



**BRUNA HELENA TEIXEIRA**

**EFEITO DO PLASTIFICANTE NA CINÉTICA DE  
LIBERAÇÃO DE UREIA A PARTIR DE FILMES DE ZEÍNA  
OBTIDOS PELO MÉTODO CASTING**

**LAVRAS – MG**

**2022**

**BRUNA HELENA TEIXEIRA**

**EFEITO DO PLASTIFICANTE NA CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE UREIA A  
PARTIR DE FILMES DE ZEÍNA OBTIDOS PELO MÉTODO CASTING**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

Orientador

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Silva Brey Gil

Coorientadora

**LAVRAS - MG**

**2022**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Teixeira, Bruna Helena.

Efeito do plastificante na cinética de liberação de ureia a partir  
de filmes de zeína obtidos pelo método *casting* / Bruna Helena  
Teixeira. - 2022.

51 p.

Orientador(a): Juliano Elvis de Oliveira.

Coorientador(a): Camila Silva Brey Gil.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Liberação controlada de fertilizantes. 2. Filmes casting. 3.  
Polímeros biodegradáveis. I. de Oliveira, Juliano Elvis. II. Gil,  
Camila Silva Brey. III. Título.

**BRUNA HELENA TEIXEIRA**

**EFEITO DO PLASTIFICANTE NA CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE UREIA A  
PARTIR DE FILMES DE ZEÍNA OBTIDOS PELO MÉTODO CASTING**

**EFFECT OF PLASTICIZER ON UREA RELEASE KINETICS FROM ZEIN FILMS  
OBTAINED BY THE CASTING METHOD**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 17 de março de 2022.

Prof. Dr. Jonas Leal Neto - UFLA

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rafaella Takehara Paschoalin - UFSCar

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

Orientador

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Silva Brey Gil

Coorientadora

**LAVRAS - MG**

**2022**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela saúde e força dada durante essa caminhada.

A minha família que me deu apoio durante todo o processo. Principalmente a minha irmã Camila que esteve junto comigo em todos os momentos me apoiando.

Aos meus amigos que fizeram destes dias mais felizes e mais leves.

Ao professor Dr. Juliano Elvis de Oliveira pela orientação, apoio e paciência comigo durante todo o projeto.

A minha coorientadora professora Dr<sup>a</sup>. Camila Silva Brey Gil por sua dedicação e orientação.

Ao Centro de Análise e Prospecção Química – CAPQ pelas análises realizadas.

Ao Laboratório de raios-x do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pelas análises realizadas.

Ao professor Dr. Leônidas Carrijo Azevedo Melo e ao Pós - Doutorando Bruno Lago Cocco pelo apoio, dedicação e orientação durante as análises de liberação.

Aos meus colegas do LAMAB em especial ao Caio, Aline, Carol pela ajuda durante algumas análises e interpretação de dados.

A Universidade Federal de Lavras – UFLA e também ao Programa de Pós Graduação em Agroquímica pela estrutura fornecida e o apoio aos alunos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A todos que direta ou indiretamente tornaram esse momento possível, meu sincero

**MUITO OBRIGADA!**

## RESUMO

Um dos fertilizantes mais utilizados na agricultura é ureia, por conter um alto teor de nitrogênio e possuir um baixo custo. Porém, ela apresenta a desvantagem de sofrer perdas por lixiviação, volatilização, entre outras, ocasionando prejuízos ao produtor e ao meio ambiente. Uma saída encontrada para esse inconveniente é a utilização de fertilizantes que possuam um sistema de liberação sustentada, que são aqueles que apresentam pelo menos uma substância que atrase a disponibilidade do nutriente para absorção e utilização pelas plantas. Este trabalho teve como objetivo desenvolver um sistema de liberação controlada de ureia e verificar a cinética de liberação. Os filmes foram preparados pelo método *casting* utilizando zeína e ureia na proporção de 30% (m/v) de solução hidroalcoólica e plastificados com trietilenoglicol (TEG) nas concentrações de 0, 5, 10, 15 e 20% (m/v). Para a caracterização dos filmes foram utilizadas as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia no infravermelho transformada de Fourier (FTIR) e Difração de raio-X (DRX). A cinética de liberação foi avaliada em solução aquosa e foi avaliado se os modelos de Primeira ordem e Peppas-Salim se adequavam. Devido aos resultados de FTIR, DSC e DRX pode-se concluir que houve a encapsulação da ureia pelos filmes de zeína. A adição do plastificante ocasionou uma redução da temperatura de transição vítrea da zeína de 153°C para 135°C, 125°C, 127°C e 103°C respectivamente, conforme o aumento da concentração de TEG. No DRX dos filmes de zeína foi observado um pico em 9° e 20° que correspondem ao espaçamento interplanar. Os filmes de zeína e ureia apresentaram os padrões característicos de difração da ureia. A liberação da ureia em solução aquosa após 3 dias ficou entre 28 e 65%, e os resultados da cinética de liberação se adequaram melhor ao modelo de Primeira Ordem indicando que a liberação ocorre pelo processo de dissolução da ureia. Assim, o sistema desenvolvido apresenta potencial para ser empregado na agricultura.

**Palavras-chave:** Biopolímeros; Fertilizante; Trietilenoglicol; Filme *Casting*;

## ABSTRACT

One of the most used fertilizers in agriculture is urea, because it contains a high nitrogen content and has a low cost. However, it has the disadvantage of suffering losses by leaching, volatilization, among others, causing damage to the producer and the environment. One way out of this inconvenience is the use of fertilizers that have a sustained release system, which are those that have at least one substance that delays the availability of the nutrient for absorption and use by plants. This work aimed to develop a controlled urea release system and verify the release kinetics. The films were prepared by the casting method using zein and urea in the proportion of 30% (m/v) of hydroalcoholic solution and plasticized with triethylene glycol (TEG) at concentrations of 0, 5, 10, 15 and 20% (m/v). Differential scanning calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD) were used to characterize the films. Release kinetics were evaluated in aqueous solution and it was evaluated whether the First-order and Peppas-Salim models were adequate. Due to the FTIR, DSC and XRD results, it can be concluded that urea was encapsulated by the zein films. The addition of the plasticizer caused a reduction in the glass transition temperature of zein from 153°C to 135°C, 125°C, 127°C and 103°C respectively, as the TEG concentration increased. In the XRD of the zein films, a peak at 9° and 20° was observed, which correspond to the interplanar spacing. The zein and urea films showed the characteristic diffraction patterns of urea. The release of urea in aqueous solution after 3 days was between 28 and 65%, and the results of the release kinetics were better suited to the First Order model, indicating that the release occurs through the urea dissolution process. Thus, the developed system has the potential to be used in agriculture.

