

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO

Ana Carolina de Oliveira Vieira

Enriquecimento de filmes de carboximetilcelulose com cera de carnaúba e molibdato de sódio
para aplicação agronômica

Uberaba

2025

Ana Carolina de Oliveira Vieira

Enriquecimento de filmes de carboximetilcelulose com cera de carnaúba e molibdato de sódio
para aplicação agronômica

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração “Produtos naturais e sintéticos bioativos”, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Cristina de Souza

Uberaba

2025

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter trilhado os meus caminhos durante este ciclo.

À minha família, em especial ao meu esposo Oswaldo, por ter sido meu companheiro nesta etapa tão desafiadora.

À minha orientadora Ana Cristina, por ter me aceitado como aluna e por todo o auxílio que me foi dado no decorrer desta jornada.

À Beatriz Mendonça, pela ajuda na realização das análises. Foi muito importante para a concretização da primeira etapa deste trabalho.

À Supervisora do Laboratório de Análise de Solos (FAZU), Larissa Leite, por ter confiado em mim, pelo apoio e ter me disponibilizado o espaço para realização dos experimentos, bem como a integrante da sua equipe, Jordana. À minha Coordenadora e colega de profissão Giovanna Pinheiro, pelo apoio técnico e pela compreensão oferecida ao me liberar para realizar o mestrado e ao meu colega Matheus pelo suporte, principalmente, em assuntos agronômicos. À minha amiga Mayra, pelos auxílios e orientações. E aos demais colegas de trabalho que acompanharam esta minha jornada.

À equipe do laboratório LAPOL (UFRGS), especialmente ao Lucas Notargiacomo, pela disposição em esclarecer dúvidas e atenção aos detalhes. À equipe da rede de laboratórios RELAM (UFU), em especial a Josiane, Carolina e o Técnico Magayver, à Técnica Paula da Central analítica de Química (UFTM) e ao Professor Mario (UFTM) pela disposição e realização das análises.

À Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) pela estrutura concedida e pela oportunidade de realização da pesquisa.

Aos membros da banca, Professor Dr. Daniel Cerqueira e Professor Dr. Daniel Pasquini pelas contribuições. E pelo aceite do convite de participar da defesa.

RESUMO

Esta pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento de filmes biodegradáveis formulados a partir de carboximetilcelulose, com foco na aplicação agrônômica e na mitigação do uso de embalagens derivadas de petróleo. Os filmes à base de carboximetilcelulose (CMC) incorporados com cera de carnaúba (CC) e enriquecidos com molibdato de sódio (MS) foram preparados pela técnica de casting, variando as concentrações dos aditivos de acordo com um delineamento composto central rotacionado (DCCR) 2². Em relação às propriedades físicas, a permeabilidade ao vapor de água (PVA) não foi afetada pelos aditivos, assim como o teor de umidade. Devido à natureza hidrofílica da CMC, não foi possível determinar experimentalmente a solubilidade e o grau de intumescimento dos filmes de água, uma vez que os filmes se desintegraram totalmente durante os testes. Os resultados indicaram que a resistência mecânica é otimizada quando um dos componentes predomina, com melhores resultados em concentrações superiores a 7,65% de MS e acima de 20,00% de CC. Ademais, a combinação de MS e CC em concentrações adequadas pode aumentar a resistência mecânica de filmes de CMC, sem alterar suas propriedades de barreira ou teor de umidade. Análises estruturais e térmicas dos filmes revelaram possíveis interações entre a matriz polimérica e os aditivos afetando a estrutura cristalina e as propriedades térmicas dos filmes, principalmente, em maiores concentrações de CC. Investigando as interações entre a matriz polimérica e os aditivos, a análise espectroscópica de infravermelho (FT-IR) revelou o surgimento e deslocamento de bandas, indicando que houve interações entre a matriz e os aditivos e a difração de raios X (DRX) mostrou um estreitamento e alongamento dos picos de difração em maiores concentrações de cera, sugerindo uma organização cristalina aprimorada. Em relação à morfologia dos materiais, a termogravimetria (TGA) induziu possível comprometimento da estabilidade térmica, com ligeira redução na temperatura do segundo estágio de decomposição. Na calorimetria diferencial de varredura (DSC), para as condições de análise empregadas, a temperatura de transição vítrea não pôde ser observada para os filmes e notou-se presença de picos endotérmicos e exotérmicos associados à fusão e cristalização da cera quando em maior quantidade do lipídio. Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou-se superfícies rugosas e gotículas de cera nas amostras com maior concentração do lipídio. A análise de liberação do MS impregnado ao material sólido ao longo do tempo indicou que a estabilização da concentração do nutriente no meio aquoso foi alcançada após 60 min. A avaliação da biodegradabilidade mostrou que os filmes se degradam completamente em até três

dias após enterramento. Essa rápida decomposição indica que eles são ambientalmente amigáveis, além de atuarem como um eficiente meio de fornecimento de molibdênio ao solo.

Palavras-chave: Filmes poliméricos; Biodegradabilidade; Carboximetilcelulose; Molibdato de sódio; Sustentabilidade agrícola.

ABSTRACT

The aim of this research was to develop biodegradable films formulated from carboxymethylcellulose, with a focus on agronomic applications and mitigating the use of petroleum-based packaging. Films based on carboxymethylcellulose (CMC) incorporated with carnauba wax (CW) and enriched with sodium molybdate (SM) were prepared using the casting technique, varying the concentrations of the additives according to a rotated central composite design (DCCR) 2². With regard to physical properties, water vapor permeability (WVP) was not affected by the additives, nor was moisture content. Due to the hydrophilic nature of CMC, it was not possible to experimentally determine the solubility and degree of swelling of the water films, since the films disintegrated completely during the tests. The results indicated that mechanical resistance is optimized when one of the components predominates, with better results at concentrations above 7.65% SM and above 20.00% CW. Furthermore, the combination of SM and CW in appropriate concentrations can increase the mechanical strength of CMC films without altering their barrier properties or moisture content. Structural and thermal analysis of the films revealed possible interactions between the polymer matrix and the additives, affecting the crystalline structure and thermal properties of the films, especially at higher concentrations of CW. Investigating the interactions between the polymer matrix and the additives, infrared spectroscopic analysis (FT-IR) revealed the appearance and displacement of bands, indicating that there were interactions between the matrix and the additives, and X-ray diffraction (XRD) showed a narrowing and lengthening of the diffraction peaks at higher wax concentrations, suggesting an improved crystalline organization. With regard to the morphology of the materials, thermogravimetry (TGA) showed a possible compromise in thermal stability, with a slight reduction in the temperature of the second stage of decomposition. In differential scanning calorimetry (DSC), for the analysis conditions used, the glass transition temperature could not be observed for the films and the presence of endothermic and exothermic peaks associated with the melting and crystallization of the wax was noted when there was a greater amount of lipid. Scanning electron microscopy (SEM) revealed rough surfaces and wax droplets in the samples with the highest concentration of lipid. Analysis of the release of SM impregnated into the solid material over time indicated that stabilization of the nutrient concentration in the aqueous medium was achieved after 60 min. The biodegradability assessment showed that the films degrade completely within three days of

burial. This rapid decomposition indicates that they are environmentally friendly, as well as acting as an efficient means of supplying molybdenum to the soil.

Keywords: Polymeric films; Biodegradability; Carboxymethyl cellulose; Sodium molybdate; Agricultural sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação química de alcalinização para obtenção do sal álcali de celulose	17
Figura 2 - Reação química de eterificação para obtenção da carboximetilcelulose	17
Figura 3 - Delineamento composto central rotacional (DCCR) 2 ² utilizado para avaliação da influência da concentração de cera de carnaúba e molibdato de sódio nos filmes.....	24
Figura 4 - Cápsula de permeação montada para análise de PVA	28
Figura 5 - Sistema utilizado para análise de PVA	28
Figura 6 - Sistema utilizado para análise de biodegradabilidade: a) amostras dos filmes sobre a camada inferior de solo e b) deposição da camada superior	34
Figura 7 - Filme de carboximetilcelulose com cera de carnaúba enriquecido com molibdato de sódio	36
Figura 8 - Comparativo entre os filmes contendo diferentes concentrações de CC: 0% e 34,20%, respectivamente.	37
Figura 9 - Superfície de resposta da resistência máxima a tração ($R_{máx}$) [MPa] dos filmes de carboximetilcelulose enriquecidos, em função das concentrações de cera de carnaúba e molibdato de sódio	39
Figura 10 - Superfície de resposta da porcentagem de alongamento na ruptura (E) [%] dos filmes de carboximetilcelulose enriquecidos, em função das concentrações de cera de carnaúba e molibdato de sódio	40
Figura 11 - Espectros de FT-IR da emulsão de Cera de carnaúba, FC, F2, F3 e Molibdato de sódio	46
Figura 12 - Espectros de DRX para os filmes FC, F2 com 8,54% de MS e 5,80% CC e F3 com 1,45% de MS e 34,2% de CC	48
Figura 13 - Imagens MEV (1,00 kx e 5,00 kx, respectivamente) das superfícies do (a) FC, (b) F2 com 8,54% de MS e 5,80% CC e (c) F3 com 1,45% de MS e 34,20% de CC	51
Figura 14 - Curvas de (a) análise termogravimétrica (TGA) e (b) primeira derivada (DTG) para FC, F2 com 8,54% de MS e 5,80% CC e F3 com 1,45% de MS e 34,20% de CC.....	53
Figura 15 - Curva 1º aquecimento e curva 2º resfriamento e aquecimento, respectivamente, da FC.....	56

Figura 16 - Curva 1º aquecimento e curva 2º resfriamento e aquecimento, respectivamente, da F2 com 8,54% de MS e 5,80% CC	57
Figura 17 - Curva 1º aquecimento e curva 2º resfriamento e aquecimento, respectivamente, da F3 com 1,45% de MS e 34,20% de CC	58
Figura 18 - Liberação de Molibdênio em função do tempo na Formulação 2, contendo 8,54% MS e 5,80% CC.....	59
Figura 19 - Liberação de Molibdênio em função do tempo na Formulação 3, contendo 1,45% MS e 34,20% CC.....	59
Figura 20 - Avaliação biodegradabilidade após 3 dias de enterramento no solo do (a) filme controle, (b) filme 2 com 8,54% de MS e 5,80% CC e (c) filme 3 com 1,45% de MS e 34,20% de CC.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis codificados e reais das variáveis independentes (molibdato de sódio e cera de carnaúba) utilizados na elaboração dos filmes.....	25
Tabela 2 - Resistência máxima à tração ($R_{máx}$) [MPa] e porcentagem de alongamento na ruptura (E) [%] dos filmes de carboximetilcelulose, de acordo com o conteúdo de cera de carnaúba e molibdato de sódio.....	38
Tabela 3 - Permeabilidade ao vapor de água (PVA) [$g \cdot mm \cdot m^2 \cdot d^{-1} \cdot KPa^{-1}$] dos filmes de carboximetilcelulose, de acordo com o conteúdo de cera de carnaúba e molibdato de sódio	42
Tabela 4 - Teor de umidade (U) [%] dos filmes de carboximetilcelulose, de acordo com o conteúdo de cera de carnaúba e molibdato de sódio	43
Tabela 5 - Temperaturas de degradação inicial e final e massa residual de cada formulação em análise de termogravimétrica (TGA).....	54
Tabela 6 - Intervalos de temperatura em que os eventos endotérmicos ocorreram	55

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CC	Cera de carnaúba
CMC	Carboximetilcelulose
GS	Grau de substituição
GP	Grau médio de polimerização
DCCR	Delineamento composto central rotacional
FAZU	Faculdades Associadas de Uberaba
F2	Formulação 2
F3	Formulação 3
FC	Formulação Controle
Mo	Molibdênio
MS	Molibdato de sódio
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PP	Polipropileno
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
PVOH	Álcool polivinílico
UFTM	Universidade Federal do Triângulo Mineiro
UR	Umidade relativa
US	Uniformidade da substituição

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área do filme	[m ²]
e	Espessura dos filmes	[mm]
E	Porcentagem de alongação na ruptura	[%]
I	Grau de Intumescimento	[%]
m_i	Massa inicial da amostra	[g]
m_f	Massa final da amostra	[g]
m_r	Massa residual	[%]
p_s	Pressão de saturação do vapor na temperatura do ensaio	[KPa]
PVA	Permeabilidade ao vapor de água	[g·mm·m ² ·d ⁻¹ ·KPa ⁻¹]
$R_{máx}$	Resistência máxima à tração	[MPa]
RPM	Rotações por minuto	[RPM]
S	Grau de solubilidade	[%]
T_i	Temperatura inicial de decomposição	[°C]
T_f	Temperatura final de decomposição	[°C]
t	Tempo	[h]
U	Teor de umidade	[%]
$TPVA$	Taxa de permeabilidade ao vapor de água	[g·h ⁻¹ ·m ⁻²]
UR_1	Umidade relativa dentro da cápsula	[-]
UR_2	Umidade relativa fora da cápsula	[-]
w	Ganho de massa	[g]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	13
2.1	USO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA FERTILIZANTES.....	
2.2	USO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS: UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL AOS PLÁSTICOS DE PETRÓLEO.....	14
2.2.1	Carboximetilcelulose.....	15
2.3	CERA DE CARNAUBA – COADJUVANTE TECNOLÓGICO.....	17
2.4	ENRIQUECIMENTO DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	19
2.4.1	Molibdênio.....	19
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	22
3.1	MATERIAIS.....	23
3.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (<i>DESIGN OF EXPERIMENTS</i> – <i>DOE</i>)	23
3.3	ELABORAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	24
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	25
3.4.1	Aspecto visual.....	25
3.4.2	Propriedades Mecânicas.....	25
3.4.3	Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	26
3.4.4	Teor de umidade.....	28
3.4.5	Solubilidade.....	29
3.4.6	Grau de Intumescimento.....	29
3.4.7	Propriedades estruturais.....	30
3.4.7.1	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	<i>30</i>
3.4.7.2	<i>Difração de Raio-X (DRX)</i>	<i>30</i>
3.4.8.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	<i>32</i>
3.4.8	Propriedades térmicas.....	32
3.4.8.1	<i>Análise de Termogravimetria (TGA)</i>	<i>32</i>
3.4.8.2	<i>Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)</i>	<i>33</i>
3.4.9	Ensaio de Biodegradabilidade.....	33
3.4.10	Liberação do Molibdênio.....	34
3.4.11	Análise dos resultados.....	34

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1	ASPECTO VISUAL.....	36
4.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	37
4.3	PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA.....	41
4.4.	TEOR DE UMIDADE.....	43
4.5	SOLUBILIDADE EM ÁGUA.....	44
4.6	GRAU DE INTUMESCIMENTO.....	45
4.7	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	45
4.8	DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).....	47
4.9	MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV).....	49
4.10	ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA (TGA).....	52
4.11	CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC).....	54
4.12	LIBERAÇÃO DE MOLIBDÊNIO EM MEIO AQUOSO.....	58
4.13	TESTE DE BIODEGRADABILIDADE.....	60
5	CONCLUSÃO.....	63
	REFERENCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

A crescente necessidade de substituir, ou pelo menos, reduzir o uso de embalagens derivadas de petróleo tem instigado os pesquisadores a desenvolverem materiais poliméricos biodegradáveis oriundos de fontes renováveis.

No setor agrícola, as embalagens de fertilizantes, geralmente produzidas com polipropileno e polietileno, embora representem uma pequena parcela do plástico utilizado, podem causar danos ambientais significativos se não forem descartadas adequadamente (Yara Brasil, 2023a). Esses dois polímeros, além de serem oriundos de recursos não renováveis, são bastante resistentes à biodegradação, fragmentando-se em micro e nanoplásticos que se acumulam no solo e podem ser transportados para outros ambientes, como ecossistemas aquáticos, causando impactos negativos na biota (Arutchelvi *et al.*, 2008; Hofmann *et al.*, 2023).

Nesse contexto, os plásticos biodegradáveis são excelentes candidatos à substituição das embalagens tradicionais derivadas de petróleo, uma vez que podem ser degradados facilmente em condições naturais de compostagem (Ibrahim *et al.*, 2021).

Dentre os materiais utilizados para esse fim, a carboximetilcelulose (CMC) destaca-se por ser biocompatível, biodegradável, não tóxica, de baixo custo, abundante, proveniente de fontes renováveis, com boa manuseabilidade e alta capacidade de formar filmes transparentes (Akhtar *et al.*, 2018; Ezati *et al.*, 2021; Ezati; Riahi; Rhim, 2022; Li *et al.*, 2016; Priyadarshi; Kim; Rhim, 2021; Riahi *et al.*, 2022; Roy; Rhim, 2020). Além disso, a carboximetilcelulose possui a capacidade de encapsular compostos ativos e liberá-los gradualmente durante sua degradação por microrganismos no solo, contribuindo para a redução da contaminação ambiental e das perdas nutricionais (Silva *et al.*, 2022). Em contrapartida, sua elevada afinidade com a água limita sua durabilidade e aplicação como material de embalagem (Westlake *et al.*, 2023).

Para superar essa limitação, estratégias como a incorporação de lipídios, como a cera de carnaúba, têm demonstrado ser eficazes na melhoria das propriedades de barreira dos filmes biodegradáveis (Oliveira *et al.*, 2019; Oliveira Filho *et al.*, 2020; Santos, T. *et al.*, 2014; Zhu *et al.*, 2022).

No contexto da agricultura sustentável, a inclusão de micronutrientes em embalagens biodegradáveis apresenta um grande potencial, apesar de ser um tópico ainda inexistente na

literatura, indicando uma lacuna significativa a ser explorada. Esta abordagem pode representar uma alternativa inovadora para a concepção de embalagens destinadas a fertilizantes sólidos, uma vez que, além de servirem como meio de armazenamento, esses materiais têm o potencial de atuar como uma fonte de nutrientes com liberação gradual.

Dentre os micronutrientes, o molibdênio (Mo) desempenha um papel crucial como cofator enzimático no metabolismo do nitrogênio, facilitando a absorção e fixação desse elemento pelas plantas e contribuindo para a síntese proteica (Goodstein, 2020). Apesar de sua relevância, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de filmes biodegradáveis enriquecidos com o molibdênio não foram encontradas, mostrando que a pesquisa em questão é uma iniciativa essencial para ampliar a sustentabilidade dessas soluções.

Embalagens biodegradáveis com potencial hidrossolúvel representam uma alternativa promissora para o setor agrícola, pois além de contribuírem para a redução do impacto ambiental, essas embalagens não apenas minimizam a exposição dos operadores a produtos químicos, mas também auxiliam no doseamento correto dos insumos. Atualmente, utiliza-se embalagens hidrossolúveis para alguns defensivos químicos, feitas a partir de álcool polivinílico (PVOH). (Câmara, 2022; Gomes; Picolotto, 2014; Kletecke; Coltro; Garcia, 2004). Contudo, a necessidade de encontrar polímeros biodegradáveis que combinem solubilidade em água com resistência mecânica torna-se uma iniciativa cada vez mais relevante e indispensável.

Diante do cenário apresentado e considerando a relevância do molibdênio na agricultura, o desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de carboximetilcelulose, enriquecidos com molibdato de sódio e com características hidrossolúveis, apresenta-se como uma solução inovadora. Esses filmes, além de armazenarem os fertilizantes sólidos, poderão atuar como fontes de nutrientes com liberação gradual, facilitar o operacional durante o consumo do insumo, reduzir a exposição química dos operadores e promover práticas agrícolas mais sustentáveis, com benefícios tanto para os agricultores quanto para o meio ambiente.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Desenvolver embalagens a base de carboximetilcelulose enriquecidas com molibdato de sódio e cera de carnaúba para o armazenamento de fertilizantes sólidos e com propriedade solúvel quando colocada em meio aquoso.

Objetivos Específicos

- Enriquecer os filmes de carboximetilcelulose com cera de carnaúba a fim de diminuir a permeabilidade ao vapor de água;
- Enriquecer os filmes com molibdato de sódio, para atuar como agente de fornecimento do micronutriente;
- Avaliar as propriedades físicas dos filmes poliméricos produzidos – teor de umidade, solubilidade e grau de intumescimento;
- Analisar os filmes poliméricos produzidos quanto a propriedades mecânicas;
- Analisar os filmes poliméricos produzidos quanto à permeabilidade ao vapor de água;
- Por meio da análise estatística dos resultados obtidos nas análises prévias, selecionar as melhores formulações para dar continuidade aos estudos de caracterização;
- Avaliar as características estruturais, propriedades e estabilidade das formulações selecionadas através das análises de: termogravimetria (TG), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Difração de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FT-IR-ATR);
- Analisar a liberação do molibdênio das formulações selecionadas;
- Testar a biodegradabilidade das formulações selecionadas em solo fértil.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1. USO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA FERTILIZANTES

A maioria dos solos possui uma quantidade insuficiente de nutrientes para sustentar o crescimento saudável das plantas, devido ao esgotamento gradual desses nutrientes ao longo do tempo, principalmente durante o processo de colheita. Portanto, o uso adequado de fertilizantes é crucial para repor e adicionar os nutrientes necessários ao solo, garantindo assim a saúde e o desenvolvimento das plantas e, conseqüentemente, o aumento da produtividade das culturas (International Fertilizer Development Center, 2024; Yara, 2023).

O crescimento do mercado global de fertilizantes, que deve passar de US\$ 34,65 bilhões em 2019 para US\$ 66,56 bilhões até 2027, tem impulsionado a demanda por práticas agrícolas mais sustentáveis e motivado a busca por soluções de embalagens mais ecológicas e inovadoras (Shu, 2020).

Os fertilizantes são acondicionados em embalagens de diversos tamanhos, predominantemente descartáveis e fabricadas, principalmente, a partir de polietileno (PE) e/ou polipropileno (PP) (Yara Brasil, 2023a). Apesar de representarem uma pequena parte de todo o plástico da agricultura, elas podem prejudicar o meio ambiente se não fabricadas, usadas e descartadas corretamente (Yara Brasil, 2023b).

