

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS POR ELETROFIAÇÃO DE
BIOPOLÍMEROS PARA LIBERAÇÃO MODIFICADA DE NUTRIENTES**

Bruna Aparecida Alexandre

**Toledo – PR
2025**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS POR ELETROFIAÇÃO DE
BIOPOLÍMEROS PARA LIBERAÇÃO MODIFICADA DE NUTRIENTES**

Bruna Aparecida Alexandre

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Douglas Cardoso Dragunski.

Coorientadora: Ariane Regina de Souza Rossin

**Toledo – PR
2025**

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do
Sistema de Bibliotecas da Unioeste

Alexandre, Bruna Aparecida

Obtenção de nanofibras por eletrofiação de biopolímeros para
liberação modificada de nutrientes / Bruna Aparecida Alexandre;
orientador Douglas Cardoso Dragunski; coorientadora Arianne Regina de
Souza Rossin. -- Toledo, 2025.

34 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Toledo) --
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2025.

1. Polímero. 2. Nanofibras. 3. Nutrientes. 4. Germinação.
I. Dragunski, Douglas Cardoso, orient. II. Rossin, Arianne Regina de Souza,
coorient. III. Título.

Sumário

1	Introdução.....	8
2	Objetivo.....	11
2.1	Geral.....	11
2.2	Específicos.....	11
3	Materiais e Métodos	12
3.1	Parâmetros para eletrofiação.....	12
3.2	Caracterização das soluções.....	12
3.2.1	Viscosidade e Condutividade	12
3.3	Caracterização das fibras	13
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	13
3.3.2	Análise Termogravimétrica	13
3.3.3	Calorimetria Exploratória Diferencial	13
3.3.4	Infravermelho com Transformada de Fourier	13
3.3.5	Análise Mecânica.....	13
3.3.6	Carbono Orgânico Total.....	13
3.3.7	Estudo de intumescimento	14
3.3.8	Condutividade e pH	14
3.3.9	Aplicação para germinação de sementes	14
4	Resultados e Discussão	15
4.1	Viscosidade e Condutividade.....	15
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	15
4.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	17
4.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	18
4.5	Infravermelho (FTIR).....	19
4.6	Propriedades Mecânicas.....	20
4.7	Estudo de intumescimento.....	21
4.8	Condutividade e pH.....	22
4.9	Carbono Orgânico Total (TOC)	24
4.10	Germinação das sementes	24
5	Conclusão.....	26
6	Referências.....	27
7	Material Suplementar	30

Lista de Tabelas

Tabela 1: Viscosidade e condutividade das soluções de PVA/Amido, PVA/Amido/NPK, Ecovio® e Ecovio®/NPK.	15
Tabela 2: Valores de temperatura dos eventos térmicos analisados por DSC.	18
Tabela 3: Parâmetros obtidos na análise mecânica das membranas eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.	20

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura química da amilopectina.	9
Figura 2: Estrutura química da amilopectina.	9
Figura 3: Estrutura química do PVA.	9
Figura 4: Estrutura química do PLA.	10
Figura 5: Estrutura química do PBAT.	10
Figura 6: Imagens MEV da membrana PVA/Amido + Ecovio® (R1): a) 1000x; b) 2000x; c) 5000x; d) histograma.	16
Figura 7: Imagens MEV da membrana PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK (F1): a) 1000x; b) 2000x; c) 5000x; d) histograma.	17
Figura 8: Análise termogravimétrica (TGA) e primeira derivada (-dTGA) das membranas eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.	18
Figura 9: Espectros de calorimetria exploratória diferencial das membranas eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.	19
Figura 10: Espectros de infravermelho das membranas eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.	20
Figura 11: Análise mecânica das membranas eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.	21
Figura 12: Capacidade de intumescimento das membranas eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.	22
Figura 13: Condutividade das soluções contendo membrana eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.	23
Figura 14: pH das soluções contendo membrana eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.	23
Figura 15: TOC: Carbono Orgânico Total. TN: Nitrogênio Total. a) PVA/Amido + Ecovio® (R1), b) PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.	24
Figura 16: Sementes germinadas: A) Membrana com nutrientes (F1); B) Membrana sem nutrientes (R1) C) Fertilização convencional.	25

Lista de Equações

Equação 1: Absorção de água $(M_u - M_s) / M_s \times 100$	14
--	----

OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS POR ELETROFIAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS PARA LIBERAÇÃO MODIFICADA DE NUTRIENTES

Bruna Aparecida Alexandre

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver nanofibras eletrofiadas a base de NPK com os polímeros Ecovio®, álcool poli(vinílico) (PVA) e amido catiônico, visando à produção de um material com liberação modificada de nutrientes. O material obtido foi do tipo sanduíche Ecovio/(PVA/Amido)/Ecovio. As fibras foram obtidas por eletrofiação, e caracterizadas por diversas técnicas físicas, químicas e mecânicas. A incorporação do NPK aumentou significativamente a condutividade das soluções (de $0,628 \text{ mScm}^{-1}$ para $9,66 \text{ mScm}^{-1}$ em PVA/Amido), favorecendo a eletrofiabilidade. As fibras com nutrientes (F1) apresentaram menor quantidade de *beads* e diâmetro médio de $503,86 \pm 8,4 \text{ nm}$, comparado a $516,45 \pm 15,04 \text{ nm}$ da referência (R1). A análise mecânica mostrou aumento da tensão de ruptura ($0,71 \text{ MPa}$ vs. $0,36 \text{ MPa}$), alongamento ($41,02\%$ vs. $30,8\%$) e módulo de Young ($6,06 \text{ MPa}$ vs. $2,02 \text{ MPa}$). A condutividade da água indicou liberação rápida dos nutrientes, com pico de $16,19 \text{ } \mu\text{Scm}^{-1}$ em 24 horas. A análise de TOC revelou liberação de até $5,43 \text{ mgL}^{-1}$ de carbono orgânico e $1,47 \text{ mgL}^{-1}$ de nitrogênio em 28 dias. O ensaio de germinação de sementes de alface demonstrou desempenho semelhante ao método convencional, indicando potencial de aplicação agrícola. Apesar dos resultados promissores, melhorias na hidrofobicidade do material são necessárias para prolongar a liberação dos nutrientes.

Palavras-chave: Compósito polimérico; germinação; liberação lenta

OBTAINING NANOFIBERS BY ELECTROSPINNING BIOPOLYMERS FOR MODIFIED RELEASE OF NUTRIENTS

Bruna Aparecida Alexandre

Summary

The present work aimed to develop electrospun nanofibers based on NPK with the polymers Ecovio®, polyvinyl alcohol (PVA) and cationic starch, aiming at the production of a material with modified release of nutrients. The material obtained was of the Ecovio/(PVA/Starch)/Ecovio sandwich type. The fibers were obtained by electrospinning, and characterized by various physical, chemical and mechanical techniques. The incorporation of NPK significantly increased the conductivity of the solutions (from 0.628 mScm⁻¹ to 9.66 mScm⁻¹ in PVA/Starch), favoring electroreliability. The fibers with nutrients (F1) had a lower amount of beads and an average diameter of 503.86 ± 8.4 nm, compared to 516.45 ± 15.04 nm of the reference (R1). The mechanical analysis showed an increase in the breaking stress (0.71 MPa vs. 0.36 MPa), elongation (41.02% vs. 30.8%) and Young's modulus (6.06 MPa vs. 2.02 MPa). The conductivity of the water indicated rapid release of nutrients, with a peak of 16.19 μ Scm⁻¹ in 24 hours. TOC analysis revealed release of up to 5.43 mgL⁻¹ of organic carbon and 1.47 mgL⁻¹ of nitrogen in 28 days. The lettuce seed germination assay demonstrated similar performance to the conventional method, indicating potential for agricultural application. Despite the promising results, improvements in the hydrophobicity of the material are necessary to prolong the release of nutrients.

Keywords: Polymer composite; germination; slow release

1 Introdução

Em 2022 a população mundial atingiu o total de 8 bilhões de pessoas, pela estimativa das Nações Unidas este número deve subir para quase 11 bilhões até 2100, sendo um acréscimo de 3 bilhões em menos de 80 anos. Juntamente ao aumento populacional, a demanda alimentícia cresce exponencialmente, como consequência a esta demanda a utilização de insumos químicos para melhoria da plantação e colheita também recebe grande atenção. [1]

O método convencional de fertilizante apresenta baixa estabilidade térmica, alta solubilidade e pequeno peso molecular, ocasionando em volatilização, escoamento e lixiviação, gerando poluição ambiental, como chuva ácida, eutrofização e aquecimento global. [2] Para atender a necessidade de insumos químicos sem prejudicar o meio ambiente pelo excesso de uso, a agricultura sustentável se faz necessária para manter uma alta produtividade das culturas e proteger o meio ambiente. [3]

Os fertilizantes de liberação controlada (sigla em inglês CRF) vêm tendo um enfoque na comunidade acadêmica, pois fornece um método mais seguro, econômico e eficiente de administração de nutrientes, devido sua característica de disponibilização ao alvo, sustentando assim os nutrientes no solo por mais tempo, ao diminuir lixiviação de nitratos e da volatilização de amônia e óxidos nitrosos, que contribuem para minimizar a poluição ambiental. Estas características ajudam a melhorar a eficiência do uso de nutrientes pela menor frequência de dosagem, diminuição da taxa de aplicação de fertilizantes em 20-30% do valor recomendado para atingir o mesmo rendimento, reduzir os riscos ambientais, diminuindo a taxa de remoção de nutrientes do solo pela chuva ou irrigação. [4]

De acordo com os critérios de CRF do Grupo de Trabalho do Comitê Europeu de Normalização, para um fertilizante ser considerado de liberação lenta, não mais que 15% dos nutrientes podem ser liberados em 24 horas, não mais de 75% podem ser liberados em 28 dias e pelo menos 75% dos nutrientes devem ser liberados durante o prazo de colheita. [5]

A produção dos CRF geralmente ocorre com o revestimento do nutriente com polímeros hidrofóbicos, como polietileno, polissulfona, poliácridonitrila, poliácrito e poliuretano [6–8]. Entre os polímeros biodegradáveis mais populares estão os polihidroxialcanoatos, polilactêdeo, polibutilenoadipato-co-tereftalato ou polímeros à base de amido [3]. A utilização de polímeros biodegradáveis e hidrofóbicos se faz necessária para aplicação de fertilizantes de liberação controlada, impedindo impacto toxicológico e menor interação com o solo por umidade, ocasionando em liberação do nutriente de forma mais prolongada.

As principais características desejadas nestes polímeros incluem biodegradabilidade, biocompatibilidade, baixa toxicidade, alta disponibilidade, baixo preço e hidrofobicidade [9–11]. Uma forma de utilizar estes polímeros, que aumenta a área superficial, é por meio da produção de nanofibras utilizando a eletrospinação, que se trata de uma técnica simples, no qual é fabricado nanofibras a partir de líquidos poliméricos utilizando um campo eletrostático [12].

O foco no desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta está principalmente no estudo da biodegradabilidade das matrizes poliméricas. Entretanto os desafios ainda são observados devido às taxas de liberação rápida, espessura inconsistente dos materiais e transporte ou armazenamento que rompe a

matriz, diminuindo a liberação prolongada. Além do que, muitos métodos apresentam perfis tóxicos elevados durante o processo de degradação. [13]

Portanto, é necessário um método melhorado para encapsulamento de fertilizantes, evitando os desafios observados nos métodos mais convencionais. A eletrofiação atende a estes requisitos, como mencionado anteriormente. Portanto, o objetivo desta pesquisa foi desenvolver um material de liberação controlada por meio da técnica de eletrofiação de uma solução polimérica com os polímeros Ecovio®, Álcool Poli(vinílico) (PVA) e Amido, inserindo nesta matriz polimérica nutriente NPK.