**Keywords:** Biopolymers; Fertilizer; Triethylene glycol; Casting Films;

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	<b>8</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1</b>	<b>Filmes Casting</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2</b>	<b>Biopolímeros</b> .....	<b>14</b>
<b>2.3</b>	<b>Zeína</b> .....	<b>16</b>
<b>2.4</b>	<b>Plastificante</b> .....	<b>18</b>
<b>2.5</b>	<b>Trietilenoglicol</b> .....	<b>19</b>
<b>2.6</b>	<b>Liberção Lenta de Fertilizantes</b> .....	<b>20</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>24</b>
	<b>SEGUNDA PARTE - ARTIGOS</b> .....	<b>29</b>
	<b>ARTIGO 1 - Influência do teor de plastificante na cinética de liberação de ureia em filmes de zeína</b> .....	<b>29</b>



## **PRIMEIRA PARTE**

## 1 INTRODUÇÃO

A ureia é um dos fertilizantes nitrogenados mais utilizados por representar uma das maiores fontes de nitrogênio (45% da concentração de N) e apresentar baixo custo se comparado a outros fertilizantes. Porém a utilização da ureia apresenta alguns inconvenientes como a perda por lixiviação, volatilização, erosão e destrinificação. Desta maneira, somente 50% do nitrogênio empregado permanece disponível para a planta causando prejuízos para o produtor e danos ao meio ambiente (DA SILVA *et al.*, 2017). Com relação aos danos ambientais podemos citar os causados pela volatilização da ureia que foram verificados, por exemplo, em campos de arroz. Esta volatilização provoca um aumento do pH do solo, elevação da concentração de  $\text{NH}_3$  na atmosfera, alterações na biodiversidade, eutrofização da água e acidificação das chuvas (CHEN, QIAN *et al.*, 2018). Outros danos que atingem o meio ambiente são os devido à lixiviação onde a ureia lixiviada atinge os lençóis freáticos afetando a vida aquática e conseqüentemente a flora e a fauna (BEIG *et al.*, 2020). Além dos danos citados anteriormente, o aumento das emissões de óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), gás de efeito estufa, está relacionado a nitrificação e a desnitrificação de fertilizantes de nitrogênio. Vale ressaltar que o cultivo de milho é a cultura agrícola que mais promove a emissão de nitrogênio para o meio ambiente (SADEGHI; NOORHOSSEINI; DAMALAS, 2018) (CHEN, QIAN *et al.*, 2018).

Para compensar esta perda de nitrogênio os produtores incorporam às lavouras uma alta concentração de fertilizantes que acarretam num maior gasto. Excessos de fertilização são relatados em todo o mundo, como por exemplo em países da América do Norte e Europa Ocidental. Já em algumas regiões do mundo pode-se observar uma baixa fertilização do solo como na África e em partes da América Latina, o que gera o empobrecimento de nutrientes do solo (HERRERA *et al.*, 2016).

Para contornar estes problemas algumas tecnologias propõem sistemas de liberação lenta de ureia, o que ocasionaria em uma melhor eficiência e menor dano ao meio ambiente. Novos tipos de fertilizantes estão sendo desenvolvidos com a capacidade de liberação gradual de macro e micronutrientes agrícolas (YAMAMOTO *et al.*, 2016). Estes são chamados de fertilizantes de liberação lenta (SRF) ou controlada e podem ser definidos como aqueles fertilizantes que apresentam pelo menos uma substância que atrasa a sua disponibilidade para absorção e utilização pela planta (FU *et al.*, 2018). Os SRF proporcionam uma quantidade regular de nitrogênio às culturas durante toda a safra de acordo com as necessidades da planta e diminui a solubilidade da ureia quando revestida, levando a uma redução de nitrogênio lixiviado (BEIG *et al.*, 2020). Esses também ocasionam uma diminuição do estresse osmótico

e a queima de raízes e folhas das plantas, e são mais fáceis de serem guardados e manuseados. Isso ocorre, pois o revestimento faz com que sua higroscopicidade seja reduzida (TIMILSENA *et al.*, 2015). Dessa maneira há uma elevação da produtividade e conseqüentemente um menor impacto ao meio ambiente, pois o fertilizante aplicado será praticamente todo absorvido pela plantação (IRFAN *et al.*, 2018).

Para atender a demanda populacional de alimentos, aumentar a qualidade e o rendimento das culturas e diminuir a poluição ambiental, os sistemas de liberação controlada de fertilizantes vêm sendo utilizados como uma alternativa aos produtos convencionais. Estudos atuais apontam o desenvolvimento de fertilizantes de liberação lenta mais eficazes que suas contrapartes de liberação tradicional (PARAMO *et al.*, 2020). Esses sistemas de liberação lenta apresentam vantagens como: estimular a prática da agricultura sustentável, melhor proveito dos nutrientes e conseqüentemente redução dos efeitos danosos ao meio ambiente ocasionados pela produção agrícola (HOFMANN *et al.*, 2020).

A zeína é uma proteína encontrada no endosperma do milho que possui a capacidade de encapsular e de entrega controlada de princípios ativos, podendo ser utilizada para a produção de filmes de liberação controlada (CHUNG *et al.*, 2020). As proteínas vem sendo bastante utilizadas para a produção de filmes *casting* por apresentarem melhores propriedades mecânicas, pois a estrutura de cada proteína é única (MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020).

Por ser composta por 55 a 65% de aminoácidos apolares como ácido glutâmico, leucina, alanina e prolina, a zeína apresenta uma grande hidrofobicidade (ZHANG, YUE *et al.*, 2017) (KANSAL *et al.*, 2020). A zeína apresenta a capacidade de formação de filmes, porém seus filmes apresentam alguns inconvenientes como fragilidade e pouca extensibilidade que podem ser contornados com o emprego da associação de outros materiais, como plastificantes (BUENO *et al.*, 2021) (GITERU; ALI; OEY, 2019).

Os plastificantes são substâncias que, quando incorporadas a um polímero, alteram algumas propriedades devido a redução da energia de ligação intermolecular. Este fato leva a uma maior mobilidade macromolecular o que acontece pelas moléculas que plastificante permearem entre a cadeias poliméricas expandindo a distância entre elas (JIA *et al.*, 2018) (MEHTA; KATHALEWAR; SABNIS, 2014). O trietilenoglicol (TEG) é um plastificante que foi empregado para a plastificação da zeína e observou-se que ele ocasionou o aumento da flexibilização e a diminuição das estruturas ordenadas (UITTO; VERBEEK; BENGOCHEA, 2020).

Desta maneira, este estudo se justifica na necessidade do desenvolvimento de novos

sistemas de liberação lenta de ureia e conseqüentemente a redução de sua cinética de liberação. Neste sentido foram produzidos diferentes filmes a partir de formulações contendo zeína, ureia e trietilenoglicol como plastificante. Uma análise estrutural dos filmes obtidos foi realizada com auxílio das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios-X (DRX). Por fim estudos cinéticos da liberação de ureia foram conduzidos em soluções aquosas a fim de se investigar o ajuste dos modelos cinéticos de primeira ordem e Peppas-Salim.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Filmes Casting

Um filme pode ser determinado como uma camada fina de um material como, por exemplo, polímeros sintéticos ou biodegradáveis. Além da matriz polimérica o filme pode ser composto por solventes, plastificantes, ingredientes ativos e substâncias como estabilizante e conservantes, entre outros. Os filmes são bastante utilizados em diversas áreas como a engenharia de alimentos e na engenharia de tecidos (SUNTORNOND *et al.*, 2015) (NOTARIO-PÉREZ *et al.*, 2020)(NOGUEIRA; MARTINS, 2018).

