma sobreposição quase perfeita entre os espectros das três amostras, confirmando que nenhuma modificação química significativa, como desacetilação, oxidação ou quebra de cadeia, detectável por FTIR foi induzida pelos processos de agitação mecânica ou ultrassom (Almeida et al., 2023; Sarasam; Madihally, 2005) (Liu et al., 2006). Pequenas diferenças pontuais na intensidade ou na forma de algumas bandas podem, no entanto, estar associadas ao método de obtenção. Tais variações são frequentemente atribuídas a alterações físicas como reorganização molecular, modificações na cristalinidade ou diferenças no grau de hidratação das amostras processadas, efeitos que não implicam em modificações da estrutura química primária (Pandit et al., 2021). Esta ausência de alterações químicas é consistente com a natureza física dos processos de solubilização empregados, que atuam principalmente pela desagregação física e pela dispersão do material, sem promover reações químicas.

Para os espectros obtidos das amostras contendo cera de carnaúba (CW) (Figura 16), observa-se uma diferença nítida entre a cera pura e os filmes (CS+CW_{MS} e CS+CW_{US}). A banda larga na região de 3500–3200 cm⁻¹, característica dos estiramentos O-H e N-H da quitosana, está ausente no espectro da CW (pó de cera de carnaúba pré-processamento), por se tratar de um material predominantemente lipofílico, e claramente presente nos filmes, confirmando a incorporação da matriz de quitosana. As demais bandas características da cera de carnaúba, atribuídas conforme detalhado na Tabela 4, são observadas sobrepostas nos espectros dos filmes.

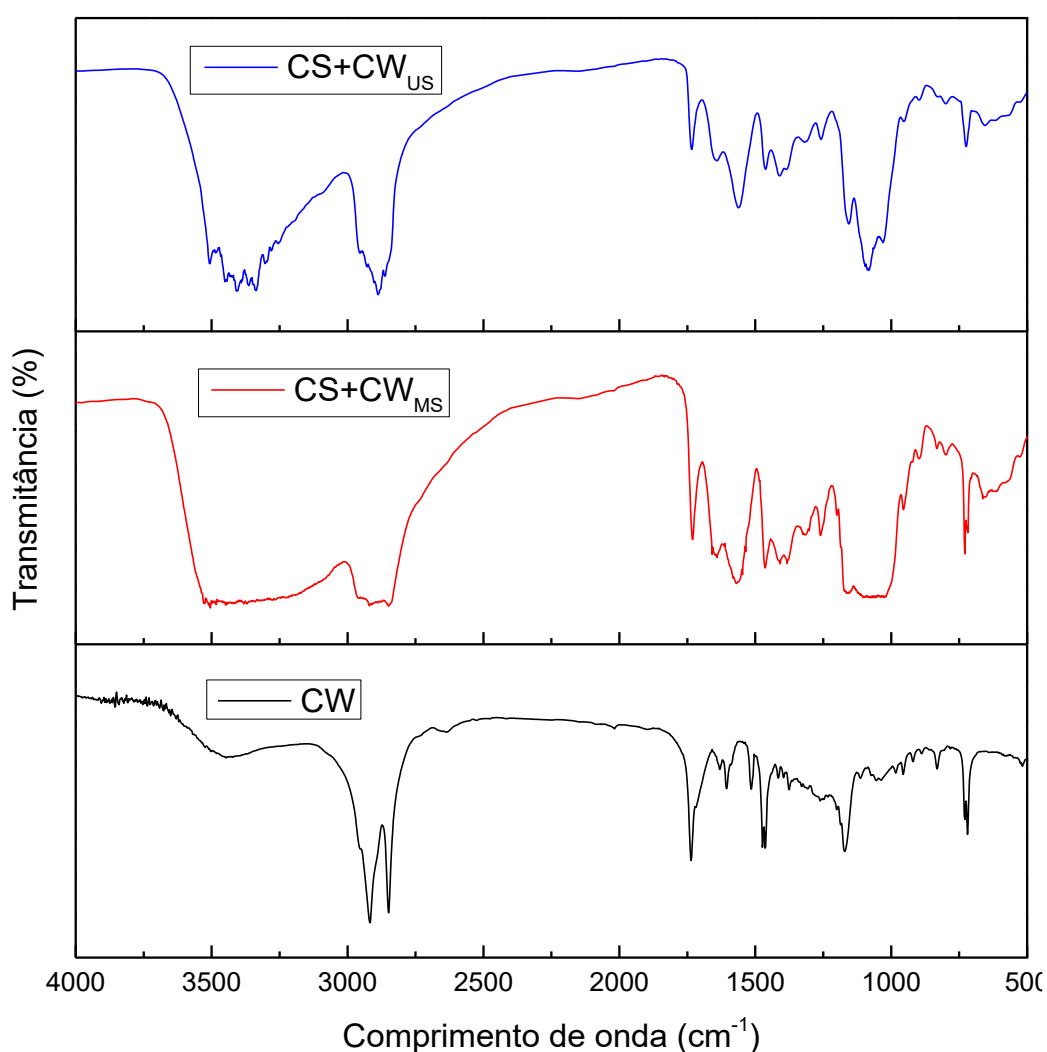


Figura 16 - Espectros de FTIR das amostras CW, CS+CW_{MS} e CS+CW_{US}

Tabela 4 - Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR das amostras CW, CS+CW_{MS} e CS+CW_{US}

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3500 – 3200	Estiramento O – H e N – H (exclusivo da quitosana)
2950 – 2850	Estiramentos C – H (assimétrico e simétrico) de grupos metileno (–CH ₂ –) de cadeias alquílicas longas
1730	Estiramento C = O de ésteres de ácidos graxos
1500	Estiramento C = C e deformação de grupos metileno (–CH ₂ –)
1150	Estiramento C – O – C de ésteres e éteres (diésteres)
720 – 700	Deformações de cadeias alquílicas longas

A sobreposição das bandas da quitosana e da cera de carnaúba nos espectros dos filmes, sem o surgimento de novos picos ou deslocamentos significativos, indica que a interação entre os componentes é predominantemente física, sem a formação de ligações covalentes. Esta ausência de modificações químicas, consistente com os resultados de DSC, sugere que tanto a agitação mecânica quanto o ultrassom atuaram como métodos eficientes de mistura física, preservando as estruturas químicas originais de cada componente. Pequenas variações na intensidade relativa de algumas bandas entre as amostras processadas pelos diferentes métodos podem ser atribuídas a diferenças na homogeneidade da emulsão ou na organização molecular das cadeias, sem implicar em alterações químicas estruturais.

Para as amostras contendo breu (CO) (Figura 17), os espectros do breu puro pré-processamento e dos filmes (CS+CO_{MS} e CS+CO_{US}) apresentam as bandas características desse material: estiramento O-H de ácidos carboxílicos em torno de 3500 cm⁻¹, estiramentos C-H de cadeias alifáticas e anéis terpênicos em 2950–2850 cm⁻¹, e estiramento C=O de ácidos resínicos em aproximadamente 1700 cm⁻¹ (Siani; Moraes; Veiga Junior, 2017). Nos filmes, observa-se adicionalmente a sobreposição das bandas típicas da quitosana, previamente discutidas, incluindo a banda larga em 3500–3200 cm⁻¹ (O-H e N-H), a amida I em 1650 cm⁻¹ e as bandas da região de 1150–1000 cm⁻¹ (C-O-C e C-O), conforme atribuído na Tabela 5.

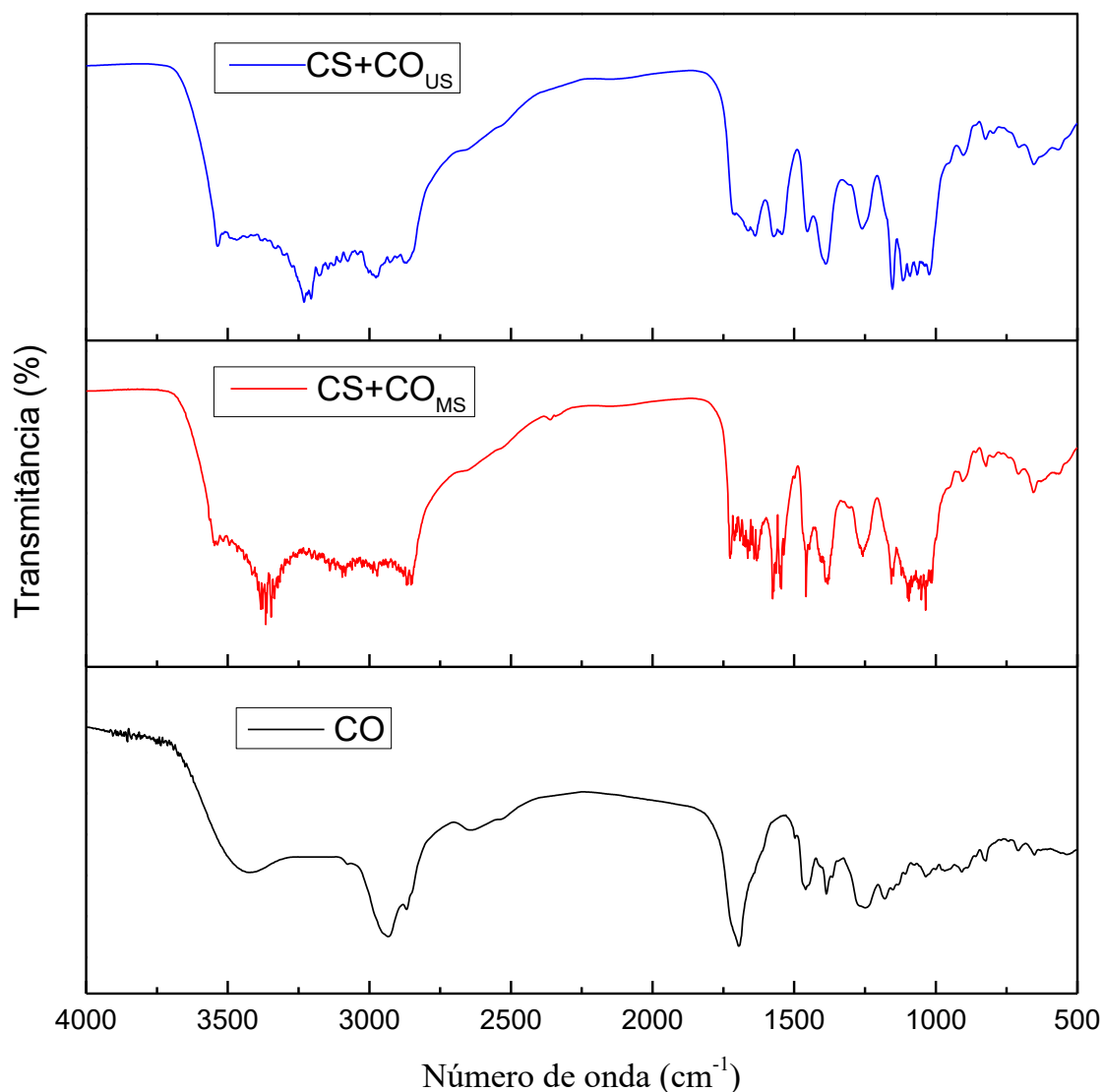


Figura 17 - Espectros de FTIR das amostras CO, CS+CO_{MS} e CS+CO_{US}

Nos espectros dos filmes, as bandas características do breu e da quitosana aparecem sobrepostas sem deslocamentos significativos ou surgimento de novos picos, evidenciando que a interação entre os materiais se dá por meio de forças físicas, sem formação de ligações covalentes, em consonância com o observado para os filmes contendo cera de carnaúba. Eventuais diferenças na intensidade relativa de algumas bandas entre as amostras processadas por agitação mecânica e por ultrassom podem estar associadas à homogeneidade da mistura ou à organização espacial das cadeias, sem refletir alterações na estrutura química primária dos componentes.

Tabela 5 - Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR das amostras CO, CS+CO_{MS} e CS+CO_{US}

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3500 – 3200	Estiramento <i>O – H</i> de ácidos carboxílicos (breu) / sobreposição com <i>O – H</i> e <i>N – H</i> da quitosana
2950 – 2850	Estiramentos <i>C – H</i> de cadeias alifáticas e anéis terpênicos
1700	Estiramento <i>C = O</i> de ácidos resínicos
1650	Estiramento <i>C = O</i> (Amida I) da quitosana
1590	Deformação angular <i>N – H</i> (Amida II) da quitosana
1150 – 1000	Estiramentos <i>C – O – C</i> e <i>C – O</i> (quitosana e ésteres do breu)

Os espectros de FTIR das formulações contendo quitosana, cera de carnaúba e breu (CS+CW+CO_{MS} e CS+CW+CO_{US}) são apresentados na Figura 18. Em ambas as amostras, observa-se a presença simultânea das bandas características de cada componente isolado, conforme atribuído na Tabela 6, confirmando a preservação dos principais grupos funcionais após o processamento e a formação dos filmes.

Uma diferença sutil entre os métodos de processamento foi identificada na região de 2800 a 3500 cm⁻¹. O espectro da amostra processada por ultrassom (CS+CW+CO_{US}) exibe uma sobreposição mais pronunciada das bandas nessa região, resultando em um perfil com maior sobreposição de bandas quando comparado à amostra obtida por agitação mecânica (CS+CW+CO_{MS}), que apresenta separação mais nítida entre os estiramentos *C – H* (2950–2850 cm⁻¹) e *O – H/N – H* (3500–3200 cm⁻¹).

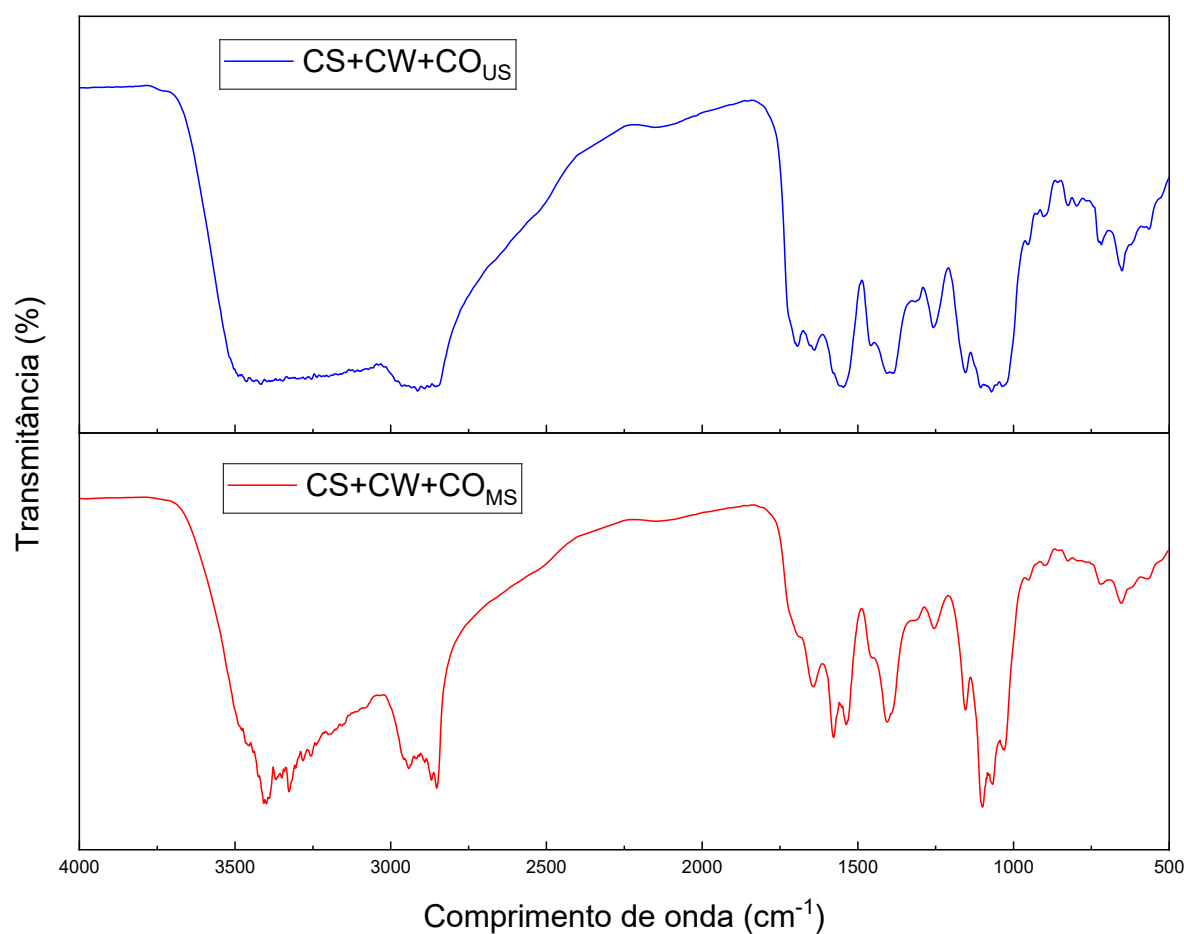


Figura 18 - Espectros de FTIR das amostras CS+CW+CO_{MS} e CS+CW+CO_{US}

Essa diferença pode estar associada ao processamento ultrassônico, que possivelmente promoveu uma maior interação intermolecular entre os componentes, como ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila da quitosana e os grupos funcionais oxigenados da cera e do breu, resultando em alargamento e sobreposição das bandas na região de estiramento, fenômeno comum em sistemas poliméricos com redes de ligações de hidrogênio (Silverstein; Webster; Kiemle, 2005). Alternativamente, o ultrassom pode ter favorecido uma distribuição mais homogênea dos componentes na matriz, intensificando as interações interfaciais que se refletem no espectro.