O fósforo, considerado um elemento vital, auxilia no crescimento e ramificação de raízes, no desenvolvimento de flores, brotos, sementes e frutos, implicando em maior rendimento e qualidade da colheita. O potássio melhora a resistência a doenças, pragas e problemas ambientais, como a seca e o frio, também auxilia no tamanho, cor e textura da planta. [14] O nitrogênio é um elemento de vital importância, necessário para o crescimento e a produtividade das plantas, pesquisas demonstraram que a aplicação de fertilizantes nitrogenados influencia as propriedades físico-químicas do solo, afetando a migração de metais e sua disponibilidade no solo [15]. O fertilizante utilizado é da marca *PlantPar*, modelo Flex vermelho, contendo 8% de N, 8% de P_2O_5 e 30% de K_2O .

Em relação aos polímeros utilizado, o amido ocupa o segundo lugar de maior recurso de biomassa do planeta, representando assim um dos recursos renováveis mais importantes para necessidades futuras de uma sociedade sustentável, além de apresentar baixo custo, renovável e biodegradável. Pode ser encontrado em folhas de plantas, caules, raízes, bulbos, nozes, arroz, milho, trigo, mandioca e batata. Amplamente utilizado em setores alimentícios, têxteis, cosméticos, plásticos, adesivos, papel e produtos farmacêuticos [16]. Sua composição é advinda de duas frações: amilopectina (representada na FIG. 1), composta por muitas cadeias curtas ligadas entre si em sua extremidade redutora por um α - (1 $\rightarrow$ 6) glicose; e a amilose (representada na FIG. 2), que é composta essencialmente de α - (1 $\rightarrow$ 4) glicose [17].

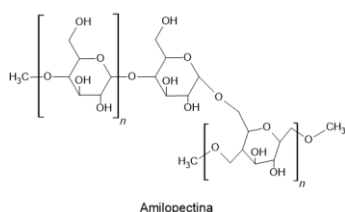


Figura 1: Estrutura química da amilopectina.

Fonte: Autor.

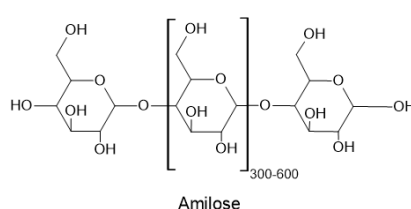


Figura 2: Estrutura química da amilopectina.

Fonte: Autor.

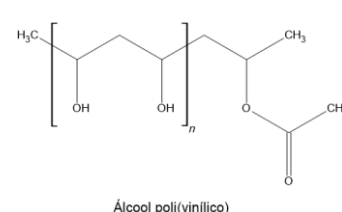
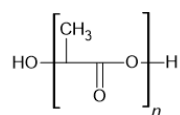


Figura 3: Estrutura química do PVA.

Fonte: Autor.

Dentre os polímeros sintéticos, o álcool poli(vinílico) (estrutura representada na FIG. 3) possui solubilização em água, não toxicidade, não cancerígeno, resistência química e propriedades bioadesivas [18]. Possui aplicações na área industrial, comercial, têxtil, médica e alimentícia, envolvendo resinas, lacas, fio cirúrgicos e aplicações de contato com alimentos [19].

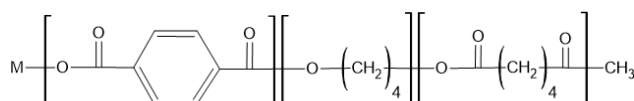
Além do PVA, pode-se destacar o Ecovio®, o qual consiste em uma blenda dos polímeros poli (ácido láctico) – PLA (representado na FIG. 4), e poli (butileno adipato co-tereftalato) – PBAT (representado na FIG. 5). Possui certificações que comprovam sua biodegradabilidade total, sem efeitos adversos na germinação das plantas e baixo teor de metais [20]. Sua aplicação vai desde filmes como sacos de lixo orgânico, até papelão revestido e embalagens rígidas de espuma. [21]



Poli (Ácido Láctico)

Figura 5: Estrutura química do PLA.

Fonte: Autor.



Poli (Butileno Adipato Co-tereftalato)

Figura 4: Estrutura química do PBAT.

Fonte: Autor.

A utilização de amido e PVA ocorre pelo fato de que o amido não apresenta boa eletrofição realizada apenas com o polímero individualmente, pela sua suscetibilidade inerente à água e as fracas propriedades mecânicas dos filmes de amido, o que limita sua aplicação prática pelos grupos hidroxila hidrofílicos e à quebra das ligações de hidrogênio intermoleculares, respectivamente [22]. Pesquisas recentes mostraram que há algumas formas de melhorar estas propriedades dos filmes nanofibras à base de amido, incluindo automontagem de interface, reticulação e mistura [23].

Neste trabalho optou-se pela técnica de mistura, encontrada no trabalho de Zhang et al. (2021) [24] com um resultado muito promissor. Decidiu-se realizar a mistura com PVA, por haver diversos trabalhos que apresentam eletrofição híbrida destes polímeros, e obtiveram bons resultados na área de engenharia de tecidos, curativos e administração de medicamentos; embalagens antibacterianas comestíveis para alimentos; transporte de administração oral de medicamentos; melhora na dispersão de nanocristais de celulose; adsorção; liberação controlada de nutrientes. [6,25–29]

No preparo das soluções poliméricas de PVA/Amido também foi incorporado sorbitol sua função é servir de plastificante, para aumentar a flexibilidade dos filmes poliméricos, isso porque o plastificante penetra nas redes poliméricas, reduzindo as forças intermoleculares coesivas entre as cadeias poliméricas, reduzindo a resistência a tração e aumentando o alongamento da deformação, ou seja, melhorando a flexibilidade. [30]

A incorporação do Ecovio® à solução polimérica é, principalmente, para conceder característica hidrofóbica ao material afim de obter um compósito polimérico, que se trata de um material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades [31] devendo assim apresentar ótima propriedade mecânica, porosidade, partes hidrofóbicas e hidrofílicas, resistência a temperatura e baixo diâmetro, características estas que seguiram os princípios de compósito, onde os polímeros escolhidos construíram as características citadas desejadas.

Mediante ao relatado, este trabalho tem por objetivo desenvolver uma fibra eletrofiada com base de Ecovio®, Álcool Poli(vinílico) e amido, incorporado com nutrientes adequados para aplicação em meio ambiente com intuito de desenvolver liberação controlada.

2 Objetivo

2.1 Geral

Desenvolver um material de liberação modificada pela técnica de eletrofiação por meio de um composto de Ecovio®, PVA e amido com incorporação dos macronutrientes NPK com finalidade de tratamento e germinação de sementes e disponibilidade nutricional para mudas.

2.2 Específicos

- Incorporar os nutrientes em concentração apropriada nas soluções poliméricas, respeitando a eletrofiabilidade das mesmas;
- Caracterizar o material por Microscopia Eletrônica de Varredura; Análise Termogravimétrica; Calorimetria Exploratória Diferencial; Infravermelho com Transformada de Fourier;
- Avaliar as propriedades mecânicas;
- Verificar o intumescimento do polímero;
- Determinar a liberação dos nutrientes em função do tempo por condutividade e avaliar a interferência no pH no meio;
- Utilizar o material para fins germinativos.

3 Materiais e Métodos

As soluções poliméricas foram preparadas separadamente para cada polímero. Para o Ecovio®, marca BASF, 15% (m/v equivalente a 1,5 g) foi dissolvido em 8,5 mL de clorofórmio (*Synth*, pureza 99,80%) e 1,5 mL de dimetilformamida (*Anidrol*, pureza 99,80%), após completa homogeneização da solução (aproximadamente 1h) o fertilizante NPK (5% m/m, 0,075g, marca Plantpar modelo Flex Vermelho) foi incorporado na solução e permaneceu em agitação por 24h. Para o PVA, marca NEON grau de hidrólise 87, 10% (m/v equivalente a 1,35 g) foi dissolvido em 8 mL de água em banho maria a uma temperatura de ~ 90°C por 40 minutos. O amido catiônico (2% m/v equivalente a 0,18 g) foi dissolvido em 1mL de água sem temperatura por 5 minutos. Após completa dissolução as soluções poliméricas de PVA e amido foram misturadas, a esta solução foi adicionado 15% m/m (0,23g) de sorbitol (*Qeel*, P.M.= 182,17, teor= 99%), e o fertilizante NPK (10% m/m, 0,17g).

O fertilizante utilizado possui em sua composição (valores em percentual): N (8), P₂O₅ (8), K₂O (30), S (3), Mg (1), Fe (0,14), B (0,04), Mn (0,04), Cu (0,03), Zn (0,019), Mo (0,009), Ni (0,006), Co (0,002). O fertilizante foi fornecido pela empresa Plantpar Indústria e Comércio de Fertilizantes Ltda, sendo que este projeto é do Programa de Mestrado e Doutorado Acadêmico para Inovação - MAI/DAI, que vincula Universidade e indústria. Os polímeros foram adquiridos comercialmente.

Para melhor desenvolvimento da discussão o material sem adição de nutrientes (referência) será nomeado com sigla R1, enquanto o material com adição de nutriente será nomeado com sigla F1. As caracterizações dos materiais de partida (Ecovio®, PVA, amido catiônico e NPK) estão no item material suplementar (item 7).

3.1 Parâmetros para eletrofição

Alguns fatores influenciam a formação das fibras obtidas quando utilizada a técnica de eletrofição. Dentre eles pode-se destacar o fluxo, a diferença de potencial e a distância entre agulha e o coletor. Os parâmetros, para as fibras de PVA/Amido: fluxo 1 mL/hr; diferença de potencial 14 Kv; distância de 9 cm. Para o Ecovio®: fluxo 1,80 mL/hr; diferença de potencial 12 Kv; distância de 6 cm. A rotação do coletor rotativo foi ajustada em 600rpm para ambas as soluções. A agulha utilizada para ambas as soluções foi agulha convencional de cor preta, com diâmetro de 0,7 mm, que corresponde ao calibre 22G (Gauge). A temperatura da sala de eletrofição ficou na faixa de 17-20°C e a umidade entre 32-36% durante todo período de eletrofição.

Para a produção das membranas eletrofiadas realizou-se o seguinte procedimento: Inicialmente 6,2mL da solução de Ecovio® foi eletrofiada sobre o papel alumínio, depois a eletrofição do Ecovio® foi interrompida e iniciou-se a eletrofição da solução de PVA/Amido (9mL total), em seguida, a solução de Ecovio® restante (3,8 mL) foi eletrofiada sobre a membrana de PVA/Amido. Formando um sistema tipo sanduíche: Ecovio®/(PVA/Amido)/Ecovio®. O principal objetivo seria aumentar o tempo de liberação dos nutrientes, presentes nas membranas de PVA/Amido, com uma barreira de Ecovio®.

3.2 Caracterização das soluções

3.2.1 Viscosidade e Condutividade

A viscosidade foi determinada utilizando viscosímetro Brookfield Digital (Marte®, modelo MVD-20), com precisão de ±2,0%. Foi utilizado o fuso número 3 para solução de PVA/Amido e fuso número 2 para

solução de Ecovio, com velocidades de 30 rpm. O tempo de medida foi de 5 minutos. Para medida de condutividade foi utilizado aparelho condutivímetro de bancada MS Tecnopon, constante de célula (K) de $1 \pm 0,2$, resolução de $0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ e área do eletrodo de $140 \text{ mm} \times (\varnothing) 10 \text{ mm}$. A temperatura das soluções de ambas as medições foi de $25 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3 Caracterização das fibras

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresenta a estrutura geométrica das fibras formadas e sua uniformidade, na qual foram acondicionadas as amostras em uma fita adesiva dupla face de carbono e fixadas em um suporte. Posteriormente, foram metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm. As imagens foram obtidas aplicando uma tensão de aceleração de elétrons variando de 12 a 20 Kv em diferentes aplicações. O equipamento utilizado é da marca ZEISS (modelo EVO MA10). Com as imagens o diâmetro médio foi determinado utilizando o *software* de processamento de imagem *Imagej*, as medidas foram realizadas na ampliação de 4000x realizando 100 medidas para cada fibra.

3.3.2 Análise Termogravimétrica

Análise Termogravimétrica (TGA) foi aplicada para averiguar a estabilidade térmica das blends poliméricas e com o intuito de avaliar as possíveis alterações nas características do polímero. Os dados de TGA foram obtidos utilizando o equipamento termogravimétrico *Perkin Elmer* (modelo STA 6000). Aproximadamente 5 mg das amostras foram aquecida de $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio (N_2) com vazão de 50 mL min^{-1} . Porta amostra de platina.