O PE é um polímero obtido pela polimerização do etileno, um monômero de origem petrolífera (Zhong *et al.*, 2017). A embalagem de PE é consideravelmente popular entre os fabricantes de fertilizantes devido a sua impermeabilidade, durabilidade, flexibilidade, resistência e perfil antiderrapante, o qual permite o empilhamento estável dos sacos (Shu, 2020).

O PP é obtido por meio de polimerização do monômero de olefina propileno, e assim como o PE, é um produto de origem petrolífera (Maddah, 2016). As embalagens são produzidas entrelaçando fitas de PP em duas direções, obtendo-se sacos mais resistentes, comparando-se com os de PE, duráveis e com circulação de ar evitando o inchaço da embalagem (Shu, 2020).

Considerando-se os aspectos ambientais, PE e PP são materiais oriundos de fontes não renováveis e resistentes às degradações por microrganismos e química, devido às suas estruturas químicas, podendo fragmentar fisicamente em micro e nanoplásticos, acumulando-

se em solos ao longo do tempo, além de serem absorvidos em biotas e transportados para outros ambientes, como o meio aquático (Arutchelvi, 2008; Hofmann, 2023).

Paralelamente à busca por alternativas mais sustentáveis, diversas empresas do setor de fertilizantes têm promovido orientações acerca do descarte adequado de suas embalagens, além de estimular a reciclagem delas. No entanto, a complexidade desse processo é acentuada pelas longas cadeias de fornecimento e pela necessidade de coletar os materiais em áreas rurais (Yara Brasil, 2023b).

Uma alternativa voltada para o setor de fertilizantes sólidos envolve a utilização de embalagens hidrossolúveis, que funcionam como embalagens primárias e são amplamente utilizadas por empresas do ramo de defensivos químicos.

As embalagens hidrossolúveis são à base de álcool polivinílico (PVOH) e, ao entrarem em contato com a água, dissolvem completamente em poucos minutos. Estas embalagens são não oxidáveis e não reativas. O uso delas reduz a exposição do operador ao produto químico, contribui para o doseamento correto do produto no tanque de mistura (melhor aproveitamento do ativo) e, por manter a embalagem secundária isenta de resíduos, facilita o processo de descarte ou reciclagem. Por ser um filme solúvel em água, não precisa ser reciclado e nem de descarte específico. Porém, não podem ser utilizadas em produtos na forma líquida, pois são sensíveis à umidade e exigem maiores cuidados no transporte e armazenamento (Câmara, 2022; Gomes; Picolotto, 2014; Kletecke; Coltro; Garcia, 2004).

O PVOH é amplamente reconhecido como um material seguro e não tóxico, destacando-se por sua alta solubilidade em água, biodegradabilidade e elevada resistência à tração (Material Properties, 2024). Contudo, seu elevado custo em relação aos polímeros convencionais representa uma limitação significativa, o que motiva a busca contínua por alternativas mais acessíveis. Esse cenário tem impulsionado a inovação e o desenvolvimento de novos materiais que aliam eficiência, sustentabilidade e viabilidade econômica.

2.2. USO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS: UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL AOS PLÁSTICOS DE PETRÓLEO

A maioria dos plásticos das indústrias de embalagens não é biodegradável e o interesse em reduzir os impactos ambientais devido ao acúmulo deles tem contribuído para o

desenvolvimento de materiais ecologicamente corretos, que possam se decompor, sob condições naturais, em subprodutos seguros ao final de sua vida útil (Westlake *et al.*, 2023).

Os plásticos biodegradáveis são fortes candidatos à substituição das embalagens derivadas de petróleo. São materiais derivados de fontes biológicas que podem se decompor naturalmente e podem possuir alta taxa de biodegradação. Em outras palavras, os plásticos biodegradáveis são polímeros que podem se decompor em gás carbônico (CO₂), água (H₂O) e compostos inorgânicos ou biomassas, preferencialmente por efeitos enzimáticos de microrganismos (Ibrahim *et al.*, 2021; Stoica *et al.*, 2020).

Os plásticos biodegradáveis à base de biopolímeros podem ser produzidos a partir de polissacarídeos (celulose, amido, alginato, goma xantana, entre outros), lipídeos (triglicérides) e proteínas (whey, caseína, colágeno, soja, entre outros) (Abdullah *et al.*, 2022; Ibrahim *et al.*, 2021).

Os biopolímeros são materiais poliméricos que apresentam características como biodegradabilidade, biocompatibilidade, reciclabilidade, fácil acesso e boas propriedades mecânicas. Tais características possibilitam uma diversa gama de aplicações, como medicina, alimentícia e agricultura (Tyagi; Thakur, 2023). Adeli; Khorasani e Parvazinia (2019) desenvolveram esteiras nanofibras eletrofiadas de álcool polivinílico/quitosana/amido para uso como curativos com ação cicatrizante e atividade antimicrobiana. Fonseca-Garcia; Jiménez-Regalado e Aguirre-Loredo (2021) testaram a incorporação de poloxâmero em filmes à base de amido e quitosana visando obter embalagem biodegradável mais hidrofóbica e com boa barreira à umidade para alimentos. Kartini *et al.* (2020) desenvolveram compósitos bioplásticos a partir de carboximetilcelulose e fertilizante NPK para atuar no fornecimento de nutrientes de liberação lenta.

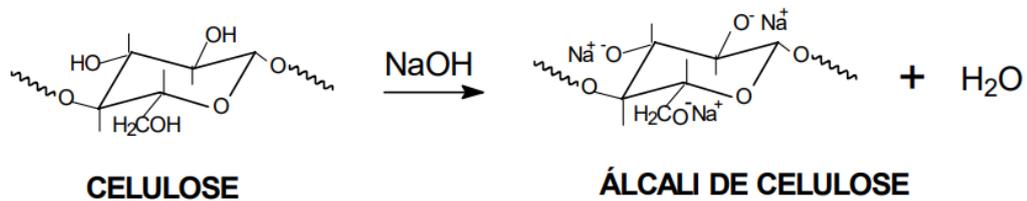
A aplicação de biopolímeros no desenvolvimento de embalagens é muito promissora devido ao baixo risco de toxicidade ou produção de produtos químicos nocivos e fácil decomposição. Porém, o uso do material ainda é limitado, principalmente, devido às fracas propriedades mecânicas e sensibilidade à umidade (Kraśniewska; Galus; Gniewosz, 2020).

2.2.1. Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose (CMC) é um éter celulósico derivado da celulose e de alta relevância industrial, sendo produzida em duas etapas: primeiro pela reação entre a celulose e

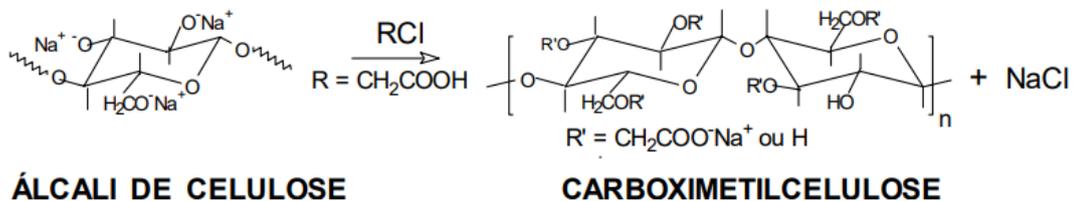
solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH), obtendo o sal álcali de celulose (Figura 1); seguida da reação do sal com ácido monocloroacético (ClCH₂COOH) como agente de eterificação (reação de Williamson) sob pressão atmosférica (Figura 2). Durante a reação, os hidrogênios das hidroxilas da celulose são substituídos por grupos carboximetil (-CH₂COO⁻Na⁺), geralmente, a substituição ocorre no grupo hidroximetil (-CH₂OH) resultando em polieletrólito solúvel (Machado, 2000; Morais, 2020).

Figura 1 - Reação química de alcalinização para obtenção do sal álcali de celulose



Fonte: Machado, 2000

Figura 2 - Reação química de eterificação para obtenção da carboximetilcelulose



Fonte: Machado, 2000

A CMC é um pó Controle, isento de sabor e odor, que apresenta elevada solubilidade em água e em soluções alcalinas. Este polímero se destaca por suas inúmeras aplicações, na indústria e na pesquisa, decorrentes de características fundamentais como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, capacidade de retenção de água, ser obtida a partir de fontes renováveis e abundantes e por formar filmes transparentes. (Santos V, 2019; Tyagi; Thakur, 2023).

Os filmes de CMC puro possuem limitações de uso, devido à presença de grupos hidroxila e carboxila, que contribuem para a alta capacidade de absorção de umidade e retenção

de água. Visando melhorar a barreira à água desses filmes, estudos avaliam a possibilidade de enriquecê-los com compostos hidrofóbicos, como ceras, óleos vegetais, ácidos graxos, surfactantes e resinas (Vidal, 2020). Apesar de a literatura existente abordar diversos estudos sobre filmes de matriz polimérica com compostos hidrofóbicos, que visam aprimorar sua de barreira, é curioso notar que há uma escassez significativa de investigações focadas na combinação de cera de carnaúba com CMC.

Além disso, apesar do aumento do interesse em materiais sustentáveis, há uma notável falta de estudos sobre o uso de carboximetilcelulose em embalagens agrícolas, uma lacuna que evidencia a necessidade de investigar as potencialidades e aplicações desse biopolímero, que pode proporcionar soluções eficazes e ecologicamente responsáveis para o setor. Embora diversos estudos se concentrem em hidrogéis enriquecidos com nutrientes (Dardeer, Gad, Mahgoub, 2024; Durpekova *et al.*, 2020; Montesano *et al.*, 2015; Raafat, Mona, Magda, 2012), a ideia de desenvolver embalagens também enriquecidas representa uma oportunidade significativa para inovação na agricultura.

Dessa forma, o presente trabalho não apenas contribui para o avanço do conhecimento na área de CMC, mas também explora abordagens raras que podem resultar em tecnologias mais sustentáveis e funcionais.

2.3. CERA DE CARNAUBA – COADJUVANTE TECNOLÓGICO

O uso de materiais lipídicos como coadjuvantes tecnológicos em filmes a base de polímeros biodegradáveis geralmente ocorre em busca da melhoria das propriedades mecânicas e de barreira.

A incorporação de ceras ao material contribui para a diminuição da taxa de permeabilidade ao vapor de água. Tal característica é atribuída à presença de álcoois graxos de cadeias longas e alcanos em sua formulação, conferindo-lhes propriedades hidrofóbicas significativas (Galus *et al.*, 2020).

A cera de carnaúba (CC) é extraída das folhas da palmeira brasileira *Copernicia prunifera*, sendo um produto típico das regiões semiáridas e explorada, principalmente, nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí. Ela se forma e reveste as folhas da palmeira como consequência da adaptação da carnaubeira nas regiões secas, reduzindo a perda de água por transpiração, proteção antifúngica e proteção contra os raios UV (Viana *et al.*, 2020)

A CC ($C_{7}H_{5}HgNO_{3}$) é composta, principalmente por ésteres, ácidos alifáticos, ácidos aromáticos, álcoois livres, hidrocarbonetos, ácidos ω -hidrocarboxílicos livres e dióis triterpênicos. Devido ao seu alto ponto de fusão ($82-86^{\circ}C$) é considerada a cera mais dura e possui baixa solubilidade (Devi *et al.*, 2022). Pode ser utilizada em aplicações alimentícias, farmacêuticas, cosméticos, automotivas, plásticos, tecnologia, agricultura, entre outros (Carnaúba do Brasil, 2022).

As ceras possuem propriedades hidrofóbicas e formam filmes altamente resistentes à água. Devido à natureza molecular dos lipídios, a capacidade das ceras de formar filmes duráveis e funcionais é bastante limitada. A combinação de ceras com biopolímeros possibilita a obtenção de filmes de embalagens biodegradáveis, onde os biopolímeros atuam como matriz de suporte enquanto o material lipídico contribui para as propriedades de barreira à umidade (Muscat *et al.*, 2013).

Na literatura, encontram-se trabalhos que exploram o uso de CC em combinação com biopolímeros avaliando o efeito da cera na hidrofobicidade do filme. Santos T *et al.* (2014) verificaram que a incorporação de CC em filmes à base de amido de mandioca apresentou redução na solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água. Oliveira Filho *et al.* (2020) incorporaram de 0-15% em peso de micro e nanoemulsão da cera de carnaúba em filmes à base de amido de araruta e obtiveram aumento das características hidrofóbicas, reduzindo a solubilidade em água, umidade e permeabilidade ao vapor de água. Zhu *et al.* (2022) desenvolveram filmes autocurativos, hidrofóbicos e biodegradáveis à base de celulose fabricados com sucesso pela incorporação de cera natural na matriz da polimérica.

Além disso, diversas pesquisas têm investigado a aplicação da cera de carnaúba em contextos agrônômicos. Charoenchai *et al.* (2020), revestiram ureia a partir de uma combinação de CC e de palma e partículas de negro de fumo para formação de camada super hidrofóbica que proteja a ureia contra penetração de água. Campos *et al.* (2022) fabricaram tubetes multimodais funcionalizados com fertilizantes e hidrofobizados com emulsão de cera de carnaúba para cultivo de mudas de abacaxi. Ge *et al.* (2022) aplicaram CC natural para modificar a superfície da ureia revestida de poliacrilato à base de água visando melhorar a liberação de nutrientes, reduzir custos de produção e ao otimizar o contato entre o fertilizante e a água. Neto *et al.* (2023) utilizaram o método *dip-coating* para revestir barras de ureia com revestimentos contendo bentonita e CC. Motamedi, Marzieh e Mehri (2023) desenvolveram fertilizante NPK de liberação lenta combinando hidrogel nanocompósito de amido-g-poli, látex de amido-g-poli e emulsão de CC para aplicação em planta de tomate.

Embora haja diversos trabalhos sobre a utilização de CC combinada com filmes poliméricos e aplicações agrônômicas, a discussão sobre filmes de CMC combinados com CC para embalagens, com potencial hidrossolúvel, e como fonte de fertilizantes ainda é inexistente. Essa abordagem inovadora poderia oferecer uma alternativa sustentável e eficiente para a entrega de nutrientes.

2.4. ENRIQUECIMENTO DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

O enriquecimento de filmes poliméricos biodegradáveis com fertilizantes pode potencializar a utilização de nutrientes, promovendo uma maior eficácia agrônômica e minimizando as perdas ambientais relacionadas à volatilização ou lixiviação, dentre outros processos (Kartini *et al.*, 2020).

As matrizes poliméricas biodegradáveis, como por exemplo, amido, lignina, carboximetilcelulose e quitosana, são destaque entre os materiais utilizados no encapsulamento ou distribuição do agente ativo nele disperso e possuem vantagem dupla: enquanto são decompostos por microrganismos, minimizando o acúmulo de resíduos no solo, liberam gradualmente nutrientes no ambiente e reduzem as perdas nutricionais (Silva *et al.*, 2022).

2.4.1. Molibdênio

Assim como ocorre com os seres humanos, a saúde e o desenvolvimento das plantas são profundamente condicionados pela disponibilidade de nutrientes. No contexto agrônômico, os nutrientes essenciais são categorizados em duas classes principais: macronutrientes e micronutrientes. Os macronutrientes, que incluem nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre, são elementos cuja demanda pelas plantas é significativamente elevada. Em contraste, os micronutrientes - como ferro, zinco, manganês, cobre, molibdênio, boro e cloro - são requeridos em quantidades muito menores, mas desempenham papéis críticos e igualmente essenciais no metabolismo vegetal (ICL, 2024; Yara, 2023;).

O micronutriente molibdênio (Mo) desempenha papel fundamental como cofator de enzimas no metabolismo do nitrogênio nas plantas, auxiliando na absorção e fixação do nutriente e síntese de proteínas (Goodstein, 2020).

Em solo, a disponibilidade de Mo é principalmente influenciada pelo pH do meio, de modo que em solos com pH mais elevado ocorre maior dessorção do molibdato dos sítios de

troca. Com isso, em solos com pH igual ou superior a 6, raramente têm-se deficiência de Mo. A deficiência do micronutriente é mais comum em solos ácidos ($\text{pH} \leq 5,00$), arenosos, com alto teor de sulfatos e cobre, exportação pela semente, em casos de alta produção e baixa adubação (Alves; Berti, 2022). Apesar da calagem ser uma técnica preventiva na deficiência de Mo, devido ao aumento de pH do solo, em alguns casos o acesso ao micronutriente só é possível com o fornecimento de sais de molibdênio (Fonseca, 2006).

A adubação de molibdênio pode ser feita de três formas: via semente, solo ou foliar. A aplicação nas sementes é comum em áreas com deficiência do elemento e pode ser combinada com a inoculação de rizóbio, evitando doses excessivas que afetem a germinação. No solo, pode ser misturado a outros fertilizantes ou aplicadas em solução antes do plantio. A aplicação foliar é utilizada para correção rápida de deficiências sendo mais eficaz no início do crescimento das plantas devido à rápida absorção (Machado, 2024).

As principais fontes molíbdicas são o molibdato de sódio (Na_2MoO_4), molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_4$), molibdato de cálcio (CaMoO_4), trióxido de molibdênio ou óxido de molibdênio (MoO_3) e ácido molíbdico (H_2MoO_4) (Oliveira *et al.*, 2017).

O sal molibdato de sódio (Na_2MoO_4), obtido a partir da reação entre o trióxido de molibdênio (MoO_3) e o hidróxido de sódio (NaOH), é frequentemente utilizado como fonte de molibdênio (39 a 47% de Mo) em fertilizantes devido à sua alta solubilidade em água e, quando adicionado em solo dissolve-se na solução do meio (Reação 1) (Buekers; Mertens; Smolders, 2010):



A deficiência de Mo em plantas resulta em uma série de sintomas relacionados à diminuição da assimilação de nitrogênio, incluindo a redução da formação de nódulos, comprometimento da fixação biológica de N_2 e manifestações visíveis como clorose e obstruções nas margens das folhas, afetando predominantemente as folhas mais velhas ou de idade intermediária (Crusciol *et al.*, 2018).

Apesar de a toxicidade de Mo em plantas ser incomum, é relevante considerar os efeitos adversos de altas concentrações desse nutriente na alimentação de ruminantes, como ovinos e bovinos, que podem desenvolver molibdenose. Essa condição interfere na absorção de cobre,

levando a uma deficiência crítica desse micronutriente em animais (Buekers; Mertens; Smolders, 2010).

Embora a literatura sobre o uso de CMC em conjunto com fontes de molibdênio para aplicações agronômicas seja escassa, é possível encontrar algumas referências que discutem essa temática. No entanto, a maioria dessas publicações focam predominantemente na utilização de CMC como um agente de adesivo no tratamento sementes, limitando a exploração das interações e benefícios potenciais desse polímero em combinação com o molibdênio em outros contextos agronômicos.

Zhou et al. (2017) conduziram uma investigação sobre a influência de diferentes formulações de inoculantes de rizóbios na produtividade da alfafa e na fixação biológica de nitrogênio. Para tal, utilizaram recobrimentos de sementes que continham molibdato de amônio, CMC e alginato de sódio. Os resultados obtidos indicaram que os agentes adesivos utilizados no revestimento das sementes não apresentaram efeito agrônômico significativo. Zeyruk *et al.* (2019) exploraram a aplicação de nanopartículas de ferro, zinco, cobre e molibdênio, que foram incorporadas em um filme de CMC com polietilenoglicol-400, como um tratamento pré-semeadura para tubérculos de batata. Os autores constataram benefícios significativos na proteção contra doenças, além de um incremento na produtividade dos cultivos. Essa lacuna no conhecimento sugere a necessidade de investigações mais aprofundadas sobre a sinergia entre CMC e molibdênio, que poderiam levar a avanços significativos na eficiência de fertilização e no manejo de nutrientes nas culturas.

Somando-se a capacidade de algumas matrizes poliméricas em liberar gradualmente nutrientes e a importância do molibdênio em todo o ciclo das culturas vegetais, a incorporação deste micronutriente em embalagens para fertilizantes, a base de polímeros biodegradáveis e com caráter hidrossolúvel, pode trazer benefícios tanto para os produtores quanto para o meio ambiente, ao reduzir o uso excessivo de fertilizantes e promover práticas agrícolas mais eficientes e com menor impacto ambiental.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para atingir os objetivos estabelecidos, conduziu-se os ensaios experimentais no Laboratório de Análise de Solos, pertencente às Faculdades Associadas de Uberaba (FAZU), Laboratório de Materiais Poliméricos vinculado ao Departamento de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande de Sul (UFRGS), em laboratórios localizados na Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) como: Laboratório de Tecnologia de Alimentos, Análise Sensorial e Desenvolvimento de Novos Produtos, pertencente ao Departamento de Engenharia de Alimentos, Laboratório da Central Analítica da Química pertencente a rede de laboratórios MultiLab, laboratórios pertencentes a Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) como: Laboratório de Química de Materiais - Campus Pontal e Laboratório de Caracterização de Materiais - Campus Santa Mônica e Laboratório de Análises Químicas pertencentes ao Grupo Uby Agro.

O trabalho experimental foi dividido em etapas, a seguir:

- Etapa 1: testes preliminares para determinação da composição do filme base (formulado com carboximetilcelulose e água deionizada) e da metodologia de elaboração dos filmes (compreendendo a incorporação e homogeneização dos componentes e a secagem da solução filmogênica);
- Etapa 2: testes preliminares para determinação das quantidades mínimas e máximas de cera de carnaúba e molibdato de sódio a serem incorporados nos filmes;
- Etapa 3: estudo e definição do planejamento experimental a ser executado, por meio da escolha dos fatores e níveis;
- Etapa 4: elaboração dos filmes biodegradáveis de acordo com o planejamento experimental escolhido (delineamento composto central rotacionado);
- Etapa 5: caracterização das amostras em relação às suas propriedades físicas, mecânicas, e de barreira;
- Etapa 6: escolha das formulações que apresentarem melhor desempenho, por meio da análise dos dados usando métodos estatísticos e superfícies de resposta;
- Etapa 7: caracterização das formulações selecionadas quanto as suas características estruturais, propriedades e estabilidade;
- Etapa 8: avaliação da biodegradabilidade das formulações selecionadas em solo fértil e análise de liberação do molibdênio.