Tabela 6 - Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de FTIR dos filmes CS+CW+CO_{MS} e CS+CW+CO_{US}

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Componente
3500 – 3200	Estiramento <i>O – H</i> e <i>N – H</i>	Quitosana / <i>O – H</i> (breu)
2950 – 2850	Estiramentos <i>C – H</i> (assimétrico e simétrico)	Cera e breu
1735	Estiramento <i>C = O</i> de ésteres	Cera de carnaúba
1700	Estiramento <i>C = O</i> de ácidos resínicos	Breu
1655	Estiramento <i>C = O</i> (Amida I)	Quitosana
1590	Deformação angular <i>N – H</i> (Amida II)	Quitosana
1150 – 1000	Estiramentos <i>C – O – C</i> e <i>C – O</i>	Quitosana / ésteres (cera e breu)

Nas demais regiões espectrais, particularmente abaixo de 1700 cm⁻¹, os perfis das duas amostras são praticamente sobreponíveis, indicando que os grupos funcionais específicos de cada componente permanecem quimicamente inalterados, e que as diferenças observadas restringem-se predominantemente à região de estiramentos.

5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

5.5.1. Partículas de cera de carnaúba

Inicialmente, foram obtidas imagens de MEV das partículas de cera de carnaúba (CW) após solubilização por agitação mecânica e por ultrassom, com o objetivo de avaliar a viabilidade dos processos e orientar a continuidade do trabalho. Conforme ilustrado na Figura 19, observa-se a presença de partículas esféricas com distribuição heterogênea de tamanhos. Na amostra processada por agitação mecânica (CW_{MS}), observa-se uma variação morfológica significativa, com tamanho médio de partícula de $0,57 \pm 0,41 \mu\text{m}$, o que reflete a baixa eficiência do método em promover uma dispersão homogênea.

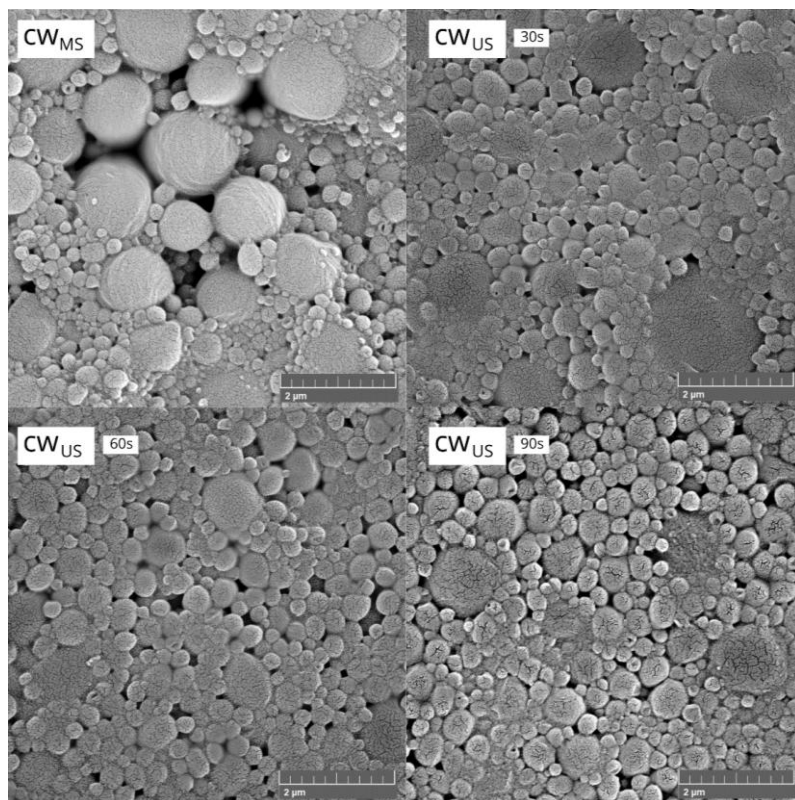


Figura 19 - Imagens de MEV das partículas de CW obtidas via agitação mecânica (MS) e via ultrassom (US), com tempos variados: 30, 60 e 90s.

Em contraste, a amostra processada via ultrassom por 30 segundos (CW_{US30s}) apresenta maior uniformidade morfológica, com tamanho médio reduzido para $0,5 \pm 0,35 \mu m$. Este resultado confirma que o método ultrassônico, que, em apenas 3,33 % do tempo requerido pela agitação mecânica (30 segundos versus 15 minutos), produziu partículas não apenas menores, mas também mais uniformes. A análise dos tempos prolongados de sonicação (60 e 90 segundos) revelou que o período de 60 segundos (CW_{US60s}) proporcionou a melhor combinação entre tamanho reduzido e uniformidade ($0,41 \pm 0,21 \mu m$), evidenciada pelo menor desvio padrão entre todas as amostras. Já a amostra processada por 90 segundos (CW_{US90s}), embora apresentasse tamanho médio ligeiramente menor ($0,35 \pm 0,25 \mu m$), exibiu maior dispersão dimensional, possivelmente devido a fenômenos de reagregação parcial induzidos pela exposição prolongada à energia ultrassônica, conforme documentado na literatura para sistemas coloidais submetidos a tempos excessivos de cavitação (Cao et al., 2021).

Para avaliar o efeito do ultrassom sobre o tamanho de partícula da cera de carnaúba, os grupos submetidos a 30, 60 e 90 s foram comparados ao grupo obtido por agitação mecânica

(CW_{MS}) utilizando o teste de Mann-Whitney com correção de Bonferroni ($\alpha = 0,0167$). Os resultados mostraram que as amostras obtidas via ultrassom por 60 s ($p = 0,014$) e por 90 s ($p = 0,001$) promoveu redução significativa do tamanho de partícula em relação à agitação mecânica, enquanto o tempo de 30 s não apresentou diferença estatisticamente significativa ($p = 0,089$). Conclui-se que o ultrassom reduz efetivamente as partículas de cera de carnaúba a partir de 60 s de processamento.

Diante desses resultados, optou-se por 60 segundos como tempo otimizado para o processamento ultrassônico da cera de carnaúba. Para as demais amostras (quitosana e breu), o tempo de exposição ao ultrassom foi determinado com base em critérios visuais, interrompendo-se o processamento quando as emulsões atingiram aspecto visual equivalente ao obtido por meio de agitação mecânica. Esta abordagem pragmática justifica-se pela natureza distinta desses materiais, cuja resposta ao ultrassom pode variar em relação à da cera. As análises subsequentes de MEV, portanto, focaram na caracterização morfológica dos filmes produzidos com essas emulsões.

Os valores médios e desvios-padrão do tamanho das partículas de cera de carnaúba, discutidos anteriormente, estão sumarizados na Tabela 7, permitindo uma comparação direta da eficiência dos diferentes métodos de processamento.

Tabela 7 - Tamanho médio e desvio padrão das partículas de CW obtidas via agitação mecânica e ultrassom (30, 60 e 90 s).

Amostra	Tamanho médio (μm)
CW _{MS}	$0,57 \pm 0,41$
CW _{US30s}	$0,5 \pm 0,35$
CW _{US60s}	$0,41 \pm 0,21$
CW _{US90s}	$0,350 \pm 0,25$

5.5.2. Seção transversal dos filmes

A espessura dos filmes obtidos foi determinada a partir da análise das imagens de MEV em secção transversal (Figura 20). Para os filmes compostos apenas por quitosana, as espessuras médias foram de $32,76 \pm 4,79 \mu\text{m}$ para a amostra CS_{MS} e $29,74 \pm 1,20 \mu\text{m}$ para CS_{US}. Nos filmes contendo quitosana e cera de carnaúba, observaram-se valores de $44,83 \pm 3,37 \mu\text{m}$ para CS+CW_{MS} e $52,31 \pm 2,30 \mu\text{m}$ para CS+CW_{US}. Já para as formulações com quitosana e breu, as espessuras médias foram de $67,22 \pm 1,89 \mu\text{m}$ para CS+CO_{MS} e $68,29 \pm 1,76 \mu\text{m}$ para CS+CO_{US}.

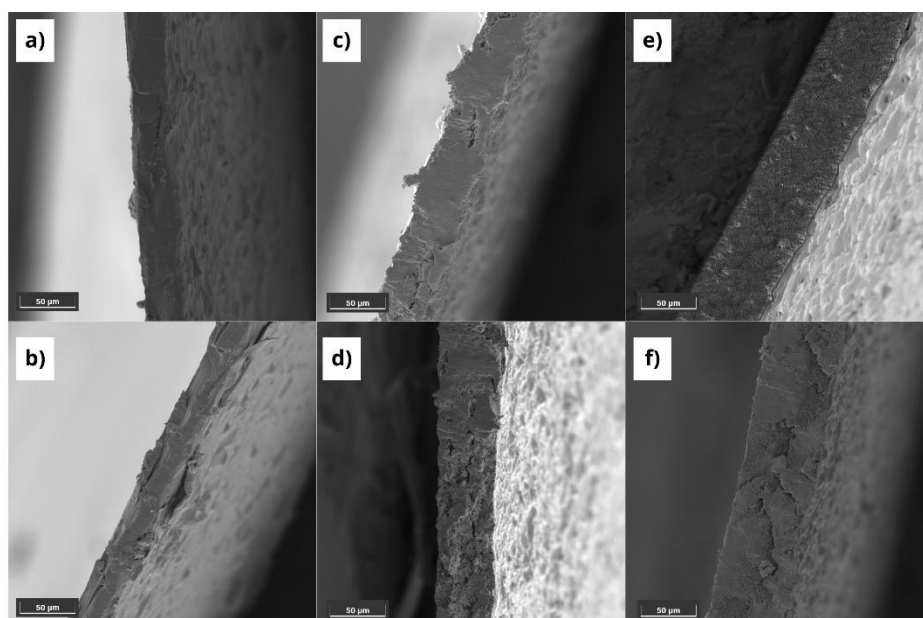


Figura 20 - Imagens de MEV da seção transversal dos filmes CSMS (a), CSUS (b), CS+CW_{MS} (c), CS+CW_{US} (d), CS+CO_{MS} (e) e CS+CO_{US} (f)

Os valores de espessura dos filmes demonstraram uma progressiva elevação com a adição dos componentes à matriz de quitosana: os filmes de CS apresentaram as menores espessuras ($\sim 30 \mu\text{m}$), seguidos pelos filmes com cera de carnaúba (CS+CW, $45\text{-}52 \mu\text{m}$) e, por fim, pelos filmes com breu (CS+CO, $\sim 68 \mu\text{m}$), que exibiram os maiores valores. Esta tendência reflete o aumento da concentração de sólidos nas formulações.

A análise morfológica da seção transversal dos filmes de quitosana pura (Figura 21) revelou que não há diferenças significativas entre as amostras processadas por agitação

mecânica (CS_{MS}) e por ultrassom (CS_{US}). Este resultado é particularmente relevante considerando que o processamento por ultrassom reduz o tempo de preparação da emulsão filmogênica em aproximadamente 98% (de 24 horas para 20 minutos) em relação ao método convencional, demonstrando ser uma alternativa eficiente para obtenção de filmes com características estruturais equivalentes. Ambas as amostras exibiram superfícies livres de poros ou rachaduras macroestruturais, apresentando apenas textura levemente rugosa e pequenos rasgos localizados, provavelmente introduzidos durante o corte para análise no MEV.

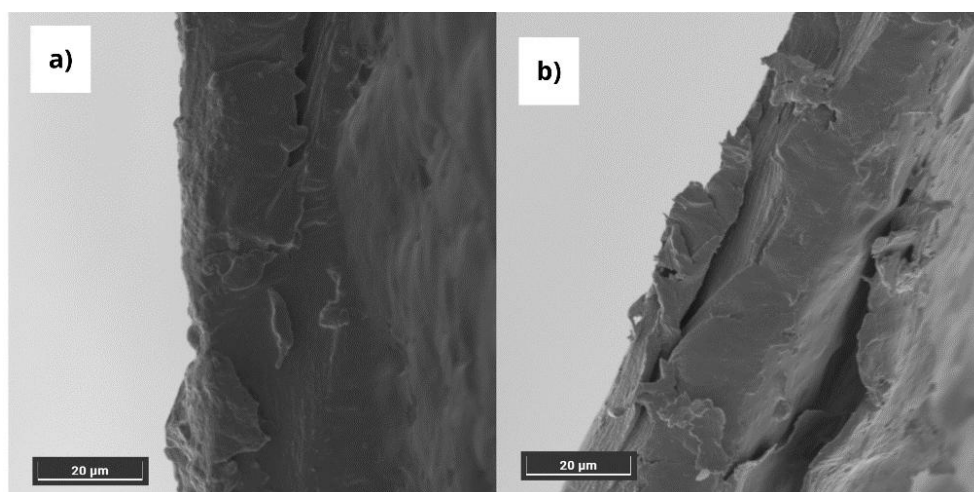


Figura 21 - Imagens de MEV da seção transversal das amostras CS_{MS} (a) e CS_{US} (b)

Para as amostras dos filmes de CS+CW_{MS} e CS+CW_{US} (Figura 22), observa-se que os diferentes métodos de processamento resultaram em morfologias distintas. Os filmes obtidos por agitação mecânica (CS+CW_{MS}) exibiram uma superfície levemente rugosa, porém com uma secção transversal relativamente lisa e homogênea, apresentando apenas poucas rachaduras pontuais como defeitos estruturais. Esta característica provavelmente está associada à reduzida flexibilidade conferida pela adição de cera de carnaúba à matriz de quitosana, tornando o material mais rígido e mais suscetível a fissuras quando comparado aos filmes de quitosana pura.