3.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para observar os eventos térmicos associados a transições físicas e químicas, após o processo de obtenção de fibras. A análise de DSC foi realizada em equipamento *Shimadzu DSC 60*. Aproximadamente 6 mg das amostras foram utilizadas, aquecendo-se de $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Porta amostra de alumínio.

3.3.4 Infravermelho com Transformada de Fourier

O Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizado para observar composição química e estrutura molecular. Os FTIR das membranas produzidas foram obtidos com o módulo de Refletância Total Atenuada (ATR) aparelho *Perkin Elmer*, modelo *Frontier*. Obtendo os espectros no intervalo de número de onda de $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 4 cm^{-1} e um total de 16 acumulações.

3.3.5 Análise Mecânica

Para determinação das propriedades mecânicas dos filmes antes e após a incorporação do óleo é utilizado um texturômetro com célula de carga de 5 N. Amostras retangulares dos filmes poliméricos foram cortadas nas dimensões de 40 mm de comprimento e 10 mm de largura, o teste de tração foi com velocidade de deslocamento 5 mm min^{-1} , a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de 50%. A espessura de cada filme é medida usando um micrômetro de alta precisão. Para cada amostra o ensaio foi realizado em quintuplicata e a média dos parâmetros avaliados obtida.

3.3.6 Carbono Orgânico Total

As medidas Carbono orgânico dissolvido (COD), carbono inorgânico dissolvido (CID) e nitrogênio total dissolvido (NTD) foram realizadas utilizando um analisador de carbono orgânico por espectrometria infravermelho não dispersivo (NDIR) equipado com um mostrador OCT-L (*Shimadzu*, modelo TOC-L) e uma

unidade de medição de nitrogênio total (TNM-L). O carbono orgânico foi obtido pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico. O peso das membranas foi padronizado em 0,0090 g e colocadas em tudo de vidro com 8 mL de água destilada e mantidas em agitação em incubadora à 35°C durante períodos pré-estabelecidos. Após, 3 mL da solução foi diluída em 15 mL de água destiladas e congelada, depois do descongelamento as soluções foram filtradas utilizando membrana para a remoção de particulados (0,80 µm). O teste foi realizado em duplicata nos períodos de 30 minutos, 1, 2, 4, 8, 16, 24 h, 7, 14, 21 dias.

3.3.7 Estudo de intumescimento

O estudo de intumescimento do material foi investigada por imersão em água à temperatura ambiente. Amostras foram recortadas em 20 x 20 mm e cada uma foi colocada em um recipiente contendo 50 mL de solução aquosa. Em tempos determinados o material foi removido da água com pinça metálica, o excesso de água foi escorrido (cronometrado 10 segundos para todos os materiais) e pesado em balança analítica, após o material foi retornado para o recipiente. O peso úmido ($M_{úmido}$, g) e o peso seco inicial (M_{seco} , g) foram registrados e utilizados na determinação do intumescimento de água (%) em cada período por meio da equação 1:

$$\text{Equação 1: Absorção de água } \frac{(M_u - M_s)}{M_s} \times 100$$

O teste foi realizado em triplicata nos períodos de 30 minutos, 1, 2, 4, 8, 16, 24 h, 7, 14, 21, 28, 35, 42 e 49 dias. Após o ensaio as fibras foram removidas da solução aquosa e deixadas em temperatura ambiente para secagem e posterior pesagem.

3.3.8 Condutividade e pH

Amostras foram recortadas em quadrados de 20 x 20 mm, tendo suas massas determinadas e posteriormente adicionadas em erlenmeyer com 50 mL de água. Condutivímetro (marca BEL, modelo W12D) foi utilizado para medir a condutividade da solução em intervalos de tempos pré-estabelecidos. Concomitante, os valores de pH da solução foram medidos utilizando medidor de pH (marca BEL, modelo W3B). O teste foi realizado em triplicata nos períodos de 30 minutos, 1, 2, 4, 8, 16, 24 h, 7, 14, 21, 28, 35 dias.

3.3.9 Aplicação para germinação de sementes

Em bandeja de germinação foi adicionado substrato para planta da marca Carolina Soil, 0,4 de ec modelo 0,74. Em cada divisória foi realizado um buraco de 0,5 cm para acomodar a semente de alface Milena peletizada da marca Sakata. Foi realizado três ensaios: substrato e fertilizante convencional, substrato e polímero eletrofiado com nutrientes, substrato e polímero eletrofiado sem nutrientes. Após a plantação as bandejas foram embilhadas e deixadas em local escuro. Após surgimento de um pequeno broto (levou cerca de 48 horas para todas as bandejas) as bandejas foram colocadas no sol durante todo o dia e irrigadas 2 vezes ao dia até germinarem e estarem prontas para plantação (25 dias). A avaliação para germinação foi realizada por visualização.

4 Resultados e Discussão

4.1 Viscosidade e Condutividade

Os valores de viscosidade e condutividade das soluções de referência e com adição de nutrientes estão representados na TAB. 1.

Tabela 1: Viscosidade e condutividade das soluções de PVA/Amido, PVA/Amido/NPK, Ecovio® e Ecovio®/NPK.

Análises	PVA/Amido	PVA/Amido/NPK	Ecovio®	Ecovio®/NPK
Condutividade (μScm^{-1})	628,00	9660,00	0,86	6,05
Viscosidade (mPa.s)	2761.80	2267.30	75.90	86.00

O aumento significativo da condutividade ($628,00 \mu\text{Scm}^{-1}$ para $9660,00 \mu\text{Scm}^{-1}$ na solução de PVA/Amido e $0,864 \mu\text{Scm}^{-1}$ para $6,05 \mu\text{Scm}^{-1}$ na solução de Ecovio®) com a incorporação do fertilizante NPK é esperado pela alta concentração de íons móveis presentes na solução. O fertilizante utilizado é composto de sais inorgânicos, quando dissolvidos nas soluções eles dissociam em seus íons constituintes, como estes íons possuem carga, há mudança na condutividade iônica. [32]

A mudança de viscosidade da solução de Ecovio não apresentou grandes alterações (75.9 para 86 mPa.s), e essa pequena mudança pode ser justificada pela baixa interação dos sais com o polímero, fazendo as cadeias se aproximarem mais; já a solução de PVA/Amido a diferença foi acentuada (2761.8 mPa.s para 2267.3 mPa.s com adição do NPK). As estruturas do PVA e dos constituintes do amido (observe Fig. 3, 4 e 5) apresenta inúmeros grupos hidroxila (OH) e essas cadeias apresentam extensas ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. A presença dos íons dissolvidos do NPK interagem com os grupos polares dos polímeros, essa interação ocorre também com os grupos hidroxilas por interação íon-dipolo. Essa interação pode competir e enfraquecer as ligações de hidrogênio que foram formadas na solução de PVA/Amido. Essa ruptura nas redes de ligações de hidrogênio pode levar as cadeias poliméricas a se tornarem mais flexíveis, influenciando assim na viscosidade da solução, também relacionado com reticulação entre as cadeias moleculares. [33] A mudança de viscosidade e condutividade podem afetar a eletrofiabilidade dos polímeros influenciando nas suas características, como será visto nas próximas análises.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise MEV é uma ferramenta de imagem que caracteriza amostras para obter informações sobre a morfologia, mediante as possíveis alterações na estrutura e composição do material [34]. Na FIG. 6 e 7 a seguir estão as análises MEV em diferentes ampliações, juntamente dos histogramas das fibras, que foram calculados a partir da ampliação de $2000\times$. Em ambos os materiais (R1 e F1) pode-se observar uma alta quantidade de *beads* e fibras quebradiças, principalmente no material de referência. Os valores de diâmetro foram $516,45 \pm 15,04$ nm para R1 e $503,86 \pm 8,4$ nm para F1. Para ambos os materiais os parâmetros de eletrofição mantiveram-se iguais. A taxa de fluxo elevada pode acarretar diâmetros maiores nas fibras, bem como formação de *beads*, isso porque a tensão aplicada pode não ser suficiente para romper a tensão superficial da gotícula, gerando instabilidades nos jatos, os *beads* também podem ser explicados por uma baixa viscosidade e baixa condutividade iônica da solução polimérica [35]. Na TAB. 1 para solução de Ecovio® puro esses parâmetros (viscosidade e condutividade) são inferiores, principalmente para condutividade.

Para a solução de PVA/Amido ao fazer uma comparação de antes e depois da adição do NPK, antes a condutividade é inferior, mas a viscosidade é maior, assim, podemos supor, mediante aos resultados dos

MEVs, que ao adicionar o NPK à solução de PVA/Amido aumentou a condutividade e diminuição da viscosidade tornando a solução mais eletrofiável, por isso observamos uma quantidade de *beads* e irregularidade inferior comparado com a fibra de referência. Deve-se destacar que para cada solução polimérica haverá uma condição mais ideal para eletrofiar.

Como na fibra R1 obteve-se um diâmetro maior e uma grande quantidade de *beads* podemos concluir que o alto fluxo empregado e a tensão não foram adequados para a obtenção de uma fibra uniforme, já na fibra F1 esses parâmetros foram mais bem selecionados, resultando em uma fibra com menos *beads* e diâmetro menor, além da solução polimérica apresentar maior condutividade iônica por conta dos íons presentes dos nutrientes, o que influenciou em uma menor quantidade de *beads* pelo aumento de carga que auxiliou no transporte do polímero com maior estiramento.

No trabalho de Kemper (2022) [35] a autora realizou eletrofiação biaxial de Ecovio® com PVA, na análise MEV calculou-se o diâmetro apenas do PVA e apenas do Ecovio®, sendo $255 \pm 8,6$ nm e $749 \pm 17,4$ nm, respectivamente. Nas FIG. 6 e 7 c pode-se observar claramente fibras mais finas e fibras mais grossas, como o Ecovio® apresenta diâmetro maior, as fibras mais grossas são referentes a este polímero, enquanto as fibras mais finas são referentes ao PVA, como o padrão segue a referência citada podemos admitir que a adição do amido a solução de PVA não alterou as características morfológicas do material. Já na FIG. 6 e 7 b pode-se observar que os *beads* são advindos principalmente das fibras mais grossas, ou seja, do Ecovio®.