Para a preparação dos filmes pode-se utilizar o processo úmido ou o processo seco. O processo úmido consiste na solubilização do polímero em um solvente adequado e posteriormente a sua secagem por evaporação. Por outro lado, o processo seco baseia-se na mistura do polímero à aditivos e plastificantes, e posteriormente a sua moldagem por meio de compressão, extrusão ou injeção. Neste caso a energia mecânica, a tensão de cisalhamento e a pressão devem ser controladas para obtenção dos filmes (CHEN, HONGBO *et al.*, 2019)(SHI; DUMONT, 2014).

A produção de filmes é geralmente realizada pela técnica *casting* que é um processo úmido que se resume no espalhamento da solução polimérica preparada com solvente orgânico em uma superfície plana e posteriormente a secagem do filme por evaporação do solvente em estufa ou ao ar livre com controle da temperatura. Após a secagem o filme é facilmente destacado da superfície (RIBEIRO; ESTEVINHO; ROCHA, 2021).

Essa técnica pode ser realizada com solvente orgânico, como mencionado anteriormente, ou com água. A técnica *casting* utilizando a água é indicada para elaboração de filmes ou membranas de polímeros naturais com propriedades hidrofílicas. A preparação dos filmes se dá praticamente da mesma forma que na técnica utilizando solvente orgânico, porém em alguns casos é necessário a adição de ácido à solução (JIMÉNEZ *et al.*, 2012) Nesta metodologia o polímero é solubilizado em água ou em solução ácida, posteriormente essa solução é levada para ser agitada até que obtenha-se uma solução homogênea. E em seguida é colocado em placa de Petri ou teflon para secagem (JIMÉNEZ *et al.*, 2012).

Os filmes produzidos por *casting* com solvente apresentam a desvantagem de poderem se enrugam e rasgar durante sua retirada. E suas propriedades físicas e químicas são dependentes da constituição da solução, da espessura e de como foi realizada a secagem quanto a temperatura e umidade (RIBEIRO; ESTEVINHO; ROCHA, 2021).

Dentre os biopolímeros que podem ser usados para a obtenção de filmes, as proteínas

vêm recebendo um maior destaque por serem biodegradáveis e poderem ser utilizadas na área de alimentos. Outro fator que influencia em sua grande utilização é que os filmes de proteínas possuem uma melhor capacidade de barreira de gases e aromas se comparado aos filmes de lipídios e polissacarídeos. E também a sua capacidade de transportar princípios ativos por apresentarem propriedades anfifílicas (CALVA-ESTRADA; JIMÉNEZ-FERNÁNDEZ; LUGO-CERVANTES, 2019).

Para que seja formado um filme a partir de proteína ela deve ser inicialmente desnaturada para aumentar as cadeias, o que pode ocorrer com o emprego de ácidos, bases, solventes ou altas temperaturas. Assim as moléculas de proteínas podem interagir com outras moléculas por meio de ligações de hidrogênio, ligação iônica ou covalente originando os filmes (RIBEIRO; ESTEVINHO; ROCHA, 2021).

A zeína é uma proteína hidrofóbica encontrada no endosperma do milho que tem capacidade de formação de filme, porém os filmes são duros e quebradiços (CALVA-ESTRADA; JIMÉNEZ-FERNÁNDEZ; LUGO-CERVANTES, 2019) (KASAAI, 2018). A formação do filme ocorre devido às ligações dissulfeto intermoleculares entre cadeias de zeína, ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. A zeína gera uma malha com estrutura tubular que pode ser considerada resistente à microrganismos (KASAAI, 2018). Essa estrutura tubular, assim como a hidrofobicidade podem ser considerada um dos fatores pelos quais o filme de zeína apresenta alta resistência e baixa permeabilidade a gás (ZHANG, YONG *et al.*, 2015).

As propriedades dos filmes são dependentes de fatores como concentração inicial de zeína, solvente utilizado e as condições de secagem. Com isso, algumas propriedades podem ser ajustadas se esses fatores forem alterados. Como, por exemplo, filmes muito concentrados de zeína exibem uma temperatura de transição vítrea e alongamentos baixos se comparados àqueles elaborados com soluções de baixa concentração. Este fato é atribuído ao tamanho de partícula dos agregados das moléculas de zeína no filme e conseqüentemente às interações mais fracas. Com relação ao solvente, estudos mostram que filmes de zeína obtidos com solução de etanol apresentaram uma maior resistência à tração quando utilizado taxas de secagem crescente. Porém nenhum efeito significativo foi observado quando utilizado acetona como solvente (ZHANG, YONG *et al.*, 2015).

BISHARAT *et al.* (2018) analisou filmes de zeína preparados com concentrações de zeína variando de 1-5%, soluções de etanol variando de 70-90%, plastificante com concentrações de 0 e 20% e variou também as condições de secagem. Foi observado que filmes secos em temperaturas maiores apresentam uma resistência maior que filmes preparados a temperaturas menores. Esse comportamento também foi observado para o módulo Young ou

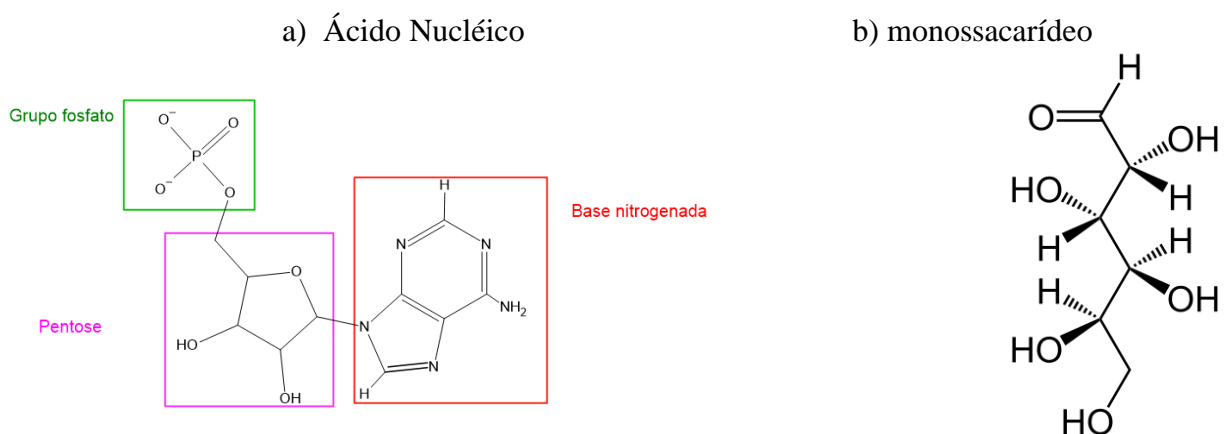
de elasticidade que mede a rigidez do filme sendo que seus valores diminuiram conforme a diminuição da temperatura. Indicando portanto que filmes preparados em maiores temperaturas são menos flexíveis que filmes preparados a temperatura ambiente.

Observando a aparência dos filmes constatou-se que houve influência da temperatura de secagem e do solvente. Aqueles que foram preparados com soluções de etanol mais concentradas e secos em temperatura mais elevada apresentaram uma aparência uniforme e lisa. Já aqueles que foram secos a temperatura ambiente não apresentaram aspecto homogêneo. Esse comportamento foi observado para todas as concentrações de etanol utilizadas, porém os filmes preparados com soluções de etanol com concentrações menores apresentaram uma aparência menos homogênea se comparados com os preparados em concentrações maiores (BISHARAT *et al.*, 2018).