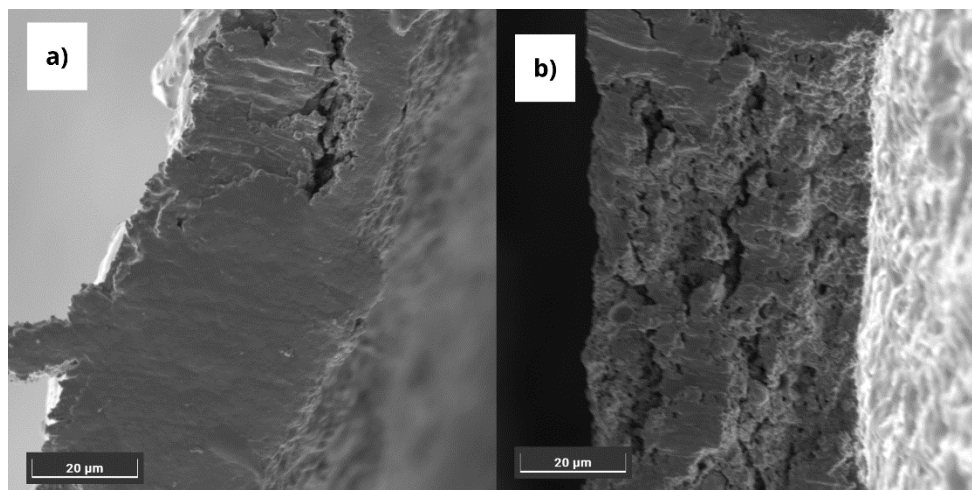


Figura 22 - Imagens de MEV da seção transversal das amostras CS+CW_{MS} (a) e CS+CW_{US} (b)

Em contraste, os filmes processados por ultrassom (CS+CW_{US}) exibiram uma morfologia mais rugosa, com marcante presença de poros e rachaduras distribuídas por toda a estrutura. Esta alteração morfológica pode ser explicada pelo efeito combinado da energia ultrassônica e da natureza hidrofóbica da cera de carnaúba. O ultrassom promove uma dispersão mais eficiente da cera na matriz de quitosana, porém pode induzir a formação de microvazios (Xu et al., 2024).

A presença de poros na estrutura dos filmes CS+CW_{US}, longe de ser uma limitação, constitui uma característica vantajosa para a aplicação como revestimento de sementes com ação nematicida. A natureza controladamente porosa da matriz tem potencial para facilitar a liberação gradual dos compostos ativos nematicidas presentes na cera de carnaúba, permitindo uma difusão sustentada no entorno da semente durante a germinação (Zan et al., 2008). Esta cinética de liberação é crucial para garantir proteção prolongada contra nematoides, especialmente nas fases iniciais do desenvolvimento radicular, quando as plantas são mais vulneráveis. Além disso, os poros atuam como sítios de absorção e retenção de umidade, potencializando a hidratação da semente e a germinação uniforme (Chou et al., 2016; Yadav et al., 2022).

A estrutura porosa também aumenta a área superficial do revestimento, ampliando o contato com o solo e favorecendo a interação com agentes patogênicos (Kagan, 2012). Estudos demonstram que revestimentos porosos à base de polímeros naturais melhoram a eficiência dos

bioativos, pois aumentam a acessibilidade aos compostos nematicidas, enquanto mantêm a proteção física da semente (Boccaccini; Maquet, 2003; Yun et al., 2011). Assim, a morfologia observada no filme CS+CW_{US} alinha-se perfeitamente aos requisitos de um sistema de entrega eficiente para aplicações agrícolas, objetivo desse estudo, em que a liberação controlada e a biocompatibilidade são prioritárias.

Para os filmes contendo breu (CS+CO) (Figura 23), os resultados morfológicos revelaram um comportamento inverso ao observado nos compósitos com cera de carnaúba. O filme processado por agitação mecânica (CS+CO_{MS}) exibiu uma superfície rugosa, com presença significativa de poros, e uma interface distintiva, semelhante a uma película superficial, provavelmente associada à incompatibilidade interfacial e à aglomeração de fases em misturas de polímeros com características hidrofílicas e hidrofóbicas pronunciadas (Bakshi et al., 2020; Mahendra, 2019; Su et al., 2021).

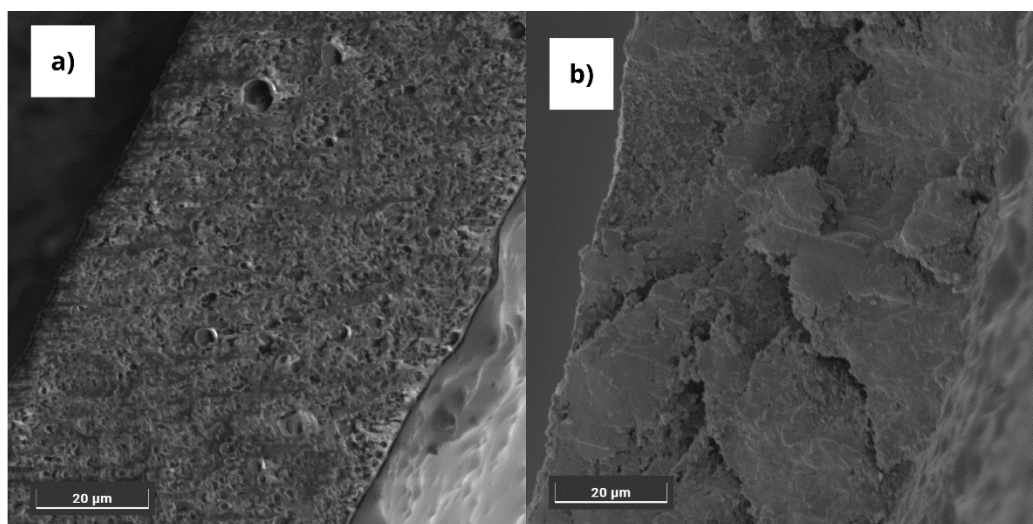


Figura 23 - Imagens de MEV da seção transversal das amostras CS+CO_{MS} (a) e CS+CO_{US} (b)

Em contraste, o filme processado por ultrassom (CS+CO_{US}) apresentou morfologia mais homogênea, com predominância de uma estrutura lamelar e menor presença de poros. A ausência da película superficial observada na amostra CS+CO_{MS} indica uma dispersão mais eficiente do breu na matriz de quitosana, provavelmente devido aos efeitos do ultrassom, que promovem a desagregação de partículas e a compatibilização física entre os componentes

(Humphrey, 2007). Essas diferenças morfológicas destacam a capacidade do ultrassom em mitigar problemas de incompatibilidade em sistemas poliméricos complexos, favorecendo a formação de materiais com microestrutura mais integrada e potencialmente melhor desempenho funcional (Aprilianto et al., 2025; Humphrey, 2007; Wu et al., 2022).

5.5.3. Superfície dos filmes

A análise da morfologia superficial dos filmes de quitosana pura por MEV (Figura 24) revelou diferenças significativas entre os dois métodos de preparo. O filme obtido por agitação mecânica (CS_{MS}) apresentou superfície visivelmente mais rugosa, com a presença de aglomerados e irregularidades que sugerem uma secagem não homogênea durante o processo de formação do filme. Estas heterogeneidades podem estar associadas a uma distribuição menos uniforme das cadeias poliméricas na emulsão filmogênica antes da secagem, resultando em regiões de maior densidade local.

Em contraste, o filme processado por ultrassom (CS_{US}) exibiu morfolologicamente uma superfície mais lisa e uniforme, com ausência dos aglomerados observados na amostra CS_{MS}. Este comportamento pode indicar que a energia ultrassônica promoveu uma dispersão mais eficiente e homogênea das cadeias de quitosana na emulsão, refletindo-se em uma estruturação mais regular durante a evaporação do solvente (Leong; Kentish, 2011; Wei; Cornel; Du, 2021).

A maior uniformidade morfológica da amostra CS_{US} será correlacionada adiante com os resultados de molhabilidade, uma vez que superfícies mais homogêneas e uniformes tendem a apresentar comportamentos de molhamento distintos daquelas com rugosidade acentuada e presença de aglomerados (Gu et al., 2016; Kubiak et al., 2011).

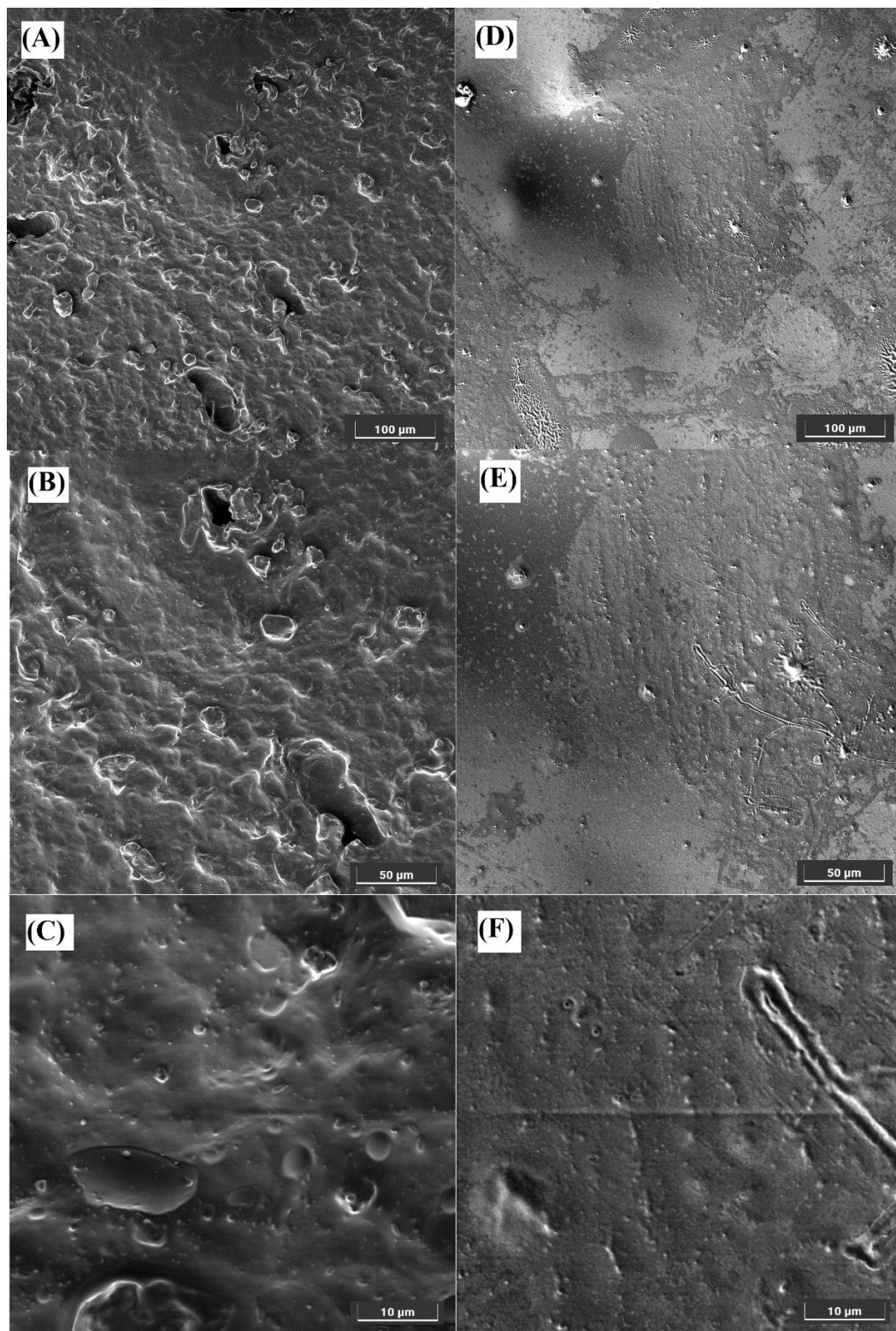


Figura 24 - Imagens dos filmes da amostra CS obtidos via agitação mecânica (a, b, c) e ultrassom (d, e, f).

A análise da morfologia superficial dos filmes contendo quitosana e cera de carnaúba (CS+CW_{MS} e CS+CW_{US}) por MEV (Figura 25) revelou a presença de partículas em ambas as amostras, resultado já esperado uma vez que a formulação de cera de carnaúba utilizada consiste em uma emulsão, diferentemente da quitosana que forma uma solução. No entanto, observaram-se diferenças morfológicas significativas entre os dois métodos de preparo. O filme obtido por agitação mecânica (CS+CW_{MS}) apresentou partículas de formatos variados, distribuídas de forma heterogênea e aparentemente incorporadas à matriz de quitosana. Em contraste, o filme processado por ultrassom (CS+CW_{US}) exibiu partículas com morfologia mais arredondada e uniforme, além de uma distribuição que sugere menor adesão à matriz polimérica.

As partículas arredondadas observadas na amostra CS+CW_{US} podem ser diretamente correlacionadas com as partículas de cera de carnaúba pura apresentadas na Figura 13, na qual se avaliou a influência do tempo de sonicação no tamanho de partícula da emulsão. A morfologia mais uniforme e arredondada indica que o ultrassom promoveu uma redução e homogeneização mais eficiente do tamanho das partículas de cera durante o preparo da emulsão, resultado consistente com os efeitos de cavitação ultrassônica descritos na literatura, que atuam na quebra de agregados e na formação de partículas menores e mais uniformes (Azadi; Nobes, 2022; Mondal et al., 2021). Este comportamento reforça a eficácia do ultrassom não apenas na dispersão da matriz de quitosana, como observado nos filmes puros, mas também na modulação morfológica das partículas da fase dispersa.

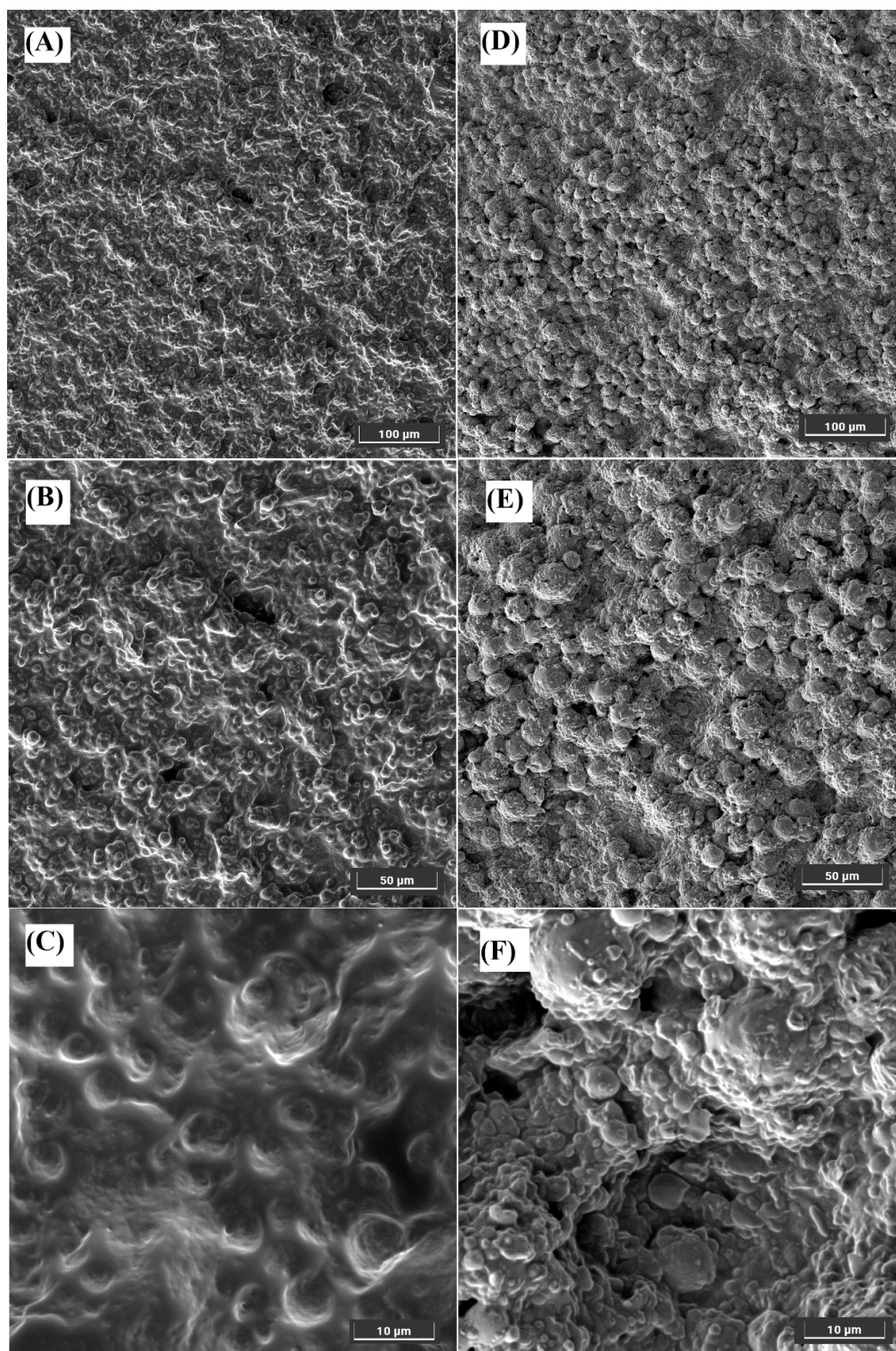


Figura 25 - Imagens dos filmes da amostra CS+CW obtidos via agitação mecânica (a, b, c) e ultrassom (d, e, f).