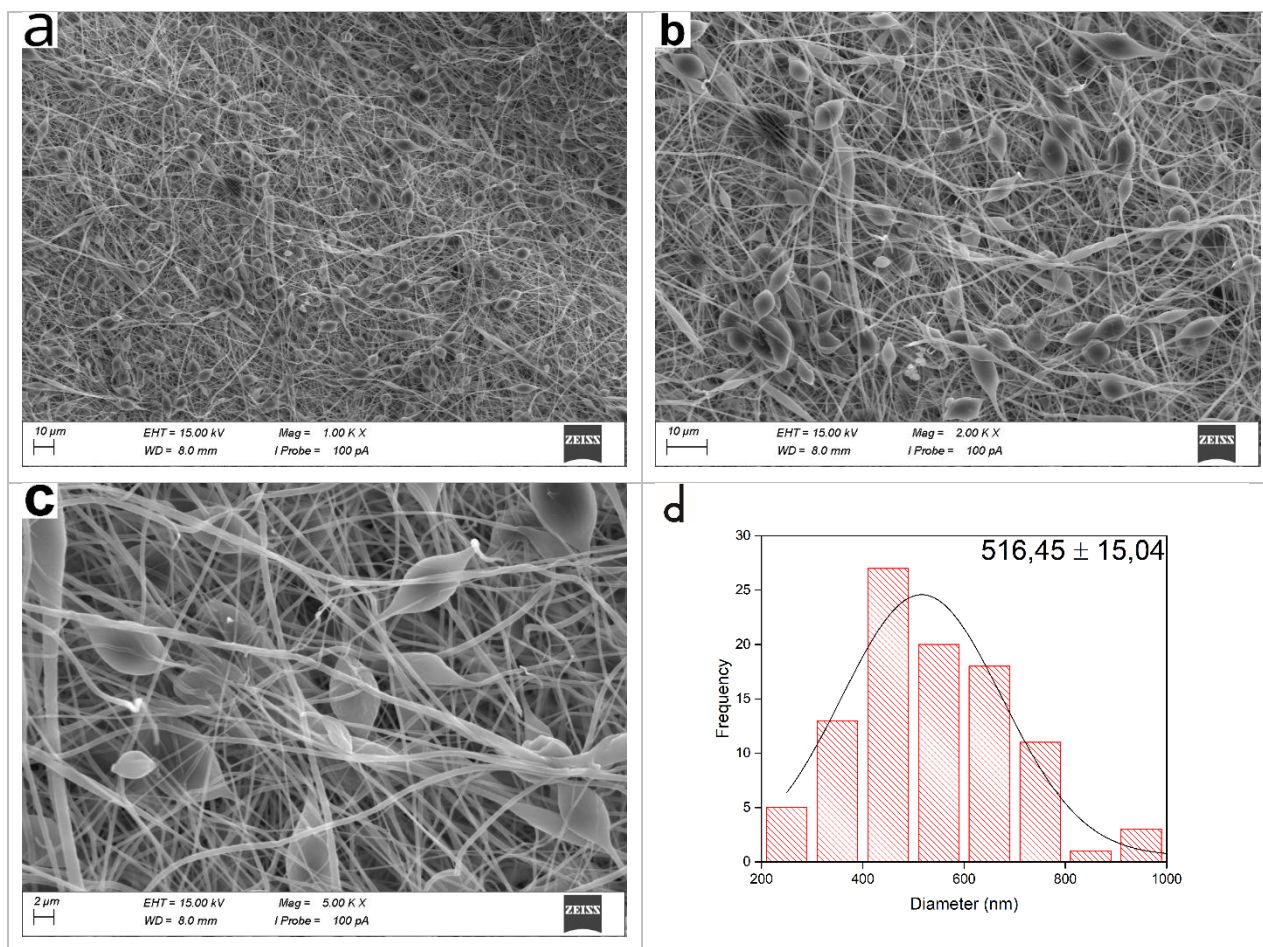


Figura 6: Imagens MEV da membrana PVA/Amido + Ecovio® (R1): a) 1000x; b) 2000x; c) 5000x; d) histograma.

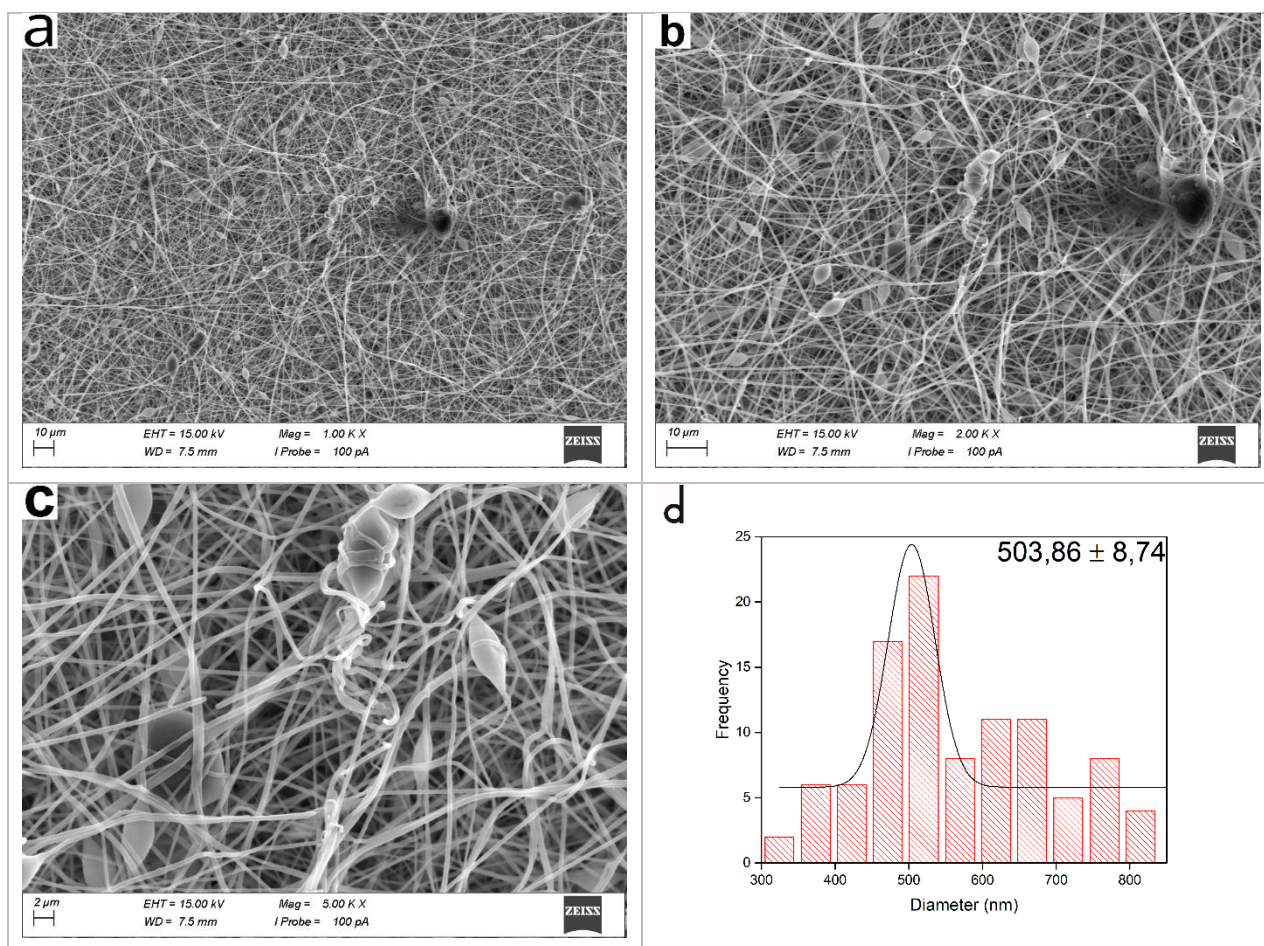


Figura 7: Imagens MEV da membrana PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK (F1): a) 1000x; b) 2000x; c) 5000x; d) histograma.

4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na FIG. 8 pode-se observar os dois eventos térmicos das mantas eletrofiadas, o primeiro em 303,8 e 280°C (R1 e F1, respectivamente) corresponde à degradação do PLA, e o segundo em 405,4 e 401,2 °C (R1 e F1, respectivamente) referente ao PBAT [36]. No início do ensaio (até 240°C) o material R1 havia degradado apenas 2,98% e o material F1 apenas 4,35%, provavelmente referente a água residual presente no material. Ao fim do ensaio (904°C) o R1 degradou 99,20% enquanto o F1 degradou 96,66%. Ambos os materiais seguiram exatamente padrão de degradação observado em trabalhos que realizaram degradação por temperatura utilizando PBAT/PLA [37,38], e como pode ser observado no material suplementar FIG. 1S, indicando que PVA/Amido não influenciou na estabilidade térmica do material, isso era esperado, pois os materiais foram incorporados fisicamente. Na primeira parte do ensaio (até 350°C) o R1 apresentou a temperatura de degradação ligeiramente a frente do F1, e, após 470°C, apresentou uma faixa de temperatura menor. O primeiro evento térmico corresponde ao PLA e o segundo ao PBAT. Como o R1 precisou de uma maior temperatura inicialmente para degradar do que ao final do ensaio, pode-se concluir que no R1 houve uma maior interação com o PLA do que com o PBAT, aumentando assim sua estabilidade térmica no início do ensaio. Consequentemente, o F1 teve uma maior interação com o PBAT do que com o PLA, por isso apresentou ligeira estabilidade térmica superior no final do ensaio. Isso pode ser atribuído ao aumento das interações interfaciais dentro da matriz da mistura, resultando em estrutura mais robusta com mais resistência a temperatura.

Grupos éster estão presentes no Ecovio® (observar FIG. 4 e 5), e majoritariamente no PBAT, os nutrientes NPK pode interagir com esse grupo, podendo gerar interações fracas ou até mesmo sendo um

obstáculo entre as cadeias poliméricas, o que geraria uma reorganização na estrutura, podendo levar assim a um potencial aumento na estabilidade térmica do material (discussão realizada no item 4.1 sobre reticulação), o que explica essa maior estabilidade térmica do F1 ao final do ensaio (referente ao PBAT). A adição do NPK a solução polimérica promoveu modificação no comportamento térmico das fibras, provocando mudanças nas interações poliméricas devido a presença dos sais dos nutrientes.

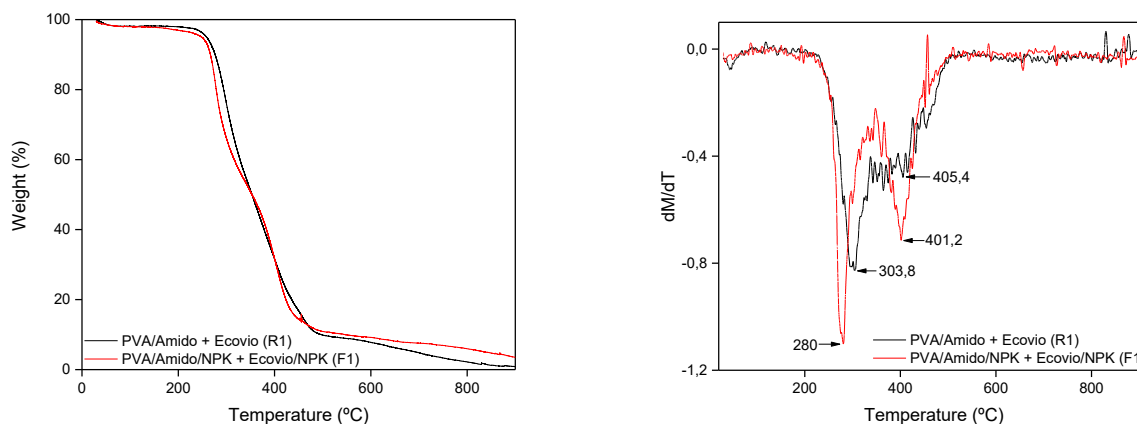


Figura 8: Análise termogravimétrica (TGA) e primeira derivada (dM/dT) das membranas eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.

4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O termograma das membranas eletrofiadas estão representados na FIG. 9. São observados quatro eventos térmicos, todos endotérmicos. As temperaturas dos eventos térmicos são apresentadas na TAB. 2 a seguir.

Tabela 2: Valores de temperatura dos eventos térmicos analisados por DSC.

Amostra	T_{g-PLA}	T_{m-PLA}	T_{m-PVA}	Degradation 1	Degradation 2
PVA/Amido + Ecovio (R1)	73,60	152,28	183,22	250,16	294,80
PVA/Amido/NPK + Ecovio/NPK (F1)	53,00	152,44	177,50	253,92	285,10

T_{g-PLA} : Transição vítrea do PLA; T_{m-PLA} : Fusão do PLA; T_{m-PVA} : Fusão do PVA.

Os valores de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m) do PLA podem variar de 50-80°C e 160-180°C, respectivamente [39]. O valor de fusão do PVA varia entre 160-190°C [40]. Valores acima de 250°C correspondem a degradação térmica, primordialmente do PVA e do amido [41]. T_{g-PLA} : Para ambos os materiais o valor ficou na faixa esperada, entretanto o R1 ficou em uma temperatura significativamente superior ao F1, essa alteração induz restrição nos segmentos amorfos da cadeia de PLA o que levou ao aumento da temperatura de transição vítrea para R1, como no F1 isso não ocorreu, podemos concluir que os compostos presentes no NPK tiveram deslocamento para fase PBAT, o que corrobora com a análise de TGA feita anteriormente. T_{m-PLA} : Os valores encontrados são semelhantes entre si, mas ligeiramente inferiores aos encontrados na literatura, isso indica que o PLA também teve uma modificação na conformação, tornando-o menos cristalino, requisitando assim menos temperaturas para fundir, isso pode torná-lo um pouco menos rígido. T_{m-PVA} : Ambos resultados estão dentro da faixa esperada e são próximos entre si. Degradação: Os valores são relativamente semelhantes entre si e dentro do valor esperado (+250°C) indicando que o

material foi degradado e que o NPK incorporado ao PVA/Amido não alterou significativamente a degradação destes polímeros.