## 2.2 Biopolímeros

Biopolímeros podem ser definidos como polímeros de origem natural produzidos por rotas metabólicas de plantas, animais e microrganismos (MOCHANE *et al.*, 2020) (LIZUNDIA; KUNDU, 2020). Eles são constituídos de unidades de repetição bem definidas como os ácidos nucleicos e monossacarídeos (Figura 1), originando macromoléculas (LIZUNDIA; KUNDU, 2020)(GEORGE *et al.*, 2020).

Figura 1– Estruturas gerais de um ácido nucleico (a) e monossacarídeo (b)

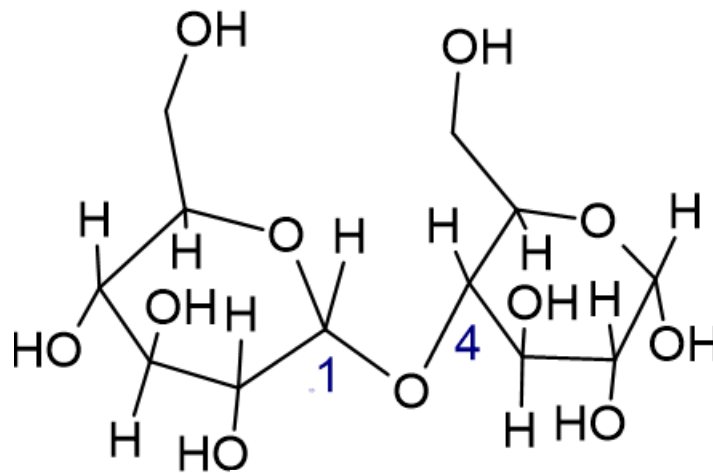


Fonte: Do autor (2022).

Os polissacarídeos por serem amplamente distribuídos na natureza são os biopolímeros encontrados em maior quantidade. Eles podem ser extraídos de recursos renováveis a partir da madeira, plantas e algas ou por microrganismos como fungos e bactérias (BERTOLINO *et al.*, 2020). Sua constituição se baseia em monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas (Figura 2) e possuem inúmeras propriedades físico-químicas como biocompatibilidade e

biodegradabilidade que fazem destes biopolímeros interessantes para diversas áreas como agricultura, medicina, eletrônica, entre outras (LIZUNDIA; KUNDU, 2020).

Figura 2 – Representação de uma ligação glicosídica



Ligação glicosídica  $\alpha$ -1,4

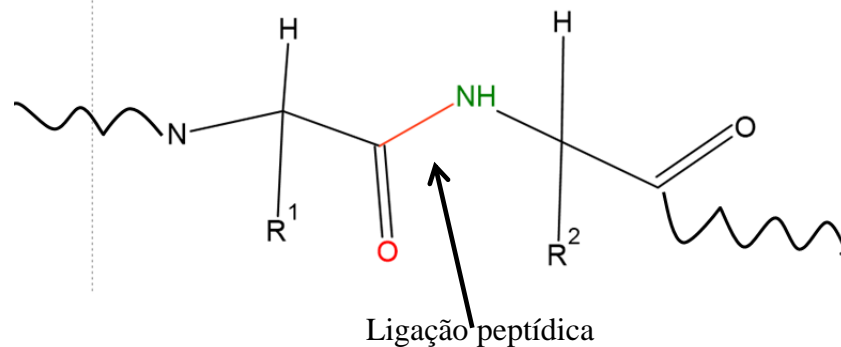
Fonte: Do autor (2022).

Na indústria de alimentos, por exemplo, os polissacarídeos recebem destaque por serem atóxicos, comestíveis e biodegradáveis. São utilizados também para a liberação controlada e conseqüentemente para evitarem a degradação de um princípio ativo. Sendo os mais utilizados na área de alimentos para encapsulamento de princípios ativos a pululana, amido modificado, quitosana, celulose e seus derivados entre outros (RODRÍGUEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2020). Na área agrícola e biológica os biopolímeros mais utilizados são a amido e a pectina, sendo que na área de biomateriais e na produção de embalagens de alimentos o alginato, a celulose e a quitosana recebem um maior destaque (BERTOLINO *et al.*, 2020).

Outra classe de biopolímeros que vem sendo bastante utilizada são as proteínas. Essas são constituídas de monômeros de aminoácidos ligados por ligações peptídicas (Figura 3) e são classificadas de acordo com a estrutura em proteínas fibrosas e globulares. As proteínas fibrosas são aquelas que apresentam suas cadeias de aminoácidos ligadas paralelamente e as globulares são aquelas que têm suas cadeias de aminoácidos ligadas em volta de si mesmas formando estruturas com características de esferas (MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020).



Figura 3 – Representação de uma ligação peptídica.



Fonte: Do autor (2022).

Segundo MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, (2020) filmes produzidos a partir de proteínas apresentam melhores propriedades mecânicas que os produzidos a base de polissacarídeos, pois a estrutura de cada proteína é única. Porém, também foi identificado que sua resistência mecânica é baixa e a capacidade de absorção de água do ambiente dos filmes produzidos é maior em relação a polímeros sintéticos. Além dessas características os filmes de proteínas apresentam elevada rigidez e baixa capacidade de deformação. Essa característica se deve principalmente as ligações de hidrogênio existentes entre a carbonila e o grupamento amina da proteína (DU *et al.*, 2016).

Esses biopolímeros estão sendo empregados em diversas áreas como para a produção de plásticos a base de proteínas de origem vegetal como a proteína de soja, zeína do milho, proteína do girassol, entre outras. Proteínas de origem animal também podem ser utilizadas como biopolímeros como a gelatina, colágeno e albumina (DU *et al.*, 2016).