A análise morfológica da superfície dos filmes contendo quitosana e breu (CS+CO_{MS} e CS+CO_{US}) por MEV (Figura 26) revelou características distintas entre os dois métodos de preparo. Ambas as amostras apresentaram partículas esféricas dispersas na matriz de quitosana, indicando que o breu, assim como a cera de carnaúba, atua como fase dispersa no sistema. No entanto, diferenças significativas foram observadas quanto à distribuição e ao tamanho dessas partículas.

O filme obtido por agitação mecânica (CS+CO_{MS}) exibiu superfície com presença de cavidades ou "buracos" ao longo da matriz (Figura 26a), sugerindo possíveis falhas de coalescência ou regiões de incompatibilidade interfacial entre a quitosana e o breu durante a secagem. Em contraste, o filme processado por ultrassom (CS+CO_{US}) apresentou distribuição visivelmente mais uniforme das partículas na superfície (Figura 26d), indicando que a energia ultrassônica favoreceu uma dispersão mais homogênea da fase hidrofóbica na matriz hidrofílica. Esta observação é consistente com a literatura, que aponta o ultrassom como ferramenta eficaz para reduzir a tensão interfacial e promover a compatibilização física em sistemas poliméricos imiscíveis (Aprilianto et al., 2025; Mondal et al., 2021; Wei; Cornel; Du, 2021; Wu et al., 2022).

Adicionalmente, a análise em maiores aumentos (Figuras 26c e 26f) evidenciou diferenças marcantes no tamanho das partículas de breu: na amostra CS+CO_{US}, as partículas dispersas apresentaram dimensões visivelmente inferiores às observadas na amostra CS+CO_{MS}. Este comportamento corrobora os efeitos da cavitação ultrassônica na quebra de agregados e na redução do tamanho de partículas da fase dispersa, resultando em uma microestrutura mais refinada e potencialmente mais favorável para as propriedades finais do filme (Aprilianto et al., 2025; Mondal et al., 2021).

Analisando a superfície dos filmes contendo quitosana, cera de carnaúba e breu (Figura 27) se observa um comportamento distinto do observado para os filmes vistos anteriormente. Diferentemente do que foi verificado para os filmes com apenas um ou dois componentes, não foram perceptíveis diferenças morfológicas significativas entre as amostras processadas por agitação mecânica (CS+CW+CO_{MS}) e por ultrassom (CS+CW+CO_{US}), tanto em termos de rugosidade superficial quanto no formato e tamanho das partículas dispersas.

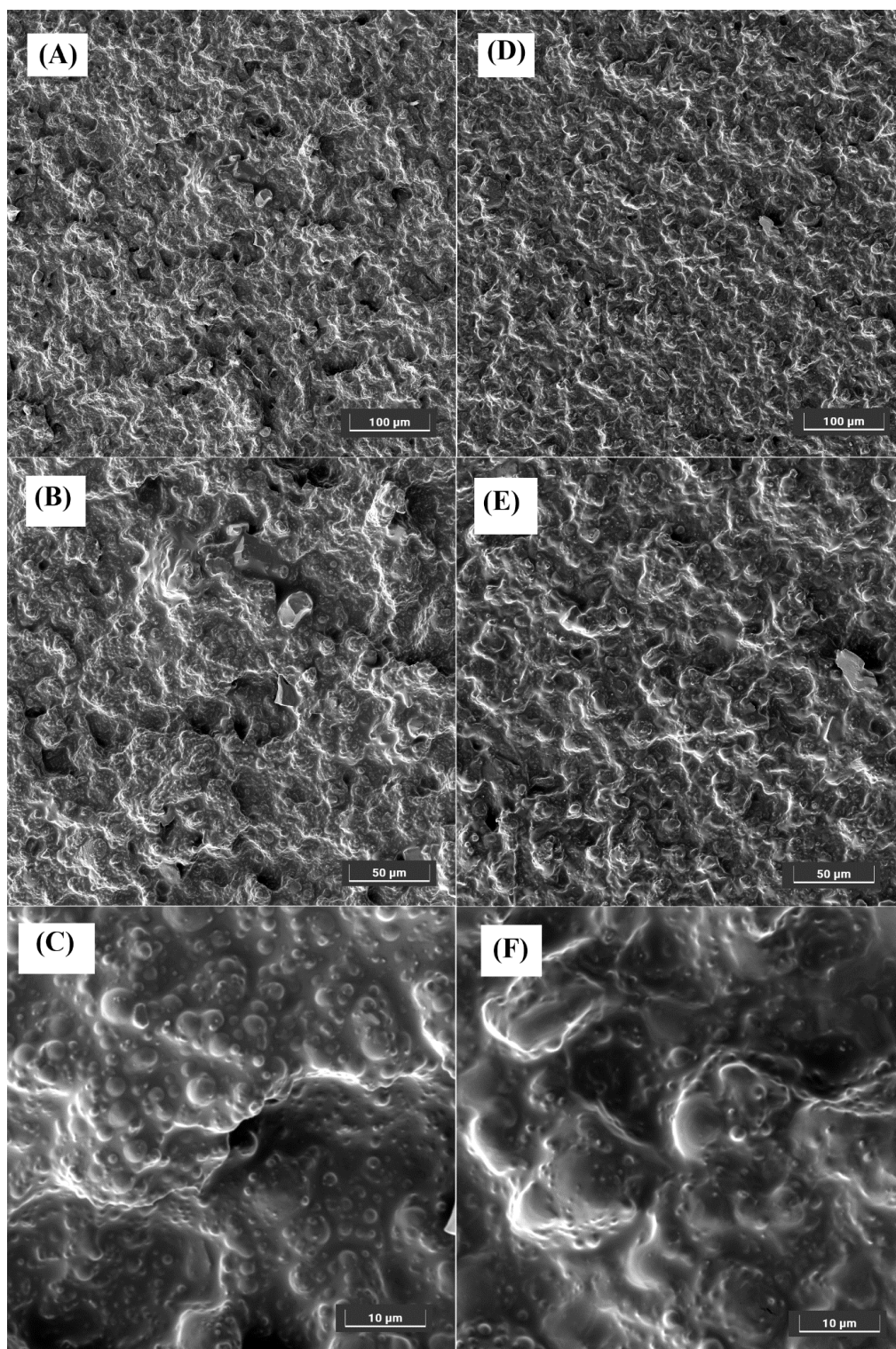


Figura 26 - Imagens da superfície dos filmes da amostra CS+CO obtidos via agitação mecânica (a, b, c) e ultrassom (d, e, f).

Ambas as formulações exibiram superfície rugosa, com presença de algumas cavidades ou "buracos" distribuídos ao longo da matriz. Em maiores aumentos (Figuras 27c e 27f), observa-se que as partículas dispersas apresentam formato arredondado e estão homogeneamente distribuídas na matriz de quitosana, com tamanhos bastante similares entre as duas amostras. Esta similaridade morfológica sugere que, na presença simultânea da cera de carnaúba e do breu, os efeitos do método de preparo sobre a microestrutura superficial tornam-se menos pronunciados, possivelmente devido a interações complexas entre a cera de carnaúba e o breu durante o processo de mistura e secagem.

Estes resultados, assim como os observados para os filmes de quitosana pura (CS_{MS} e CS_{US}), serão correlacionados adiante com os ensaios de molhabilidade, uma vez que a topografia superficial exerce influência direta no comportamento de molhamento dos filmes (Gu et al., 2016; Kubiak et al., 2011).

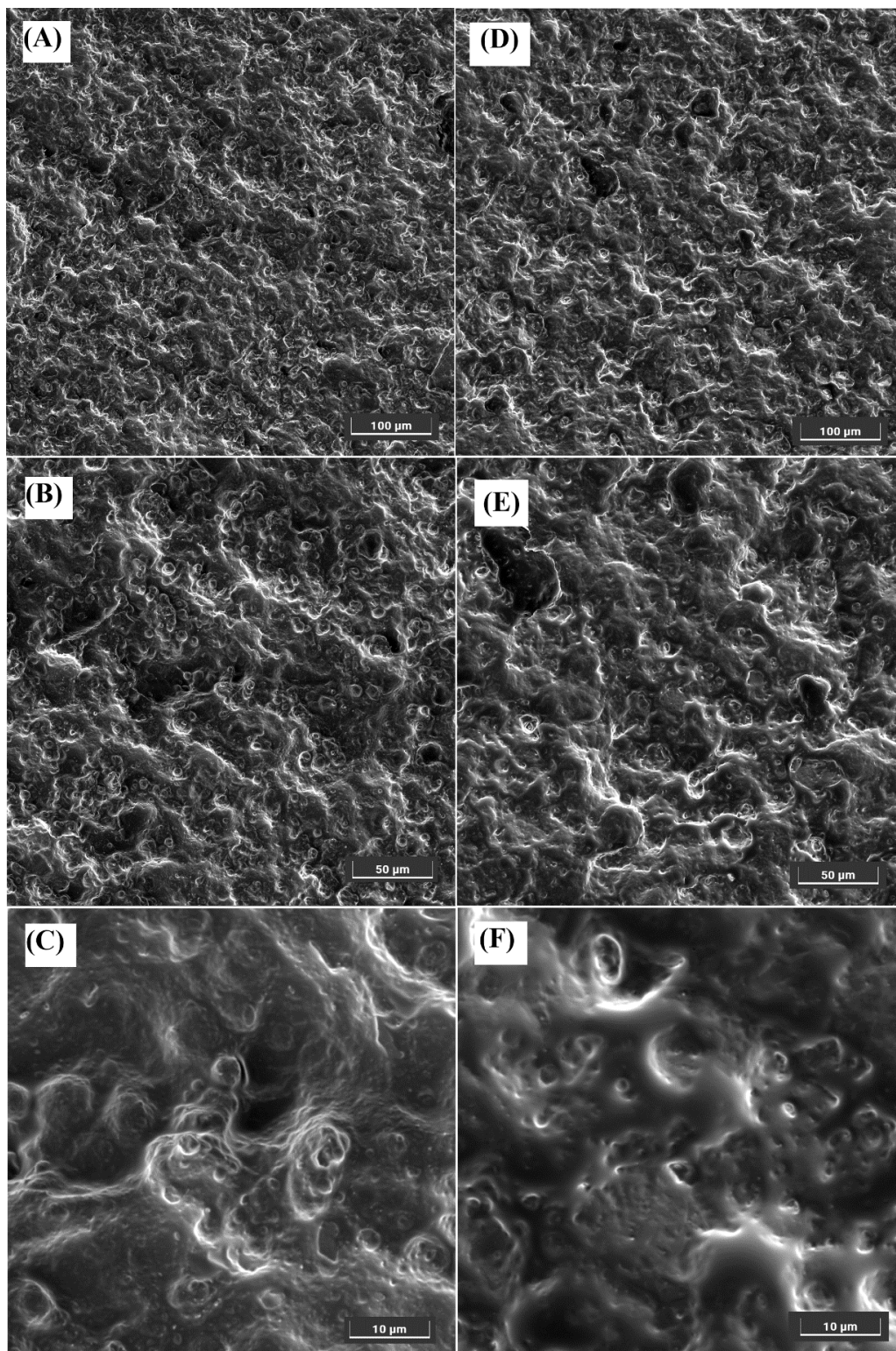


Figura 27 - Imagens da superfície dos filmes da amostra CS+CW+CO obtidos via agitação mecânica (a, b, c) e ultrassom (d, e, f).

5.6. Molhabilidade

A análise do perfil das gotas de água destilada sobre a superfície dos filmes (Figura 28) revelou, de forma geral, um comportamento hidrofílico para a maioria das formulações, evidenciado pelo espalhamento parcial das gotas e ângulos de contato inferiores a 90° . Este resultado era esperado considerando a composição majoritária dos filmes: a quitosana, que constitui 100% das amostras CS e está presente em 66% (v/v) nas formulações com cera de carnaúba e/ou breu, é reconhecidamente um polímero hidrofílico devido à presença de grupos hidroxila e amino em sua estrutura (Almeida et al., 2025; Wu et al., 2022).

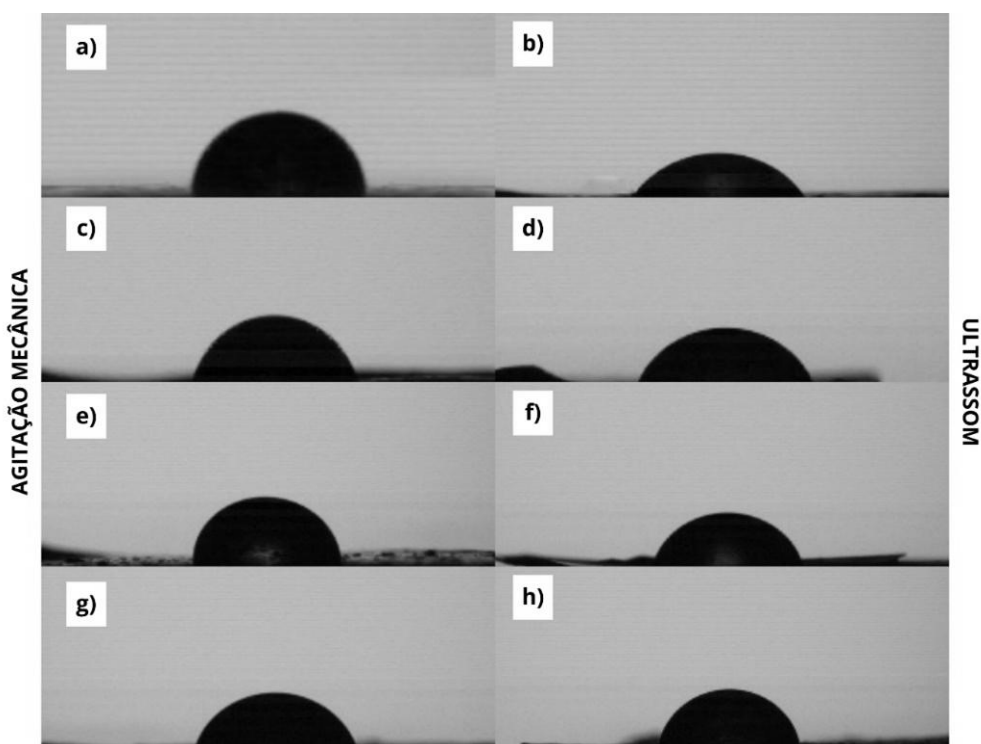


Figura 28 - Perfil das gotas de água sobre os filmes: CS_{MS} (a), CS_{US} (b), CS+CW_{MS} (c), CS+CW_{US} (d), CS+CO_{MS} (e), CS+CO_{US} (f), CS+CW+CO_{MS} (g) e CS+CW+CO_{US} (h).