3.1. MATERIAIS

A matéria-prima utilizada no preparo das formulações de filmes biodegradáveis foi carboximetilcelulose (grau de substituição: 0,73, viscosidade a 1%: 680 cP, grau de pureza: 99,71%, Denver Especialidades Químicas Ltda) e água deionizada. Os aditivos incorporados foram: cera de carnaúba (Tanwax CE 6025 AG, teor de não voláteis: 25,66%, pH: 6,65, viscosidade: 35 cP, QGP Química Geral S/A) e molibdato de sódio (teor de Mo: 39%, Marca MCgroupchem Chemicals Ltda).

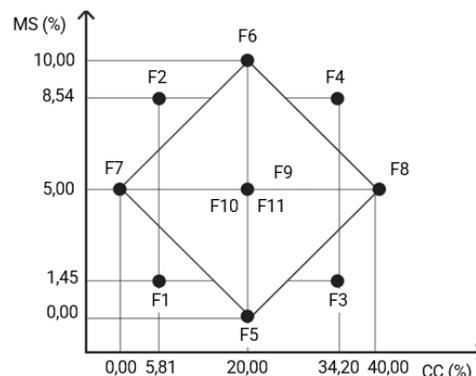
3.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (*DESIGN OF EXPERIMENTS – DOE*)

Avaliou-se a influência da cera de carnaúba e do molibdato de sódio através do delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^2 , contendo 3 pontos centrais e 4 axiais sendo +1,41 o valor máximo, -1,41 o valor mínimo e zero o ponto central em relação ao conteúdo de cera de carnaúba e molibdato de sódio, conforme Figura 3 e Tabela 1.

As faixas de variação entre os limites inferior e superior de cada variável independente foram estabelecidas de acordo com os estudos Oliveira Filho *et al.* (2020) para a cera de carnaúba e fertilizante líquido comercial fonte de molibdênio aplicado no momento do plantio. Além dessas formulações, uma formulação controle (FC) foi elaborada, contendo apenas CMC e água deionizada.

Como respostas a este planejamento, as variáveis dependentes foram: resistência máxima à tração, porcentagem de alongamento na ruptura, permeabilidade ao vapor de água, teor de umidade, solubilidade e grau de intumescimento.

Figura 3 - Delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^2 utilizado para avaliação da influência da concentração de cera de carnaúba e molibdato de sódio nos filmes



Fonte: Da autora, 2024

Tabela 1 - Níveis codificados e reais das variáveis independentes (molibdato de sódio e cera de carnaúba) utilizados na elaboração dos filmes

Formulação	Valores Codificados		Valores Reais [g. 100 g ⁻¹ Filme]	
	Molibdato de Sódio	Cera de Carnaúba	Molibdato de Sódio	Cera de Carnaúba
F1	-1,00	- 1,00	0,0145	0,0580
F2	+1,00	- 1,00	0,0854	0,0580
F3	- 1,00	+ 1,00	0,0145	0,3420
F4	+ 1,00	+ 1,00	0,0854	0,3420
F5	- 1,41	0	0,0000	0,2000
F6	+1,41	0	0,1000	0,2000
F7	0	- 1,41	0,0500	0,0000
F8	0	+ 1,41	0,0500	0,4000
F9	0	0	0,0500	0,2000
F10	0	0	0,0500	0,2000
F11	0	0	0,0500	0,2000

Fonte: Da autora, 2023

3.3. ELABORAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

Os filmes foram produzidos pelo processo de evaporação do solvente, conhecido como “*casting solution*”, em que os filmes poliméricos são obtidos através da secagem da solução polimérica filmogênica vertida em um suporte.

Durante o preparo da solução filmogênica com 1,0% (m/m) de carboximetilcelulose, o polímero em pó foi adicionado cuidadosamente em água deionizada sob aquecimento em temperatura de 55°C e sob agitação por homogeneizador mecânico a uma rotação de aproximadamente 600 RPM durante cerca de 15 minutos para hidratação do polímero. Após o período de hidratação, aumentou-se a rotação para cerca de 1400 RPM, ainda sob aquecimento a 55°C, e manteve-se agitando por mais 45 minutos, obtendo-se um fluido viscoso e translúcido.

Após o processo de solubilização do polímero, adicionou-se primeiramente o molibdato de sódio sob rotação 600 RPM e aguardou-se cerca de 15 minutos para solubilização do fertilizante na solução polimérica. Em seguida, sob mesma velocidade de rotação, adicionou-se a cera de carnaúba e novamente esperou-se 15 minutos.

Por fim, $100,00 \pm 0,01$ g da solução polimérica enriquecida foi vertida sob placas de polipropileno com 12,5 cm de diâmetro e secou-se em estufa com circulação de ar sob temperatura de 50°C por cerca de 15 horas.

Após secagem, os filmes obtidos foram acondicionados em dessecador por no mínimo 2 dias, à temperatura ambiente e com umidade relativa controlada com solução saturada de cloreto de sódio (que fornece uma umidade relativa de 75%).

3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.4.1. Aspecto visual

Consiste na avaliação da aparência do filme por meio de observações visuais e táteis. O filme deve apresentar superfície contínua e homogênea, sem presença de fissuras e bolhas após o processo de secagem e não apresentar partículas insolúveis.

3.4.2. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas caracterizam a resposta de um material sob a ação de esforços físicos. A resistência à tração ($R_{máx}$) [MPa] é a máxima tensão de tração que um material pode suportar deformando-se até sua ruptura. A porcentagem de alongamento (E) [%] indica a capacidade do material se deformar antes de romper (Galus *et al.*, 2020).

A $R_{máx}$ e a E foram avaliadas por teste de tração utilizando-se Texturômetro (marca Stable Micro Systems, modelo TA XT), com probe A/TG “Tensile Grips”, de acordo com o método ASTM D882-18 (2018), com adaptações necessárias. As amostras pré-condicionadas, sob 75% UR por no mínimo 48 h e cuidadosamente cortadas em formato retangular (125 mm x 25 mm), foram fixadas entre as garras do probe sob distância inicial de 50 mm e submetidas à tração a uma velocidade de $0,8 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Por meio do software Exponent e das curvas força-deformação, obteve-se a força máxima e o alongamento do corpo de prova na ruptura. A resistência máxima à tração foi calculada dividindo a força máxima pela área original da amostra (de acordo com a respectiva espessura mínima). E a porcentagem de alongamento na ruptura foi calculada dividindo o alongamento do corpo de prova na ruptura pelo seu comprimento inicial (distância entre as garras).

A espessura dos filmes pré-condicionados, sob 75% UR, foi medida com micrômetro de ponta plana (MARBERG, série 78002, tipo externo, modelo analógico, dimensão 0 – 25 mm), com resolução de 10 μm , por meio de 3 medições em posições aleatórias de cada amostra de filme.

As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Alimentos, Análise Sensorial e Desenvolvimento de Novos Produtos, pertencente ao Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

3.4.3. Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A avaliação da permeabilidade ao vapor de água em materiais poliméricos desempenha um papel crucial na determinação de suas aplicações adequadas. Trata-se de uma propriedade de barreira, que mede a capacidade de um material em resistir à passagem do vapor de água. A CMC é um polissacarídeo com alta afinidade às moléculas de água, devido a presença de grupos hidroxilas expostas fora do anel glicosídico. Com isso, filmes puros de CMC tendem a apresentar maior PVA (Silva *et al.*, 2016).

As amostras foram caracterizadas pelo método gravimétrico, com base na metodologia ASTM E96/E96M-16 (2016), com modificações.

Cada amostra foi cortada em formato de disco e a espessura foi medida com micrômetro de ponta plana (MARBERG, série 78002, tipo externo, modelo analógico, dimensão 0 – 25 mm), com resolução de 10 μm , por meio de 5 medições em posições aleatórias.

Cada amostra circular foi fixada sobre uma cápsula de permeação (recipiente de vidro com 120 ml de capacidade) e selada com fita adesiva de policloreto de vinila (popularmente conhecida como fita isolante), conforme Figura 4. A selagem é fundamental para garantir que toda transferência e absorção de umidade ocorra unicamente através da área exposta do filme.

As cápsulas foram preenchidas com $30,00 \pm 0,01$ g de sílica-gel, que atua como agente dessecante, com alta afinidade ao vapor de água, a sílica-gel foi previamente ativada em estufa convencional (Marca Ethik Technology, modelo 402-3D) a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ por 24 h, conferindo ao interior das cápsulas uma umidade relativa de 0%. Acondicionou-se as cápsulas em uma caixa de vidro vedada contendo solução saturada de cloreto de sódio, garantindo uma umidade relativa de 75% (Figura 5). Com a diferença de umidade relativa dentro e fora da cápsula foi

possível determinar a quantidade de vapor que permeou pelo material a ser testado, ao longo do tempo, do meio mais úmido (exterior) para o menos úmido (interior).

Figura 4 - Cápsula de permeação montada para análise de PVA



Fonte: Da autora, 2023

Figura 5 - Sistema utilizado para análise de PVA



Fonte: Da autora, 2023

Pelo fato de a CMC ser um material hidrofílico, foram preparadas cápsulas “controle”, sem sílica-gel, para que a variação de massa do filme fosse medida e corrigida em relação ao ganho de massa da sílica-gel.

O ganho de massa de cada cápsula foi determinado ao longo do tempo e a taxa de permeabilidade ao vapor de água (*TPVA*) [$\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$] foi calculada de acordo com a Equação (1), sendo *w* o ganho de massa [g] no tempo *t* [h] e *A* área do filme [m^2]:

$$TPVA = \frac{w}{t \times A} \quad (1)$$

A permeabilidade ao vapor de água (*PVA*) [$\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{KPa}^{-1}$] foi calculada considerando a espessura dos filmes (*e*) [mm], a pressão de saturação do vapor na temperatura do ensaio (*p_s*) [kPa] e as umidades relativas dentro (*UR1*) e fora (*UR2*) das cápsulas, de acordo com a Equação (2):

$$PVA = TPVA \times \frac{e}{p_s} \times (UR_1 - UR_2) \quad (2)$$

As cápsulas foram pesadas durante 56 h, totalizando 14 pesagens.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Solos, pertencente às Faculdades Associadas de Uberaba (FAZU).

3.4.4. Teor de umidade

O teor de umidade é um fator a ser considerado nas formulações de filmes, devido à sua influência na estabilidade da matriz polimérica, bem como nas propriedades protetoras do filme (Carvalho *et al.*, 2023). Este parâmetro desempenha um papel crucial na quantificação da água incorporada na matriz dos filmes.

Para análise do teor de umidade em base úmida seguiu-se o método proposto por Farhan; Hani (2017), com adaptação da temperatura de secagem, no qual amostras quadradas de $20,0 \pm 0,1$ mm de lado foram inicialmente pesadas (*m_i*) [g] e mantidas em estufa convencional (Marca Ethik Technology, modelo 402-3D) à $105 \pm 1^\circ\text{C}$ até massa constante (*m_f*) [g]. As conferências de massa foram realizadas a cada 1 h. O teor de umidade (*U*) [%] foi calculado através da Equação (3):

$$U = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

As análises foram realizadas, em triplicata, no Laboratório de Análise de Solos, pertencente às Faculdades Associadas de Uberaba (FAZU).

3.4.5. Solubilidade

A solubilidade em água é importante para observar a integridade do material após a sua imersão em água, sendo esta caracterização essencial para definir as aplicações dos filmes poliméricos (Morais, 2020).

Para determinar a solubilidade em água dos filmes (S) [%], amostras quadradas de $40,0 \pm 0,1$ mm de lado, previamente secas em estufa convencional (Marca Ethik Technology, modelo 402-3D) à $105 \pm 1^\circ\text{C}$ por 2 h, com massa inicial (m_i) [g] quantificada, ficaram 24 h imersas em $30,0 \pm 0,1$ mL de água destilada a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ sob leve agitação mecânica. Em seguida foram levadas à secagem em estufa convencional (Marca Ethik Technology, modelo 402-3D) a $105 \pm 1^\circ\text{C}$, sendo a massa aferida a cada 30 minutos, até apresentar massa constante, o que corresponde à massa final (m_f) [g] (Souza, 2011).

A solubilidade é definida como a quantidade de sólidos solúveis em relação à quantidade inicial de sólidos secos, conforme Equação (4).

$$S = \frac{m_i \times (1 - 0,01 \times U) - m_f}{m_i \times (1 - 0,01 \times U)} \times 100 \quad (4)$$

O ensaio de solubilidade foi realizado, em triplicata para cada filme, no Laboratório de Análise de Solos, pertencente às Faculdades Associadas de Uberaba (FAZU).

3.4.6. Grau de Intumescimento

O grau de intumescimento determina a capacidade do filme em absorver e reter líquidos. Na análise de grau de intumescimento seguiu-se o método proposto por Fumio *et al.* (1990),

com adaptação, no qual amostras quadradas de $40,0 \pm 0,1$ mm de lado, com massa inicial (m_i) [g], foram mantidas em 30 mL de água deionizada a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e, a cada 30 min, cada filme foi retirado, colocado sobre papel toalha para retirada do excesso de água e pesado para aferição da massa úmida até obtenção de massa constante, considerada como massa final da amostra (m_f) [g]. O grau de intumescimento (I) [%] foi calculado pela Equação (5):

$$I = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (5)$$

O ensaio de grau de intumescimento foi realizado, em triplicata para cada filme, no Laboratório de Análise de Solos, pertencente às Faculdades Associadas de Uberaba (FAZU).

3.4.7. Propriedades estruturais

3.4.7.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A FT-IR é uma metodologia analítica empregada para investigar a composição química de materiais e identificar os grupos funcionais que neles estão presentes (Ferreira, 2024). No âmbito deste estudo de filmes de CMC enriquecidos com MS e CC, a *FT-IR* pode ser utilizada para avaliar possíveis interações químicas entre o polímero e os aditivos.

A análise dos filmes selecionados foi conduzida por meio de um espectrômetro modelo ALPHA II (marca Bruker), equipado com acessório de reflectância total atenuada em diamante. A investigação abrangeu uma faixa de comprimentos de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , empregando uma resolução de 4 cm^{-1} e um total de 32 varreduras para assegurar a precisão dos resultados obtidos.

As análises foram realizadas no Laboratório da Central Analítica da Química (CAQ) pertencente à da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

3.4.7.2. Difração de Raio-X (DRX)

O grau de cristalinidade dos filmes selecionados de CMC enriquecidos com MS e CC foi avaliado a partir da técnica de difratometria de raio X (DRX). Os difratogramas de raio-X dos filmes de CMC enriquecidos com MS e CC foram obtidos a temperatura ambiente, com

intervalo de 2θ de 10° a 80° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. Foi utilizado um difratômetro Shimadzu, modelo 6100 operado a 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de cobre (Cu) $K\alpha$.

As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos e Supercondutores (LMMS) pertencente à Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

3.4.7.3. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A análise da morfologia superficial dos filmes escolhidos e a distribuição dos aditivos CC e MS na matriz polimérica de CMC foi realizada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), empregando um microscópio da marca Tescan, modelo VEGA 3 LMU. As amostras foram previamente tratadas com uma fina camada de ouro e a voltagem aplicada durante o processo variou entre 10 e 15 kV.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal do Uberlândia (UFU) – Campus Santa Mônica.

3.4.8. Propriedades térmicas

3.4.8.1. *Análise de Termogravimetria (TGA)*

Para avaliação da estabilidade térmica dos filmes selecionados de CMC enriquecidos com MS e CC foi realizada a análise de TGA. Esta técnica avalia a variação da massa de uma amostra específica em função da variação da temperatura, indicando em qual momento ocorrem os processos de degradação (Ferreira, 2024). No âmbito deste estudo de filmes de CMC enriquecidos com MS e CC, a TGA pode ajudar a determinar como esses aditivos afetam a degradabilidade e a resistência térmica do material. Além disso, a derivada das curvas TGA foi utilizada para identificar a temperatura de decomposição térmica do material.

A análise térmica por TGA foi realizada em analisador termogravimétrico modelo TGA 55 (série Discovery, marca TA Instruments). Aproximadamente 5 mg da amostra foi colocada em um cadinho de platina e submetida a um aquecimento, partindo da temperatura ambiente até atingir 600°C , com uma taxa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera inerte de nitrogênio, que foi fornecido a uma vazão de $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

As análises foram realizadas no Laboratório de Química de Materiais pertencente Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) – Campus Pontal.

3.4.8.2. *Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)*

A DSC permite investigar as propriedades térmicas dos filmes enriquecidos. Essas informações são cruciais para entender como a adição de MS e CC afeta o comportamento térmico dos filmes (Ferreira, 2024).

As análises DSC foram realizadas em equipamento DSC TA Instruments, modelo Q20 sob ambiente de N₂ em fluxo de 50 mL/min. Aproximadamente 5 mg de amostra foi aquecida de – 80°C a 180 °C a uma taxa de 10 °C/min e depois resfriada. Após resfriamento, a amostra passou por novo aquecimento até 180° °C, a uma taxa de 10 °C/min.

As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) vinculado ao Departamento de Materiais (DEMAT) da Universidade Federal do Rio Grande de Sul (UFRGS).

3.4.9. Ensaio de Biodegradabilidade

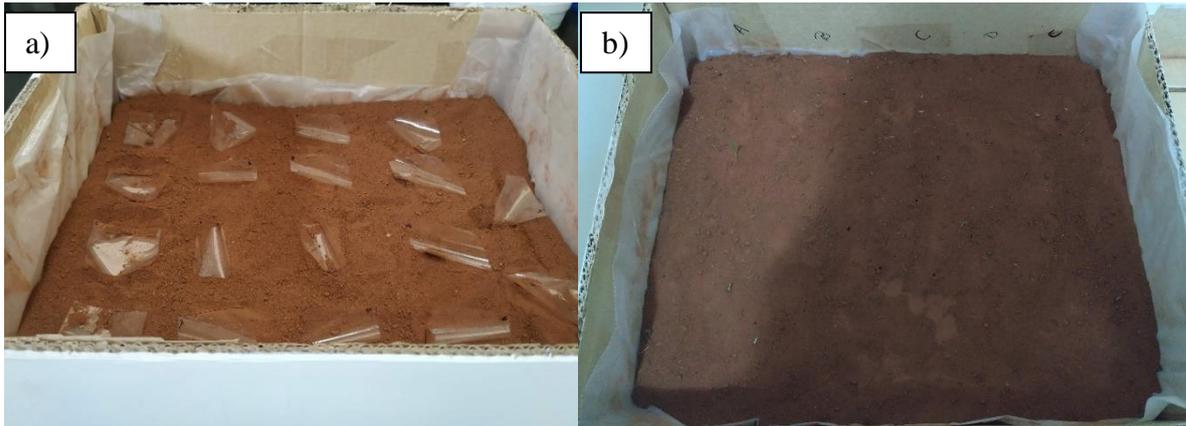
A avaliação da biodegradabilidade de polímeros é uma análise fundamental na busca por materiais sustentáveis e ambientalmente responsáveis. Uma das técnicas mais simples para esta avaliação consiste em acondicionar o filme entre camadas de solo, sob umidade constante.

A análise da biodegradação foi conduzida de acordo com a norma ASTM G160-12 (2019), com adaptações. Amostras quadradas com dimensões $5,0 \pm 0,1$ cm de lado, inicialmente pesadas em balança analítica, foram acondicionadas entre duas camadas de solo fértil, cada uma com aproximadamente $4,0 \pm 0,1$ cm de altura (Figura 6). O solo foi umedecido em 50% da capacidade de campo do solo. O sistema foi mantido sob temperatura ambiente, garantindo que o solo permanecesse constantemente umedecido.

A análise foi conduzida ao longo de um período de 60 dias, que corresponde ao intervalo mínimo estipulado pela norma ASTM G160-12 (2019). E as aferições das massas dos filmes enterrados foram realizadas após 3, 7, 15, 30, 45 e 60 dias corridos.

As massas registradas foram utilizadas na criação de um gráfico que estabelece uma relação entre a variação da perda de massa ao longo do tempo, com a finalidade de acompanhar o processo de decomposição dos filmes. Tendo em vista que se trata de uma análise qualitativa, ao final de cada pesagem, os filmes foram retirados do solo e fotografados.

Figura 6 - Sistema utilizado para análise de biodegradabilidade: a) amostras dos filmes sobre a camada inferior de solo e b) deposição da camada superior



Fonte: Da autora, 2023

O ensaio de biodegradabilidade foi realizado, em triplicata para cada filme, no Laboratório de Análise de Solos, pertencente às Faculdades Associadas de Uberaba (FAZU).

3.4.10. Liberação do Molibdênio

Amostras quadradas com dimensões de $2,0 \pm 0,1$ cm foram submersas em 150 mL de água Milli-Q em frascos fechados e mantidas em repouso durante intervalos de tempo previamente estabelecidos. Foram coletadas alíquotas do meio de liberação e a concentração de molibdênio foi quantificada utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – OES). As análises foram realizadas em equipamento ICP-OES marca Agilent modelo 5100.

O ensaio de liberação de Molibdênio foi realizado, em triplicata, no Laboratório de Análises Químicas pertencente ao Grupo Uby Agro.

3.4.11. Análise dos resultados

Os resultados dos ensaios foram analisados estatisticamente utilizando o programa Statgraphics Centurion XV, considerando o erro puro. O teste de Tukey foi aplicado para análise das diferenças significativas entre os resultados obtidos, no intervalo de confiança de 90%.

As superfícies de resposta para as variáveis dependentes que apresentaram diferença estatística significativa foram obtidas por meio do *software Protimiza Experimental Design*, sendo utilizada a análise de variância (ANOVA) para estimar os parâmetros estatísticos e avaliar a predição ou não do modelo matemático.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As propriedades mais relevantes para a avaliação de embalagens são suas propriedades mecânicas e de barreira. Sendo assim, a seleção das melhores formulações deste estudo foi baseada nos resultados dessas propriedades.

Embora algumas formulações tenham sido destacadas como ideais, todas as composições desenvolvidas apresentam potencial para diferentes aplicações. Mesmo aquelas que não foram selecionadas podem ser aproveitadas em contextos distintos dos abordados neste trabalho.