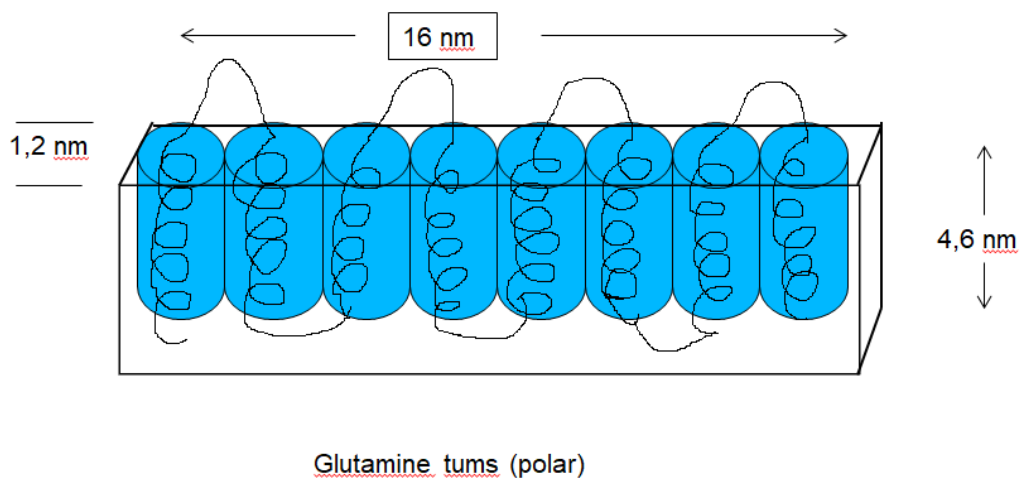
### 2.3 Zeína

A zeína é uma proteína encontrada no endosperma do milho correspondendo a 35-60% do total das proteínas do milho. É considerada uma prolamina tendo em sua composição peptídeos de alfa, beta, gama e delta zeína (MOHAMED; EL-SAKHAWY; EL-SAKHAWY, 2020)(CHUNG *et al.*, 2020) (LUO; WANG, 2014). A zeína não contém em sua estrutura nenhum aminoácido essencial, sendo, dessa maneira, de baixo conteúdo nutricional, o que ocasiona a sua não utilização em alimentos. Assim, diversos autores apresentam aplicações para esse material em áreas como médica, farmacêutica, agrícola e eletrônica (LUO; WANG, 2014). Por ser composta por 55 a 65% de aminoácidos apolares como ácido glutâmico, leucina, alanina e prolina, a zeína apresenta uma grande hidrofobicidade (ZHANG, YUE *et al.*, 2017) (KANSAL *et al.*, 2020). Apresenta solubilidade em soluções de etanol com concentração de

60-95% e em soluções aquosas que apresentem um pH 11 (PÉREZ-GUZMÁN; CASTRO-MUÑOZ, 2020). Outros solventes orgânicos que podem ser utilizados para dissolver a zeína são dimetilformamida (DMF) e o dimetilsulfóxido (YILDIZ; KARA; ACARTÜRK, 2020).

Em relação à massa molar, a  $\alpha$ -zeína apresenta um valor entre 21-25 kDa,  $\beta$ -zeína aproximadamente 17 kDa,  $\delta$ -zeína cerca de 10kDa e a  $\gamma$ -zeína fica entre 18 a 27 kDa (PÉREZ-GUZMÁN; CASTRO-MUÑOZ, 2020). Como a zeína é constituída em sua maioria pela  $\alpha$ -zeína sua estrutura foi sugerida pela primeira vez como sendo um cilindro distorcido. Posteriormente, por meio de análises de espalhamento de raio-X propôs-se um modelo em forma de prisma retangular alongado (Figura 4). Nesta proposta, as unidades helicoidais contendo glutamina são acumuladas uma em cima da outra e estabilizadas por ligações de hidrogênio (LUO; WANG, 2014). As estruturas secundária e terciária da zeína foram largamente estudadas, porém até hoje não se entraram em um acordo sobre essas (TURASAN; KOKINI, 2017).

Figura 4 – Representação da estrutura da  $\alpha$ -zeína em prisma alongado



Fonte: Do autor (2022).

Por ser um biopolímero com propriedades anfifílicas a zeína pode se organizar em mesoestruturas por um mecanismo conhecido como auto montagem ou “self assembly”. A auto montagem está associada ao tipo de estrutura da zeína, ao seu modo de preparo e ao solvente utilizado no processo. A estrutura da  $\alpha$ -zeína, por compor a maior fração da zeína, é a mais estudada. Desta forma as estruturas primárias e secundárias foram analisadas sendo a estrutura  $\alpha$ -hélice presente em maior número. Na automontagem da estrutura terciária o modelo de fita é o mais empregado para representar o processo e a nova orientação das moléculas de zeína em

superfícies anfífilas (PATEL *et al.*, 2020).

A zeína é muito empregada em diversas áreas principalmente na forma de filmes e fibras que podem ser produzidos pela técnica de fundição por solvente e pela eletrofiação. Na técnica de fundição, a zeína é dissolvida em uma solução que pode ser uma solução etanol/água ou uma solução aquosa acética. Posteriormente, a solução é espalhada sobre uma superfície e após a evaporação do solvente o filme é destacado (DENG *et al.*, 2018). Os filmes de zeína, porém, apresentam alguns inconvenientes como fragilidade e pouca extensibilidade que podem ser contornados com o emprego da associação de outros materiais, como plastificantes (BUENO *et al.*, 2021)(GITERU; ALI; OEY, 2019).

Por sua capacidade de formação de filmes a zeína pode ser utilizada no revestimento e na produção de filmes. Por sua propriedade hidrofóbica é usualmente empregada como camada contra umidade em embalagens multicamada (TURASAN; KOKINI, 2017). A zeína também possui a capacidade de encapsular e de entrega controlada de princípios ativos o que faz com que esse biopolímero seja interessante para a produção de filmes para liberação controlada (CHUNG *et al.*, 2020).

## 2.4 Plastificante

Os plastificantes são substâncias que, quando incorporadas à um polímero, alteram algumas de suas propriedades devido à redução na energia de ligação intermolecular. Essa redução na energia de ligação intermolecular acarreta numa maior mobilidade macromolecular ampliando a elongação até a ruptura do polímero (JIA *et al.*, 2018). O aumento da mobilidade ocorre porque as moléculas do plastificante permeiam entre as cadeias poliméricas expandindo a distância entre elas (MEHTA; KATHALEWAR; SABNIS, 2014). O interesse nesses plastificantes ocorre devido a eles apresentarem a capacidade de aprimorar a processabilidade e ductilidade dos polímeros (ROWE; EYILER; WALTERS, 2016). Esse tipo de aditivo polimérico pode ser utilizado também para a moderação da viscosidade, difusão de particulados no polímero e lubrificação de substâncias (SHRIVASTAVA, 2018).

Para que o uso do plastificante seja eficiente deve-se analisar a afinidade química entre a macromolécula polimérica e a molécula plastificante. Quando esses são compatíveis é formado um sistema estável e homogêneo. A incompatibilidade pode alterar as propriedades mecânicas desejadas e também a migração dos plastificantes na forma de exsudados (JARRAY; GERBAUD; HEMATI, 2016).

Os plastificantes podem ser divididos em primários ou secundários. Os primários são

aqueles que realizam ligações com as cadeias do polímero por ligações primárias dependendo da copolimerização ou reação com o polímero inicial. E os secundários são definidos como aqueles que se unem ao polímero por interações secundárias sem nenhuma ligação química primária (BOCQUÉ *et al.*, 2016).

Agentes plastificantes podem ser obtidos a partir do petróleo ou de fontes naturais, porém os de origem petrolífera causam diversos impactos ambientais. Dessa maneira, os plastificantes de origem natural vêm despertando o interesse por serem de fontes renováveis, terem menor custo e alta capacidade de serem modificados quimicamente (HASSAN *et al.*, 2019).

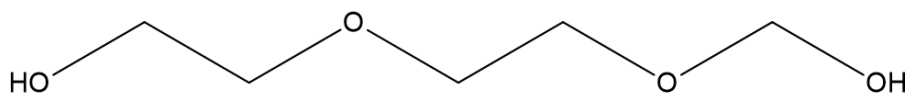
Alguns exemplos de substâncias que atuam como plastificantes em matrizes poliméricas são os óleos vegetais, resinas, ceras, ácidos graxos, ácido cítrico, glicídio glicerol e cardanol. Sua obtenção pode ser a partir de árvores, cereais, frutas, vegetais, resíduos industriais, entre outras (MA *et al.*, 2020) (BOCQUÉ *et al.*, 2016).