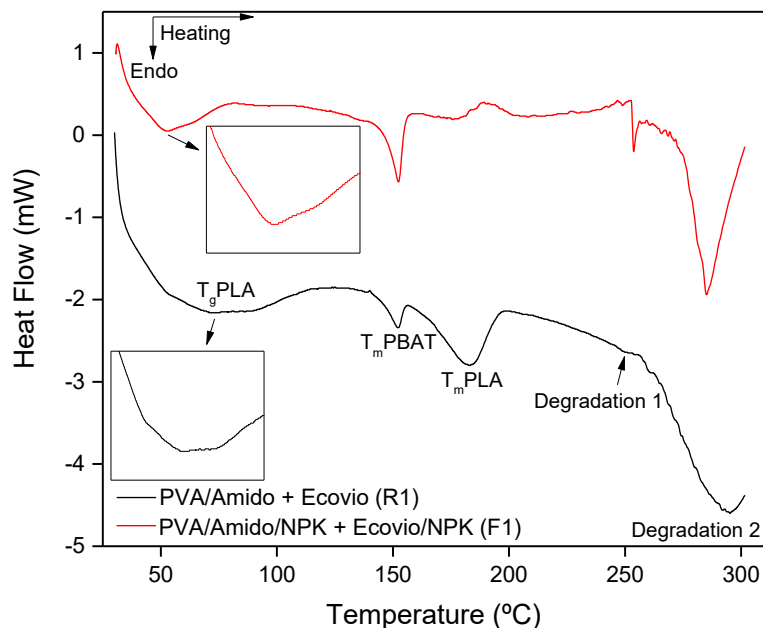


Figura 9: Espectros de calorimetria exploratória diferencial das membranas eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.

4.5 Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR das membranas eletrofiadas com e sem nutrientes são apresentadas na FIG. 10. As bandas que representam a parte PLA são encontrados em 1182, 1384 e 1754 cm^{-1} , atribuídos a estiramento vibracional C – O – C, deformação C – H e C = O, respectivamente. Para o PBAT são atribuídas as bandas em 727 cm^{-1} vibração plana C – H do anel benzênico, 1270 e 1712 cm^{-1} estiramento C – O, 1410 e 1453 cm^{-1} deformação angular das ligações CH_2 . As bandas entre 2854 e 2994 cm^{-1} são vibrações assimétricas CH_3 ; e o pico em 3375 cm^{-1} característico de –OH. [42,43]

A única banda que teve diferença significativa após a adição dos nutrientes em 3375 cm^{-1} para R1 e 3406 cm^{-1} para F1, essa alteração pode estar relacionada com interação entre os nutrientes NPK com as hidroxilas, onde os sais do NPK puxam a hidroxila para si, dificultando a vibração do OH, precisando de maior energia, deslocando essa banda para um comprimento de onda maior para o F1, o que corrobora com as análises térmicas e análise mecânica a seguir. As demais bandas a diferença entre um material e outro não superou 1 cm^{-1} . A intensidade das bandas também não apresentou diferença significativa, apenas as bandas 3375 cm^{-1} para R1 e 3406 cm^{-1} para F1.

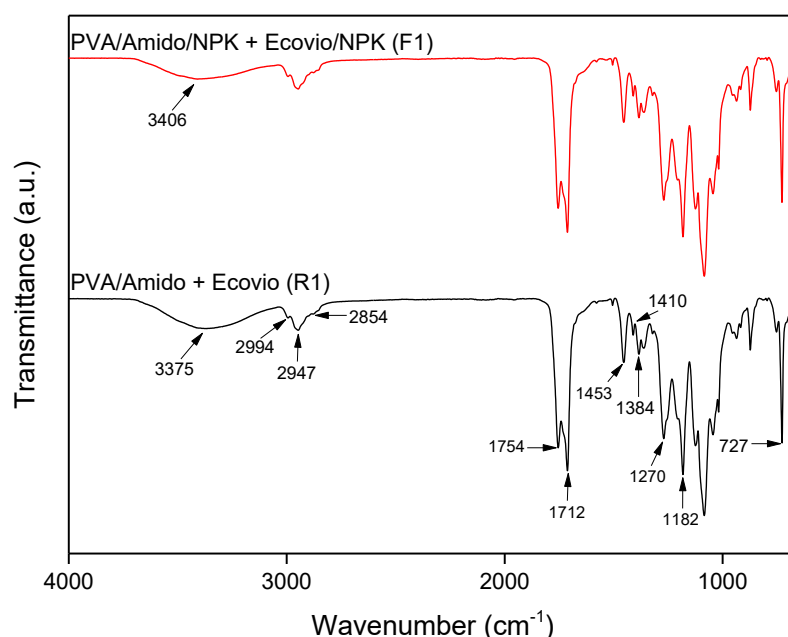


Figura 10: Espectros de infravermelho das membranas eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.

4.6 Propriedades Mecânicas

Na TAB. 3 estão os valores de resistência, alongamento na ruptura e módulo de elasticidades. Todos os valores são uma média aritmética dos testes realizados em quintuplicata, os ensaios que mais se aproximaram dos valores da média foram plotados e estão representados na FIG. 11.

Tabela 3: Parâmetros obtidos na análise mecânica das membranas eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.

Amostra	Tensão de Ruptura (Mpa)	Alongamento (%)	Módulo de Young (MPa)
PVA/Amido + Ecovio (R1)	0,36 ± 0,06	30,8 ± 5,24	2,02 ± 5,38x10 ⁻³
PVA/Amido/NPK + Ecovio/NPK (F1)	0,71 ± 0,06	41,02 ± 4,10	6,06 ± 0,03

Fonte: A autora.

Quanto maior a tensão de ruptura, maior módulo de Young e menor o alongamento, mais rígida e densamente empacotada é a membrana [44]. O F1 apresentou todos os parâmetros maiores em comparação com o R1, indicando uma melhora nas propriedades mecânicas com a adição dos nutrientes. Para a tensão o valor foi o dobro, para o módulo de Young o triplo, e para o alongamento 1,33 vezes (F1 em vantagem à R1). Como para tensão e módulo de Young o valor foi significativamente maior e para alongamento a diferença não foi tão acentuada, podemos concluir que as propriedades mecânicas do material F1 foi melhorada consideravelmente em comparação com o R1. Estes dados corroboram com o MEV, DSC e TGA, que demonstra a interação entre os nutrientes com os polímeros. Também corrobora com a discussão referente a reticulação, onde as interações entre as cadeias moleculares observadas com a adição dos nutrientes faz o material ter uma conformidade diferente, gerando maior flexibilidade.

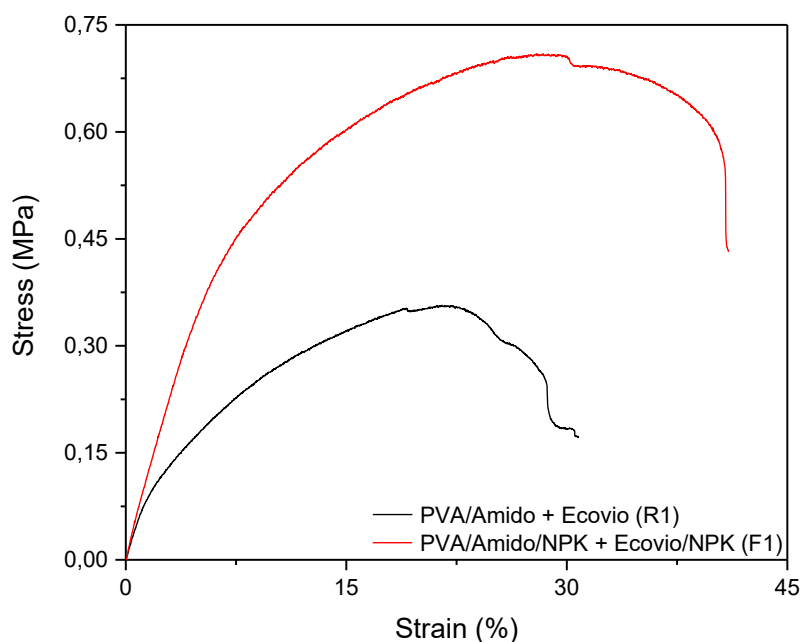


Figura 11: Análise mecânica das membranas eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.

4.7 Estudo de intumescimento

O estudo de intumescimento das fibras com e sem nutrientes realizado em triplicata está representada na FIG. 12. A capacidade de absorver água está relacionada com o perfil de liberação dos compostos presentes no material, por isso investigar essa característica é fundamental [45]. A análise resultou em um aumento de mais de 440% para o material de referência e mais de 900% para o material contendo nutrientes nas primeiras 24 horas de experimento. É observado variações irregulares no intumescimento, por exemplo, em 30 minutos para o R1 o intumescimento está em 535,09%, já em 24 horas o intumescimento abaixa para 444,21%, o mesmo é observado para a fibra F1. Esperava-se que a intumescimento seguisse uma curva ascendente ou diminuição sutil em algum ponto. A diminuição do intumescimento em alguns pontos pode estar associada a dissolução do PVA e do amido na solução, uma vez que esses polímeros são hidrofílicos.

Os pesos das fibras antes de iniciar o ensaio e após o ensaio (deixadas secarem em temperatura ambiente por 48 horas) foram medidos, como o teste foi realizado em triplicata realizou-se uma média aritmética para esses dados, logo, para a fibra R1 o peso inicial foi de 0,031g e o peso final foi de 0,012g, para a fibra F1 o peso inicial foi de 0,021g e o peso final foi de 0,013g. Resultando em uma perda de 61,30% do peso para R1 e 38,10% para F1, perdas associadas ao perfil hidrofílico dos materiais como mencionado anteriormente.

Foi observado que a fibra contendo nutrientes apresentou intumescimentos maior comparadas com a fibra padrão (em 24 horas um aumento de 194,85% e ao final do ensaio, em 1176 horas, um aumento de 506,42%), o que vai ao encontro com as análises de TGA, DSC e análise mecânica discutidas anteriormente, onde a fibra F1, devido a inserção dos nutrientes, promoveu interações mais rígidas levando a um maior intumescimento. O fato da fibra F1 ter perdido menos peso que a fibra R1 (23,2% a menos) também pode estar diretamente relacionado com o discutido nas análises de TGA e DSC, onde provavelmente os sais do NPK interagiram com os grupos funcionais presentes nos polímeros levando a uma maior estabilidade

térmica, tornando o material mais rígido, conforme demonstrado na análise mecânica, o que acarretaria uma menor perda de peso, tanto por temperatura, como por dissolução.

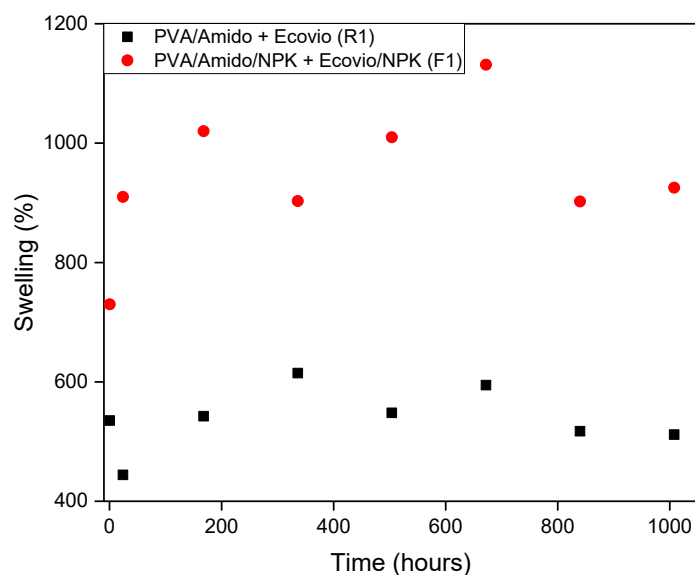


Figura 12: Capacidade de intumescimento das membranas eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.