Com base nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes avaliados neste estudo, cujos resultados estão apresentados a seguir, as formulações 2 (F2) e 3 (F3) foram escolhidas para etapas posteriores. Essas formulações contêm, respectivamente, 8,54% e 1,45% de molibdato de sódio, além de 5,80% e 34,20% de cera de carnaúba. A escolha se baseou, principalmente, na análise da superfície de resposta da resistência máxima, que revelou dois pontos de máximo nessas formulações. A partir disso, essas duas amostras foram submetidas a novas caracterizações, para investigação de suas propriedades estruturais e químicas, aprofundando a compreensão do comportamento dos materiais elaborados.

4.1. ASPECTO VISUAL

As formulações testadas resultaram em filmes translúcidos, homogêneos, flexíveis, sem presença de bolhas e evidências de fissuras (Figura 7). Os filmes foram facilmente removidos da placa de polipropileno.

Figura 7 - Filme de carboximetilcelulose com cera de carnaúba enriquecido com molibdato de sódio



Fonte: Da autora, 2024

Adicionalmente, foi possível constatar que, à medida que a concentração de cera de carnaúba aumentava, os filmes apresentavam um aumento em sua opacidade, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Comparativo entre os filmes contendo diferentes concentrações de CC: 0% e 34,20%, respectivamente.



Fonte: Da autora, 2024

4.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas dos materiais biodegradáveis são determinantes para sua aplicabilidade, influenciando sua resistência, flexibilidade e durabilidade em diferentes condições de uso. Na Tabela 2, consta os valores médios e respectivos desvios-padrões da resistência máxima à tração e da porcentagem de alongamento na ruptura para cada formulação produzida.

Análise de variância (ANOVA) *one-way* foi aplicada nos resultados obtidos para os filmes de carboximetilcelulose enriquecidos com cera de carnaúba e molibdato de sódio no intervalo de confiança 90%, com o objetivo de verificar se existe diferença estatisticamente significativa entre as médias dos resultados obtidos.

Em relação à $R_{máx}$, o teste F mostrou que o valor de F-calculado= 39,24 foi maior que o valor de F-crítico < 0,001, com 90% de confiança, indicando que as médias obtidas possuem diferença estatisticamente significativa ($p < 0,10$).

Tabela 2 - Resistência máxima à tração ($R_{m\acute{a}x}$) [MPa] e porcentagem de alongamento na ruptura (E) [%] dos filmes de carboximetilcelulose, de acordo com o conteúdo de cera de carnaúba e molibdato de sódio

Formulação	$R_{m\acute{a}x}$ [MPa]	E [%]
Controle	35,35 ^e ± 5,50	113,15 ^{a,b} ± 6,65
1	41,63 ^{d,e} ± 5,76	112,10 ^{a,b} ± 6,41
2	55,88 ^c ± 6,39	112,78 ^{a,b} ± 8,82
3	94,86 ^a ± 12,36	111,33 ^{a,b} ± 6,02
4	40,44 ^{d,e} ± 9,89	112,78 ^{a,b} ± 8,82
5	80,08 ^b ± 11,53	108,89 ^b ± 4,10
6	47,50 ^{c,d,e} ± 6,51	117,22 ^{a,b} ± 6,26
7	50,76 ^{c,d} ± 4,28	112,67 ^{a,b} ± 4,38
8	35,49 ^e ± 5,62	110,89 ^{a,b} ± 7,00
9	48,12 ^{c,d,e} ± 7,35	118,22 ^a ± 5,34
10	56,56 ^c ± 8,71	116,11 ^{a,b} ± 6,82
11	48,79 ^{c,d} ± 5,95	114,44 ^{a,b} ± 6,29

Fonte: Da autora, 2024

Nota 1: Concentração de MS e CC, respectivamente, em cada formulação: (1) 1,45% e 5,80%; (2) 8,54% e 5,80%; (3) 1,45% e 34,20%; (4) 8,54% e 34,20%; (5) 0,00% e 20,00%; (6) 10,00% e 20,00%; (7) 5,00% e 0,00%; (8) 5,00% e 40,00%; (9) 5,00% e 40,00%; (10) 5,00% e 40,00% e (11) 5,00% e 40,00%.

Nota 2: Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença estatística significativa ($p < 0,10$) de acordo com o teste de Tukey.

Devido a diferença estatística apontada pela análise de variância, foi construída uma superfície de resposta (Figura 9) para avaliar o comportamento da variável $R_{m\acute{a}x}$ em função da quantidade de CC e MS.

O modelo multivariável obtido para $R_{m\acute{a}x}$ está expresso de acordo com a Equação 6, sendo x_1 correspondente ao valor codificado de molibdato de sódio e x_2 correspondente ao valor codificado de cera de carnaúba.

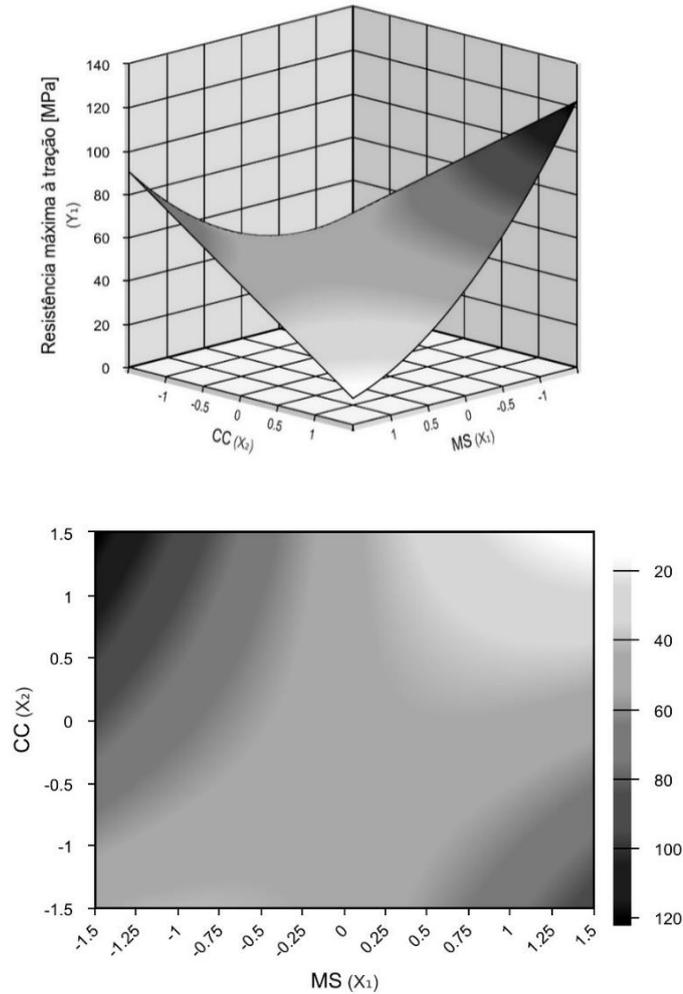
$$Y_1 = 48,53 - 10,86 x_1 + 8,36 x_1^2 - 17,33 x_1 x_2 \quad (6)$$

($R^2 = 80,48\%$)

Para análise de variância (ANOVA) da porcentagem de alongamento, o teste F mostrou que o valor de F-calculado = 2,01 foi maior que o valor de F-crítico = 0,04, com 90% de

confiança, indicando que as médias obtidas possuem diferença estatisticamente significativa ($p < 0,10$).

Figura 9 - Superfície de resposta da resistência máxima a tração ($R_{máx}$) [MPa] dos filmes de carboximetilcelulose enriquecidos, em função das concentrações de cera de carnaúba e molibdato de sódio



Fonte: Da autora, 2024

Devido a diferença estatística apontada pela análise de variância, foi construída uma superfície de resposta (Figura 10) para avaliar o comportamento da variável E em função da quantidade de CC e MS.

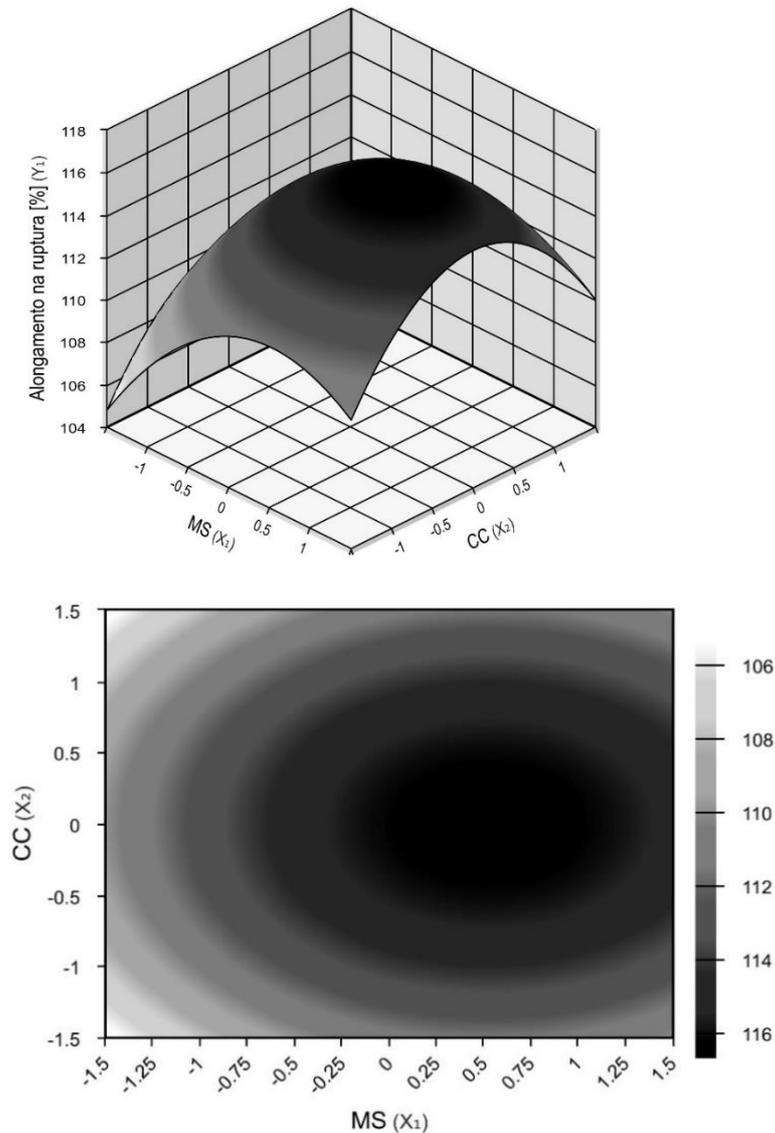
O modelo multivariável obtido para E é expresso de acordo com a Equação 7:

$$Y_1 = 116,26 + 1,74 x_1 - 1,64 x_1^2 - 2,28 x_2^2 \quad (7)$$

($R^2 = 74,11\%$)

Ao analisar a superfície de resposta em relação à quantidade máxima de cera de carnaúba e molibdato de sódio, observa-se uma melhoria no alongamento indicando uma sinergia entre os dois componentes com pontos ótimos em concentrações de CC entre 12,9% e 27,1% e de MS entre 4,11% e 9,42%. Por meio da Equação 7 verifica-se que o alongamento é principalmente influenciado pela concentração de MS.

Figura 10 - Superfície de resposta da porcentagem de alongamento na ruptura (E) [%] dos filmes de carboximetilcelulose enriquecidos, em função das concentrações de cera de carnaúba e molibdato de sódio



Fonte: Da Autora, 2024

Estudos anteriores também observaram melhorias no alongamento com a adição de CC em filmes de amido de mandioca (Santos, T *et al.*, 2014), goma de cajueiro com fécula de mandioca (Rodrigues *et al.*, 2014) e amido de araruta (Oliveira Filho *et al.*, 2020). E a

contribuição positiva da cera no aumento do alongamento foi atribuída ao efeito plastificante que compostos lipídios podem possuir. Este efeito pode contribuir para redução das interações intermoleculares ao longo da cadeia polimérica, resultando em descontinuidades dentro da matriz e, assim, possibilitar a mobilidade da cadeia durante o alongamento. Tendo como resultado, aumento da flexibilidade do filme (Syahida, 2020).

Os resultados obtidos demonstram que a interação entre cera de carnaúba e molibdato de sódio influencia significativamente as propriedades mecânicas dos filmes de carboximetilcelulose. A resistência máxima à tração é predominantemente afetada pela concentração de MS, com valores ótimos alcançados em teores superiores a 7,65%. Por outro lado, a combinação de CC e MS contribui positivamente para o alongamento, sugerindo um efeito sinérgico entre os componentes. Além disso, a análise comparativa com a literatura indica que a incorporação de CC pode, em determinadas condições, melhorar a resistência mecânica, contrariando tendências previamente observadas. A escassez de estudos sobre a interação entre MS e CMC ressalta a relevância dos resultados obtidos, apontando para novas possibilidades na formulação de filmes poliméricos funcionais.

4.3. PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

A permeabilidade ao vapor de água é um fator crucial na avaliação de materiais biodegradáveis, pois influencia sua funcionalidade como barreira, sua estabilidade em diferentes condições ambientais e sua aplicabilidade em embalagens. Na Tabela 3, consta os valores médios e respectivos desvios-padrões da propriedade de barreira avaliada (permeabilidade ao vapor de água) dos filmes formulados.

Para análise de variância (ANOVA) da permeabilidade ao vapor de água, o teste F mostrou que o valor de F-calculado = 2,97 foi menor que o valor de F-crítico = 4,84, com 90% de confiança, indicando que as médias obtidas para cada formulação não são significativamente diferentes ($p < 0,10$).

Devido à alta hidrofobicidade da CC, decorrente da presença de álcoois graxos de cadeia longa e alcanos em sua composição, as ceras possuem propriedade de barreira a permeabilidade ao vapor de água (Zhang; Simpson; Dumont, 2018). Neste trabalho, esperava-se que a incorporação do lipídio à matriz polimérica apresentasse influência na redução da PVA, porém, não foram identificadas diferenças estatisticamente significativas entre os filmes com distintas

concentrações de cera, sugerindo que os níveis de 5,80% e 40,00% não demonstraram eficácia na modificação da eficiência da barreira de água dos filmes avaliados.

Tabela 3 - Permeabilidade ao vapor de água (PVA) [$\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{KPa}^{-1}$] dos filmes de carboximetilcelulose, de acordo com o conteúdo de cera de carnaúba e molibdato de sódio

Formulação	PVA [$\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{KPa}^{-1}$]
Controle	11,01 ^a ± 0,39
1	11,26 ^a ± 0,40
2	10,77 ^a ± 0,23
3	10,73 ^a ± 0,91
4	10,47 ^a ± 0,38
5	10,45 ^a ± 0,32
6	11,00 ^a ± 0,48
7	12,70 ^a ± 1,18
8	9,87 ^a ± 0,58
9	10,44 ^a ± 0,36
10	11,21 ^a ± 0,63
11	10,77 ^a ± 0,22

Fonte: Da autora, 2024

Nota 1: Concentração de MS e CC, respectivamente, em cada formulação: (1) 1,45% e 5,80%; (2) 8,54% e 5,80%; (3) 1,45% e 34,20%; (4) 8,54% e 34,20%; (5) 0,00% e 20,00%; (6) 10,00% e 20,00%; (7) 5,00% e 0,00%; (8) 5,00% e 40,00%; (9) 5,00% e 40,00%; (10) 5,00% e 40,00% e (11) 5,00% e 40,00%.

Nota 2: Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença estatística significativa ($p < 0,10$) de acordo com o teste de Tukey.

A eficácia da cera de carnaúba na redução da PVA em filmes poliméricos foi observada em estudos anteriores de filmes de goma de cajueiro com fécula de mandioca (Rodrigues et al., 2014), quitosana (Santos, F. et al., 2017) e caseinato de sódio (Galus et al., 2020).

Sendo assim, em relação à permeabilidade ao vapor de água, os resultados indicam que, apesar da reconhecida propriedade hidrofóbica da cera de carnaúba, sua incorporação na matriz polimérica não levou a diferenças estatisticamente significativas na permeabilidade ao vapor de água dos filmes avaliados. No entanto, observou-se uma tendência de redução da PVA com o aumento da concentração de CC, sugerindo que a eficácia da barreira pode depender não apenas da quantidade de cera adicionada, mas também de fatores estruturais, como sua dispersão na matriz. Esses achados contrastam com estudos anteriores, nos quais a adição de

ceras demonstrou maior eficiência na redução da permeabilidade, destacando a necessidade de investigações adicionais para compreender melhor os mecanismos envolvidos na interação entre CC e a matriz polimérica.

4.4. TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade é um parâmetro fundamental na caracterização de materiais, influenciando diretamente suas propriedades físicas, químicas e seu comportamento em diversas aplicações. Na Tabela 4, constam os valores médios e respectivos desvios-padrões do teor de umidade dos filmes formulados.

Tabela 4 - Teor de umidade (U) [%] dos filmes de carboximetilcelulose, de acordo com o conteúdo de cera de carnaúba e molibdato de sódio

Formulação	Teor de umidade (U) [%]
Controle	14,93 ^a ± 3,30
1	16,15 ^a ± 0,73
2	16,32 ^a ± 1,55
3	16,47 ^a ± 0,90
4	13,89 ^a ± 0,63
5	16,94 ^a ± 1,10
6	14,73 ^a ± 1,50
7	14,77 ^a ± 2,01
8	17,42 ^a ± 0,91
9	15,15 ^a ± 1,37
10	14,79 ^a ± 0,11
11	14,17 ^a ± 1,90

Fonte: Da autora, 2024

Nota 1: Concentração de MS e CC, respectivamente, em cada formulação: (1) 1,45% e 5,80%; (2) 8,54% e 5,80%; (3) 1,45% e 34,20%; (4) 8,54% e 34,20%; (5) 0,00% e 20,00%; (6) 10,00% e 20,00%; (7) 5,00% e 0,00%; (8) 5,00% e 40,00%; (9) 5,00% e 40,00%; (10) 5,00% e 40,00% e (11) 5,00% e 40,00%.

Nota 2: Letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença estatística significativa ($p < 0,10$) de acordo com o teste de Tukey.

Para análise de variância (ANOVA) do teor de umidade, o teste F mostrou que o valor de F-calculado= 1,60, foi menor que o valor de F-crítico = 2,21, com 90% de confiança,

indicando que as médias obtidas para cada formulação não são significativamente diferentes ($p < 0,10$).

Devido à alta hidrofobicidade da CC, neste trabalho, esperava-se que esse componente de enriquecimento apresentasse influência na redução do teor de umidade, o que não ocorreu. Verificou-se apenas uma tendência em aumentar o teor de umidade para maiores quantidades de CC.

4.5. SOLUBILIDADE EM ÁGUA

A solubilidade é uma característica funcional crucial dos filmes e influencia sua aplicação (Sothornvit; Krochta, 2000). Por exemplo, filmes utilizados como embalagens de produtos com alta umidade precisam ser insolúveis, enquanto aqueles destinados a embalagens solúveis em água devem se dissolver rapidamente.

Durante os testes experimentais, mesmo em repouso, os filmes perderam sua integridade e dissolveram-se 100% em água deionizada, não sendo possível obter dados experimentais do teor de solubilidade dos filmes em água.

Observou-se que, conforme a concentração de cera incorporada na matriz de CMC aumenta, o tempo necessário para completa solubilização do filme também aumentou.

A eficácia da adição de lipídios na diminuição da solubilidade de filmes poliméricos, devido ao seu caráter hidrofóbico, foi evidenciada por Kim e Ustunol (2001). Em seu estudo, eles analisaram o impacto da incorporação de cera de candelila em filmes de proteína do soro de leite que continham plastificantes. Os pesquisadores constataram que a adição do lipídio resultou em um aumento do tempo de solubilização em até três vezes.

Os resultados indicam que todos os filmes formulados apresentaram completa solubilidade em água, impossibilitando a quantificação experimental do teor de solubilidade. No entanto, a observação de um aumento no tempo de dissolução com maiores concentrações de cera sugere um efeito potencial da CC na redução da taxa de solubilização, em concordância com estudos prévios da literatura. A hidrofobicidade dos lipídios pode desempenhar um papel na modificação dessa propriedade, mas a ausência de uma barreira efetiva reforça a necessidade de ajustes na formulação caso o objetivo seja a obtenção de filmes com maior resistência à dissolução em meio aquoso. Esses achados destacam a importância da seleção adequada de componentes para aplicações específicas, especialmente em contextos que exigem maior estabilidade em ambientes úmidos.

4.6. GRAU DE INTUMESCIMENTO

O grau de intumescimento determina a capacidade do filme em absorver e reter líquidos. Durante o ensaio de grau de intumescimento, foi observada alta afinidade por água dos filmes de CMC. Mesmo em repouso, os filmes perderam sua integridade e dissolveram-se 100% em água deionizada em menos de uma hora não sendo possível obter dados experimentais para o grau de intumescimento.

Galus *et al.* (2020) observaram mesmo comportamento em estudos preliminares para avaliação de inchaço em água de filmes de caseinato de sódio enriquecidos com cera de candelila ou cera de carnaúba. Neste estudo, todas as amostras desintegraram-se e impossibilitaram a medição da capacidade de inchaço.

Embora os testes realizados não tenham gerado resultados experimentais devido à desintegração completa dos filmes, pode-se inferir que a incorporação da CC nos filmes de CMC não reduziu significativamente o alto caráter hidrofílico do material. A desintegração rápida dos filmes sugere que, mesmo com a presença de CC, o material mantém alta afinidade por água, o que limita sua aplicação em ambientes onde a resistência à absorção de líquidos seja crucial. Esses resultados estão em linha com outros estudos que observam a desintegração de filmes poliméricos contendo ceras, como os de Galus *et al.* (2020), evidenciando a complexidade da interação entre os componentes e a necessidade de ajustes para melhorar a estabilidade e a retenção de líquidos em determinadas condições.