## 2.5 Trietilenoglicol

O trietilenoglicol (TEG) também é conhecido como 3,6-dioxaoctano-1,8-diol; 2,2' - [1,2-etanodiilbis (oxi)]bis etanol (nome IUPAC) pode ser utilizado com diversas funções como desidratação de gás natural, umectante, solvente, plastificante, lubrificante, entre outros (BALLANTYNE; SNELLINGS, 2007).

O TEG é um líquido incolor, inodoro, estável e imiscível em água (RASOOLZADEH *et al.*, 2020). Além destas propriedades, ele é pouco volátil e possui um elevado ponto de ebulição (288°C) (PATIL; VAIDYA, 2020). Sua fórmula molecular é  $C_6H_{14}O_4$  tendo como massa molar  $150,17 \text{ g.mol}^{-1}$  e sua estrutura é representada na Figura 5 (BALLANTYNE; SNELLINGS, 2007).

Figura 5 – Representação da estrutura do trietilenoglicol (TEG).



Fonte: Do autor (2022).

O trietilenoglicol se encontra na classe dos glicóis (polióis) e sua produção industrialmente é feita pela oxidação do etileno em altas temperaturas com o auxílio do óxido de prata como catalisador e em uma próxima etapa a sua hidratação (RASOOLZADEH *et al.*, 2020).

Estudos utilizando o TEG como plastificante demonstraram que houve uma interação com a estrutura da zeína ocasionando alterações em algumas características como um aumento da flexibilização e diminuição de estruturas secundárias ordenadas (UITTO; VERBEEK; BENGOCHEA, 2020). Polióis quando empregados em termoplásticos feitos a partir de proteínas apresentaram uma alta capacidade plastificante por apresentarem em sua estrutura grupamentos polares e apolares que podem realizar ligações de hidrogênio e interagir com a estrutura da proteína (HICKS *et al.*, 2015).

No caso das proteínas a plastificação da fase amorfa é geralmente imprescindível, pois seus filmes são, na maioria das vezes, extremamente rígidos e quebradiços. Durante a plastificação, os polióis alteram a constituição da fase e o comportamento de sorção de água dos polímeros naturais. A porção da fase rica em poliols tem um grande efeito para que o polímero tenha uma maior ductilidade (UITTO; VERBEEK; BENGOCHEA, 2020).

## **2.6 Liberação Lenta de Fertilizantes**

O fertilizante de liberação lenta (SRF) pode ser definido como uma substância que é pouco solúvel em água e que pode sofrer reações de hidrólise enzimática pela enzima uréase ou outros catalisadores (CHALK *et al.*, 2015). Pode ser estabelecido como um fertilizante que atrasa a sua disponibilidade para absorção e utilização pela planta, e que tem sua disponibilidade prolongada de acordo com a necessidade da planta (FU *et al.*, 2018).

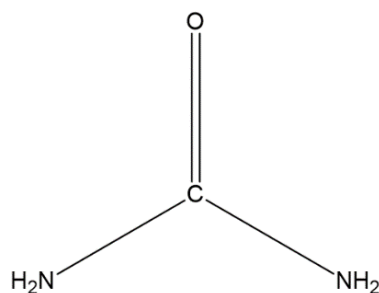
A taxa de liberação de um fertilizante é considerada de liberação lenta quando não libera mais de 15% após 24 horas, não mais que 75% em 28 dias (NEAMAȚU *et al.*, 2015). Essa liberação é considerada lenta se comparada à de fertilizantes usuais, porém não se tem o controle da taxa de liberação e nem do tempo de duração (NAZ; SULAIMAN, 2016). Os adubos de liberação lenta foram embasados em materiais como resinas de ureia-formaldeído, cloreto de polivinilideno, sistema de caulinita-quitosana, polissulfonas, poliamidas, poliésteres, entre outros. Porém atualmente os estudos têm focado na utilização de biopolímeros (NEAMAȚU *et al.*, 2015).

Os SRF podem ser classificados segundo três categorias: formulações do tipo matriz, fertilizantes revestidos e liberação controlada quimicamente. Os do tipo matriz são aqueles que

têm o fertilizante disperso em uma matriz polimérica e difunde-se na fase contínua. Aqueles que têm o fertilizante envolto por materiais inertes são chamados de revestidos. Já os que têm a liberação controlada quimicamente são os que dependem da taxa de degradação do polímero. Nesses casos a cinética de liberação é influenciada pela temperatura, umidade, pH e microrganismos presentes do solo. São exemplos de SRF a ureia-formaldeído e os polifosfatos (RAMLI, 2019).

A ureia (Figura 6) é um dos fertilizantes mais utilizados por ser grande fonte de nitrogênio (45% N) e apresentar baixo custo se comparado a outros fertilizantes. Porém ela apresenta alguns inconvenientes como a grande perda por lixiviação, volatilização, erosão e destrinificação. Dessa maneira, somente 50% do nitrogênio empregado permanece disponível para a planta (DA SILVA *et al.*, 2017).

Figura 6 - Fórmula estrutural da ureia



Fonte: Do autor (2022).

A ureia de liberação lenta pode ser uma alternativa para contornar os problemas ambientais e econômicos causados pela perda do nitrogênio, pois com a liberação lenta o fertilizante é liberado de forma gradual e de acordo com as necessidades da planta. A liberação lenta da ureia pode ser obtida se seus grânulos forem envolvidos ou encapsulados com materiais que tem a capacidade de diminuir a sua taxa de dissolução (NAZ; SULAIMAN, 2016).

A liberação do fertilizante de liberação controlada ocorre pelo modelo de difusão em múltiplos estágios, que propõe que a água passa pelo revestimento chegando ao núcleo do fertilizante onde ocorre a dissolução de parte do nutriente. Logo em seguida, de acordo com o aumento de pressão osmótica do grânulo dentro do revestimento, esse tem seu tamanho aumentado. Em consequência deste fato ocorrem dois processos sendo que no primeiro com o aumento da pressão osmótica o revestimento não aguenta e se rompe liberando o fertilizante sendo conhecido como “mecanismo falha”. No outro processo a membrana não se rompe e

propõem-se que o fertilizante seja liberado gradualmente por difusão. Revestimentos menos resistentes como enxofre geralmente sofrem com o “mecanismo de falha” e revestimentos poliméricos apresentam o mecanismo de difusão (AZEEM *et al.*, 2014).

Foram propostos vários modelos de mecanismo de liberação onde grande parte considera a difusão Fickiana. Nesta difusão, a água e os nutrientes passam pelo revestimento seguindo a primeira Lei de Fick (Equação 1), que considera o estado estacionário, e a segunda Lei de Fick (Equação 2), para estados não-estacionário, por haver um gradiente de concentração. Nas equações  $D$  representa o coeficiente de difusão,  $C$  a concentração do princípio ativo e  $X$  o raio do grânulo. Um dos modelos propostos foi para a ureia revestida com enxofre onde o fertilizante revestido em contato com a água sofre dissolução e então o nitrogênio é liberado quando o revestimento sofre degradação ou erosão. Pois por meio destes processos são formados microporos por onde o nitrogênio pode se difundir (IRFAN *et al.*, 2018).