4.8 Condutividade e pH

Foi utilizado a condutividade (CE) em função do tempo para representar a concentração de nutrientes se correlaciona com a polaridade da quantidade total de íons (sais presentes no fertilizante) liberados na solução [45]. Assim, maiores valores de condutividade indicam aumento na concentração de nutrientes. Na FIG. 13 está representada os valores de condutividade. A fibra R1 apresentou CE baixos (5,3-20,6 μScm^{-1}), indicando que as matrizes poliméricas usadas no estudo não influenciaram os valores de CE do meio. A fibra F1 apresentou condutividade de 16,19 μScm^{-1} em 24 horas de ensaio. Nota-se uma correlação entre a condutividade das soluções e a capacidade de intumescimento, no qual a fibra de referência absorve mais água, consequentemente dissolvendo mais os polímeros que são hidrofílicos o que acarreta um aumento da condutividade com o passar do tempo, esse fato corrobora com uma possível reticulação física do PVA/Amido, quando foi adicionado os sais. A fibra com nutrientes apresenta uma faixa mais estreita, tanto no intumescimento quanto na condutividade, indicando que a absorção de água auxilia na liberação tanto dos polímeros quanto dos nutrientes presente.

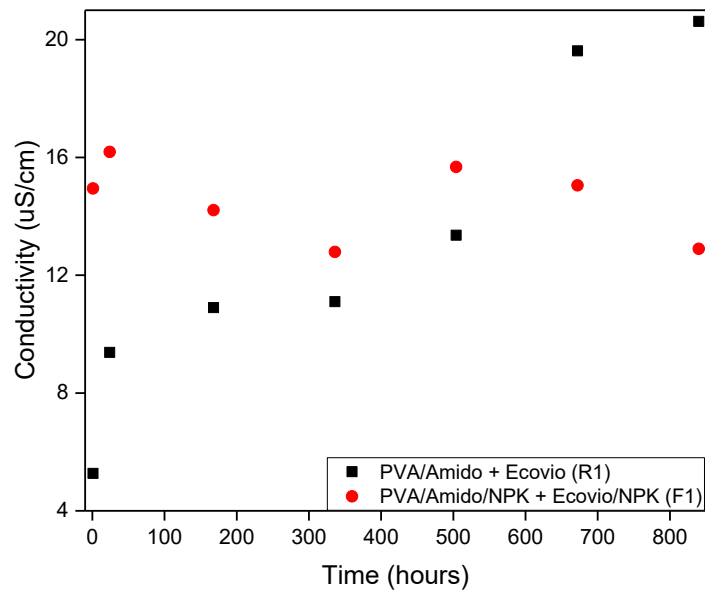


Figura 13: Condutividade das soluções contendo membrana eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.

Na FIG. 14 está representada os valores de pH de um meio aquoso após imersão das fibras em relação ao tempo de ensaio, indicando condições ácido/base da água. Os valores de pH ficaram na faixa de 5,91-7,47 para fibra de referência, e 5,84-7,32 para fibra com nutrientes. Indicando um leve decaimento no pH da água (6,0-9,0 – Brasil, 2021, Anexo XX) [46]

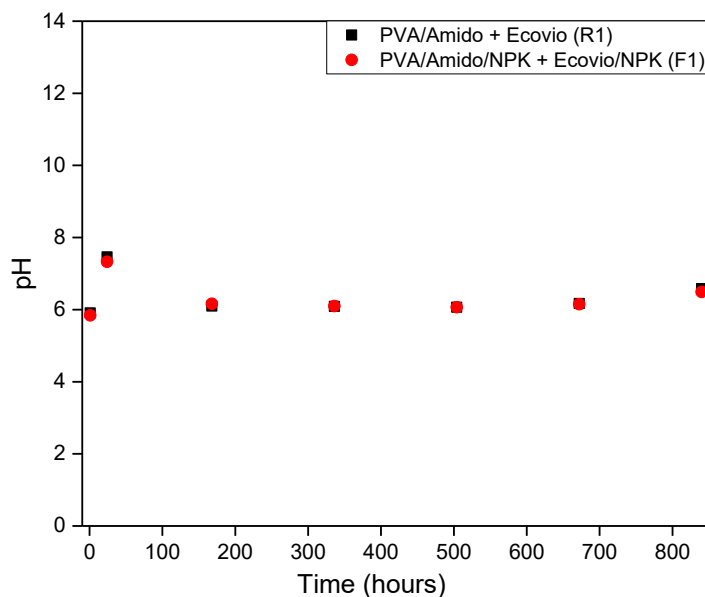


Figura 14: pH das soluções contendo membrana eletrofiadas de PVA/Amido + Ecovio® e PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.

4.9 Carbono Orgânico Total (TOC)

Na análise TOC são representados os valores de Carbono Orgânico Total (TOC) e Nitrogênio Total (TN). Na FIG. 15 estão estes valores para as membranas R1 (FIG. 15 a) e F1 (FIG. 15 b). Para R1 o valor de nitrogênio é próximo ao zero, isso porque nas matrizes poliméricas o elemento não está presente. Já para F1 o valor de nitrogênio chega até $0,88 \text{ mgL}^{-1}$ na leitura de 8 horas. Os valores de TOC é significativamente superior para membrana R1 (chegando até $8,29 \text{ mgL}^{-1}$) em comparação com a membrana F1 (maior valor $2,89 \text{ mgL}^{-1}$), o que corrobora com as análises anteriores, como nas análises térmicas, que conclui que há PLA livre no material, como em intumescimento e condutividade onde o material PVA/Amido se dissolve na solução por conta da sua característica hidrofílica. Também corroborando com a discussão de reticulação.

Para R1 os valores de TOC seguem ordem decrescente até a leitura no tempo de 168 horas (4 dias), após apresenta aumento (336 e 504 horas) e depois parece estabilizar (672 e 840 horas). Para F1 este valor tem um crescente na segunda leitura, em 8 horas (que também foi o maior resultado para liberação de nitrogênio) e depois uma queda acentuada, seguida de aumento. Esse resultado indica que a própria membrana está retendo os elementos que são liberados.

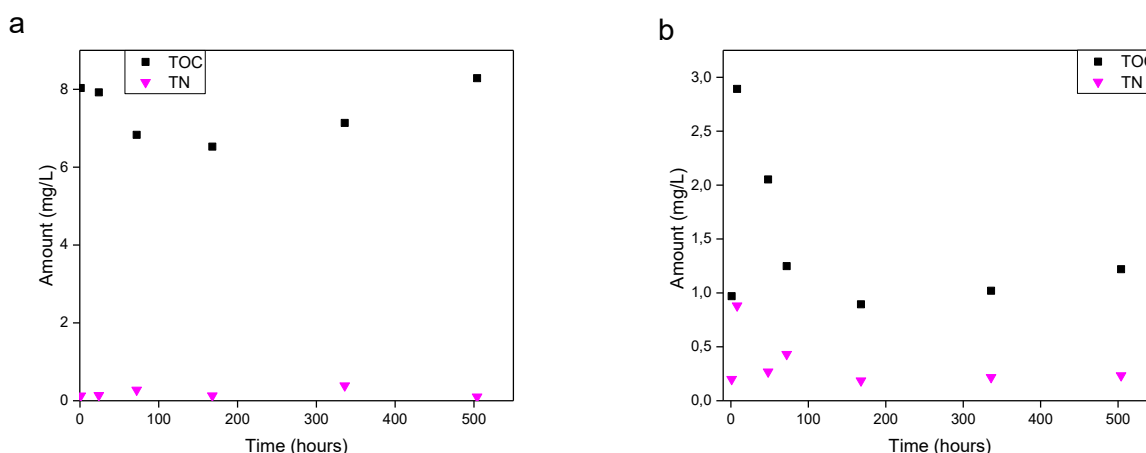


Figura 15: TOC: Carbono Orgânico Total. TN: Nitrogênio Total. **a)** PVA/Amido + Ecovio® (R1), **b)** PVA/Amido/NPK + Ecovio®/NPK.

4.10 Germinação das sementes

O ensaio foi aplicado em: substrato com fertilização convencional; substrato com polímero; e substrato com polímero contendo nutrientes. A seguir estão fotos (FIG. 16) das germinações. Os resultados apresentam grande semelhança entre si. Visualmente a FIG. 16 A e C apresentam um maior volume de crescimento da semente em comparação com a FIG. 16 B, onde o material A apresenta ligeira vantagem em relação ao C, visualmente apresentando um volume e tamanho de planta maior. Os resultados para germinação foram positivos, é claro que se deseja obter um material que tenha vantagens significativas em relação a fertilização convencional, mas o resultado apresenta-se promissor para aplicação em sementes.



Figura 16: Sementes germinadas: A) Membrana com nutrientes (F1); B) Membrana sem nutrientes (R1) C) Fertilização convencional.

5 Conclusão

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um material polimérico eletrofiado capaz de promover a liberação modificada dos macronutrientes NPK, utilizando uma matriz composta por Ecovio®, PVA e amido. A proposta foi concretizada com sucesso por meio da obtenção de fibras em estrutura tipo sanduíche Ecovio®/(PVA/Amido)/Ecovio®, que permitiu a incorporação eficiente dos nutrientes. Efetivando um material para tratamento e germinação de sementes e disponibilidade nutricional para mudas.

A caracterização físico-química e mecânica do material confirmou que os parâmetros de eletrofiação foram adequados para a formação de fibras com morfologia e propriedades compatíveis com a aplicação agrícola. A presença dos nutrientes influenciou positivamente a eletrofiabilidade das soluções, bem como a resistência mecânica e a estabilidade térmica das fibras, atendendo aos requisitos de desempenho esperados para materiais de liberação controlada.

Além disso, os testes de liberação de nutrientes e germinação de sementes demonstraram que o compósito desenvolvido é funcional e apresenta potencial para substituir métodos convencionais de fertilização. No entanto, observou-se que a liberação dos nutrientes ocorre de forma relativamente rápida, o que indica a necessidade de aprimoramentos na hidrofobicidade da matriz para garantir uma liberação mais prolongada e eficiente.

Dessa forma, os objetivos específicos foram plenamente atendidos, e os resultados obtidos validam a viabilidade da abordagem proposta. O estudo contribui para o avanço de tecnologias sustentáveis na agricultura, abrindo caminho para futuras otimizações do sistema de liberação e aplicação em diferentes culturas.

Existem próximos passos que poderão ser estudados referentes a este material, da proposição deste novo material eletrofiado, visando a fertilização de diferentes culturas.