4.7. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

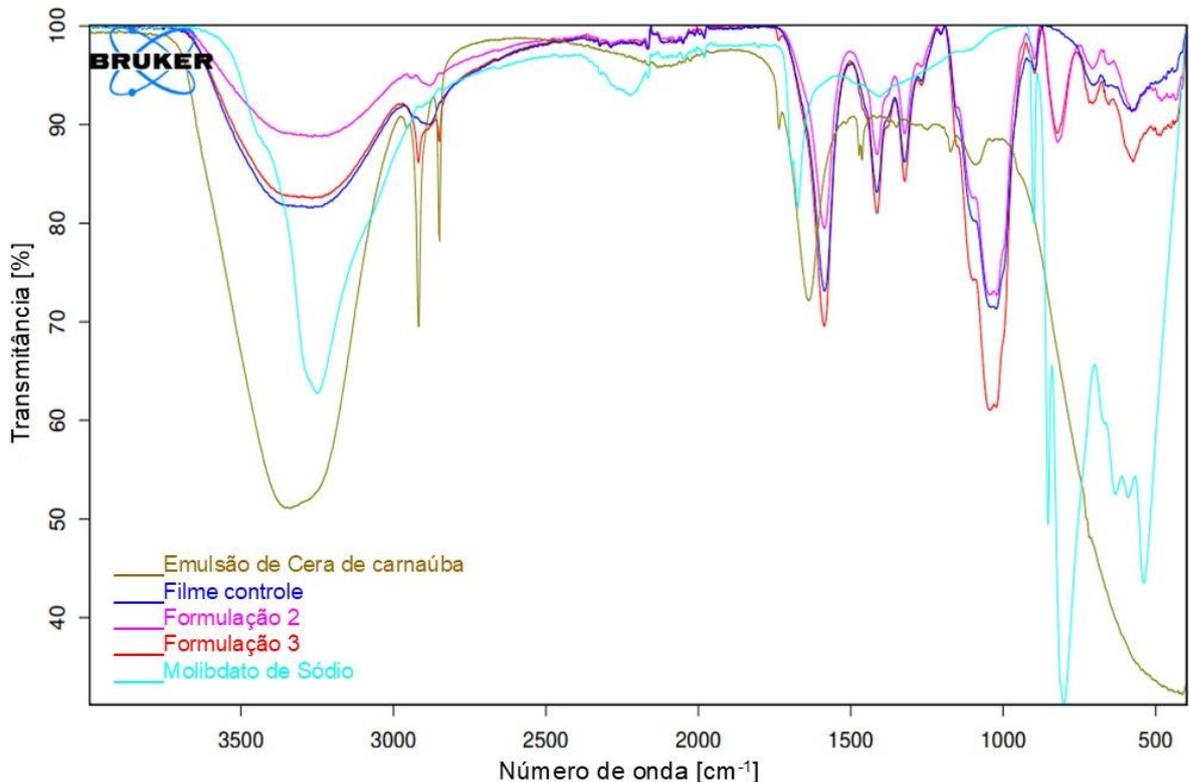
As interações físico-químicas entre os elementos de um sistema podem ser avaliadas por meio de alterações espectrais, que se manifestam pelo deslocamento e ampliação dos picos espectrais (Cheng *et al.*, 2023). A Figura 11 apresenta os espectros de FT-IR dos filmes F2 e F3, do filme controle (FC), bem como dos aditivos isolados, cera de carnaúba e molibdato de sódio.

Analisando-se o espectro correspondente a FC, observa-se uma banda de transmissão entre aproximadamente 3250 cm^{-1} que pode ser atribuída à região de estiramento -OH, característico de ligações de hidrogênio entre as cadeias de CMC (Chai; Isa, 2013; Zaidi *et al.*, 2011). A leve elevação próxima a 2875 cm^{-1} pode ser relacionada ao estiramento -CH do

metano presente no anel da estrutura polimérica (Chai; Isa, 2013; Su *et al.*, 2010). A banda situada em torno de 1590 cm^{-1} reforça a presença de -COO^- , sendo associada ao estiramento do grupo carboxila (Su *et al.*, 2010). As bandas localizadas próximas a 1437 cm^{-1} e 1312 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento -OH em plano e ao estiramento -CH simétrico, respectivamente. As bandas em 1100 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} são típicas do estiramento -C-O no esqueleto polissacarídico (Abou Taleb; Abd El-Mohdy; Abd El-Rehim, 2009).

A incorporação de CC e MS nas formulações F2 e F3 resultou em modificações nos espectros de FT-IR sugerindo interações entre os componentes da matriz polimérica.

Figura 11 - Espectros de FT-IR da emulsão de Cera de carnaúba, FC, F2, F3 e Molibdato de sódio



Fonte: Da autora, 2024

Nota 1: Concentração de MS e CC, respectivamente, em cada formulação: (2) 8,54% e 5,80% e (3) 1,45% e 34,20%

No espectro de F3, a elevada concentração de CC (34,20%) resultou em picos bem definidos em 2905 e 2800 cm^{-1} , atribuídos às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico de metileno dos grupos alifáticos -CH (Cheng *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2019). Resultados semelhantes foram observados por Zhang *et al.* (2019) em filmes de gelatina que continham

cera de abelha e cera de carnaúba, assim como por Oliveira Filho *et al.* (2020) em filmes de amido de araruta enriquecidos com micro e nanoemulsão de cera de carnaúba. Além disso, no espectro de F3, observa-se um novo pico em aproximadamente 1840 cm^{-1} , atribuído às vibrações de alongamento da ligação dupla C=O dos ésteres graxos saturados (Zhang *et al.*, 2019).

Nos espectros de F2 e F3, foi mantida a banda em aproximadamente 3250 cm^{-1} , correspondendo ao agrupamento -OH. Entretanto, a banda da F2 (8,54% de MS e 5,81% de CC) apresentou menor intensidade em relação à banda de F3 (1,45% de MS e 34,20% de CC).

A introdução de maior quantidade de CC no filme F3 (34,20%) resultou em um leve deslocamento do pico de vibração em 1035 cm^{-1} , associado ao estiramento de C-O do filme de CMC, para comprimentos de onda menores. Esse deslocamento é, em geral, um indicativo da interação molecular entre os polissacarídeos e os lipídios (Cheng *et al.*, 2023).

A introdução do MS também resultou em alterações espectrais relevantes. Bandas características do molibdato de sódio foram identificadas entre 900 e 830 cm^{-1} nos espectros de F2 e F3, correspondentes ao estiramento Mo=O e Mo-O, evidenciando a incorporação desse composto na matriz polimérica (Nakagaki *et al.*, 2008).

A análise comparativa dos espectros de FT-IR dos filmes de CMC enriquecidos com MS e do aditivo puro revelou um deslocamento das bandas características do sal para menores comprimentos de onda. Esse fenômeno indica uma possível interação química entre o polímero e o sal, porém, não foram encontrados relatos na literatura que confirmem tal suposição.

4.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

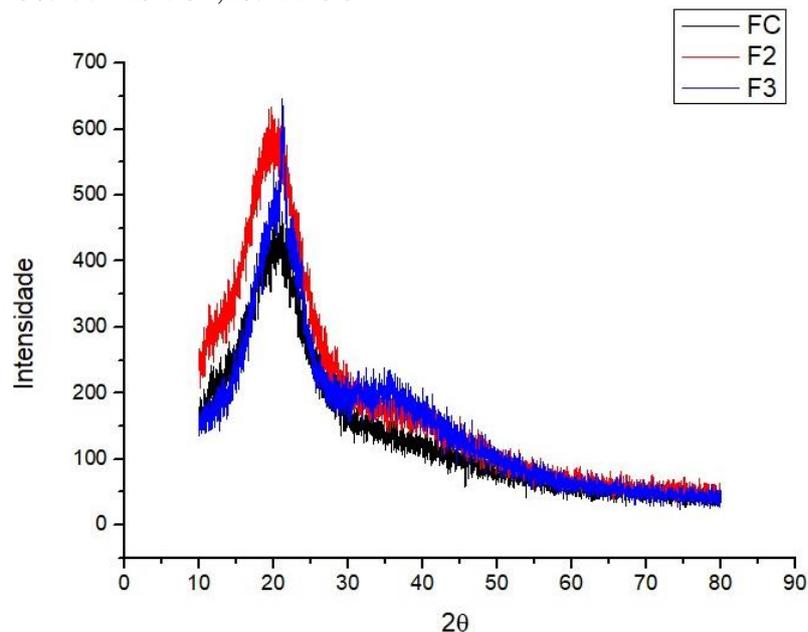
Os padrões de difração de raios X (DRX) do filme de CMC puro (FC), assim como dos filmes enriquecidos com CC e MS (F2 e F3), estão apresentados na Figura 12. Com base na análise de DRX, verificou-se que a CMC pura apresenta uma estrutura semicristalina, evidenciada pela presença de um pico de difração amplo, localizado próximo a $2\theta = 21,5^\circ$, indicativo de sua área de cristalinidade. Resultado aproximado foi obtido por Shahbazi *et al.* (2016) em estudo de modificação de filme de carboximetilcelulose por meio de foto-reticulação de superfície e reticulação química para aplicações em embalagens de alimentos.

A presença de CC influenciou significativamente a cristalinidade dos filmes. O espectro de DRX da formulação F3, contendo 34,20% de CC, manteve o pico característico da CMC em

$2\Theta = 21,5^\circ$, porém com aumento expressivo na intensidade, sugerindo uma estrutura mais cristalina. Este fenômeno pode ser atribuído à própria natureza cristalina da CC, visto que ela apresenta picos de difração em $2\Theta = 20,81 - 21,25^\circ$ e $23,2 - 23,4^\circ$ (Cheng *et al.*, 2023; Correa-Filho *et al.*, 2024; Liu, 2022; Xuan *et al.*, 2024).

Os resultados obtidos contrastam com aqueles reportados por Omar-Aziz *et al.* (2021), que observaram redução na intensidade dos picos de difração ao incorporar cera em filmes de pululan, sugerindo uma distribuição uniforme dos lipídios na matriz polimérica. No presente estudo, no entanto, o aumento da concentração de CC levou ao aumento da intensidade do pico, sugerindo que a CC não se dispersou homogênea na matriz de CMC. Essa hipótese é corroborada pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentada posteriormente, que revelou a presença de gotículas de CC na superfície dos filmes.

Figura 12 - Espectros de DRX para os filmes FC, F2 com 8,54% de MS e 5,80% CC e F3 com 1,45% de MS e 34,2% de CC



Fonte: Da autora, 2024

Esse comportamento pode estar relacionado às condições térmicas empregadas durante a formação dos filmes. Como a temperatura utilizada (55°C) é inferior ao ponto de fusão da CC ($82 - 86^\circ\text{C}$), as ceras tendem a cristalizar e agrupar de maneira mais rápida entre si, resultando no aumento da cristalinidade (Cheng *et al.*, 2023).

Para o filme F2, enriquecido com maior quantidade de MS, observou-se um comportamento distinto. O espectro revelou um aumento da intensidade e alargamento do pico

de difração, além do deslocamento para menores valores de 2θ . Esses resultados indicam que a presença do MS alterou a organização da estrutura semicristalina da CMC.

Em divergência ao atual trabalho, Bouzidi e Jilani (2022), que avaliaram a adição de MS em matriz de PVOH, observaram uma redução considerável do pico de difração característico do polímero a medida em que a concentração do sal aumentou, inferindo-se interação entre os componentes.

No presente estudo, o efeito do MS parece estar mais associado a um aumento da desordem estrutural da CMC, evidenciado pelo alargamento do pico de difração. Segundo Ungar (2004), o alargamento do pico de difração ocorre à medida que a rede cristalina demonstra imperfeições. No entanto, até o momento, não há estudos na literatura que comprovem influência do MS na desordem da região semicristalina da CMC.

4.9. MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de MEV permite avaliar a distribuição dos componentes adicionados na matriz polimérica celulósica. A Figura 13 apresenta as imagens de MEV das superfícies de FC, F2 e F3, evidenciando diferenças morfológicas entre as formulações.

As imagens de MEV demonstraram diferenças na morfologia das superfícies dos filmes de CMC. Enquanto o filme contendo apenas CMC apresentou microestrutura lisa e homogênea, os filmes contendo CC e MS exibiram a presença de apresentaram gotículas de cera na superfície, provavelmente, devido à falta de miscibilidade entre os componentes CMC e CC. Além disso, verificou-se que tanto o tamanho quanto a quantidade dessas gotículas aumentaram à medida que a concentração do lipídio se intensificou. Para mitigar essa incompatibilidade, uma possível abordagem seria a incorporação de CC em conjunto com um surfactante. No entanto, essa técnica não foi adotada, pois há relatos de que o uso de surfactantes pode aumentar a permeabilidade ao vapor de água de materiais poliméricos (Souza *et al.*, 2013), o que é indesejável para os materiais formulados neste trabalho.

Durante a secagem do filme, pode ocorrer a flotação do material lipídico para superfície de evaporação. Esse fenômeno de migração contribui para floculação e coalescência das gotículas de cera. Esses fenômenos são influenciados pela concentração do lipídio, tamanho da partícula na emulsão inicial formadora de filme, viscosidade do meio e propriedades da superfície interfacial das gotículas de cera (Villalobos *et al.*, 2005).

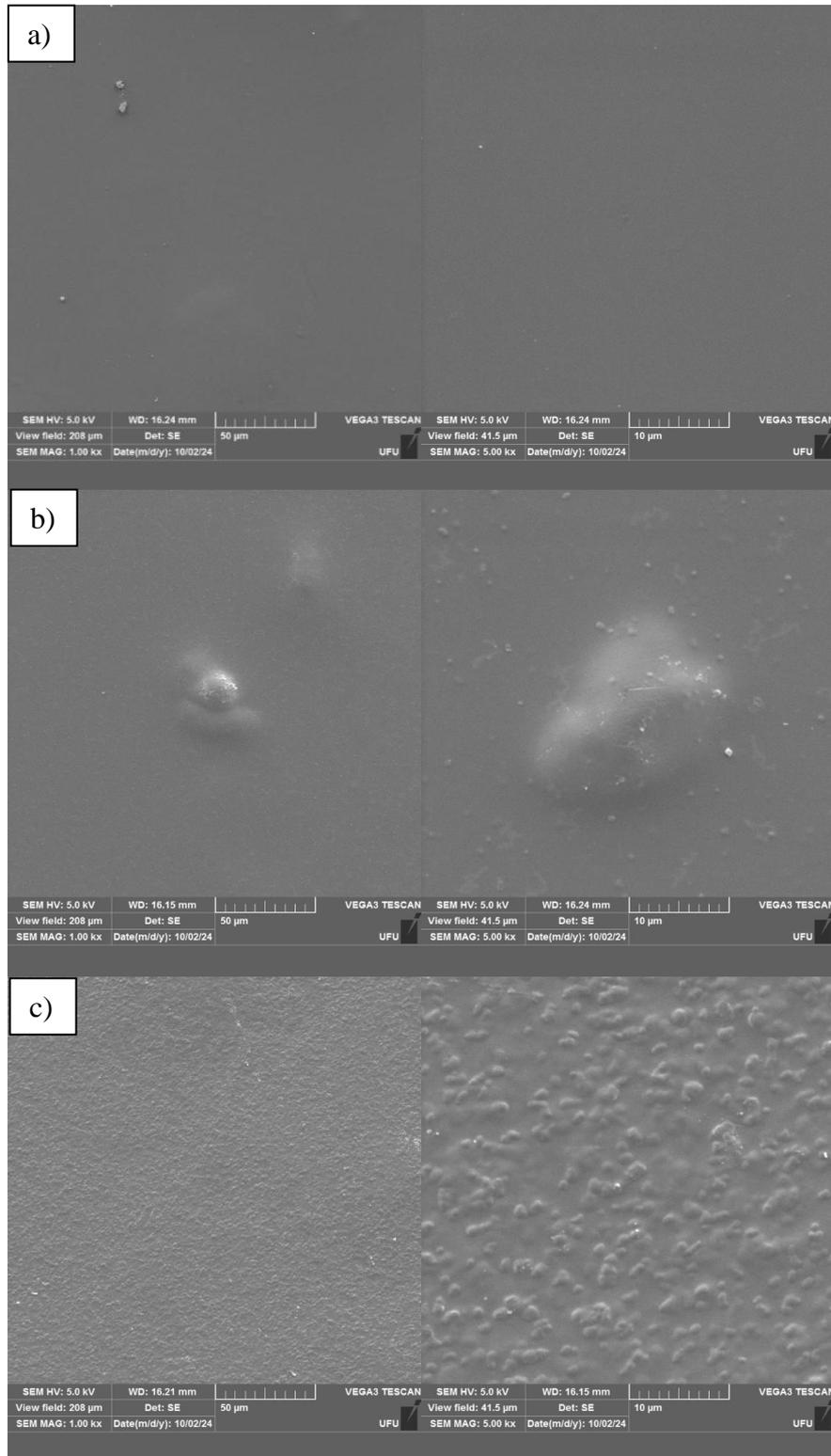
Adicionalmente, a temperatura de secagem utilizada para a formação dos filmes (55°C) pode ter contribuído para esse comportamento, uma vez que está abaixo do ponto de fusão do material lipídico (que varia entre 82°C e 86°C para a CC). Em temperaturas inferiores ao ponto de fusão do material lipídico, a ocorrência de coalescência das gotículas de cera é favorecida (Cheng, Abd Karim; Seow, 2008; Villalobos *et al.*, 2005), podendo resultar em agregação e aumento da rugosidade da superfície do filme.

A evaporação do solvente muda as concentrações dos componentes e a viscosidade da fase líquida, favorecendo a flocculação (Jiménez *et al.*, 2010). Além disso, flocculação e a coalescência das partículas de CC podem ocorrer devido à interação fraca entre a cera não polar e as moléculas de CMC polar (Cheng, Abd Karim; Seow, 2008).

Observações semelhantes foram relatadas para filmes de CMC, amido de batata oxidado, proteína de soja isolada e gelatina enriquecidos com cera de candelila (Kowalczyk; Baraniak, 2014), de caseinato de sódio enriquecido com cera de candelila e CC (Galus *et al.*, 2020) e de gelatina de peixe com cera de palma (Syahida *et al.*, 2020). E assim como nos trabalhos citados anteriormente, foi observado que, no presente estudo, o filme contendo maior concentração de CC (F3 com 34,20%) apresentou superfície mais áspera quando comparado com o filme puro (FC) e com o filme com menor concentração do lipídeo (F2 com 5,80%). Essa rugosidade superficial pode ser atribuída à agregação de gotículas de cera e subsequente recristalização durante a secagem do filme.

De acordo com Galus *et al.* (2020), a melhoria nas propriedades de barreira ao vapor de água pode ser atribuída à presença de superfícies rugosas nos filmes. No entanto, ao analisar as imagens obtidas por MEV (Figura 13) e comparar com os resultados relacionados ao teste de PVA (Tabela 3), observa-se que a formação de superfícies rugosas em filmes de CMC enriquecidos CC não melhorou essa propriedade. Essa constatação reforça que as propriedades de barreira ao vapor de água em filmes são suscetíveis a variações significativas, sendo influenciadas não apenas pela composição do filme, mas também pelo método de formação ou modificação aplicado, bem como pelas metodologias adotadas para a avaliação da permeabilidade ao vapor d'água (Galus *et al.*, 2020).

Figura 13 - Imagens MEV (1,00 kx e 5,00 kx, respectivamente) das superfícies do (a) FC, (b) F2 com 8,54% de MS e 5,80% CC e (c) F3 com 1,45% de MS e 34,20% de CC



Fonte: Da autora, 2024

As imagens de MEV não revelaram a presença de molibdato de sódio na matriz polimérica de CMC, sugerindo que o sal foi miscível e se dispersou de forma homogênea na matriz polimérica, sem formação de fases separadas visíveis.

Em revisão da literatura, não foram encontrados estudos que analisassem a interação entre o MS e a CMC, ressaltando a necessidade de investigações adicionais sobre esse sistema.

4.10. ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA (TGA)

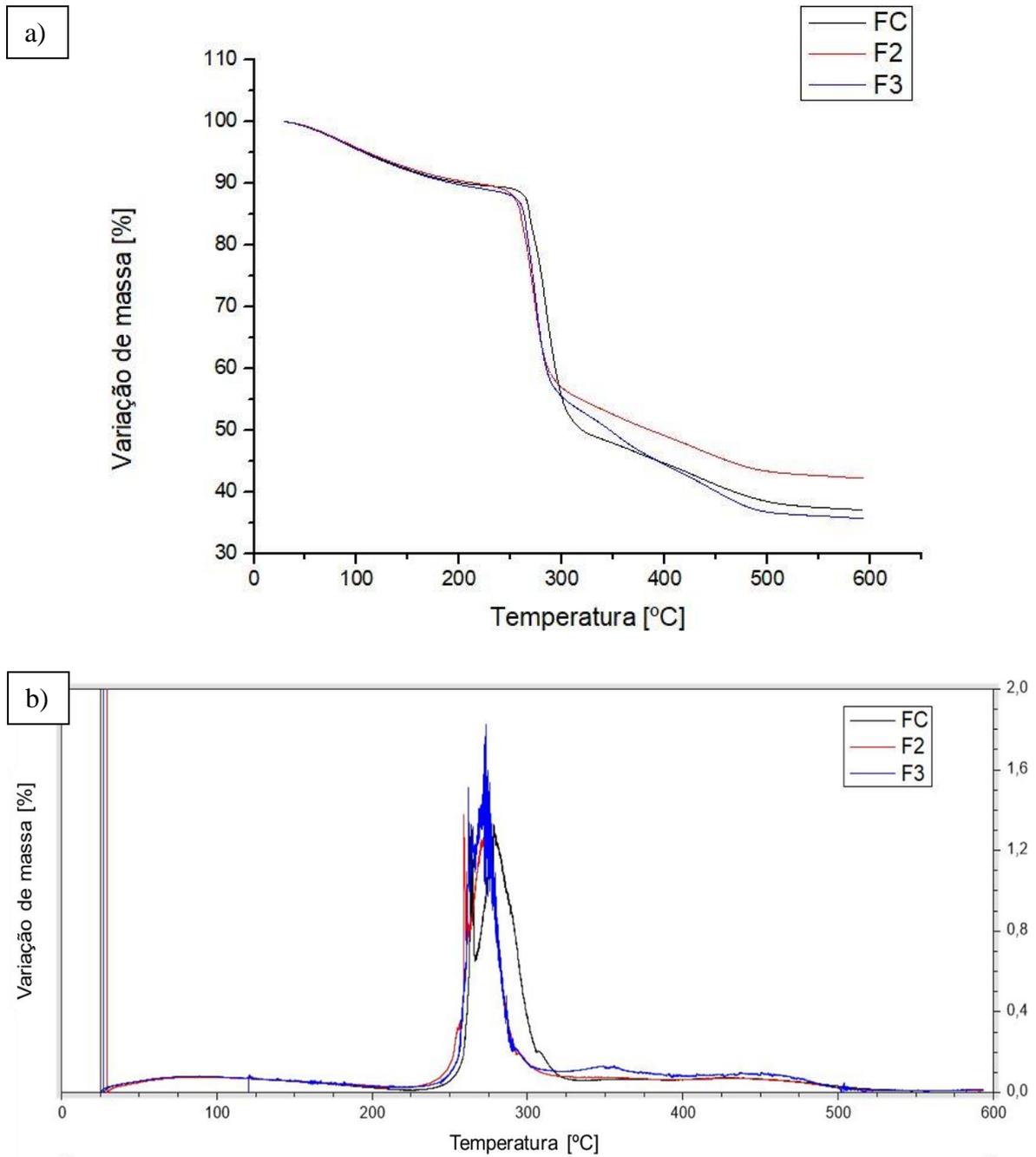
A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos filmes de CMC puros (FC) e das formulações com CC e MS (F2 e F3). As curvas da análise termogravimétrica (TG) e suas primeiras derivadas (DTG) equivalentes para os filmes FC, F2 e F3 estão ilustradas na Figura 14. Na Tabela 5, encontram-se os dados referentes às temperaturas correspondentes ao início (T_{onset}) e final (T_{offset}) da degradação térmica para cada filme.