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

Outro modelo proposto para a ureia revestida levou em conta o aumento do grânulo quando em meio aquoso, dependendo da permeabilidade em água. A liberação do nutriente ocorreria em função do raio de dilatação do grânulo. A previsão deste modelo é alta tendo um  $R^2$  de 0,864 (IRFAN *et al.*, 2018). Porém a taxa de liberação do fertilizante é afetada por fatores como temperatura, umidade, tipo de solo, entre outras (AZEEM *et al.*, 2014). O pH do solo é um dos fatores que afeta a liberação. Estudos mostraram que quando o pH do solo estava em 6,7 a taxa de liberação foi de cerca de um terço mais alta do que quando o pH estava em 5,5 (FAN; LI, 2010).

A temperatura também foi relatada como fator de alterações na liberação. Em alguns estudos foi observado que quando a temperatura do ambiente é diminuída a atividade microbiana também é reduzida e conseqüentemente a mineralização é postergada. Estudos do processo de mineralização utilizando comportamentos cinéticos relacionam constantes de velocidade com a elevação da temperatura (FAN; LI, 2010).

Vários materiais como os polímeros, enxofre ou inibidores de urease estão sendo desenvolvidos para serem usados como revestimento da ureia (PEREIRA *et al.*, 2015). Materiais que são hidrofóbicos e que não apresentam poros podem ter a ureia liberada de acordo com a sua cinética de degradação. Alguns estudos afirmam que o melhor material é aquele que

apresente um equilíbrio hidrofílico-hidrofóbico, pois a parte hidrofílica do material auxilia a passagem da água através do revestimento e com isso a liberação do fertilizante. A parte hidrofóbica tem o papel de impedir que o material se solubilize e também que a liberação do fertilizante não seja rápida (NAZ; SULAIMAN, 2016). Para a encapsulação da ureia já foram testados inúmeros tipos de polímeros como policloreto de vinila, poli (acetato de vinila), polietileno, copolímeros de etileno-acetato de vinila, poli (L- lactideo), amido/ácido acrílico, poliacrílicos, látex, poli (cloreto de vinilideno), parafinas e ceras de polietileno, entre outros (IBRAHIM; BABADI; YUNUS, 2014).

O enxofre é um dos materiais que foi primeiramente utilizado como revestimento para a ureia. Foram realizados testes com a ureia revestida inicialmente com coprodutos do petróleo para selar o material. Posteriormente foi pulverizada com enxofre fundido e revestida com o enxofre, logo após foi adicionado um plastificante para evitar rachaduras no material. A ureia também foi revestida somente com vaselina e enxofre para avaliar a liberação controlada do material. Diante do teste de dissolução em água por 24 horas percebeu-se que a ureia revestida somente com óleo era permeável a água e que somente com enxofre apresentou uma menor permeabilidade. Já a combinação de óleo e enxofre apresentou uma liberação controlada eficiente. Na proporção 3:21 de óleo/enxofre somente 1% do material sofreu dissolução em 24 horas (AZEEM *et al.*, 2014).

O gesso é um dos materiais que também foi utilizado para revestir a ureia. Em análises realizadas percebeu-se que o gesso diminuiu em 40% as perdas por volatilização em comparação aos grânulos não revestidos (IBRAHIM; BABADI; YUNUS, 2014).

Ureia revestida com lignina (biopolímero) apresentou resultados expressivos se comparada com a ureia revestida com o enxofre. Aumentando-se a porcentagem de revestimento de 5% para 15% a taxa de liberação foi diminuída em 20%. Com uma porcentagem de 15% de lignina houve uma redução de 67% na liberação do fertilizante (DIMKPA *et al.*, 2020).

Em estudos realizados com fertilizante a base de N revestido com amido-quitosana avaliaram a liberação do nitrogênio em água. Observou-se que 70% a 92% do fertilizante foi liberado depois de 14 dias dependendo da proporção de amido-quitosana empregada. Sendo que em proporções 20:80 de amido-quitosana a liberação foi menor (DIMKPA *et al.*, 2020).

Por alguns polímeros não terem uma degradação completa e deixarem materiais danosos ao meio ambiente os polímeros biodegradáveis estão sendo os mais cotados para a encapsulação da ureia. Estes colaboram com a liberação lenta e ainda não causam danos ao meio ambiente (MUKERABIGWI *et al.*, 2015).



## REFERÊNCIAS

- AZEEM, Babar *et al.* Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, n. 1, p. 11–21, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.02.020>>.
- BALLANTYNE, Bryan; SNELLINGS, Willian M. Toxicology Update Triethylene glycol HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>H. **Journal of Applied Toxicology**, v. 27, n. July, p. 511–518, 2007.
- BEIG, Bilal *et al.* Coating materials for slow release of nitrogen from urea fertilizer: a review. **Journal of Plant Nutrition**, v. 43, n. 10, p. 1510–1533, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/01904167.2020.1744647>>.
- BERTOLINO, Vanessa *et al.* Polysaccharides/Halloysite nanotubes for smart bionanocomposite materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 245, n. June, p. 116502, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116502>>.
- BISHARAT, Lorina *et al.* Aggregation of zein in aqueous ethanol dispersions: Effect on cast film properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 360–368, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.024>>.
- BOCQUÉ, Maëva *et al.* Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 11–33, 2016.
- BUENO, Jéssica N.N. *et al.* Films based on mixtures of zein, chitosan, and PVA: Development with perspectives for food packaging application. **Polymer Testing**, v. 101, 2021.
- CALVA-ESTRADA, Sergio J.; JIMÉNEZ-FERNÁNDEZ, Maribel; LUGO-CERVANTES, Eugenia. Protein-Based Films: Advances in the Development of Biomaterials Applicable to Food Packaging. **Food Engineering Reviews**, n. 2019, p. 78–92, 2019.
- CHALK, Phillip M. *et al.* Fate and efficiency of 15N-labelled slow- and controlled-release fertilizers. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 102, n. 2, p. 167–178, 2015.
- CHEN, Hongbo *et al.* Application of protein-based films and coatings for food packaging: A review. **Polymers**, v. 11, n. 12, p. 1–32, 2019.
- CHEN, Qian *et al.* Optimal nitrogen fertilizer management for direct seeding rice: A review. **International Journal of Agriculture and Biology**, v. 20, n. 6, p. 1382–1390, 2018.
- CHUNG, Ill Min *et al.* Resveratrol nanoparticles: A promising therapeutic advancement over native resveratrol. **Processes**, v. 8, n. 4, p. 1–30, 2020.
- DA SILVA, Deivisson Ferreira *et al.* Volatilização de amônia do solo após doses de ureia com inibidores de urease e de nitrificação na cultura do abacaxi. **Revista Ceres**, v. 64, n. 3, p. 327–335, 2017.
- DENG, Lingli *et al.* Characterization of gelatin/zein nanofibers by hybrid electrospinning. **Food Hydrocolloids**, v. 75, p. 72–80, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.09.011>>.
- DIMKPA, Christian O. *et al.* Development of fertilizers for enhanced nitrogen use efficiency – Trends and perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 731, p. 139113, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139113>>.