Embora a cera de carnaúba e o breu apresentem caráter hidrofóbico em sua forma pura, com a cera exibindo hidrofobicidade intermediária e o breu maior hidrofobicidade, a predominância da matriz de quitosana nas misturas foi suficiente para conferir hidrofiliabilidade

aos filmes, com exceção da amostra CS+CO_{MS}, que apresentou ângulo de contato de 91,3°, caracterizando um comportamento levemente hidrofóbico (Dal et al., 2020; Zhang et al., 2023). Este resultado é promissor para a aplicação pretendida, uma vez que revestimentos de sementes requerem capacidade de interação com a água para permitir a hidratação adequada durante a germinação (Kigel, 2017).

Os valores médios dos ângulos de contato, apresentados na Figura 29, evidenciam diferenças significativas entre as formulações e, principalmente, entre os métodos de preparo. Observa-se uma tendência clara de redução do ângulo de contato nas amostras processadas por ultrassom quando comparadas às respectivas formulações obtidas por agitação mecânica, com exceção das amostras CS+CW+CO. Para os filmes de quitosana pura, o ângulo diminuiu de 81,7° (CS_{MS}) para 52,6° (CS_{US}); nos filmes com cera de carnaúba, de 62,1° (CS+CW_{MS}) para 59,0° (CS+CW_{US}); e nos filmes com breu, de 91,3° (CS+CO_{MS}) para 76,0° (CS+CO_{US}). Esta redução consistente indica que o processamento por ultrassom promove modificações na superfície dos filmes que aumentam sua hidrofilicidade, possivelmente relacionadas à morfologia superficial.

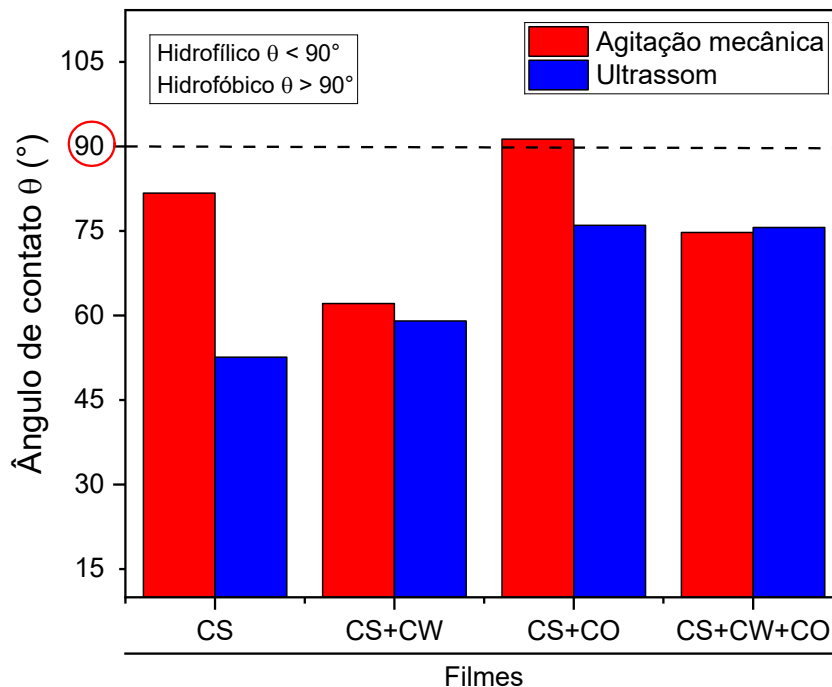


Figura 29 - Ângulo de contato Θ (°) dos filmes, calculado a partir das imagens apresentadas na Figura 22.

A correlação entre os ângulos de contato e as imagens de MEV da superfície dos filmes (Seção 5.5.3) reforça a influência da morfologia no comportamento de molhamento. No caso dos filmes de quitosana pura, a superfície mais lisa e uniforme da amostra CS_{US} (Figura 24d) contrasta com a rugosidade acentuada e a presença de aglomerados na amostra CS_{MS} (Figura 24a).

Nos filmes com breu, a diferença morfológica foi ainda mais pronunciada: a amostra CS+CO_{MS} apresentou partículas maiores e cavidades na superfície (Figura 26a), enquanto a amostra CS+CO_{US} exibiu partículas menores e distribuição mais homogênea (Figura 26d). A redução do ângulo de contato de 91,3° para 76,0° indica que o ultrassom não apenas refinou a microestrutura, mas também atenuou o caráter hidrofóbico conferido pelo breu, provavelmente devido à melhor dispersão e à redução do tamanho das partículas, que minimizam a formação de domínios hidrofóbicos contínuos na superfície.

Notavelmente, as amostras CS+CW+CO_{MS} e CS+CW+CO_{US} não apresentaram diferença significativa nos ângulos de contato (74,7° e 75,6°, respectivamente), em concordância com a similaridade morfológica observada nas imagens de MEV (Figura 27). Este comportamento sugere que, na presença simultânea dos dois componentes, os efeitos do método de preparo sobre a topografia superficial e a distribuição das fases dispersas são atenuados, possivelmente devido a interações entre a cera e o breu que homogeneizam a microestrutura independentemente da rota de processamento.

Em síntese, os resultados de molhabilidade demonstraram que o uso do ultrassom como rota de obtenção das emulsões poliméricas não apenas reduz drasticamente o tempo de preparo (conforme discutido anteriormente), mas também promove modificações morfológicas superficiais que aumentam a hidrofilicidade dos filmes. Este comportamento é altamente favorável para a aplicação como revestimento de sementes, uma vez que a hidrofilicidade é essencial para permitir a absorção de água e o desencadeamento do processo germinativo (Kigel, 2017). Ademais, a capacidade de modular a molhabilidade por meio da escolha do método de processamento abre perspectivas para o ajuste fino das propriedades dos filmes conforme as necessidades específicas de cada cultura ou condição de solo.

5.7. Testes nematicidas

Esta tese insere-se no contexto da busca por alternativas sustentáveis para o controle de nematoides, no entanto, este trabalho tem como objetivo: aprimorar os processos de obtenção de dispersões à base de quitosana, cera de carnaúba e breu por meio de métodos físicos (agitação mecânica e ultrassom), visando eficiência energética e reprodutibilidade; e também desenvolver filmes poliméricos com potencial aplicação agrícola, especificamente como revestimentos de sementes ou biofertilizantes com ação nematicida.

Diante disso, os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10, que detalham a eficácia nematicida das formulações líquidas e sólidas. Os dados revelam o potencial de aplicação prática desses biomateriais no manejo integrado de nematoides, corroborando a premissa inicial de aliar inovação tecnológica à sustentabilidade agrícola.

A análise da Tabela 8, que detalha a atividade nematicida das emulsões de quitosana, cera de carnaúba e breu, obtidas por agitação mecânica (CS_{MS} , CW_{MS} e CO_{MS}), revela um comportamento dose- e tempo-dependente, característico. Analisando a emulsão de quitosana, vemos que no grupo controle (0 g/L), a mortalidade natural de nematoides manteve-se baixa, atingindo apenas 8% após 72 horas, o que valida as condições experimentais. A adição de 1 g/L da emulsão resultou em um aumento significativo de 12% na mortalidade ao longo de 72 horas, totalizando 20%, o que demonstra a efetividade inicial do material. Para a concentração máxima testada (10 g/L), observou-se mortalidade de 50% após 72 horas, sendo que 48% desse efeito já foi observado nas primeiras 48 horas de exposição. Este resultado indica que a maior parte da ação nematicida ocorre nas primeiras 48 horas, sugerindo uma cinética de ação mais rápida em concentrações mais elevadas.

A tendência de saturação observada em concentrações superiores a 6 g/L, em que o incremento na mortalidade se torna menos pronunciado, sugere a existência de um limite de eficiência para esta formulação específica, possivelmente relacionado à saturação dos sítios de interação do polímero com os nematoides ou à limitação à difusão do princípio ativo.

Tabela 8 - Efeito da concentração da emulsão e do tempo de exposição aos nematóides na atividade nematicida das amostras CS_{MS}, CW_{MS} e CO_{MS}.

Tempo de exposição (h)	Mortalidade (%)		
	24	48	72
Concentração (g/L)			
Emulsão CS_{MS}			
0	2	5	8
1	11	15	20
2	15	18	25
4	20	25	25
6	31	38	40
8	32	40	40
10	34	48	50
Emulsão CW_{MS}			
0	8	10	10
2,5	10	15	50
5	18	20	62
10	48	50	65
15	50	52	68
20	50	55	70
25	58	61	70
Emulsão CO_{MS}			
0	5	5	6
5	46	85	90
10	58	90	98
20	62	95	98
30	80	98	100
40	84	100	100
50	98	100	100

Em contraste com os resultados da quitosana (CS_{MS}), a emulsão de cera de carnaúba (CW_{MS}) demonstrou eficácia nematicida superior, ainda que em concentrações mais elevadas. Para a concentração de 10 g/L, a CW_{MS} promoveu mortalidade de 65% após 72 horas, valor 30% superior aos 50% observados para a CS_{MS} na mesma concentração e período. Este resultado evidencia o potencial da cera de carnaúba como agente nematicida mais eficaz do que a quitosana. Para a maior concentração testada (20 g/L), observamos que a emulsão CW_{MS} apresentou eficácia de 70% após 72 h de exposição.

O comportamento dose-dependente é claramente observável, particularmente nas primeiras 24 horas, quando a mortalidade salta de 8% (controle) para 48% em 10 g/L, indicando uma resposta frente aos nematoides rápida. A tendência de saturação acima de 10 g/L sugere que a concentração ótima para esta formulação se situa nesta faixa, balanceando eficácia e consumo de material.

Os resultados referentes à emulsão de breu (CO_{MS}), revelam eficácia nematicida superior à das demais formulações testadas. Com concentração de apenas 5 g/L, observou-se 90% de mortalidade após 72 horas, atingindo 100% de letalidade a partir de 30 g/L. Este desempenho notável, no entanto, suscita uma questão crucial quanto à possível contribuição do solvente (álcool etílico) empregado na obtenção da emulsão. Como detalhado na metodologia, a emulsão de breu foi preparada em álcool etílico, um agente conhecido por apresentar atividade antimicrobiana e potencial efeito sobre nematoides em concentrações elevadas. Assim, a mortalidade expressiva observada pode ser atribuída não apenas aos compostos ativos do breu (ácidos resínicos e terpenos), mas também a um efeito sinérgico ou aditivo do solvente.

Para elucidar este aspecto e isolar o efeito específico do breu, testes complementares com filmes (em que o solvente é completamente evaporado durante a secagem) serão apresentados e discutidos posteriormente. Esta abordagem permitirá avaliar com maior precisão o potencial nematicida intrínseco do breu, livre de interferências do veículo alcoólico.

A fim de facilitar a visualização comparativa do desempenho nematicida das diferentes formulações, os dados das Tabelas 8 foram sintetizados no gráfico da Figura 30. A análise do gráfico permite observar claramente o comportamento já discutido para cada amostra, mas sob uma perspectiva comparativa mais direta. Destaca-se, de imediato, a curva correspondente à emulsão de breu (CO_{MS}), que se diferencia das demais já nas primeiras 24 horas de exposição.

Enquanto as formulações de quitosana (CS_{MS}) e cera de carnaúba (CW_{MS}) apresentam baixa mortalidade neste período inicial, o breu atinge valores expressivos mesmo nas concentrações mais baixas.

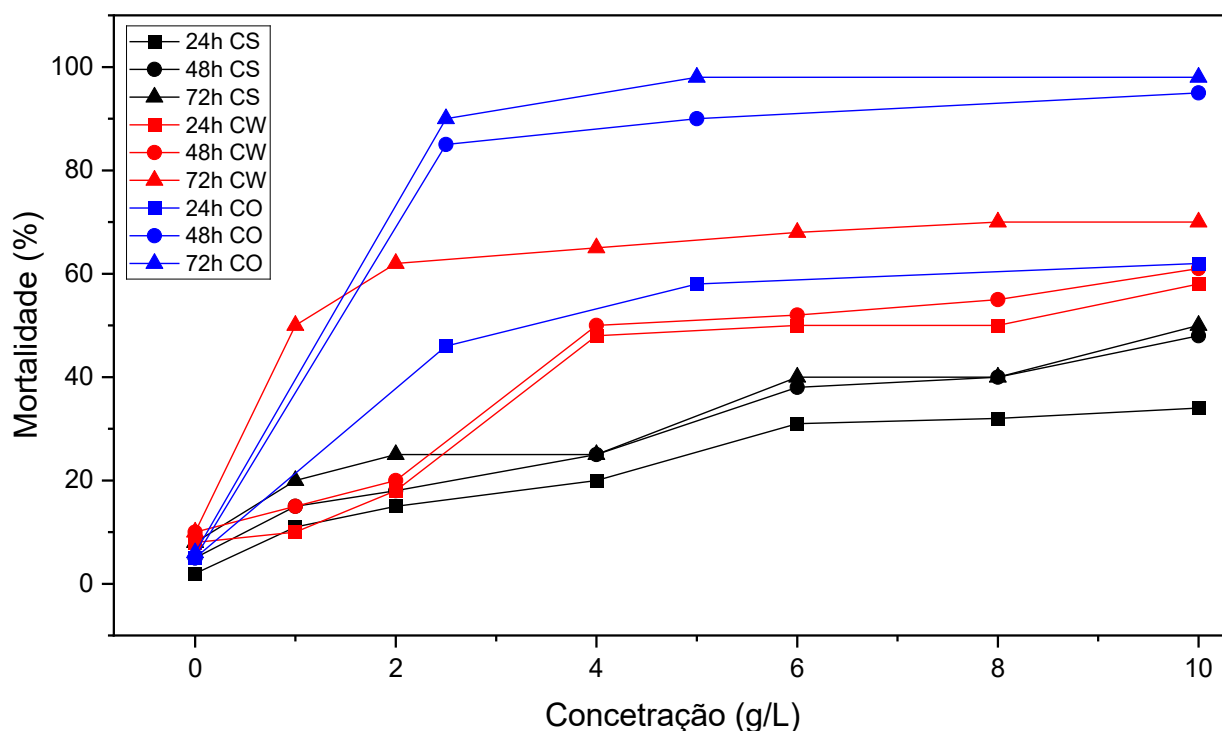


Figura 30 - Efeito das diferentes concentrações das formulações isoladas sobre a mortalidade de nematoides em função do tempo (24, 48 e 72h).

Esta superioridade torna-se ainda mais evidente quando se compara o desempenho das três emulsões em uma mesma concentração, por exemplo, a 10 g/L. Nesta condição, o breu já alcança mortalidade próxima a 100% ao final de 72 horas, enquanto a cera de carnaúba atinge 65% e a quitosana apenas 50%. O gráfico evidencia, portanto, não apenas a maior eficácia intrínseca do breu, mas também sua cinética de ação mais rápida, características que serão posteriormente reavaliadas nos ensaios com filmes para isolamento do efeito do solvente utilizado no preparo da emulsão.

A análise da Tabela 9, referente à emulsão combinada de quitosana e cera de carnaúba ($CS+CW_{MS}$), revela que a formulação atingiu sua eficácia nematicida máxima de 47% após 72

horas na concentração de 15 g/L. Quando comparados aos resultados individuais desses componentes, observa-se que a mistura não produziu um efeito sinérgico, mas sim uma eficácia inferior à de cada componente isolado.

No entanto, a justificativa para o desenvolvimento desta formulação híbrida vai além da eficácia nematicida isolada. Dois aspectos críticos devem ser considerados: a viabilidade de processamento e a multifuncionalidade. Com relação à viabilidade de processamento da cera de carnaúba, quando utilizada isoladamente, não forma filmes coesos, inviabilizando sua aplicação como revestimento de sementes. A quitosana, por sua vez, atua como uma matriz filmogênica eficaz, permitindo a incorporação e fixação da cera na superfície da semente.