6 Referências

- [1] P. Nooeaid, P. Chuysinuan, W. Pitakdantham, D. Aryuwananon, S. Techasakul, D. Dechtrirat, Eco-Friendly Polyvinyl Alcohol/Polylactic Acid Core/Shell Structured Fibers as Controlled-Release Fertilizers for Sustainable Agriculture, *J Polym Environ* 29 (2021) 552–564. <https://doi.org/10.1007/S10924-020-01902-9/FIGURES/10>.
- [2] Y. Xiao, F. Peng, Y. Zhang, J. Wang, Y. Zhuge, S. Zhang, H. Gao, Effect of bag-controlled release fertilizer on nitrogen loss, greenhouse gas emissions, and nitrogen applied amount in peach production, *J Clean Prod* 234 (2019) 258–274. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.06.219>.
- [3] P. Rychter, M. Kot, K. Bajer, D. Rogacz, A. Šišková, J. Kapušniak, Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth, *Carbohydr Polym* 137 (2016) 127–138. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2015.10.051>.
- [4] D. Lawrenceia, S.K. Wong, D.Y.S. Low, B.H. Goh, J.K. Goh, U.R. Ruktanonchai, A. Soottitantawat, L.H. Lee, S.Y. Tang, Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release, *Plants* 2021, Vol. 10, Page 238 10 (2021) 238. <https://doi.org/10.3390/PLANTS10020238>.
- [5] M.E. Trenkel, Slow-and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture, (2010). www.fertilizer.org (accessed May 27, 2024).
- [6] D. Liang, C. Du, F. Ma, Y. Shen, K. Wu, J. Zhou, Interaction between polyacrylate coatings used in controlled-release fertilizers and soils in wheat-rice rotation fields, *Agric Ecosyst Environ* 286 (2019) 106650. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2019.106650>.
- [7] D. Qiao, H. Liu, L. Yu, X. Bao, G.P. Simon, E. Petinakis, L. Chen, Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer, *Carbohydr Polym* 147 (2016) 146–154. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.04.010>.
- [8] X. Yang, R. Jiang, Y. Lin, Y. Li, J. Li, B. Zhao, Nitrogen release characteristics of polyethylene-coated controlled-release fertilizers and their dependence on membrane pore structure, *Particuology* 36 (2018) 158–164. <https://doi.org/10.1016/J.PARTIC.2017.05.002>.
- [9] P. Wen, M.H. Zong, R.J. Linhardt, K. Feng, H. Wu, Electrospinning: A novel nano-encapsulation approach for bioactive compounds, *Trends Food Sci Technol* 70 (2017) 56–68. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2017.10.009>.
- [10] B. Ghorani, N. Tucker, Fundamentals of electrospinning as a novel delivery vehicle for bioactive compounds in food nanotechnology, *Food Hydrocoll* 51 (2015) 227–240. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2015.05.024>.
- [11] M. Fathi, Á. Martín, D.J. McClements, Nanoencapsulation of food ingredients using carbohydrate based delivery systems, *Trends Food Sci Technol* 39 (2014) 18–39. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2014.06.007>.
- [12] P. Heikkilä, A. Harlin, Parameter study of electrospinning of polyamide-6, *Eur Polym J* 44 (2008) 3067–3079. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2008.06.032>.
- [13] H. Tan, Y. Zhang, L. Sun, Y. Sun, H. Dang, Y. Yang, D. Jiang, Preparation of nano sustained-release fertilizer using natural degradable polymer polylactic acid by coaxial electrospinning, *Int J Biol Macromol* 193 (2021) 903–914. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2021.10.181>.
- [14] A. Chrysargyris, N. Tzortzakis, Optimizing nitrogen, phosphorus, and potassium requirements to improve *Origanum dubium* Boiss. growth, nutrient and water use efficiency, essential oil yield and composition, *Ind Crops Prod* 224 (2025) 120291. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.120291>.
- [15] L. Zhang, Y. He, D. Lin, Y. Yao, N. Song, F. Wang, Co-application of biochar and nitrogen fertilizer promotes rice performance, decreases cadmium availability, and shapes rhizosphere bacterial community in paddy soil, *Environmental Pollution* 308 (2022) 119624. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2022.119624>.
- [16] S. Doi, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, K. Milkowski, New materials based on renewable resources: chemically modified expanded corn starches as catalysts for liquid phase organic reactions, *Chemical Communications* 2 (2002) 2632–2633. <https://doi.org/10.1039/B207780A>.

- [17] H. Guzmán-Maldonado, O. Paredes-López, C.G. Biliaderis, Amylolytic enzymes and products derived from starch: A review, *Crit Rev Food Sci Nutr* 35 (1995) 373–403. <https://doi.org/10.1080/10408399509527706>.
- [18] X. Li, Q. Li, X. Xu, Y. Su, Q. Yue, B. Gao, Characterization, swelling and slow-release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel, *J Taiwan Inst Chem Eng* 60 (2016) 564–572. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2015.10.027>.
- [19] C.C. DeMerlis, D.R. Schoneker, Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA), *Food and Chemical Toxicology* 41 (2003) 319–326. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(02\)00258-2](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00258-2).
- [20] K.O. Siegenthaler, M. Agari, J. Auffermann, M.P. Barth, G. Battagliarin, A. Künkel, F. Lauer, J. Lohmann, A. Nabifar, M. Yamamoto, ecoflex® and ecovio®: Biodegradable, Performance-Enabling Plastics, *Advances in Polymer Science* 293 (2023) 111–175. https://doi.org/10.1007/12_2023_151.
- [21] K.O. Siegenthaler, A. Künkel, G. Skupin, M. Yamamoto, Ecoflex® and Ecovio®: Biodegradable, Performance-Enabling Plastics, (2011) 91–136. https://doi.org/10.1007/12_2010_106.
- [22] W. Wang, X. Jin, Y. Zhu, C. Zhu, J. Yang, H. Wang, T. Lin, Effect of vapor-phase glutaraldehyde crosslinking on electrospun starch fibers, *Carbohydr Polym* 140 (2016) 356–361. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2015.12.061>.
- [23] W. Zhu, D. Zhang, X. Liu, T. Ma, J. He, Q. Dong, Z. ud Din, J. Zhou, L. Chen, Z. Hu, J. Cai, Improving the hydrophobicity and mechanical properties of starch nanofibrous films by electrospinning and cross-linking for food packaging applications, *LWT* 169 (2022) 114005. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2022.114005>.
- [24] D. Zhang, L. Chen, J. Cai, Q. Dong, Z. ud Din, Z.Z. Hu, G.Z. Wang, W.P. Ding, J.R. He, S.Y. Cheng, Starch/tea polyphenols nanofibrous films for food packaging application: From facile construction to enhance mechanical, antioxidant and hydrophobic properties, *Food Chem* 360 (2021) 129922. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2021.129922>.
- [25] H. Wang, W. Wang, S. Jiang, S. Jiang, L. Zhai, Q. Jiang, Poly(vinyl alcohol)/Oxidized Starch Fibres via Electrospinning Technique: Fabrication and Characterization, 2011. www.SID.ir.
- [26] P. Jaiturong, B. Sirithunyalug, S. Eitsayeam, C. Asawahame, P. Tipduangta, J. Sirithunyalug, Preparation of glutinous rice starch/polyvinyl alcohol copolymer electrospun fibers for using as a drug delivery carrier, *Asian J Pharm Sci* 13 (2018) 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2017.08.008>.
- [27] C.L. de Dicastillo, K. Roa, L. Garrido, A. Pereira, M.J. Galotto, Novel polyvinyl alcohol/starch electrospun fibers as a strategy to disperse cellulose nanocrystals into poly(lactic acid), *Polymers (Basel)* 9 (2017). <https://doi.org/10.3390/polym9040117>.
- [28] E. Moradi, H. Ebrahimzadeh, Z. Mehrani, A.A. Asgharinezhad, The efficient removal of methylene blue from water samples using three-dimensional poly (vinyl alcohol)/starch nanofiber membrane as a green nanosorbent, *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019) 35071–35081. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06400-7>.
- [29] R. Kumar, M. Ashfaq, N. Verma, Synthesis of novel PVA–starch formulation-supported Cu–Zn nanoparticle carrying carbon nanofibers as a nanofertilizer: controlled release of micronutrients, *J Mater Sci* 53 (2018) 7150–7164. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2107-9>.
- [30] K. Ghosal, A. Chandra, G. Praveen, S. Snigdha, S. Roy, C. Agatemor, S. Thomas, I. Provaznik, Electrospinning over Solvent Casting: Tuning of Mechanical Properties of Membranes, *Sci Rep* 8 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23378-3>.
- [31] R. Hsissou, R. Seghiri, Z. Benzekri, M. Hilali, M. Rafik, A. Elharfi, Polymer composite materials: A comprehensive review, *Compos Struct* 262 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.
- [32] K. Theresa, R. Shanmugasundaram, J. Kennedy, Effect of varied levels of NPK fertilizers on soil reaction and electrical conductivity, *Int J Chem Stud* 8 (2020) 2632–2636. <https://doi.org/10.22271/chemi.2020.v8.i1an.8669>.
- [33] C.G. Chiaregato, C.F. Souza, R. Faez, Plasticized Poly(vinyl alcohol)/Starch as a Nutrient Delivery System for Macro and Micronutrients, *ACS Agricultural Science and Technology* 3 (2023) 322–333. https://doi.org/10.1021/ACSAGSCITECH.2C00313/SUPPL_FILE/AS2C00313_SI_001.PDF.

- [34] B. Tanoren, B. Dipcin, S. Birdogan, M.B. Unlu, C. Ozdol, K. Aghayev, Examination of annulus fibrosus and nucleus pulposus in cervical and lumbar intervertebral disc herniation patients by scanning acoustic microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy, *RSC Adv* 14 (2024) 2603–2609. <https://doi.org/10.1039/D3RA07195B>.
- [35] D. Camila Kemper, *Obtenção e Caracterização de Fibras Poliméricas de AgNPs-CMC/PVA Empregando Ecovio® por Eletrofição Biaxial para Testes de Atividade Antimicrobiana e Catalítica*, Toledo, 2022.
- [36] G.B.G. Cândido, G.N. Fraga, A.R. de S. Rossin, R.L. Lourenço, M.S. Gibin, V.S. Zanuto, J. Caetano, D.C. Dragunski, Influence of Lamotrigine concentration on physicochemical properties and transdermal release using PBAT/PLA electrospun fibers, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 686 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133216>.
- [37] S. Yang, P. Shang, K. Zhang, J. Wang, B. Zhang, X. Gao, G.I.N. Waterhouse, J. Xie, L. Zhang, J. Xu, PBAT/PLA food packaging film containing sodium dehydroacetate-loaded diatomite as an antibacterial agent: Fabrication, water-gas regulation and long-acting antimicrobial mechanism, *Food Chem* 446 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138880>.
- [38] S. G. S., A. N. R., M.C. Biswal, A.K. Mohapatra, Investigating the reinforcing effect of jute fiber in a PLA & PBAT biopolymer blend matrix for advanced engineering applications: Enhancing sustainability with bioresources, *Mater Today Commun* 40 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109960>.
- [39] P.H.M. Nicácio, A.M.C. Severo, A.B.S. Barros, A.K.C. Albuquerque, R.M.R. Wellen, K. Koschek, Approaches on the Complex Crystallization in PLA/Babassu Based on Modulated Differential Scanning Calorimetry Analyses, *J Polym Environ* 30 (2022) 3840–3851. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02468-4>.
- [40] B. Lobo, M.R. Ranganath, Thermal analysis of potassium permanganate oxidized poly(vinyl alcohol) films THERMAL ANALYSIS OF POTASSIUM PERMANGANATE OXIDIZED POLY (VINYL ALCOHOL) FILMS, (2010) 56–57. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1017.2646>.
- [41] M. Taghi Taghizadeh, N. Sabouri, Thermal Degradation Behavior of Polyvinyl Alcohol/Starch/Carboxymethyl Cellulose/ Clay Nanocomposites, *Universal Journal of Chemistry* 1 (2013) 21–29. <https://doi.org/10.13189/ujc.2013.010202>.
- [42] L.L.R.L. de Castro, L.G.L. Silva, I.R. Abreu, C.J.F. Braz, S.C.S. Rodrigues, R.S. dos R. Moreira-Araújo, R. Folkersma, L.H. de Carvalho, R. Barbosa, T.S. Alves, Biodegradable PBAT/PLA blend films incorporated with turmeric and cinnamomum powder: A potential alternative for active food packaging, *Food Chem* 439 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.138146>.
- [43] M. Parida, T. Jena, S. Mohanty, S.K. Nayak, Advancing sustainable agriculture: Evaluation of Poly (lactic acid) (PLA) based mulch films and identification of biodegrading microorganisms among soil microbiota, *Int J Biol Macromol* 269 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132085>.
- [44] Z. Zhang, Y. Liu, S. Lin, Q. Wang, Preparation and properties of glutaraldehyde crosslinked poly(vinyl alcohol) membrane with gradient structure, (n.d.). <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02223-0/Published>.
- [45] P. Nooeaid, P. Chuysinuan, W. Pitakdantham, D. Aryuwananon, S. Techasakul, D. Dechtrirat, Eco-Friendly Polyvinyl Alcohol/Polylactic Acid Core/Shell Structured Fibers as Controlled-Release Fertilizers for Sustainable Agriculture, *J Polym Environ* 29 (2021) 552–564. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01902-9>.
- [46] DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021, n.d. <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>.