Com base nas Figuras 14a e 14b, foi observado perda de massa em dois estágios para FC, F2 e F3. O primeiro estágio, com uma pequena perda de massa, ocorreu entre aproximadamente 30°C e 190°C, e deve-se à evaporação da água residual e alguns compostos orgânicos voláteis desconhecidos com menor peso molecular na amostra. O segundo estágio ocorreu entre aproximadamente 260°C e 300°C, devido à descarboxilação dos grupos $-COO^-$ presentes na cadeia polimérica da CMC, resultando na perda de CO_2 (Biswal e Singh, 2004; Lin *et al.*, 2013; Su *et al.*, 2009).

Com base na Tabela 5, observa-se que a adição de CC e o enriquecimento com MS na matriz do polissacarídeo resultaram em uma leve diminuição da estabilidade térmica do filme, evidenciada pela diminuição da temperatura T_{onset} do segundo estágio de degradação. O decréscimo da variável térmica pode ser atribuído à redução das interações moleculares entre as cadeias de CMC, devido à presença de componentes lipídicos, indicando possíveis interações entre os grupos hidroxilas e as frações polares presentes na cera (Mendes *et al.*, 2020; Zhang; Simpson; Dumont, 2016).

No filme F3, observa-se um terceiro estágio de perda de massa entre aproximadamente 325°C e 375°C que pode ser atribuído à degradação térmica da alta quantidade de CC introduzida nesta formulação (Zhang; Simpson; Dumont, 2016).

Figura 14 - Curvas de (a) análise termogravimétrica (TGA) e (b) primeira derivada (DTG) para FC, F2 com 8,54% de MS e 5,80% CC e F3 com 1,45% de MS e 34,20% de CC



Fonte: Da autora, 2024

Os filmes FC, F2 e F3 apresentaram massa residual de 37,04%, 42,15% e 35,68%, respectivamente, à 600°C, indicando variações na composição térmica das amostras.

Tabela 5 - Temperaturas de degradação inicial e final e massa residual de cada formulação em análise de termogravimétrica (TGA)

Formulação	T_{onset} [°C]	T_{offset} [°C]
Controle	264,68	295,60
2	259,35	284,12
3	260,32	282,52

Fonte: Da autora, 2024

Nota 1: Concentração de MS e CC, respectivamente, em cada formulação: (2) 8,54% e 5,80% e (3) 1,45% e 34,20%

A ligeira redução na temperatura de início de degradação também foi observada por Oliveira Filho *et al.* (2020) em estudo de filmes de amido de araruta enriquecido com micro e nanoemulsão de cera de carnaúba, no qual os filmes contendo o lipídio começaram a se degradar em menores temperaturas, em torno de 310°C e 314°C, enquanto o filme controle de amido iniciou em 319°C.

Em revisão da literatura, não foram encontrados estudos que reportassem a influência de MS na estabilidade térmica de filmes poliméricos enriquecidos com o sal, evidenciando a necessidade de investigações adicionais para melhor compreensão desse efeito.

4.11. CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

Os termogramas DSC dos filmes FC, F2 e F3 estão apresentados nas Figuras 15, 16 e 17, respectivamente, e os dados correspondentes estão dispostos na Tabela 6.

Com base nas Figuras 15 e 16, observou-se que as amostras FC e F2 demonstraram comportamentos térmicos análogos, manifestando um evento endotérmico irreversível, o qual não se reproduziu durante o segundo ciclo de aquecimento. Adicionalmente, não foram identificados eventos térmicos no processo de resfriamento dessas amostras. O pico endotérmico observado para FC e F2 pode ser atribuído à perda de umidade residual, resultante da absorção de calor pelos filmes (Li; Sun; Wu, 2009; Santos, 2019).

Em contrapartida, a amostra F3 (Figura 17) apresentou dois eventos endotérmicos durante o aquecimento. Esses eventos mostraram-se reversíveis e foram igualmente detectados no segundo ciclo de aquecimento. Durante o resfriamento de F3, foi observado dois picos exotérmicos em temperaturas que se aproximam das dos eventos endotérmicos registrados nos aquecimentos.

Tabela 6 - Intervalos de temperatura em que os eventos endotérmicos ocorreram

Formulação	1º Aquecimento		Resfriamento		2º Aquecimento	
	[°C]		[°C]		[°C]	
Controle	116,32		-		-	
2	114,07		-		-	
3	41,25	81,81	73,24	65,85	35,68	81,84

Fonte: Da autora, 2024

Nota 1: Concentração de MS e CC, respectivamente, em cada formulação: (2) 8,54% e 5,80% e (3) 1,45% e 34,20%

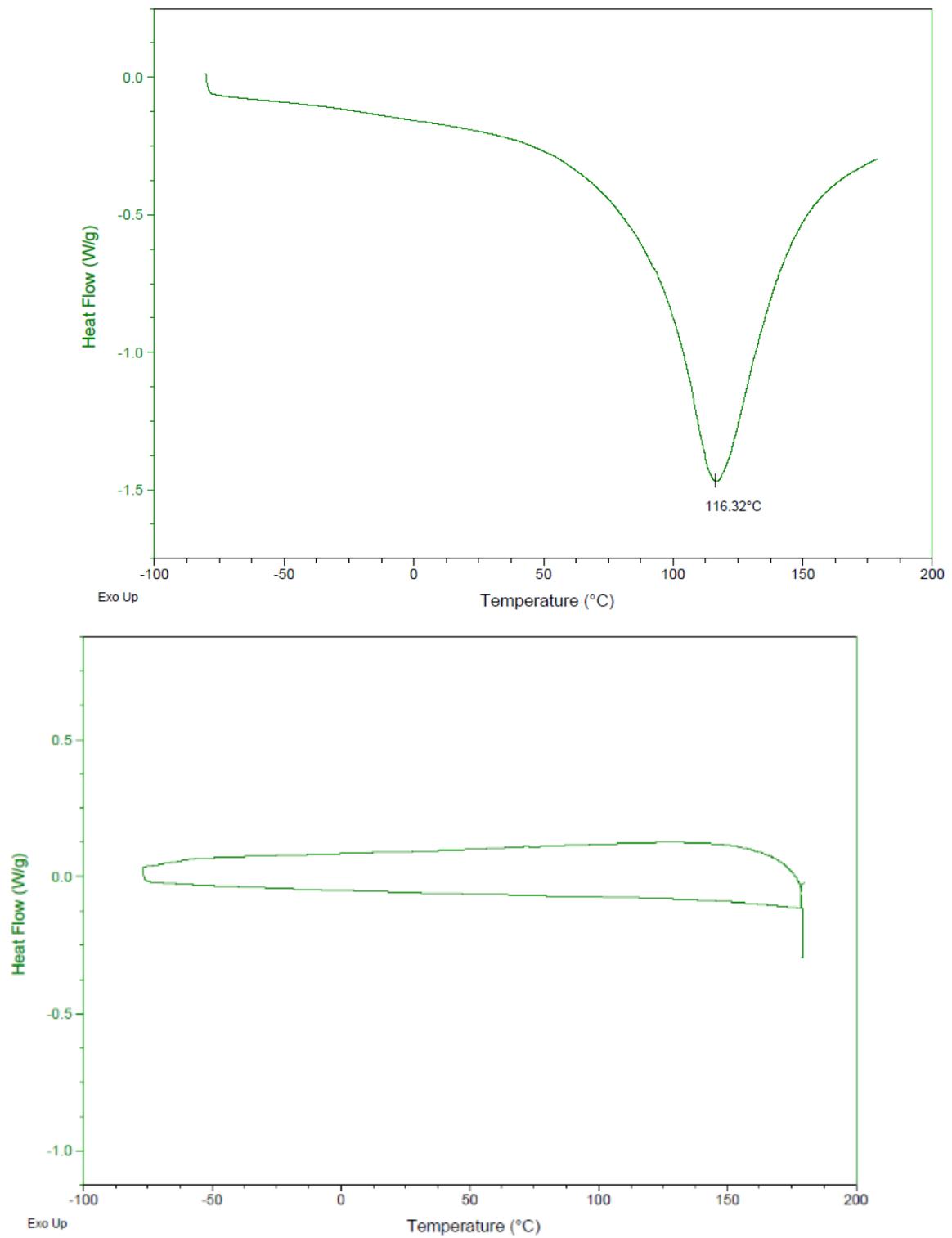
Com base nas investigações realizadas por Paulo *et al.* (2019), o evento endotérmico pode ser associado à fusão dos cristais da CC, que ocorre próxima a 85°C. Enquanto o fenômeno exotérmico observado no resfriamento pode ser associado à cristalização da cera à medida que a temperatura diminui.

Para as condições de análise empregadas, a temperatura de transição vítrea não pôde ser observada para os filmes FC, F2 e F3. A ausência da temperatura de transição vítrea nas curvas de DSC pode indicar que a adição de CC não afetou significativamente a estrutura do material, ou que a quantidade de CC adicionada não foi suficiente para induzir uma transição vítrea detectável.

Resultados semelhantes foram alcançados por Corrêa-Filho *et al.* (2024) e Wang *et al.* (2023), que incorporaram CC em filmes de quitosana e ácido poliático, respectivamente. Ambos os estudos identificaram um pico endotérmico em torno de 85°C e 81°C, sem registro de transição vítrea nas curvas de DSC.

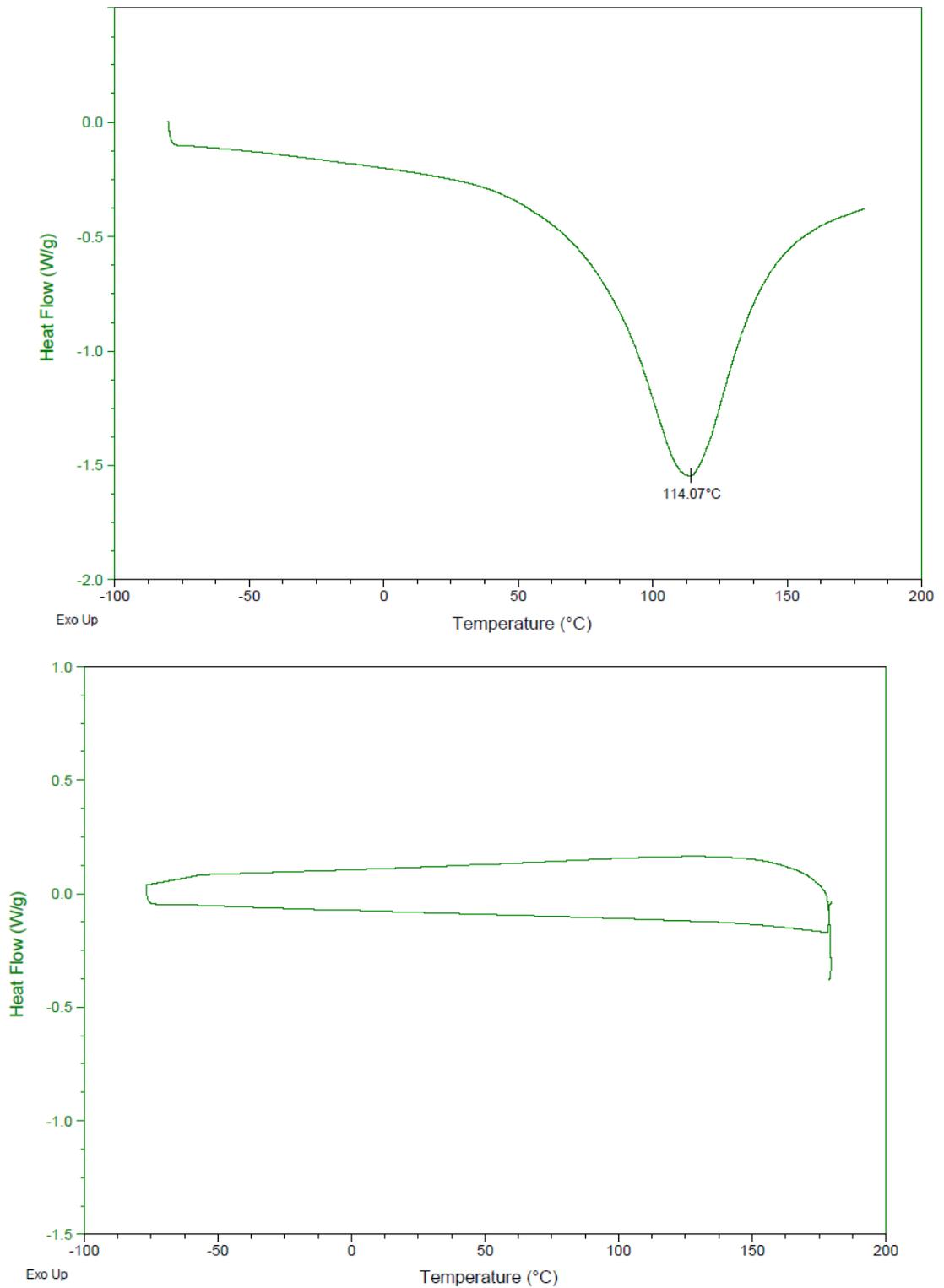
Em revisão da literatura, não foram encontrados estudos que reportassem a influência de MS na estabilidade térmica de filmes poliméricos, destacando a necessidade de investigações adicionais sobre esse efeito.

Figura 15 - Curva 1º aquecimento e curva 2º resfriamento e aquecimento, respectivamente, da FC



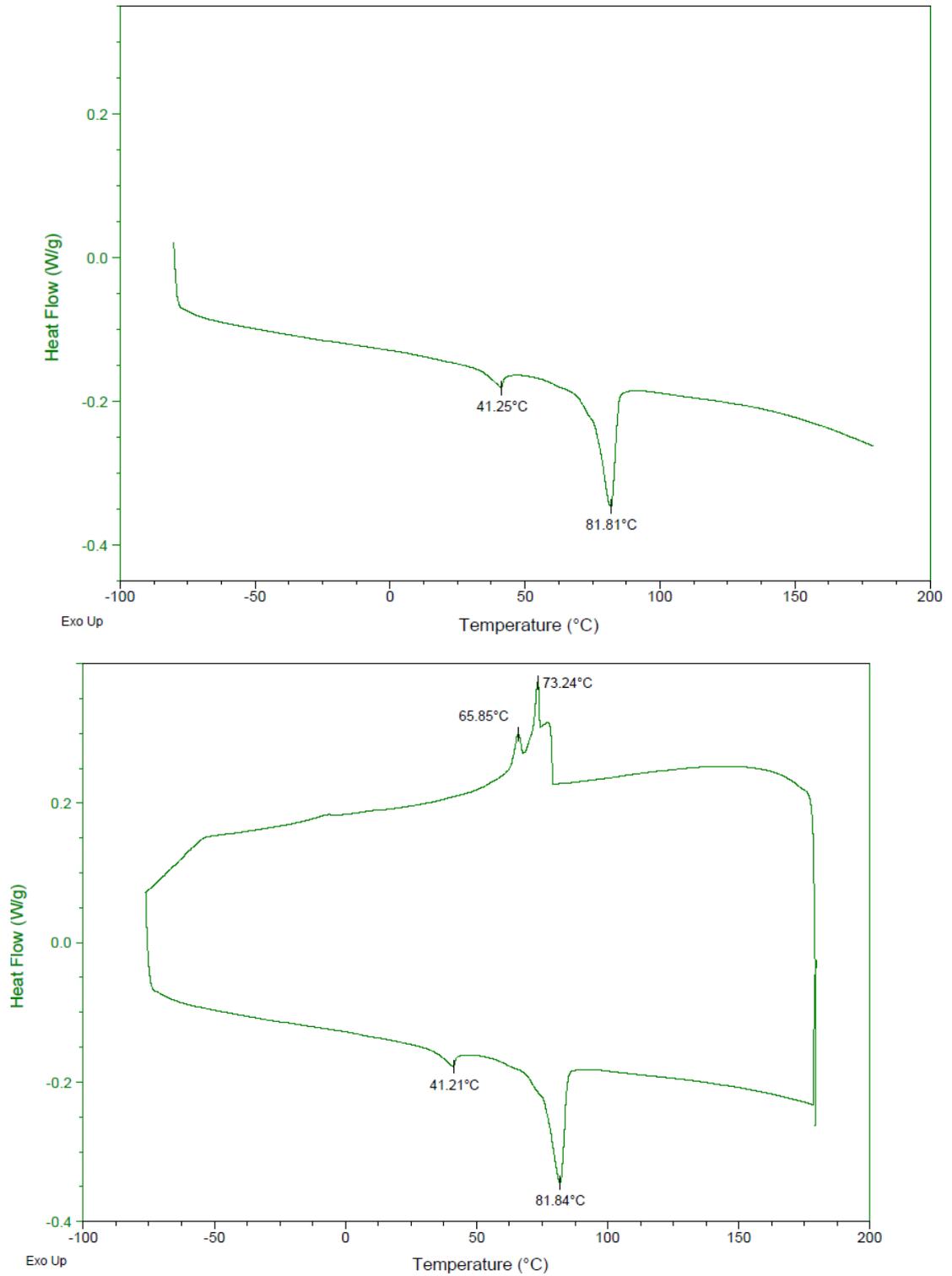
Fonte: Da autora, 2024

Figura 16 - Curva 1º aquecimento e curva 2º resfriamento e aquecimento, respectivamente, da F2 com 8,54% de MS e 5,80% CC



Fonte: Da autora, 2024

Figura 17 - Curva 1º aquecimento e curva 2º resfriamento e aquecimento, respectivamente, da F3 com 1,45% de MS e 34,20% de CC

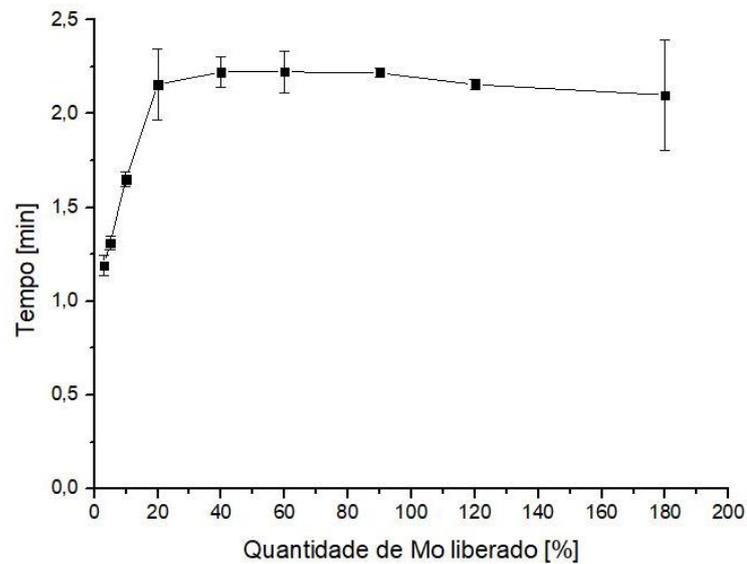


Fonte: Da autora, 2024

4.12. LIBERAÇÃO DE MOLIBDÊNIO EM MEIO AQUOSO

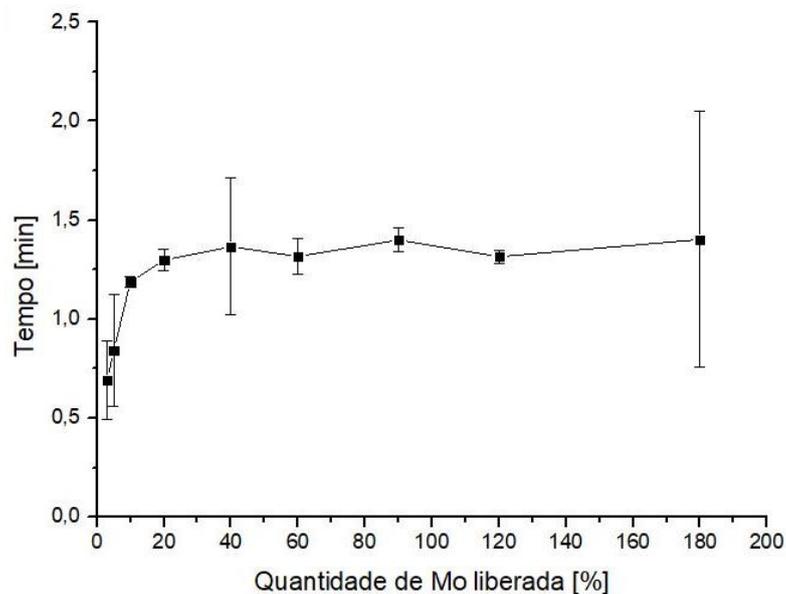
Ao realizar a análise da liberação de molibdênio a partir de filmes de carboximetilcelulose enriquecidos com MS e CC, constatou-se que, após um intervalo de 60 minutos, a liberação do nutriente atingiu um estado de estabilização conforme ilustrado nas Figuras 18 e 19. Dessa forma, pode-se inferir que o processo de liberação de molibdênio foi concluída nesse intervalo de tempo.