Ainda que a eficácia nematicida direta da mistura não supere a dos componentes isolados, a combinação estratégica visa equilibrar processabilidade, funcionalidade e ação integrada, reduzindo limitações práticas de aplicação e ampliando o espectro de proteção.

Os resultados da Tabela 9, referentes à emulsão combinada de quitosana e breu (CS+CO_{MS}), demonstram uma eficácia nematicida excepcional, semelhante à observada para a emulsão de breu puro (CO_{MS}), atingindo 100% de mortalidade após 24 horas de exposição na concentração de 23,33 g/L. Este desempenho reforça a hipótese de que a ação nematicida predominante neste sistema pode estar majoritariamente associada aos compostos do breu e, potencialmente, ao efeito do álcool etílico residual utilizado como solvente na preparação da emulsão. A contribuição do solvente não pode ser descartada, uma vez que o álcool, em concentrações elevadas, é conhecido por sua atividade biocida (Oh et al., 2025).

Um aspecto notável dos dados é a cinética de ação rápida da formulação. A partir da concentração de 4,67 g/L, já se observa uma eficácia de 60% de mortalidade nas primeiras 24 horas, com ganhos marginais nos períodos subsequentes (48 e 72 horas), nos quais a mortalidade atingiu 62% e 65%, respectivamente. Este comportamento saturante sugere que o mecanismo de ação é predominantemente de contato rápido, com efeito letal concentrado nas primeiras horas de exposição.

O mesmo padrão se repete para concentrações superiores: em 9,33 g/L, a mortalidade é de 60% (24h), 65% (48h) e 68% (72h), indicando que a maior parte do efeito nematocida ocorre precocemente. Essa característica é vantajosa para aplicações práticas, pois reduz o tempo necessário para controle efetivo do patógeno. No entanto, a possível influência do álcool

etílico exige cautela na interpretação desses resultados, reforçando a necessidade de avaliação complementar com os filmes, em que o solvente é completamente removido, para isolarmos o efeito intrínseco dos componentes ativos do breu e da quitosana.

Tabela 9 - Efeito da concentração das misturas e do tempo de exposição aos nematóides na atividade nematicida das amostras CS+CW_{MS} e CS+CO_{MS}.

	Mortalidade (%)		
Tempo de exposição (h)	24	48	72
Concentração (g/L)	-		
Mistura CS+CW _{MS}			
0	2	5	5
1,5	2	10	20
3	5	14	25
6	10	20	30
9	23	22	32
12	28	25	43
15	30	30	47
Mistura CS+CO _{MS}			
0	2	2	5
2,33	10	15	40
4,67	60	62	65
9,33	60	65	68
14	82	85	88
18,67	90	92	98
23,33	100	100	100

A representação gráfica dos dados de atividade nematicida para as formulações (Figura 31) evidencia, de forma visualmente clara, a disparidade de comportamento entre as misturas contendo cera de carnaúba (CS+CW) e aquelas contendo breu (CS+CO). Enquanto as curvas da mistura CS+CW concentram-se na porção inferior do gráfico, com mortalidades máximas próximas a 50% mesmo nas concentrações mais elevadas, as curvas da mistura CS+CO

destacam-se na região superior, atingindo 100% de mortalidade já nas primeiras 24 horas para as concentrações mais altas.

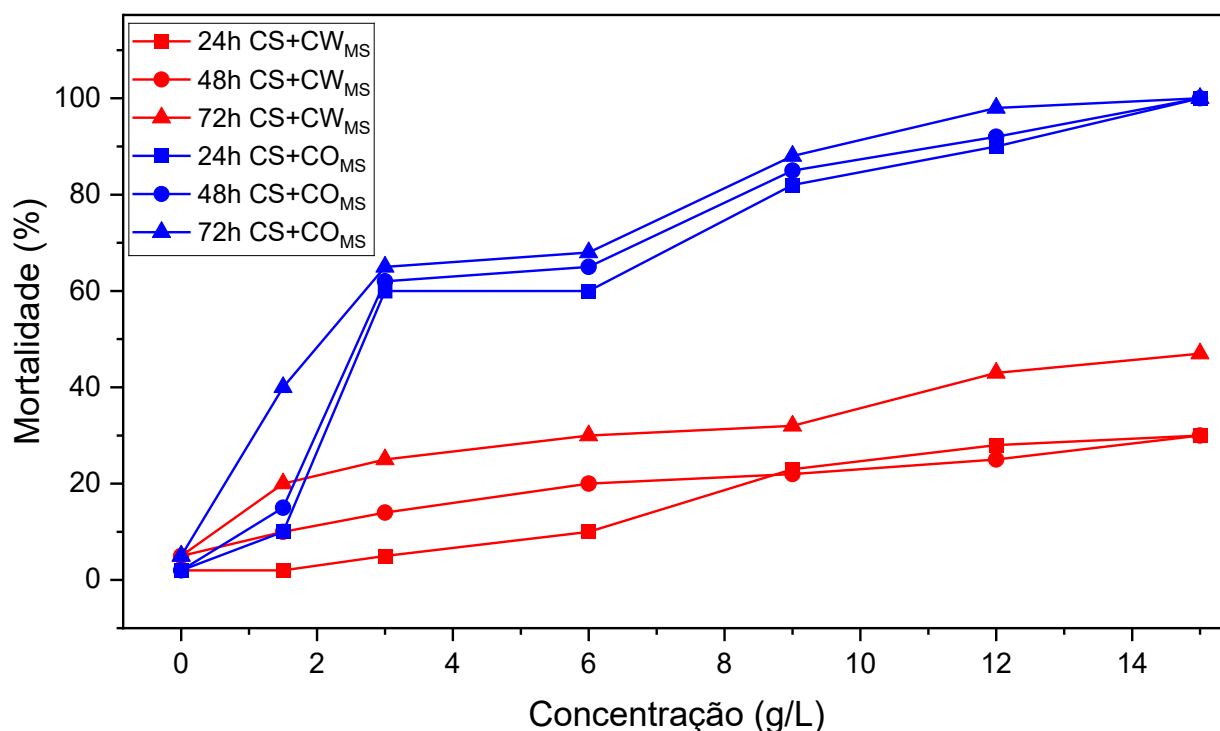


Figura 31 - Efeito das diferentes concentrações das misturas filmogênicas sobre a mortalidade de nematoides em função do tempo (24, 48 e 72h).

Esta diferença visual expressiva reflete não apenas a superioridade intrínseca do breu como agente nematicida, mas também a possível contribuição do solvente alcoólico utilizado em seu preparo, conforme discutido anteriormente. Observa-se ainda que, para a mistura CS+CW, o aumento da concentração da emulsão não se traduz em ganhos proporcionais significativos na mortalidade, com as curvas mantendo-se relativamente próximas entre si e apresentando um patamar de eficácia limitado. Em contrapartida, para a mistura CS+CO, a variação da concentração exerce influência marcante sobre a resposta nematicida: concentrações mais baixas (4,67 e 9,33 g/L) situam-se em patamares intermediários de mortalidade (60-70%), enquanto concentrações superiores a 14 g/L elevam drasticamente a eficácia para 100% já nas primeiras 24 horas. Este comportamento dose-dependente acentuado reforça o potencial da formulação com breu, ao mesmo tempo em que evidencia a necessidade

de investigar, nos ensaios com filmes (livres de solvente), se este efeito pronunciado decorre exclusivamente dos compostos ativos do breu ou se há influência do álcool presente na dispersão.

Diante disso, a Tabela 10 apresenta os resultados dos testes com nematicidas realizados diretamente com os filmes CS+CW_{MS} e CS+CO_{MS}, que demonstram que a eficácia nematicida dos filmes é inferior àquela obtida com a aplicação direta das emulsões, o que era esperado devido à necessidade de liberação dos compostos ativos a partir da matriz sólida. Os filmes contendo breu (CS+CO_{MS}) apresentaram desempenho superior, aumentando a mortalidade nematoide em mais de seis vezes após 72 horas (50% versus 8% do controle). Para o filme com cera de carnaúba (CS+CW_{MS}), o aumento foi de duas vezes (20% versus 10% do controle), equivalente a um incremento de 100% na mortalidade.

Tabela 10 - Atividade Nematicida de Filmes à Base de Quitosana e controle

Filmes	Tempo (h)	Mortalidade do controle (%)	Mortalidade a 5% (g/g) (%)
CS+CW _{MS}	24	1	1
	48	6	10
	72	10	20
CS+CO _{MS}	24	1	1
	48	5	30
	72	8	50

A análise cinética revela que o efeito nematicida do breu é mais rápido e pronunciado: já nas 48 horas, a mortalidade atinge 30%, enquanto a cera de carnaúba atinge apenas 10% no mesmo período. Esta diferença sugere que a liberação dos princípios ativos do breu ocorre de forma mais eficiente ou acelerada em comparação aos compostos da cera, possivelmente devido à maior solubilidade ou à interação diferenciada com a matriz de quitosana. Este resultado levanta a hipótese de que a cinética de liberação é um fator crítico para a eficácia nematicida de filmes poliméricos e justifica investigações futuras, utilizando técnicas como UV-Vis, para

monitorar in vitro a taxa de liberação dos compostos ativos. Tais estudos permitiriam correlacionar a microestrutura dos filmes (observada no MEV) com seu desempenho funcional, orientando o projeto de sistemas de liberação controlada otimizados para aplicação agrícola.

A Figura 32 apresenta a atividade nematicida dos filmes CS+CW_{MS} e CS+CO_{MS} ao longo de 72 horas, permitindo uma análise comparativa direta entre as duas formulações. Observa-se, inicialmente, que nas primeiras 24 horas de exposição, nenhum dos filmes apresentou atividade nematicida significativa, com percentuais de mortalidade equivalentes aos do grupo controle. Este comportamento era esperado, uma vez que, diferentemente das emulsões, os filmes requerem um tempo mínimo para hidratação da matriz polimérica e consequente liberação dos compostos ativos para o meio.

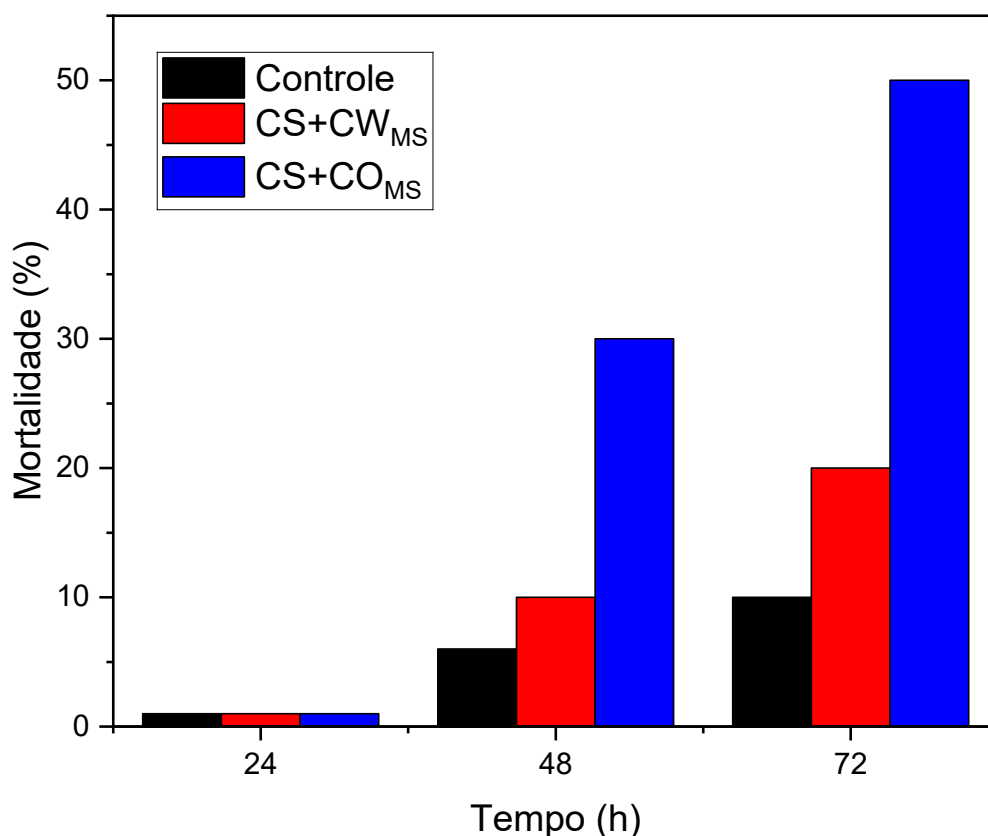


Figura 32 - Atividade nematicida do controle e dos filmes secos (CS+CW_{MS} e CS+CO_{MS}) em função do tempo (24, 48 e 72h).

A partir de 48 horas, no entanto, a atividade torna-se evidente, com o filme CS+CO_{MS} atingindo 30% de mortalidade, enquanto o filme CS+CW_{MS} permanece em patamares próximos a 10%. Esta diferença acentua-se após 72 horas, quando o filme contendo breu (CS+CO_{MS}) alcança 50% de mortalidade, valor mais de seis vezes superior ao controle e 2,5 vezes superior ao observado para o filme com cera de carnaúba (CS+CW_{MS}), que se manteve em 20%. O gráfico evidencia, portanto, não apenas a superioridade do breu como agente nematicida também na forma de filme, mas também a necessidade de um período de latência de pelo menos 48 horas para que os efeitos biológicos se manifestem a partir da matriz sólida.

Este comportamento contrasta com a ação rápida observada para as emulsões e reforça a importância de compreender a cinética de liberação dos compostos ativos em sistemas de revestimento, onde a proteção à semente deve ser prolongada ao longo das fases iniciais da germinação, que variam para diferentes culturas (Abd Ghani et al., 2023; Jardim Amorim et al., 2021; Sharma; Majee, 2023). Essa variável abre espaço para uma investigação futura na combinação de materiais e concentrações diferentes para criar sistemas adequados para determinado tempo de germinação.

Com os resultados obtidos para os filmes CS+CO_{MS}, podemos elucidar que o álcool etílico, utilizado como solvente nas emulsões, teve participação significativa na mortalidade observada anteriormente. A ausência desse composto nos filmes, devido à completa evaporação durante a secagem, permitiu isolar o efeito nematicida intrínseco dos componentes sólidos (quitosana e breu). Este resultado reforça a importância de utilizar filmes, e não apenas emulsões, para avaliar o potencial nematicida efetivo desses materiais.

5.8. Atividade Antimicrobiana

A avaliação qualitativa da atividade antimicrobiana dos filmes frente a *Staphylococcus aureus* (Figura 33) revelou a formação de halos de inibição para todas as formulações testadas após 24 h de incubação, embora com intensidades variáveis.

Observou-se que os filmes contendo breu, CS+CO_{MS} e CS+CO_{US}, (Figura 33c e 33g) destacaram-se dos demais, apresentando halos de inibição mais evidentes e definidos, indicando maior potencial antimicrobiano. De forma mais discreta, porém perceptível, as demais seis formulações também exibiram halos de inibição, ainda que de pequenas dimensões, com

destaque para as amostras CS_{MS} (Figura 33a) e CS+CW+CO_{US} (Figura 33h), que apresentaram halos ligeiramente mais pronunciados em comparação às outras.