7 Material Suplementar

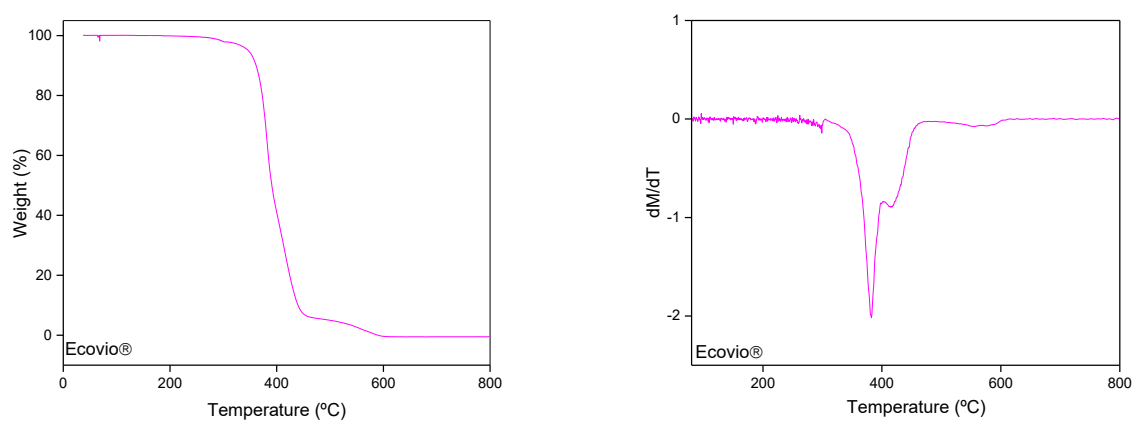


Figura 1S: Análise termogravimétrica (TGA) e primeira derivada (dM/dT) do Ecovio® puro eletrofiado.

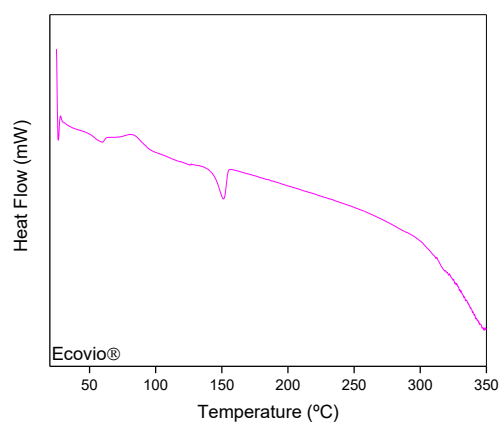


Figura 2S: Espectros de calorimetria exploratória diferencial de Ecovio® puro eletrofiado.

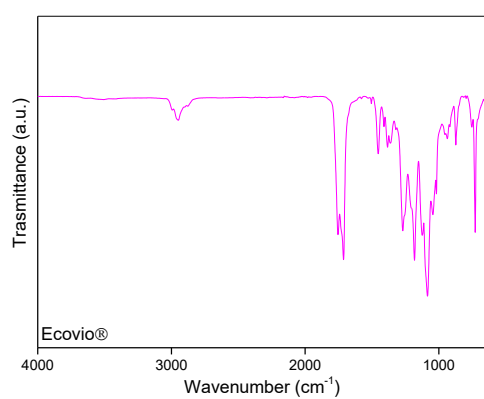


Figura 3S: Espectros de infravermelho de Ecovio® puro eletrofiado.

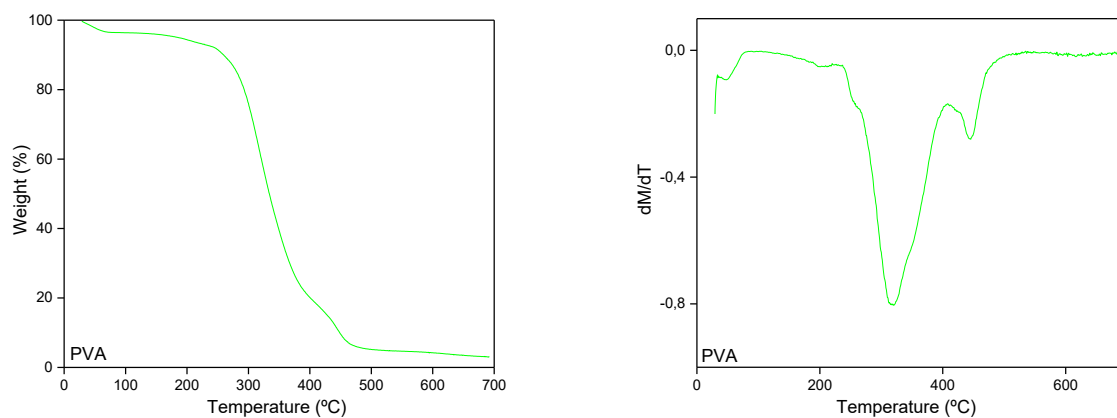


Figura 4S: Análise termogravimétrica (TGA) e primeira derivada (dM/dT) do PVA puro eletrofiado.

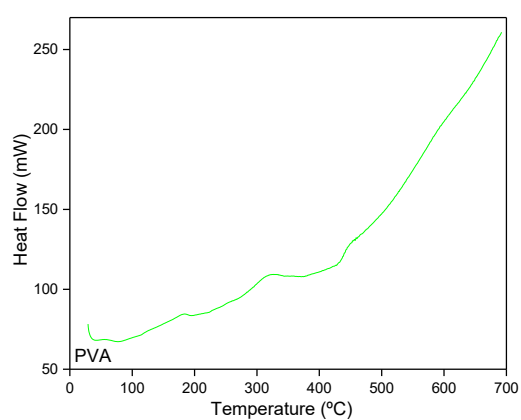


Figura 5S: Espectros de calorimetria exploratória diferencial de PVA puro eletrofiado.

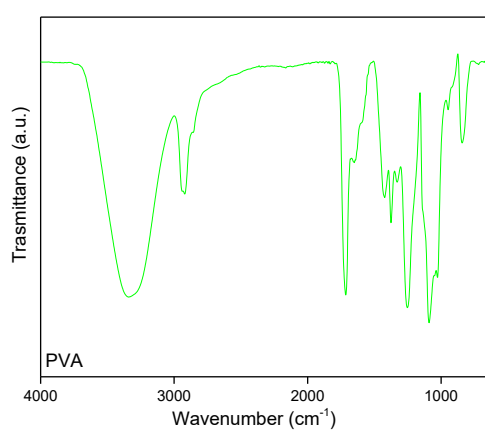


Figura 6S: Espectros de infravermelho de PVA puro eletrofiado.

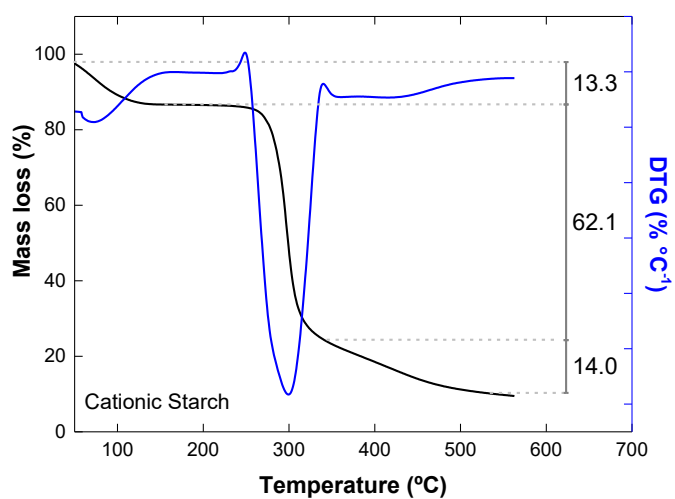


Figura 7S: Análise termogravimétrica (TGA) e primeira derivada (DTG) de amido catiônico puro.

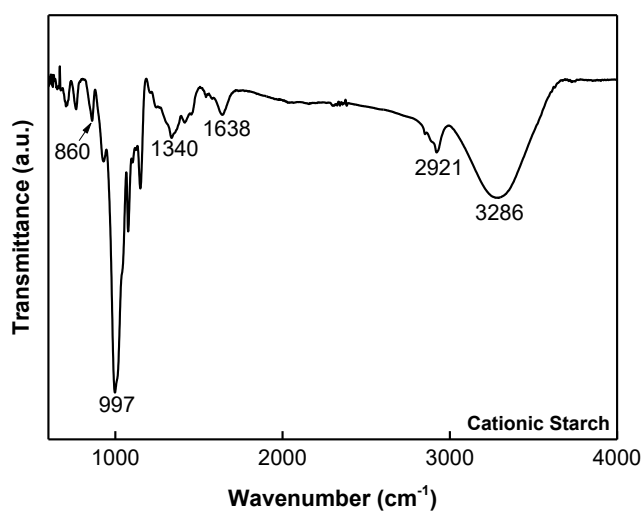


Figura 8S: Espectros de infravermelho de amido catiônico puro.

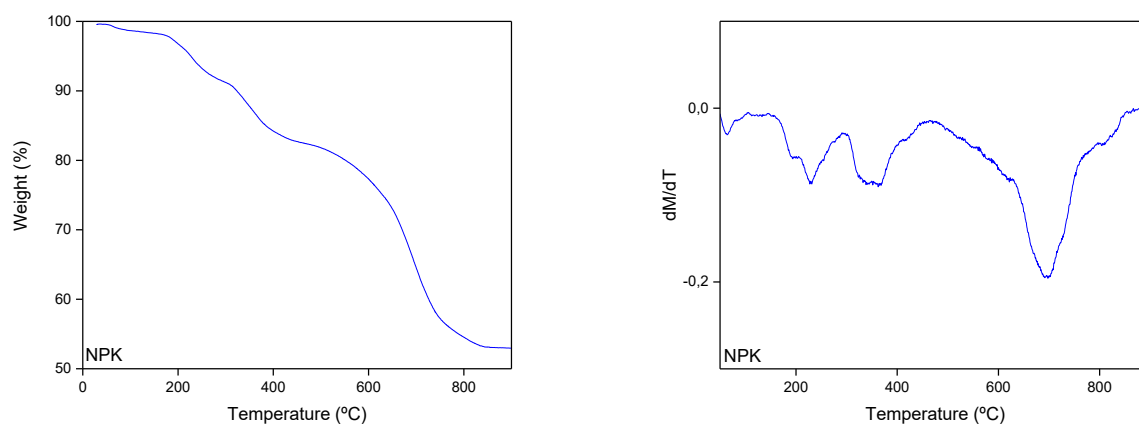


Figura 9S: Análise termogravimétrica (TGA) e primeira derivada (dM/dT) do NPK.

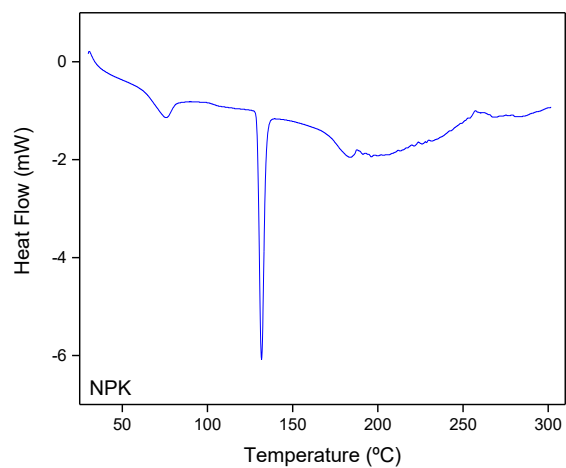


Figura 10S: Espectros de calorimetria exploratória diferencial do NPK.

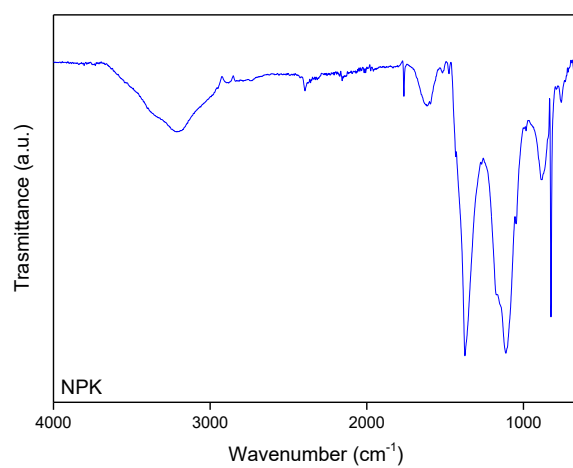


Figura 11S: Espectros de infravermelho do NPK.