Figura 18 - Liberação de Molibdênio em função do tempo na Formulação 2, contendo 8,54% MS e 5,80% CC



Fonte: Da autora, 2024

Figura 19 - Liberação de Molibdênio em função do tempo na Formulação 3, contendo 1,45% MS e 34,20% CC



Fonte: Da autora, 2024

Durante o processo de preparação da calda de produtos agroquímicos, a solubilização dos componentes pode ocorrer em curtos intervalos de tempo, dependendo da natureza dos produtos utilizados, bem como da estrutura dos equipamentos utilizados tanto para mistura como para aplicação. Nesse contexto, o tempo de liberação de aproximadamente 60 minutos pode ter diferentes interpretações, a depender do método de aplicação adotado.

Na aplicação via solo, uma liberação mais lenta pode ser vantajosa, pois minimiza o risco de perda de nutrientes por lixiviação, permitindo que as plantas absorvam os elementos essenciais de maneira mais eficiente ao longo do tempo.

Por outro lado, quando a aplicação ocorre de forma foliar, um intervalo de 60 minutos para a liberação dos nutrientes pode ser considerado excessivo, pois este modo requer uma disponibilização mais rápida dos nutrientes, a fim de atender às demandas fisiológicas das plantas em crescimento.

Além disso, ao comparar com fontes baseadas em óxidos, o tempo de liberação de 60 minutos pode ser considerado relativamente rápido, uma vez que essas fontes geralmente apresentam uma dissolução mais lenta.

4.13. TESTE DE BIODEGRADABILIDADE

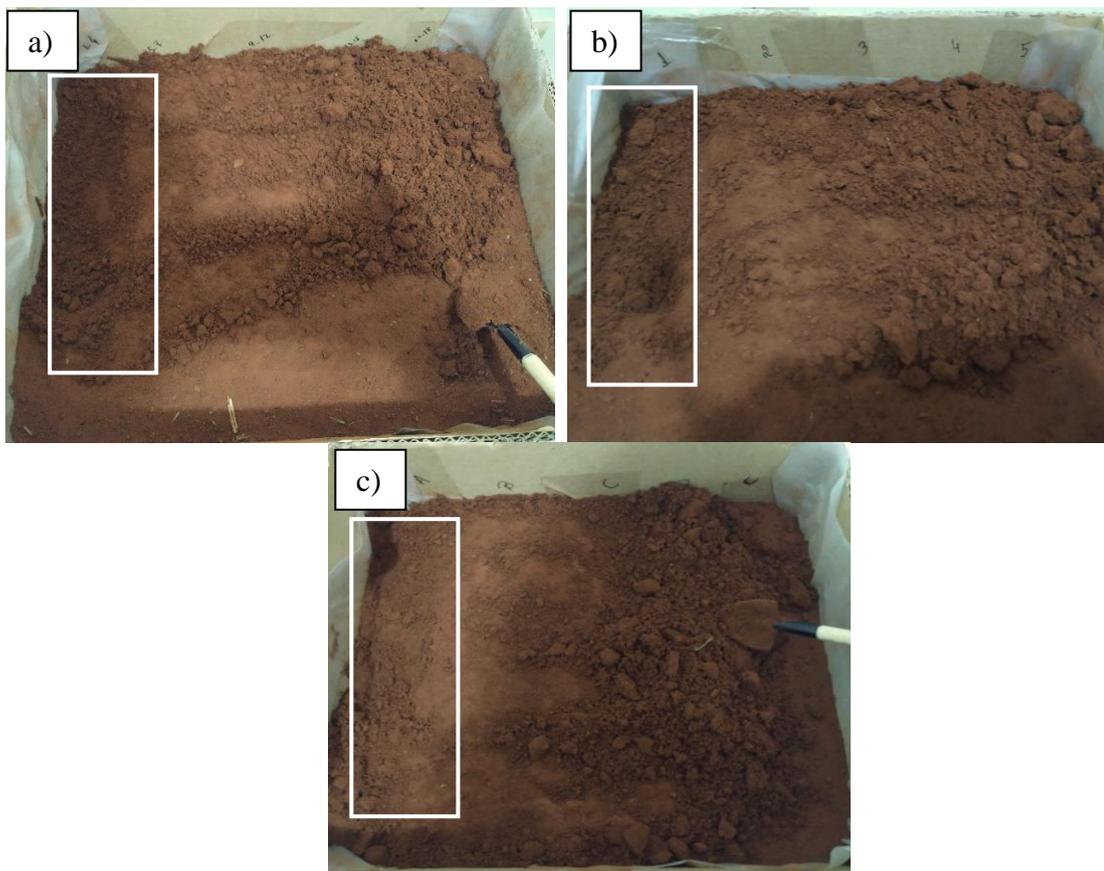
A biodegradação é uma característica desejada para polímeros utilizados no meio ambiente e na agricultura. Pela avaliação visual, foi observada deterioração macroscópica dos filmes de CMC puro e contendo CC e MS, indicando que os filmes foram efetivamente decompostos. A avaliação da biodegradabilidade revelou que esses filmes podem ser totalmente degradados em um período de apenas 3 dias após o enterramento no solo, conforme demonstrado na Figura 21.

A presença dos grupos funcionais - COO, -OH e - COOH, que atuam como sítios ativos, contribuem para uma rápida interação do polímero com as enzimas e microrganismos do meio. Essa interação é fundamental para a degradação do material. Macromoléculas, como a celulose, são degradadas em sistemas biológicos inicialmente por meio da hidrólise e, em seguida, por oxidação (Campos; Marconato; Martins-Franchetti, 2011; Hydayati *et al.*, 2021).

A hidrólise é um processo de decomposição química que inicia a biodegradação de polímeros sintéticos, quebrando ligações por meio da reação com moléculas de água, podendo variar de algumas horas a anos dependendo de fatores como cristalinidade, tipo de grupo

funcional, peso molecular, estrutura esquelética principal, morfologia, temperatura e pH do meio. Na oxidação, a degradação dos polímeros envolve reações que quebram cadeias e alteram ligações, resultando na inserção de átomos de oxigênio. Estas degradações podem ocorrer isoladamente ou em conjunto com a degradação biótica, que envolve microrganismos que consomem e modificam os polímeros em compostos de menor massa. A biodegradação é subdividida em quatro fases: i) (bio)deterioração, onde a estrutura do polímero é inicialmente fragmentada superficialmente; ii) (bio)fragmentação, onde agentes catalíticos, como enzimas, reduzem o peso molecular; iii) assimilação, onde os menores componentes se integram ao metabolismo microbiano para produzir energia, biomassa e outros metabólitos; e iv) mineralização, que é a etapa final em que o material orgânico é convertido em minerais, CO₂ e H₂O, confirmando a biodegradabilidade do material (Silva *et al.*, 2023).

Figura 20 - Avaliação biodegradabilidade após 3 dias de enterramento no solo do (a) filme controle, (b) filme 2 com 8,54% de MS e 5,80% CC e (c) filme 3 com 1,45% de MS e 34,20% de CC



Fonte: Da autora, 2024

Na literatura, estudos evidenciam o potencial biodegradável dos filmes de CMC, seja em combinação com outros componentes ou não. Dong *et al.* (2024) produziram filmes de CMC extraída de bambu, que se degradaram em 7 dias. Viswanathan *et al.* (2024) observaram que filmes de CMC com látex de borracha natural e oxidado apresentaram degradação em 21 dias. Hidayati *et al.* (2021) observaram que os filmes de CMC com glicerol se degradaram completamente após 14 dias. Santos (2020) constatou uma elevada degradação dos filmes de CMC combinados com goma arábica e óleo essencial de erva-doce após 3 dias de enterramento no solo.

Assim, filmes de CMC com CC enriquecidos com MS totalmente biodegradável apresentam um enorme potencial em uso de embalagens sustentáveis. Além de minimizar a poluição ambiental ao final de seu ciclo de vida, esses materiais podem trazer benefícios significativos para a agricultura.

Quando utilizados, sua degradação no solo pode contribuir para o enriquecimento do ecossistema, promovendo práticas agrícolas mais sustentáveis e reduzindo o impacto ambiental dos resíduos poliméricos.

5 CONCLUSÃO

Com base nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes avaliados neste estudo, foram selecionadas as formulações 2 e 3 contendo 8,54% e 1,45% molibdato de sódio, respectivamente, e 5,80% e 34,2% de cera de carnaúba, respectivamente, para seguir adiante nas próximas caracterizações deste trabalho. A seleção dessas formulações foi fundamentada principalmente na análise da superfície de resposta da resistência máxima, que apresentou dois pontos de máximo nestas formulações.

A adição de 34,2g de cera de carnaúba/100 g de solução filmogênica nos filmes contendo 1,45 g de molibdato de sódio/100 g de solução filmogênica contribuiu para o aumento de aproximadamente 62,73% da resistência máxima à tração, quando comparado com o filme puro de carboximetilcelulose, de $(35,35 \pm 5,50$ a $94,86 \pm 12,36)$ MPa, e a redução do alongamento não apresentou diferença estatística ($113,15 \pm 6,65$ a $111,33 \pm 6,02$) %.

Enquanto a adição de 5,80g de cera de carnaúba/100 g de solução filmogênica nos filmes contendo 8,54 g de molibdato de sódio/100 g de solução filmogênica contribuiu para o aumento de aproximadamente 36,74% da resistência máxima à tração, quando comparado com o filme puro de carboximetilcelulose, de $(35,35 \pm 5,50$ a $55,88 \pm 6,39)$ MPa, e a redução do alongamento também não apresentou diferença estatística ($113,15 \pm 6,65$ a $112,78 \pm 8,82$) %.

Conforme indicado nas equações para as superfícies de resposta, o teor de molibdato de sódio foi a variável de maior influência nas propriedades mecânicas dos filmes elaborados. Porém, foi observada maior influência positiva da cera de carnaúba no aumento da resistência máxima a ruptura do filme enriquecido. Somado a isso, as variáveis não apresentaram sinergia quando adicionadas ambas em suas máximas concentrações.

Referente a propriedade de barreira, esperava-se que o enriquecimento com cera de carnaúba resultasse na redução da permeabilidade ao vapor de água, o que não ocorreu. Foi verificada apenas uma tendência em melhorar esta propriedade com o aumento da quantidade de cera de carnaúba utilizada.

O incremento da concentração de cera de carnaúba nos filmes tendeu a aumentar o teor de umidade e o tempo de solubilização em água, em comparação com o filme de carboximetilcelulose puro. Entretanto, não foi possível estimar a influência dos enriquecimentos na cera de carnaúba no grau de intumescimento dos filmes.

A análise espectroscópica de infravermelho apontou o surgimento de bandas que evidenciaram a incorporação de molibdato de sódio e cera de carnaúba na matriz polimérica. Além disso, foi observado o deslocamento de bandas, indicando possíveis interações entre a matriz de carboximetilcelulose e os aditivos.

A difração de raios X revelou um aumento expressivo na intensidade do pico de difração característico de CMC para maiores concentrações de cera de carnaúba, indicando uma estrutura mais cristalina e baixa dispersão homogênea do lipídio na matriz de polimérica.

Por meio da análise termogravimétrica, constatou-se ligeira redução da estabilidade térmica do filme de carboximetilcelulose, evidenciada pela diminuição da temperatura *Tonset*. Esses resultados sugerem que os aditivos, principalmente a cera de carnaúba, podem comprometer a estabilidade térmica do filme de carboximetilcelulose.

A calorimetria diferencial de varredura indicou a presença de picos endotérmicos e exotérmicos associados à fusão e cristalização da cera na formulação 3 quando comparado o filme puro de carboximetilcelulose.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram que os filmes enriquecidos, contendo maiores concentrações de cera de carnaúba, apresentaram superfícies rugosas com a presença de gotículas de cera.

A análise da liberação de molibdênio indicou que, após 60 minutos, a liberação do nutriente atingiu um estado de estabilização.

Além disso, a avaliação da biodegradabilidade mostrou que os filmes podem ser completamente degradados em três dias após enterramento.

Por fim, pode-se concluir que os filmes de CMC com CC enriquecidos com MS são totalmente biodegradáveis e apresentam um enorme potencial de uso como embalagens hidrossolúveis sustentáveis, que não apenas minimiza a poluição ambiental ao final de seu ciclo de vida, mas também capaz de trazer benefícios significativos para a agricultura. Ao ser utilizado, esse material biodegradável poderá enriquecer o solo, promovendo a saúde do ecossistema e favorecendo práticas agrícolas mais sustentáveis.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH *et al.* Biopolymer-based functional films for packaging applications: A review. **Frontiers in Nutrition**, Lausanne, v. 9, p. 1000116, 22 ago. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.1000116>. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fnut.2022.1000116/full>. Acesso em: 18 abr. 2024.
- ABOU TALEB, Manal F.; ABD EL-MOHDY, H. L.; ABD EL-REHIM, H. A. Radiation preparation of PVA/CMC copolymers and their application in removal of dyes. **Journal of hazardous materials**, v. 168, n. 1, p. 68-75, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409001721>. Acesso em: 15 dez. 2024.
- ADELI, Hassan; KHORASANI, Mohammad Taghi; PARVAZINIA, Mahmoud. Wound dressing based on electrospun PVA/chitosan/starch nanofibrous mats: Fabrication, antibacterial and cytocompatibility evaluation and in vitro healing assay. **International journal of biological macromolecules**, Guildford, v. 122, p. 238-254, fev. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.115>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018337644>. Acesso em: 18 abr. 2024.
- AKHTAR, Hafiz Muhammad Saleem *et al.* Production and characterization of CMC-based antioxidant and antimicrobial films enriched with chickpea hull polysaccharides. **International journal of biological macromolecules**, Guildford, v. 118, p. 469-477, jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.090>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018321226>. Acesso em: 18 abr. 2024.
- ALVES, Silvana Rodrigues Vaz; BERTI, Mariana Pina da Silva. Molibdênio no metabolismo e dinâmica vegetal: uma revisão. **Revista Agrotecnologia**, Anápolis, v. 13, n. 1, 23 maio 2022. DOI: <https://doi.org/10.31668/agrotec.v13i1.12534>. Disponível em: <https://www.revista.ueg.br/index.php/agrotecnologia/article/view/12534>. Acesso em: 22 dez. 2023.
- ARUTCHELVI, J. *et al.* Biodegradation of polyethylene and polypropylene. **Indian Journal of Biotechnology**, New Delhi, v. 7, p. 9-22, maio 2008. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/228090462_Biodegradation_of_polyethylene_and_polypropylene. Acesso em: 03 mar. 2024
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D 882-10**: 2018: Standard Teste Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken: ASTM, 2018. Disponível em: www.astm.org/Standards. Acesso em: 17 set. 2023.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **E 96/E 96M-10**: 2017 Standard Teste Method for Water Vapor Transmission of Materials. West Conshohocken: ASTM, 2017. Disponível em: www.astm.org/Standards. Acesso em: 20 out. 2023.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G160-12**: 2019 Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial. West Conshohocken: ASTM, 2019. Disponível em: www.astm.org/Standards. Acesso em: 23 jul. 2024.

BISWAL, D. R.; SINGH, R. P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. **Carbohydrate polymers**, v. 57, n. 4, p. 379-387, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.04.020>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861704001870>. Acesso em: 02 fev. 2025.

BOUZIDI, Abdelfatteh; JILANI, Wissal. Study the effect of sodium molybdate dihydrate powders on the structural, optical, and impedance parameters of NA-MOAT-04-C. 2HYD/PolVA polymeric composite electrolyte films. **Materials Science and Engineering: B**, v. 280, p. 115693, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115693>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510722000903#b0165>. Acesso em: 08 dez. 2024.

BUEKERS, Jurgen; MERTENS, Jelle; SMOLDERS, Erik. Toxicity of the molybdate anion in soil is partially explained by effects of the accompanying cation or by soil pH. Estados Unidos. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 29, n. 6, p. 1274-1278, 24 jan. 2010. DOI: 10.1002/etc.162. Disponível em: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/etc.162>. Acesso em: 18 abr. 2024.

CÂMARA, Yuri Pereira da. **Logística reversa das embalagens vazias de agrotóxicos em áreas produtoras de melão**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Agrônômica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Macaíba, RN, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/46101>. Acesso em: 03 dez. 2023.

CAMPOS, Adriana et al. Functionalized cellulose sheets with fertilizers applied as multimodal agricultural supports for seedling cultivation. **ACS Agricultural Science & Technology**, v. 2, n. 5, p. 995-1004, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsagscitech.2c00153>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsagscitech.2c00153>. Acesso em: 29 set. 2024.

CAMPOS, Adriana de; MARCONATO, José Carlos; MARTINS-FRANCHETTI, Sandra Mara. Biodegradation of blend films PVA/PVC, PVA/PCL in soil and soil with landfill leachate. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, p. 1367-1378, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-89132011000600024>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/babt/a/DsMpSPvB3Cf8k6z5hRP66wQ/>. Acesso em: 17 nov. 2024.

CARNAUBA DO BRASIL. Aplicação. **Carnaúba do Brasil**. Disponível em: <https://www.carnaubadobrasil.com.br/7/aplicacao/>. Acesso em: 21 dez. 2023.

CARVALHO, A.C.F. *et al.* Desenvolvimento e avaliação óptica e físico-química de filme biodegradável e comestível utilizando casca de arroz (*Oriza sativa* L.) e falha de pinhão (*Araucaria angustifolia*). **Ciência e tecnologia de alimentos: Pesquisas e avanços**. Jardim de Seridó: Editora Agron Food Academy, 2023. E-book (p. 273). Disponível em: <https://agronfoodacademy.com/desenvolvimento-e-avaliacao-optica-e-fisico-quimica-de-filme-biodegradavel-e-comestivel-utilizando-casca-de-arroz-oriza-sativa-l-e-falha-de-pinhao-araucaria-angustifolia/>. Acesso em: 24 mar. 2024.

CHAI, M. N.; ISA, M. I. N. The oleic acid composition effect on the carboxymethyl cellulose based biopolymer electrolyte. **Journal of Crystallization Process and Technology**, v. 3, n. 1, p. 1-4, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/jcpt.2013.31001>. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/PaperInformation?PaperID=27263>. Acesso em: 15 dez. 2024.

CHAROENCHAI, Methus et al. Bio-inspired surface structure for slow-release of urea fertilizer. **Journal of Bionic Engineering**, v. 17, n. 2, p. 335-344, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42235-020-0027-2>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42235-020-0027-2>. Acesso em: 29 set. 2024.

CHENG, L. H.; ABD KARIM, A.; SEOW, C. C. Characterisation of composite films made of konjac glucomannan (KGM), carboxymethyl cellulose (CMC) and lipid. *Food Chemistry*, v. 107, n. 1, p. 411-418, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.08.068>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814607008369>. Acesso em: 15 nov. 2024.

CHENG, Yue et al. Effects of natural wax types on the physicochemical properties of starch/gelatin edible films fabricated by extrusion blowing. **Food chemistry**, v. 401, p. 134081, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134081>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881462202043X>. Acesso em: 08 dez. 2024.

CORRÊA-FILHO, Luiz Carlos et al. Chitosan-based nanocomposite films with carnauba wax, rosin resin, and zinc oxide nanoparticles. **Food Research International**, v. 188, p. 114475, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.04.021>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.c>
https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16301576?ref=pdf_download&fr=RR-2&rr=8eedfa0b0ae7521bom/science/article/pii/S0268005X16301576?ref=pdf_download&fr=RR-2&rr=8eedfa0b0ae7521b. Acesso em: 08 dez. 2024.

CRUSCIOL, Carlos Alexandre Costa *et al.* Rhizobial inoculation and molybdenum fertilization in peanut crops grown in a no tillage system after 20 years of pasture. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 43, p. e0170399, 3 ago. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20170399>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbcs/a/K69VjKFHYV9Y7PTz8p3jgGR/?lang=en>. Acesso em: 18 abr. 2024.

DARDEER, Hemat M.; GAD, Ahmed N.; MAHGOUB, Mohamed Y. Promising superabsorbent hydrogel based on carboxymethyl cellulose and polyacrylic acid: synthesis, characterization, and applications in fertilizer engineering. **BMC chemistry**, v. 18, n. 1, p. 144, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13065-024-01244-w>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1186/s13065-024-01244-w>. Acesso em: 28 set. 2024.

DEVI, L. S. *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**, Cambridge, v. 129, p. 296-305, 30 set. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.09.019>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224422003983>. Acesso em: 18 abr. 2024.

DONG, Xu et al. One-path preparation of carboxymethylcellulose from bamboo and its application in all-biodegradable films. **Industrial Crops and Products**, v. 222, p. 119925, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119925>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669024019022>. Acesso em: 17 nov. 2024.

DURPEKOVA, Silvie et al. A novel hydrogel based on renewable materials for agricultural application. **International Journal of Polymer Science**, v. 2020, n. 1, p. 8363418, 2020.

DOI: <https://doi.org/10.1155/2020/8363418>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1155/2020/8363418>. Acesso em: 28 set. 2024.

EZATI, Parya *et al.* CMC and CNF-based intelligent pH-responsive color indicator films integrated with shikonin to monitor fish freshness. **Food Control**, Guildford, v. 126, p. 108046, 3 mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108046>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713521001845>. Acesso em: 18 abr. 2024.

EZATI, Parya; RIAHI, Zohreh; RHIM, Jong-Whan. CMC-based functional film incorporated with copper-doped TiO₂ to prevent banana browning. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 122, p. 107104, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107104>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X21005208>. Acesso em: 18 abr. 2024.