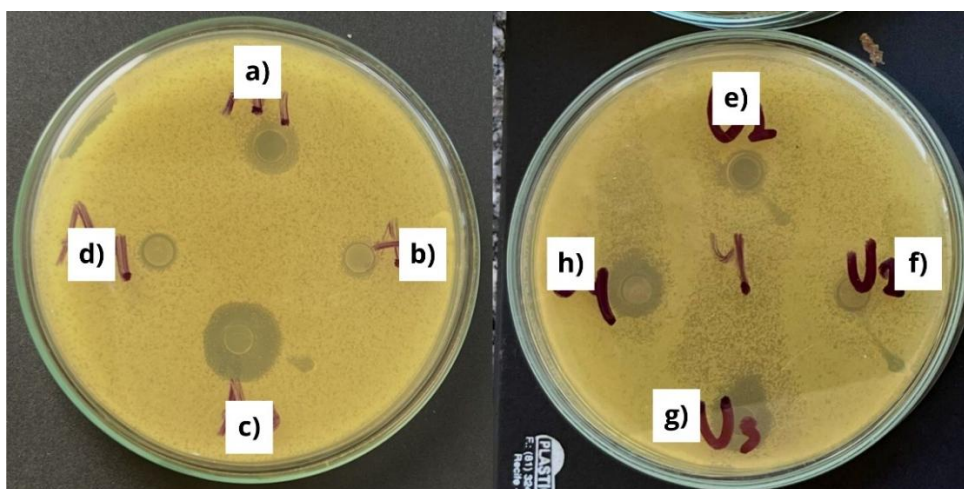


Figura 33 - Placas de cultura de *S. aureus* evidenciando os halos de inibição formados ao redor dos filmes testados após 24 h de incubação. CS_{MS} (a), CS+CW_{MS} (b), CS+CO_{MS} (c), CS+CW+CO_{MS} (d), CS_{US} (e), CS+CW_{US} (f), CS+CO_{US} (g) e CS+CW+CO_{US} (h)

Um aspecto relevante observado durante os testes foi que, em alguns filmes onde houve formação de halo, não se tratava de erradicação completa da bactéria, mas sim de uma inibição considerável do crescimento microbiano na região adjacente ao filme (Figura 34e).

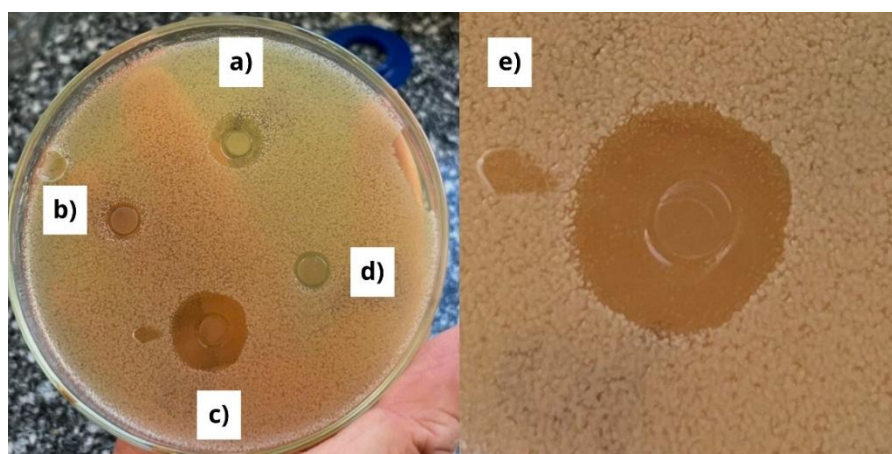


Figura 34 - Parte superior da placa de cultura de *S. aureus* dos filmes CS_{MS} (a), CS+CW_{MS} (b), CS+CO_{MS} (c), CS+CW+CO_{MS} (d) e o destaque para o halo do filme CS+CO_{MS} (e)

É importante destacar que o tempo de resposta para a atividade inibitória observada (24 h) difere do utilizado nos ensaios nematocidas (72 h), refletindo as diferentes dinâmicas e protocolos estabelecidos para cada tipo de ensaio biológico. Os resultados promissores obtidos nesta análise exploratória, particularmente para os filmes contendo breu, indicam a necessidade de aprofundamento da investigação em etapas futuras.

6. CONCLUSÕES

A presente tese demonstrou, de forma abrangente, o potencial de sistemas filmogênicos à base de quitosana, cera de carnaúba e breu como alternativas sustentáveis para o desenvolvimento de revestimentos de sementes com ação nematicida. A integração entre processamento físico (ultrassom), caracterizações e ensaios biológicos permitiu não apenas validar a eficácia desses materiais, mas também compreender as correlações entre morfologia, propriedades de superfície e desempenho funcional.

Do ponto de vista de processamento, o ultrassom consolidou-se como uma rota inovadora e eficiente, reduzindo o tempo de obtenção das emulsões, sem comprometer a integridade química ou térmica dos componentes, conforme confirmado pelas análises de FTIR e DSC. A preservação dos grupos funcionais e da estabilidade térmica assegura que a funcionalidade dos compostos bioativos foi mantida, validando o método como seguro e reprodutível.

As análises morfológicas por MEV revelaram que o método de processamento influencia diretamente a microestrutura dos filmes. Para a quitosana pura, o ultrassom produziu superfícies mais lisas e uniformes, correlacionando-se com a redução do ângulo de contato (de 81,7° para 52,6°) e, portanto, com o aumento da hidrofilicidade. Nos filmes com cera de carnaúba, o ultrassom gerou partículas mais arredondadas e homogêneas, enquanto nos filmes com breu promoveu redução significativa no tamanho das partículas dispersas, evidenciada tanto por DLS quanto por MEV. A formulação ternária (CS+CW+CO) apresentou morfologia semelhante entre os métodos de preparo, o que se refletiu na ausência de variação no ângulo de contato, reforçando a correlação entre topografia superficial e molhabilidade.

Os ensaios de molhabilidade demonstraram que todos os filmes, com exceção do CS+CO_{MS} (91,3°), apresentaram caráter hidrofílico, característica desejável para aplicação em revestimento de sementes, pois favorece a hidratação e germinação. A redução sistemática do ângulo de contato nas amostras processadas por ultrassom (CS_{US}, CS+CW_{US} e CS+CO_{US}) evidencia o papel do processamento na modulação da hidrofilicidade, possivelmente associado à maior uniformidade superficial e à melhor dispersão dos componentes.

Quanto à atividade nematicida, as emulsões demonstraram eficácia dose e tempo dependente, com destaque para o breu, que atingiu 100% de mortalidade em 24 h. No entanto, a contribuição do solvente alcoólico foi elucidada nos ensaios com filmes, nos quais a ausência

de álcool permitiu isolar o efeito intrínseco dos componentes sólidos. O filme CS+CO_{MS} apresentou 50% de mortalidade em 72 h, sendo seis vezes superior ao controle, confirmando o potencial nematicida do breu mesmo quando incorporado à matriz polimérica. Já o filme CS+CW_{MS} alcançou 20% de mortalidade, indicando uma ação mais moderada, porém não desprezível.

Por fim, os resultados obtidos fundamentam a continuidade da pesquisa em direção a estudos de cinética de liberação dos compostos ativos e ensaios em solo com sementes revestidas, bem como a ampliação dos testes biológicos para incluir todas as formulações processadas por ultrassom. A abordagem desenvolvida nesta tese pavimenta o caminho para uma nova geração de insumos agrícolas sustentáveis, alinhados aos princípios da química verde e da economia circular.

7. REFERÊNCIAS

ABD GHANI, Rosnani *et al.* Influence of temperature and variety on seed germination of soybean (*Glycine max* L. Merr) at different germination times. **Acta Agraria Debreceniensis**, n. 2, p. 5–12, 2023.

ABO-ELYOUSR, Kamal A. M. *et al.* Controlling of *Xanthomonas axonopodis* pv. *phaseoli* by induction of phenolic compounds in bean plants using salicylic and benzoic acids. **Journal of Plant Pathology**, v. 104, n. 3, p. 947–957, 2022.

ADEMIR ASSIS HENNING *et al.* **Manual de identificação de doenças de soja.**

AFKHAMIFAR, Aisan *et al.* *Curtobacterium flaccumfaciens* pv. *flaccumfaciens* with antagonistic effect on *Xanthomonas translucens* pv. *cerealis*, plays a dual role in the legumes-wheat rotation system. **European Journal of Plant Pathology**, v. 165, n. 4, p. 611–621, 2023.

AFZAL, Irfan *et al.* Modern Seed Technology: Seed Coating Delivery Systems for Enhancing Seed and Crop Performance. **Agriculture**, v. 10, n. 11, 2020a.

AFZAL, Irfan *et al.* Modern Seed Technology: Seed Coating Delivery Systems for Enhancing Seed and Crop Performance. **Agriculture**, v. 10, n. 11, 2020b.

AGRO BAYER. **9 principais pragas e doenças da cultura da soja.** Disponível em: <<https://www.agro.bayer.com.br/conteudos/doencas-da-soja>>. Acesso em: 20 mar. 2024.

AKHTAR, Mohammad. Approaches to Biological Control of Nematode Pests by Natural Products and Enemies. **Journal of Crop Production**, v. 3, n. 1, p. 367–395, 2001.

ALMEIDA, Carolina L. *et al.* Antifungal edible coatings for fruits based on zein and chitosan nanowhiskers. **Journal of Food Science**, n. October, 2023.

ALMEIDA, Carolina L. *et al.* Development and in vitro hemagglutination studies of chitosan/poly(ϵ -caprolactone) sponges produced by freeze-drying as topical hemostatic agents. **Journal of Materials Science**, 27 set. 2025.

ANEPU, Sarada; DUPPALA, Lohithasu; PRATYUSHA, P. V. Development of hydrophobic carriers based tablets for sustained release of verapamil. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, v. 5, n. 12, p. 125–134, 2015.

APRILIANO, Doni Riski *et al.* Controlled Particle Size Distribution in Ultrasound-Assisted Lithium Carbonate Precipitation. **ACS Omega**, 14 jul. 2025.

ARANAZ, Inmaculada *et al.* Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications. **Polymers**, v. 13, n. 19, 2021a.

ARANAZ, Inmaculada *et al.* Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications. **Polymers**, v. 13, n. 19, 2021b.

ARANAZ, Inmaculada *et al.* **Chitosan: An overview of its properties and applications.** **PolymersMDPI**, , 1 out. 2021c.

ARJOUNE, Youness *et al.* Soybean cyst nematode detection and management: a review. **Plant Methods**, v. 18, n. 1, p. 110, 2022.

AZADI, Reza; NOBES, David S. Hydrodynamic cavitation reduction in semidilute turbulent polymer solution flows. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 952, 10 dez. 2022.

BAKSHI, Prasanna S. *et al.* Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 1072–1083, 2020.

BHAT, Adil Ameen *et al.* Microbes vs. Nematodes: Insights into Biocontrol through Antagonistic Organisms to Control Root-Knot Nematodes. **Plants**, v. 12, n. 3, 2023.

BOCCACCINI, Aldo R.; MAQUET, Veronique. Bioresorbable and bioactive polymer/Bioglass® composites with tailored pore structure for tissue engineering applications. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 16, p. 2417–2429, 2003.

BORTOLOTTI, Orcial Ceolin *et al.* The use of soybean integrated pest management in Brazil: a review. **Agronomy Science and Biotechnology**, v. 1, n. 1, p. 25, 23 jun. 2015.

BUTT, Masood Sadiq *et al.* Fabrication and characterization of carnauba wax-based films incorporated with sodium alginate/whey protein. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 17, n. 1, p. 694–705, 2023.

CAO, Hongwei *et al.* Effect of ultrasonic on the structure and quality characteristics of quinoa protein oxidation aggregates. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 77, p. 105685, 2021.

CHAKKALAKKAL, Nonu Davis *et al.* Electrospun polymer nanocomposite membrane as a promising seed coat for controlled release of agrichemicals and improved germination: Towards a better agricultural prospect. **Journal of Cleaner Production**, v. 377, 1 dez. 2022.

CHANDRIKA, K. S. V. Poorna; PRASAD, R. D.; GODBOLE, Varsha. Development of chitosan-PEG blended films using Trichoderma: Enhancement of antimicrobial activity and seed quality. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 282–290, 1 abr. 2019.

CHARTIER, Coraline *et al.* Tuning the properties of porous chitosan: Aerogels and cryogels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 202, p. 215–223, 31 mar. 2022.

CHEMICALBOOK. **Carnauba Wax, ethoxylated propoxylated**. Disponível em: <https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB01212530.htm>. Acesso em: 22 mar. 2026.

CHEN, Qizhou *et al.* Progress in Research of Chitosan Chemical Modification Technologies and Their Applications. **Marine Drugs**, v. 20, n. 8, 2022.

CHEN, Ye; YE, Ran; LIU, Jun. Understanding of dispersion and aggregation of suspensions of zein nanoparticles in aqueous alcohol solutions after thermal treatment. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 764–770, 2013.

CHOU, Shih-Feng *et al.* Relationships between surface roughness/stiffness of chitosan coatings and fabrication of corneal keratocyte spheroids: Effect of degree of deacetylation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 142, p. 105–113, 2016.

CUI, Jiang-Kuan *et al.* Efficacy Evaluation of Seed-Coating Compounds Against Cereal Cyst Nematodes and Root Lesion Nematodes on Wheat. **Plant Disease**, v. 101, n. 3, p. 428–433, 2017.

CUI, Yi *et al.* Study on the moisture absorption and thermal properties of hygroscopic exothermic fibers and related interactions with water molecules. **Polymers**, v. 12, n. 1, 1 jan. 2020.

DAL, Ahsen Ezel Bildik *et al.* Crude Wood Rosin and Its Derivatives as Hydrophobic Surface Treatment Additives for Paper and Packaging. **ACS Omega**, v. 5, n. 49, p. 31559–31566, 15 dez. 2020.

DE FREITAS, Claisa Andréa Silva *et al.* Carnauba wax uses in food – A review. **Food Chemistry**, v. 291, p. 38–48, 1 set. 2019.

DE S. VICTOR, Rayssa *et al.* 3D nanofibrous structures formed of high content chitosan/PVA and chitosan/PLA blends using air-heated solution blow spinning (A-HSBS). **Journal of Materials Science**, v. 59, n. 35, p. 16768–16788, 2024.

DEVLET, Abdulgani. Modern agriculture and challenges. **Frontiers in Life Sciences and Related Technologies**, v. 2, n. 1, p. 21–29, 30 abr. 2021.

DIAS, Waldir Pereira *et al.* Nematóides em soja: identificação e controle. **Embrapa Soja. Circular Técnica**, v. 76, 2010.

DÍAZ-MONTES, Elsa; CASTRO-MUÑOZ, Roberto. **Trends in chitosan as a primary biopolymer for functional films and coatings manufacture for food and natural products.** **Polymers** MDPI AG, , 1 mar. 2021.

DIMZON, Ian Ken D.; KNEPPER, Thomas P. Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 939–945, 2015.

DO ESPIRITO SANTO PEREIRA, Anderson *et al.* Nanotechnology Potential in Seed Priming for Sustainable Agriculture. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, 2021.

DOS SANTOS, Francisco Klebson Gomes *et al.* Effect of the addition of carnauba wax on physicochemical properties of Chitosan films. *In: Universidade Federal de Sao Carlos*, 2017.

EL HADRAMI, Abdelbasset *et al.* **Chitosan in plant protection**. *Marine Drugs* MDPI AG, , 2010.

FELTON, Linda A. **Mechanisms of polymeric film formation**. *International Journal of Pharmaceutics* Elsevier B.V., , 2013.

GAO, Chengcheng *et al.* Enhancing the Hydrophobicity of Chitosan Films Through Hierarchical Plant Wax Particles and Dilute Chitosan Solution Coatings. *Foods*, v. 14, n. 4, 1 fev. 2025.

GARCÍA, Duban *et al.* Improvements of Thermal and Thermochemical Properties of Rosin by Chemical Transformation for Its Use as Biofuel. *Waste and Biomass Valorization*, v. 11, n. 11, p. 6383–6394, 2020.

GHEORGHE, Daniela *et al.* THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOME MONOTERPENES WITH PHARMACOLOGICAL APPLICATIONS. *Revue Roumaine de Chimie*, v. 67, n. 10–12, p. 549–558, 1 out. 2022.