FARHAN, Abdulaal; HANI, Norziah Mohd. Characterization of edible packaging films based on semi-refined kappa-carrageenan plasticized with glycerol and sorbitol. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 64, p. 48-58, mar. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.10.034>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16306397?via%3Dihub>. Acesso em: 18 abr. 2024.

FERREIRA, Aline Medeiro. **Filmes poliméricos a base de carboximetil celulose reforçados com nanocelulose com potencial para encapsular o agente de biocontrole *Trichoderma harzianum***. 2024. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2024. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/20187>. Acesso em: 20 out. 2024.

FONSECA, Fernando Cavicchioli. **Utilização de molibdênio via foliar no enriquecimento de sementes de soja**. 2006. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Ciências Agrárias Programa de Pós-Graduação em Agronomia. Uberlândia, MG, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/12236#:~:text=Pode-se%20concluir%20que%20a%20aplica%C3%A7%C3%A3o%20foliar%20de%20Mo,as%20p-lantas%20e%20obter%20sementes%20ricas%20em%20molibd%C3%AAnio>. Acesso em: 05 out. 2024.

FONSECA-GARCÍA, Abril; JIMÉNEZ-REGALADO, Enrique Javier; AGUIRRE-LOREDO, Rocio Yaneli. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 251, p. 117009, jan. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117009>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861720311826?via%3Dihub>. Acesso em: 18 abr. 2024.

FUMIO, Urushizaki *et al.* Swelling and mechanical properties of poly (vinyl alcohol) hydrogels. **International journal of pharmaceutics**, v. 58, n. 2, p. 135-142, 1990. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(90\)90251-X](https://doi.org/10.1016/0378-5173(90)90251-X). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037851739090251X>. Acesso em: 18 abr. 2024.

GALUS, Sabina *et al.* Effects of candelilla and carnauba wax incorporation on the functional properties of edible sodium caseinate films. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 21, n. 24, p. 9349, dez. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms21249349>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/21/24/9349>. Acesso em: 18 abr. 2024.

GE, Cong et al. Biomimetic modification of water-borne polymer coating with carnauba wax for controlled release of urea. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 13, p. 7422, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms23137422>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/23/13/7422>. Acesso em: 29 set. 2024.

GOMES, A. P.; PICOLOTTO, R. **Análise do uso de agrotóxicos e destino final das embalagens no município de Camboriú-SC**. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 9, 2014, Porto Alegre. **Anais eletrônicos [...]**. Porto Alegre: Abes, 2014. Disponível em: <https://www.abes-rs.org.br/qualidade2014/trabalhos/id997.pdf>. Acesso em: 02 dez. 2023.

GOODSTEIN, J. **Sodium Molybdate's Agricultural Applications**. Carnegie Mellon, Department of Chemistry, 2020. Disponível em: <https://img1.wsimg.com/blobby/go/d3cb4955-cb67-4a71-b37e-355d74f6320c/Sodium%20Molybdate%20in%20Agricultural%20Production.pdf>. Acesso em: 22 dez. 2023.

JIMÉNEZ, A. et al. Effect of lipid self-association on the microstructure and physical properties of hydroxypropyl-methylcellulose edible films containing fatty acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 3, p. 585-593, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.05.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710003899>. Acesso em: 15 nov. 2024.

HIDAYATI, Sri et al. Effect of glycerol concentration and carboxy methyl cellulose on biodegradable film characteristics of seaweed waste. **Heliyon**, v. 7, n. 8, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07799>. Disponível em: [https://www.cell.com/heliyon/fulltext/S2405-8440\(21\)01902-2](https://www.cell.com/heliyon/fulltext/S2405-8440(21)01902-2). Acesso em: 17 nov. 2024.

HOFMANN, Thilo *et al.* Plastics can be used more sustainably in agriculture. **Communications Earth & Environment**, London, v. 4, n. 1, p. 332, 25 set. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1038/s43247-023-00982-4>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s43247-023-00982-4>. Acesso em: 18 abr. 2024.

IBRAHIM, Nor Izaida *et al.* Overview of bioplastic introduction and its applications in product packaging. **Coatings**, Basel, v. 11, n. 11, p. 1423, 22 nov. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings11111423>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-6412/11/11/1423>. Acesso em: 18 abr. 2024.

ICL. **Qual a diferença entre micro e macronutrientes na agricultura?**. 2024. Disponível em: <https://icl-growingsolutions.com/pt-br/agriculture/knowledge-hub/qual-a-diferenca-entre-micro-e-macronutrientes-na-agricultura/#:~:text=A%20principal%20diferen%C3%A7a%20entre%20micro%20e%20macronutrientes%20reside,requeridos%20em%20doses%20menores%20C%20mas%20s%C3%A3o%20igualmente%20indispens%C3%A1veis>. Acesso em: 05 out. 2024.

INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER. **Fertilizer: The Basics**. Washington: IFDC, 2016. Disponível em: <https://ifdc.org/2016/06/29/fertilizer-the-basics/>. Acesso em: 25 fev. 2024.

KARTINI, Indriana *et al.* Bioplastic composite of carboxymethyl cellulose/NPK fertilizer. **Key Engineering Materials**, Washington, v. 840, p. 156-161, abril 2020. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.840.156>. Disponível em: <https://www.scientific.net/KEM.840.156>. Acesso em: 18 abr. 2024.

KIM, S. J.; USTUNOL, Z. Solubility and moisture sorption isotherms of whey-protein-based edible films as influenced by lipid and plasticizer incorporation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, n. 9, p. 4388-4391, 07 ago. 2001. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf010122q>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf010122q>. Acesso em: 18 abr. 2024.

KLETECKE, R.; COLTRO, L.; GARCIA, E. Embalagens de agrotóxicos. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, [Campinas], v. 16, n. 2, abr./jun. 2004. Disponível em: https://ital.agricultura.sp.gov.br/arquivos/cetea/informativo/v16n2/v16n2_artigo3.pdf. Acesso em: 02 dez. 2023.

KOWALCZYK, Dariusz; BARANIAK, Barbara. Effect of candelilla wax on functional properties of biopolymer emulsion films—a comparative study. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 41, p. 195-209, dez. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X14001349>. Acesso em: 19 mar. 2024.

KRAŚNIEWSKA, Karolina; GALUS, Sabina; GNIEWOSZ, Małgorzata. Biopolymers-based materials containing silver nanoparticles as active packaging for food applications—a review. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 21, n. 3, p. 698, 21 jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms21030698>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/21/3/698>. Acesso em: 18 abr. 2024.

LI, Mei-Chun *et al.* Chitin nanofibers as reinforcing and antimicrobial agents in carboxymethyl cellulose films: Influence of partial deacetylation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, v. 4, n. 8, p. 4385-4395, 06 jul. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00981>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.6b00981>. Acesso em: 18 abr. 2024.

LI, Wei; SUN, Bingjie; WU, Peiyi. Study on hydrogen bonds of carboxymethyl cellulose sodium film with two-dimensional correlation infrared spectroscopy. **Carbohydrate polymers**, v. 78, n. 3, p. 454-461, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.05.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709002689>. Acesso em: 08 dez. 2024.

LIN, Xiaoyan *et al.* Synthesis, characterization and electrospinning of new thermoplastic carboxymethyl cellulose (TCMC). **Chemical engineering journal**, v. 215, p. 709-720, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.089>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138589471201460X>. Acesso em: 02 fev. 2025.

LIU, Siyuan *et al.* Size effect of carnauba wax nanoparticles on water vapor and oxygen barrier properties of starch-based film. **Carbohydrate Polymers**, v. 296, p. 119935, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119935>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861722008402>. Acesso em: 08 dez. 2024.

MACHADO, Gilmara de Oliveira. **Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada**. 2000. Tese de Doutorado (Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2000. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-11092001-160555/pt-br.php>. Acesso em: 07 fev. 2024.

- MADDAH, Hisham A. *et al.* Polypropylene as a promising plastic: A review. **American Journal of Polymer Science**, [S.l.], v. 6, n. 1, p. 1-11, jan. 2016. DOI: 10.5923/j.ajps.20160601.01. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/290439450_Polypropylene_as_a_Promising_Plastic_A_Review. Acesso em: 18 abr. 2024.
- MACHADO, Anderson Wolf. Molibdênio – tudo o que você precisa saber sobre este adubo. **Agrolink**, 18 jan. 2024. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/nutrientes/molibdenio---tudo-o-que-voce-precisa-saber-sobre-este-adubo_468664.html#:~:text=O%20molibd%C3%AAnio%20nas%20plantas.%20O%20molibd%C3%AAnio,%20junto%20com%20o%20n%C3%ADquel,. Acesso em: 05 out. 2024.
- MATERIAL PROPERTIES CONTRIBUTORS. **Álcool polivinílico – Fórmula, Propriedades e Aplicação**. 2024. Disponível em: <https://material-properties.org/pt-br/alcool-polivinilico/#:~:text=Alta%20solubilidade%20em%20%C3%A1gua%20pode%20ser%20um%20problema,mais%20caro.%20Limita%C3%A7%C3%B5es%20de%20temperatura%20para%20algumas%20aplica%C3%A7%C3%B5es..> Acesso em: 05 jan. 2024.
- MENDES, J. F. *et al.* Correlating emulsion characteristics with the properties of active starch films loaded with lemongrass essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 100, p. 105428, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105428>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X19314109?via%3Dihub>. Acesso em: 14 dez. 2024.
- MONTESANO, Francesco F. *et al.* Biodegradable superabsorbent hydrogel increases water retention properties of growing media and plant growth. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 4, p. 451-458, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2015.03.052>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210784315001151>. Acesso em: 28 set. 2024.
- MORAIS, Marcos Antonio Pereira. **Produção e caracterização de bioplásticos de goma guar e carboximetilcelulose reticulados em diferentes concentrações de ácido cítrico**. 2020. Dissertação (Mestrado do curso de Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/41243>. Acesso em: 17 mar. 2024.
- MOTAMEDI, Elaheh; SAFARI, Marzieh; SALIMI, Mehri. Improvement of tomato yield and quality using slow release NPK fertilizers prepared by carnauba wax emulsion, starch-based latex and hydrogel nanocomposite combination. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 11118, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38445-7>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-023-38445-7>. Acesso em: 29 set. 2024.
- MUSCAT, Delina *et al.* The physicochemical characteristics and hydrophobicity of high amylose starch–glycerol films in the presence of three natural waxes. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 119, n. 2, p. 205-219, nov. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.05.033>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877413002744>. Acesso em: 19 mar. 2024.
- NAKAGAKI, Shirley *et al.* Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, n. 2, p. 267-274, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.026>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X0800598X>. Acesso em: 06 fev. 2025.

NETO, João Fernandes Duarte et al. New urea controlled-release fertilizers based on bentonite and carnauba wax. **Sustainability**, v. 15, n. 7, p. 6002, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/su15076002>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/15/7/6002>. Acesso em: 29 set. 2024.

OLIVEIRA, Carina Oliveira *et al.* Produção de sementes de soja enriquecidas com molibdênio. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 64, p. 282-290, jun. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/0034-737X201764030009>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rceres/a/sSgCSjgr4TxD9rsF7mVg75Q/?lang=pt>. Acesso em: 22 dez. 2023.

OLIVEIRA, Thainá Araújo de *et al.* Influence of carnauba wax on films of poly (butylene adipate co-terephthalate) and sugarcane residue for application in soil cover (mulching). **Materials Research**, São Carlos, v. 22, p. e20190040, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0040>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/mr/a/bkSf3cvB4YVTHKQvgn3CRzx/?lang=en>. Acesso em: 18 abr. 2024.

OLIVEIRA FILHO, Josemar Gonçalves de *et al.* New approach in the development of edible films: The use of carnauba wax micro-or nanoemulsions in arrowroot starch-based films. **Food Packaging and Shelf Life**, [S.l.], v. 26, p. 100589, 05 nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100589>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289420306074>. Acesso em: 18 abr. 2024.

OMAR-AZIZ, Maedeh et al. Combined effects of octenylsuccination and beeswax on pullulan films: Water-resistant and mechanical properties. **Carbohydrate polymers**, v. 255, p. 117471, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117471>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861720316441>. Acesso em: 06 fev. 2025.

PAULO, Bruna Barbon et al. Carnauba Wax Particles: Investigation of Dripping and Cold-Extrusion Processes. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 96, n. 7, p. 847-859, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/aocs.12224>. Disponível em: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aocs.12224>. Acesso em: 11 jan. 2025.

PRIYADARSHI, Ruchir; KIM, Se-Mi; RHIM, Jong-Whan. Carboxymethyl cellulose-based multifunctional film combined with zinc oxide nanoparticles and grape seed extract for the preservation of high-fat meat products. **Sustainable Materials and Technologies**, [S.l.], v. 29, p. e00325, set. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00325>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214993721000804>. Acesso em: 18 abr. 2024.

RAAFAT, Amany I.; EID, Mona; EL-ARNAOUTY, Magda B. Radiation synthesis of superabsorbent CMC based hydrogels for agriculture applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 283, p. 71-76, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.04.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168583X12002194>. Acesso em: 28 set. 2024.

- RIAHI, Zohreh *et al.* Carboxymethyl cellulose-based functional film integrated with chitosan-based carbon quantum dots for active food packaging applications. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 166, p. 106794, maio 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106794>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944022000911>. Acesso em: 18 abr. 2024.
- RODRIGUES, Delane C. *et al.* Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based films. **Food hydrocolloids**, Oxford, v. 38, p. 147-151, jul. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.12.010>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X13003949>. Acesso em: 24 mar. 2024.
- ROY, Swarup; RHIM, Jong-Whan. Carboxymethyl cellulose-based antioxidant and antimicrobial active packaging film incorporated with curcumin and zinc oxide. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 148, p. 666-676, 1º abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.204>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813019401207>. Acesso em: 18 abr. 2024.
- SANTOS, Bruna dos. **Biodegradabilidade de filmes baseados em biopolímero e óleo essencial de erva-doce**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP, 2020. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/b32271b8-65bb-482a-9a25-6b8ead442f57>. Acesso em: 17 nov. 2024.
- SANTOS, Francisco Klebson Gomes dos *et al.* Effect of the addition of carnauba wax on physicochemical properties of chitosan films. **Materials Research**, v. 20, p. 479-484, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1010>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/mr/a/4ThrzkR3GJnQmKN8g535yvN/?lang=en>. Acesso em: 20 mar. 2024.
- SANTOS, Talita M. *et al.* Physical properties of cassava starch–carnauba wax emulsion films as affected by component proportions. **International Journal of Food Science & Technology**, Oxford, v. 49, n. 9, p. 2045-2051, 22 jan. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijfs.12499>. Disponível em: <https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ijfs.12499>. Acesso em: 20 mar. 2024.
- SANTOS, Vanessa Souza *et al.* Avaliação e caracterização de biofilme comestível de carboximetilcelulose contendo nanopartículas de quitosana e Cúrcuma longa. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 26, p. e12926, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210001.1226>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/k7TBfTJGBWfyXSWxKnWSLqw/>. Acesso em: 18 abr. 2024.
- SHAHBAZI, Mahdiyari *et al.* Carboxymethyl cellulose film modification through surface photo-crosslinking and chemical crosslinking for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 378-389, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.04.021>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16301576?ref=pdf_download&fr=RR-2&rr=8eedfa0b0ae7521b. Acesso em: 08 dez. 2024.
- SHU. **Complete Guide to 4 Types of Fertilizer Packaging Bag**. 2020. Disponível em: <https://www.shupackaging.com/blog/a-complete-guide-to-fertilizer-packaging-bags>. Acesso em: 02 dez. 2023.

SILVA, Gécica Teixeira da. **Blendas poliméricas de poli (álcool vinílico) e carboximetilcelulose com aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos.** 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PA, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/9230>. Acesso em: 18 dez. 2023.

SILVA, Rafael Resende Assis et al. Biodegradation of polymers: stages, measurement, standards and prospects. **Macromol**, v. 3, n. 2, p. 371-399, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/macromol3020023>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-6209/3/2/23>. Acesso em: 17 nov. 2024.

SILVA, Thyago Camelo Pereira da *et al.* Development of biodegradable PLA/PBAT-based filaments for fertilizer release for agricultural applications. **Materials**, [S.l.], v. 15, n. 19, p. 6764, 29 set. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15196764>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/19/6764>. Acesso em: 18 abr. 2024.

SOTHORNVIT, Ra; KROCHTA, J. M. Water vapor permeability and solubility of films from hydrolyzed whey protein. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 4, p. 700-703, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb16075.x>. Disponível em: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2621.2000.tb16075.x>. Acesso em: 25 jan. 2025.

SOUZA, A.C.; GOTO, G.E.O.; MAINARDI, J.A. ; COELHO, A.C.V. ; TADINI, C.C. . Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: Antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. **Lebensmittel-Wissenschaft + Technologie / Food Science + Technology**, v. 54, p. 346-352, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.06.017>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002364381300234X>. Acesso em: 17 fev. 2025

STOICA, Maricica *et al.* The financial impact of replacing plastic packaging by biodegradable biopolymers-A smart solution for the food industry. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 277, p. 124013, 20 dez. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124013>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620340580>. Acesso em: 18 abr. 2024.

SU, Jun-Feng et al. Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions. **Carbohydrate polymers**, v. 79, n. 1, p. 145-153, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.035>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709003993?via%3Dihub>. Acesso em: 15 dez. 2024.

SYAHIDA, Sahid Nurul et al. Effects of palm wax on the physical, mechanical and water barrier properties of fish gelatin films for food packaging application. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 23, p. 100437, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100437>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289419304193?via%3Dihub>. Acesso em: 10 nov. 2024.

TYAGI, Vishal; THAKUR, Archana. Applications of biodegradable carboxymethyl cellulose-based composites. **Results in Materials**, [S.l.], p. 100481, dez. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100481>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590048X2300119X>. Acesso em: 18 abr. 2024.

UNGAR, T. J. S. M. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. **Scripta Materialia**, v. 51, n. 8, p. 777-781, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.05.007>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646204002738>. Acesso em: 06 fev. 2025.

VIANA, Alcinda Nathally Nogueira. **Cera de carnaúba em camada sobre filmes e coberturas de fécula de mandioca e seu impacto na vida útil do tomate**. 2020. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, RN, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufersa.edu.br/items/c299fa78-f7e1-4f0c-9e98-a190cb63b130>. Acesso em: 18 abr. 2024.

VIDAL, Oscar Lombo *et al.* Production of bioactive films of carboxymethyl cellulose enriched with green coffee oil and its residues. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 146, p. 730-738, 1º mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.123>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813019355710>. Acesso em: 18 abr. 2024.

VILLALOBOS, Ricardo *et al.* Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure. **Food hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 53-61, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.04.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X04000529>. Acesso em 15 nov. 2024.

VISWANATHAN, Vismaya P. *et al.* Development of biodegradable packaging films from carboxymethyl cellulose and oxidised natural rubber latex. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 262, p. 129980, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129980>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813024007839>. Acesso em: 17 nov. 2024.

WANG, Xiaotong *et al.* Preparation and application of biodegradable and superhydrophobic polylactic acid/carnauba wax coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 177, p. 107434, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107434>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944023000309>. Acesso em: 08 dez. 2024.

WESTLAKE, Jessica R. *et al.* Biodegradable biopolymers for active packaging: demand, development and directions. **Sustainable Food Technology**, [S.l.], v. 1, n. 1, p. 50-72, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2FC00004K>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/FC/d2fc00004k>. Acesso em: 18 abr. 2024.

XU, Xuan *et al.* Chitosan-casein blended with condensed tannin and carnauba wax for the fabrication of antibacterial and antioxidant food packing films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 277, p. 133784, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133784>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813024045896>. Acesso em: 08 dez. 2024.

YARA. **Five important facts about fertilizers**. 2023. Disponível em: <https://www.yara.com/knowledge-grows/five-important-facts-about-fertilizers/>. Acesso em: 25 fev. 2024.

YARA BRASIL. **Como armazenar e usar com segurança o fertilizante**. 2023. Disponível em: <https://www.yarabrasil.com.br/nutricao-de-plantas/manuseio-de-fertilizantes/meio-ambiente-e-reciclagem/>. Acesso em: 02 dez. 2023.

YARA BRASIL. **Nossa posição sobre embalagens plásticas**. 2023. Disponível em: <https://www.yarabrasil.com.br/globalassets/position-paper-embalagens-sustentaveis-v2.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2024.

ZEYRUK, V. N. et al. Effect of the presowing treatment of potato tubers with film coating containing metal nanoparticles on pathologies and yield production. **Nanotechnologies in Russia**, v. 14, p. 248-254, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1995078019030133>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1995078019030133>. Acesso em: 08 dez. 2024.

ZHANG, Rui et al. Effects of hydrophobic agents on the physicochemical properties of edible agar/maltodextrin films. **Food Hydrocolloids**, v. 88, p. 283-290, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.10.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X18316424>. Acesso em: 15 dez. 2024.

ZHANG, Yi; SIMPSON, Benjamin K.; DUMONT, Marie-Josée. Effect of beeswax and carnauba wax addition on properties of gelatin films: A comparative study. **Food bioscience**, [S.l.], v. 26, p. 88-95, dez. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.FCio.2018.09.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212429218304681>. Acesso em: 19 mar. 2024.

ZHONG, Xiuhua *et al.* Polyethylene plastic production process. **Materials Science: Materials Review**, [S.l.], v. 1, n. 1, 31 dez. 2017. Disponível em: <https://journal.arttite.com/index.php/msmr/article/view/200>. Acesso em: 18 abr. 2024.

ZHOU, Jiqiong et al. Molybdate in rhizobial seed-coat formulations improves the production and nodulation of alfalfa. **PLoS One**, v. 12, n. 1, p. e0170179, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0170179>. Disponível em: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0170179>. Acesso em: 08 dez. 2024.

ZHU, Mengxiang *et al.* Self-healable hydrophobic films fabricated by incorporating natural wax into cellulose matrix. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 446, p. 136791, 15 out. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136791>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894722022860>. Acesso em: 18 abr. 2024.