GODOY, Claudia Vieira; BUENO, Adeney de Freitas; GAZZIERO, Dionisio Luiz Pisa. Brazilian soybean pest management and threats to its sustainability. *Outlooks on Pest Management*, v. 26, n. 3, p. 113–117, 1 jun. 2015.

GOKCE, Yavuz *et al.* Ultrasonication of chitosan nanoparticle suspension: Influence on particle size. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 462, p. 75–81, 1 dez. 2014.

GU, Hanyang *et al.* Investigation on contact angle measurement methods and wettability transition of porous surfaces. *Surface and Coatings Technology*, v. 292, p. 72–77, 2016.

HUMPHREY, Victor F. **Ultrasound and matter-Physical interactions**. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, jan. 2007.

IBGE. **Em julho, IBGE prevê safra de 340,5 milhões de toneladas para 2025**.

JARDIM AMORIM, Deoclecio *et al.* The Use of the Generalized Linear Model to Assess the Speed and Uniformity of Germination of Corn and Soybean Seeds. *Agronomy*, v. 11, n. 3, 2021.

JIMÉNEZ-GÓMEZ, Carmen P.; CECILIA, Juan Antonio. **Chitosan: A Natural Biopolymer with a Wide and Varied Range of Applications**. *Molecules* MDPI AG, , 1 set. 2020.

KAGAN, Bruce L. Chapter 9 - Membrane Pores in the Pathogenesis of Neurodegenerative Disease. *In: TEFLOW, David B. (Org.). Molecular Biology of Neurodegenerative Diseases*. Progress in Molecular Biology and Translational Science. [S.l.]: Academic Press, 2012. v. 107 p. 295–325.

KARLBERG, A. T. Colophony. *In: Handbook of Occupational Dermatology*. Berlin Heidelberg: Springer, 2000. v. 1.

KIGEL, Jaime. **Seed Development and Germination**. New York: Routledge, 2017.

KOL, Rita *et al.* Increasing the Dissolution Rate of Polystyrene Waste in Solvent-Based Recycling. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 12, n. 11, p. 4619–4630, 18 mar. 2024.

KUBIAK, K. J. *et al.* Wettability versus roughness of engineering surfaces. *Wear*, v. 271, n. 3, p. 523–528, 2011.

LEITE, Liliane S. F. *et al.* Electrostatic interactions regulate the physical properties of gelatin-cellulose nanocrystals nanocomposite films intended for biodegradable packaging. *Food Hydrocolloids*, v. 113, p. 106424, 2021.

LEONG, Thomas; KENTISH, Sandra. **The fundamentals of power ultrasound-A review** *Acoustics Australia*. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/267800067>>.

LI, Gen *et al.* Nematodes: an overlooked tiny engineer of plant health. *Trends in Plant Science*, v. 29, n. 1, p. 52–63, 1 jan. 2024.

LIMA, Fábila S. O. *et al.* Nematodes affecting soybean and sustainable practices for their management. *In: Soybean-the basis of yield, biomass and productivity*. [S.l.]: IntechOpen, 2017.

LIU, Dasheng *et al.* Determination of the degree of acetylation of chitosan by UV spectrophotometry using dual standards. **Carbohydrate Research**, v. 341, n. 6, p. 782–785, 1 maio 2006.

LIU, Fengzhen *et al.* 3D crosslinked chitosan for fluoride remediation in industrial wastewater: From structure to performance enhancement. **Separation and Purification Technology**, v. 360, p. 131070, 2025.

LORENZANA, Adrian A. *et al.* Molecularly Shielded, On-Demand, Ultrasound-Cured Polymer Networks. **Macromolecules**, v. 57, n. 14, p. 6465–6473, 23 jul. 2024.

ŁUPINA, Katarzyna *et al.* Controlled release of water-soluble astaxanthin from carboxymethyl cellulose/gelatin and octenyl succinic anhydride starch/gelatin blend films. **Food Hydrocolloids**, v. 123, p. 107179, 2022.

LUSITANA, Silva; SOARES, Andreia. Polimerização dos Ácidos Resínicos : Uma Breve Revisão. v. 30, n. 1, p. 41–52, 2022.

MA, Ying. Seed coating with beneficial microorganisms for precision agriculture. **Biotechnology Advances**, v. 37, n. 7, p. 107423, 2019.

MAHENDRA, Vidhura. Rosin Product Review. **Applied Mechanics and Materials**, v. 890, p. 77–91, abr. 2019.

MANCOO, Allan *et al.* Toward Resolving Heterogeneous Mixtures of Nanocarriers in Drug Delivery Systems through Light Scattering and Machine Learning. **ACS Nano**, v. 19, n. 2, p. 2388–2404, 21 jan. 2025.

MARTINS, Pádua. **Exportações de cera de carnaúba crescem quase 70% em 2024. China é o principal destino.**

MILANOVIC, Jelena *et al.* Carnauba wax microparticles produced by melt dispersion technique. **Chemical Papers**, v. 65, n. 2, p. 213–220, abr. 2011.

MONDAL, Joydip *et al.* **Acoustic cavitation-induced shear: a mini-review.** **Biophysical Reviews** Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 dez. 2021.

NAHROWI, Ridho *et al.* New Encapsulation of Fucoxanthin Isolated from *Cyclotella striata* by Nano Chitosan–Pectin using Ionic Gelation Method. **Science and Technology Indonesia**, v. 9, n. 3, p. 517–528, 1 jul. 2024.

NEVES, Sara C. *et al.* Chitosan/Poly(ϵ -caprolactone) blend scaffolds for cartilage repair. **Biomaterials**, v. 32, n. 4, p. 1068–1079, 2011.

OH, Euna *et al.* Enhanced biocidal efficacy of alcohol based disinfectants with salt additives. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, 1 dez. 2025.

OYEKANMI, E. O.; FAWOLE, B. Nematodes of soybean and their management. **CABI**, p. 325–344, 2010.

PANDIT, Ashish *et al.* A systematic review of physical techniques for chitosan degradation. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications** Elsevier Ltd, , 25 dez. 2021.

PANIS, Carolina *et al.* Evidence on Human Exposure to Pesticides and the Occurrence of Health Hazards in the Brazilian Population: A Systematic Review. **Frontiers in Public Health** Frontiers Media S.A., , 7 jan. 2022.

PAOLETTI, Maurizio G.; PIMENTEL, David. Environmental Risks of Pesticides Versus Genetic Engineering for Agricultural Pest Control. **Journal of Agricultural and Environmental Ethics**, v. 12, n. 3, p. 279–303, 2000.

PARAVAR, Arezoo *et al.* Microbial seed coating: An attractive tool for sustainable agriculture. **Biotechnology Reports**, v. 37, p. e00781, 2023.

PATIL, Jagadeesh; GAUR, Hari S. The effect of root-knot nematode, *Meloidogyne graminicola*, on the quality and vigour of rice seed. **Nematology**, v. 16, n. 5, p. 555–564, 2014.

PENAGOS, Ivana A. *et al.* Carnauba Wax and Beeswax as Structuring Agents for Water-in-Oleogel Emulsions without Added Emulsifiers. **Foods**, v. 12, n. 9, 1 maio 2023.

PEREIRA, Antonio G. B.; MUNIZ, Edvani C.; HSIEH, You Lo. Chitosan-sheath and chitin-core nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, v. 107, n. 1, p. 158–166, 2014.

PEREIRA DIAS ENG AGRÔNOMO, Waldir *et al.* **Nematóides em Soja: Identificação e Controle**. [S.l.: S.n.].

POPESCU, Vasilica *et al.* **Comparative Study of the FTIR Analysis and the Performances of N,N,N-trimethyl Chitosan as Wrinkle-proofing Agent** REV. CHIM. (Bucharest) ♦. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<http://www.revistadechimie.ro1284>>.

RAJAN, M.; RAJ, V. Formation and characterization of chitosan-poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol)-gelatin nanoparticles: A novel biosystem for controlled drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 951–958, 2013.

SÁNCHEZ-MACHADO, Dalia I. *et al.* Chitosan. **Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements**, p. 485–493, 1 jan. 2019.

SARASAM, Aparna; MADIHALLY, Sundararajan V. Characterization of chitosan-polycaprolactone blends for tissue engineering applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 27, p. 5500–5508, 2005.

SHARMA, Eshan; MAJEE, Manoj. Seed germination variability: why do genetically identical seeds not germinate at the same time? **Journal of Experimental Botany**, v. 74, n. 12, p. 3462–3475, 27 jun. 2023.

SIANI, Antonio C.; MORAES, Roseane; VEIGA JUNIOR, Valdir F. Toward Establishing the Productive Chain for Triterpene-Based Amazonian Oleoresins as Valuable Non-Timber Forest Products. **Open Journal of Forestry**, v. 07, n. 02, p. 188–208, 2017.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS**. 7. ed. [S.l.: S.n.].

SMITH, J. H.; WOODHOUSE, J. **The tribology of rosin** *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jmps>.

SOARES, Edson J. **Review of mechanical degradation and de-aggregation of drag reducing polymers in turbulent flows.** *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* Elsevier B.V., , 1 fev. 2020.

SOHAIL, Mariam *et al.* Recent advances in seed coating technologies: transitioning toward sustainable agriculture. **Green Chem.**, v. 24, n. 16, p. 6052–6085, 2022.

SPREY, Layanne Muniz *et al.* **Biopolymers in Seed Coating for Sustainable Agriculture.** *ACS Agricultural Science and Technology* American Chemical Society, , 15 set. 2025.

STEJSKAL, Vaclav; AULICKY, Radek; KUCEROVA, Zuzana. Pest control strategies and damage potential of seed-infesting pests in the Czech stores - A review. **Plant Protection Science**, v. 50, n. 4, p. 165–173, 2014.

SU, Na *et al.* Hydrophobic treatment of bamboo with rosin. **Construction and Building Materials**, v. 271, 15 fev. 2021.

SUSMITA DEVI, L. *et al.* Carnauba wax-based composite films and coatings: recent advancement in prolonging postharvest shelf-life of fruits and vegetables. **Trends in Food Science & Technology**, v. 129, p. 296–305, 2022a.

SUSMITA DEVI, L. *et al.* Carnauba wax-based composite films and coatings: recent advancement in prolonging postharvest shelf-life of fruits and vegetables. **Trends in Food Science & Technology**, v. 129, p. 296–305, 1 nov. 2022b.

SYNGENTA. **CLARIVA PN® - Registrado no Ministério da Agricultura e Pecuária – MAPA sob nº 16917.** [S.l.: S.n.].

TANAKA, Reiko; TOKUDA, Harukuni; EZAKI, Yoichiro. Cancer chemopreventive activity of “rosin” constituents of *Pinus spez.* and their derivatives in two-stage mouse skin carcinogenesis test. **Phytomedicine**, v. 15, n. 11, p. 985–992, nov. 2008.

TELLERIA-MATA, Natasha; VILLANUEVA, Samuel; HENRIQUEZ, Magaly. Obtención De Trementina Y Colofonia a Partir De La Resina De Pino. Estado Del Arte. **Revista Científica A.S.A**, p. 26–42, 2019.

THAKUR, Dhruv *et al.* Optimization and characterization of soybean oil-carnauba wax oleogel. **LWT**, v. 157, 1 mar. 2022.

TUDI, Muyesaier *et al.* **Exposure Routes and Health Risks Associated with Pesticide Application**. **ToxicsMDPI**, , 1 jun. 2022.

TWU, Yawo Kuo; CHEN, Yu Wan; SHIH, Chao Ming. Preparation of silver nanoparticles using chitosan suspensions. **Powder Technology**, v. 185, n. 3, p. 251–257, 10 jul. 2008.

TYUFTIN, Andrey A.; KERRY, Joe P. Gelatin films: Study review of barrier properties and implications for future studies employing biopolymer films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 29, p. 100688, 2021.

USMANOVA, Aizhamal *et al.* Biopolymers as Seed-Coating Agent to Enhance Microbially Induced Tolerance of Barley to Phytopathogens. **Polymers**, v. 16, n. 3, 2024.

WANG, Jianlong; ZHUANG, Shuting. **Chitosan-based materials: Preparation, modification and application**. **Journal of Cleaner Production**Elsevier Ltd, , 25 jun. 2022.

WEBER, Brailyn; KARELS, Sarah; NEELEY, Anne. **Colophony in Dentistry: Routes of Exposure and Reported Reactions**. **Dermatitis**Mary Ann Liebert Inc., , 2025.

WEI, Ping; CORNEL, Erik Jan; DU, Jianzhong. Ultrasound-responsive polymer-based drug delivery systems. **Drug Delivery and Translational Research**, v. 11, n. 4, p. 1323–1339, 1 ago. 2021.

WU, Zhijun *et al.* Ultrasound-assisted preparation of chitosan/nano-silica aerogel/tea polyphenol biodegradable films: Physical and functional properties. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 87, 1 jun. 2022.

XU, Tao *et al.* Enhancing Agrichemical Delivery and Seedling Development with Biodegradable, Tunable, Biopolymer-Based Nanofiber Seed Coatings. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 25, p. 9537–9548, 29 jun. 2020.

XU, Xinxin *et al.* An efficient ultrasound vibration strategy for suppressing intra-bundle pores and regulating pore morphology in carbon fiber-reinforced composites. **Thin-Walled Structures**, v. 205, p. 112532, 2024.

YADAV, Bhupendra Kumar; GIDWANI, Bina; VYAS, Amber. Rosin: Recent advances and potential applications in novel drug delivery system. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, v. 31, n. 2, p. 111–126, 1 mar. 2016.

YADAV, Nisha *et al.* Recent development in nanoencapsulation and delivery of natural bioactives through chitosan scaffolds for various biological applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 220, p. 537–572, 2022.

YAN, Xiao-ning; SIKORA, Richard A.; ZHENG, Jing-wu. Potential use of cucumber (*Cucumis sativus* L.) endophytic fungi as seed treatment agents against root-knot nematode *Meloidogyne incognita*. **Journal of Zhejiang University SCIENCE B**, v. 12, n. 3, p. 219–225, 2011.

YATES, Ping *et al.* Nematocidal Potential of Phenolic Acids: A Phytochemical Seed-Coating Approach to Soybean Cyst Nematode Management. **Plants**, v. 13, n. 2, 2024.

YENEW, Chalachew *et al.* Burden of chemical poisoning and contributing factors in the case of the Amhara Region, Ethiopia. **BMC Public Health**, v. 24, n. 1, p. 2650, 2024.

YUN, Hui-Suk *et al.* Effect of the pore structure of bioactive glass balls on biocompatibility in vitro and in vivo. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 6, p. 2651–2660, 2011.

ZAIM, Nur Syuhadatul Husna Binti Husny *et al.* **Recent Advances in Seed Coating Treatment Using Nanoparticles and Nanofibers for Enhanced Seed Germination and Protection**. **Journal of Plant Growth Regulation** Springer, , 1 dez. 2023.

ZAN, Qingfeng *et al.* Effect of surface roughness of chitosan-based microspheres on cell adhesion. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 2, p. 401–403, 15 nov. 2008.

ZHANG, Ni *et al.* Preparation and characterization of carnauba wax-based particle with hierarchical structure and its use as hydrophobic coating for chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 319, p. 121224, 2023.

ZHANG, Zixi. Comparison and investigation of edible hydrophobic coatings on beeswax and carnauba wax oil gels. **Applied and Computational Engineering**, v. 58, n. 1, p. 237–242, 30 abr. 2024.

ZHOU, Wei; LI, Mengmeng; ACHAL, Vareniam. **A comprehensive review on environmental and human health impacts of chemical pesticide usage. Emerging Contaminants**KeAi Communications Co., , 1 jan. 2025.

ZOU, Yang *et al.* Facile Preparation of Chitosan/Carnauba Wax Emulsion-Based Coatings for Hydrophobic and Oleophobic Cellulose-Based Food Packaging. **Packaging Technology and Science**, v. 37, n. 10, p. 965–974, 1 out. 2024.