DU, Yicheng *et al.* Treatments of protein for biopolymer production in view of processability and physical properties: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 17, p. 1–13, 2016.

FAN, X. H.; LI, Y. C. Nitrogen Release from Slow-Release Fertilizers as Affected by Soil Type and Temperature. **Soil Science Society of America Journal**, v. 74, n. 5, p. 1635–1641, 2010.

FU, Jiajia *et al.* Classification research and types of slow controlled release fertilizers (SRFs) used - a review. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 49, n. 17, p. 2219–2230, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00103624.2018.1499757>>.

GEORGE, Ashish *et al.* A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 154, p. 329–338, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.120>>.

GITERU, Stephen Gitonga; ALI, M. Azam; OEY, Indrawati. Solvent strength and biopolymer blending effects on physicochemical properties of zein-chitosan-polyvinyl alcohol composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 87, n. August 2018, p. 270–286, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.08.006>>.

HASSAN, Adeel Ahmad *et al.* Development, influencing parameters and interactions of bioplasticizers: An environmentally friendlier alternative to petro industry-based sources. **Science of the Total Environment**, v. 682, p. 394–404, 2019.

HERRERA, Juan M. *et al.* Emerging and established technologies to increase nitrogen use efficiency of cereals. **Agronomy**, v. 6, n. 2, p. 11–18, 2016.

HICKS, Talia Maree *et al.* Changes in hydrogen bonding in protein plasticized with triethylene glycol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 26, p. 1–9, 2015.

HOFMANN, Thilo *et al.* Technology readiness and overcoming barriers to sustainably implement nanotechnology-enabled plant agriculture. **Nature Food**, v. 1, n. 7, p. 416–425, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s43016-020-0110-1>>.

IBRAHIM, Khairul Ridzwan Mohd; BABADI, Farahnaz Eghbali; YUNUS, Robiah. Comparative performance of different urea coating materials for slow release. **Particuology**, v. 17, p. 165–172, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2014.03.009>>.

IRFAN, Sayed Ameenuddin *et al.* A review of mathematical modeling and simulation of controlled-release fertilizers. **Journal of Controlled Release**, v. 271, n. September 2017, p. 45–54, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.12.017>>.

JARRAY, A.; GERBAUD, V.; HEMATI, M. Polymer-plasticizer compatibility during coating formulation: A multi-scale investigation. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 195–206, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.008>>.

JIA, Puyou *et al.* Plasticizers derived from biomass resources: A short review. **Polymers**, v. 10, n. 12, 2018.

JIMÉNEZ, Alberto *et al.* Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 2012.

KANSAL, Dhvani *et al.* Starch and Zein Biopolymers as a Sustainable Replacement for PFAS, Silicone Oil, and Plastic-Coated Paper. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 26, p. 12075–12084, 2020.

- KASAAI, Mohammad Reza. Zein and zein -based nano-materials for food and nutrition applications: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 79, n. October 2017, p. 184–197, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.07.015>>.
- LIZUNDIA, Erlantz; KUNDU, Dipan. Advances in Natural Biopolymer-Based Electrolytes and Separators for Battery Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 2005646, p. 1–29, 2020.
- LUO, Yangchao; WANG, Qin. Zein-based micro- and nano-particles for drug and nutrient delivery: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 16, p. 1–12, 2014.
- MA, Yufeng *et al.* Highly branched and nontoxic plasticizers based on natural cashew shell oil by a facile and sustainable way. **Journal of Cleaner Production**, v. 252, p. 119597, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119597>>.
- MEHTA, Bhakti; KATHALEWAR, Mukesh; SABNIS, Anagha. Diester based on castor oil fatty acid as plasticizer for poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 11, p. 1–8, 2014.
- MOCHANE, Mokgaotsa J. *et al.* The effect of filler localization on the properties of biopolymer blends, recent advances: A review. **Polymer Composites**, v. 41, n. 7, p. 2958–2979, 2020.
- MOHAMED, Salah A.A.; EL-SAKHAWY, Mohamed; EL-SAKHAWY, Mohamed Abdel Monem. Polysaccharides, Protein and Lipid -Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 238, p. 116178, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116178>>.
- MUKERABIGWI, Jean Felix *et al.* Urea fertilizer coated with biodegradable polymers and diatomite for slow release and water retention. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 12, n. 6, p. 1085–1094, 2015.
- NAZ, Muhammad Yasin; SULAIMAN, Shaharin Anwar. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review. **Journal of Controlled Release**, v. 225, p. 109–120, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.01.037>>.
- NEAMAȚU, Constantin *et al.* Synthesis Optimization and Characterization of Microencapsulated N-P-K Slow-Release Fertilizers. **Open Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 813–823, 2015.
- NOGUEIRA, Daiane; MARTINS, Vilásia Guimarães. Biodegradable bilayer films prepared from individual films of different proteins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 45, p. 1–13, 2018.
- NOTARIO-PÉREZ, Fernando *et al.* Design, fabrication and characterisation of drug-loaded vaginal films: State-of-the-art. **Journal of Controlled Release**, v. 327, n. August, p. 477–499, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.08.032>>.
- PARAMO, Luis A. *et al.* Nanoparticles in agroindustry: Applications, toxicity, challenges, and trends. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, p. 1–33, 2020.
- PATEL, Kapil D. *et al.* Molecularly Imprinted Polymers and Electrospinning: Manufacturing Convergence for Next-Level Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 32, 2020.
- PATIL, Mayurkumar P.; VAIDYA, Prakash D. Aqueous mixtures of AMP, HMDA-N,N'-

- dimethyl and TEG for CO<sub>2</sub> separation: a study on equilibrium and reaction kinetics. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, n. 10, p. 1440–1450, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1657419>>.
- PEREIRA, Elaine I. *et al.* Novel slow-release nanocomposite nitrogen fertilizers: The impact of polymers on nanocomposite properties and function. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 14, p. 3717–3725, 2015.
- PÉREZ-GUZMÁN, Carlos Joaquín; CASTRO-MUÑOZ, Roberto. A review of zein as a potential biopolymer for tissue engineering and nanotechnological applications. **Processes**, v. 8, n. 11, p. 1–21, 2020.
- RAMLI, Ros Azlinawati. Slow release fertilizer hydrogels: A review. **Polymer Chemistry**, v. 10, n. 45, p. 6073–6090, 2019.
- RASOOLZADEH, Ali *et al.* Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling of Methane Solubility in Triethylene Glycol within the Temperature Range of 343.16–444.95 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 65, n. 8, p. 3866–3874, 2020.
- RIBEIRO, A. Marisa; ESTEVINHO, Berta N.; ROCHA, F. Preparation and Incorporation of Functional Ingredients in Edible Films and Coatings. **Food and Bioprocess Technology**, v. 14, n. 2, p. 209–231, 2021.
- RODRÍGUEZ-SÁNCHEZ, Ingrid Juliet *et al.* Electrospinning of ultra-thin membranes with incorporation of antimicrobial agents for applications in active packaging: a review. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 0, n. 0, p. 1–24, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00914037.2020.1785450>>.
- ROWE, Mathew D.; EYILER, Ersan; WALTERS, Keisha B. Bio-based plasticizer and thermoset polyesters: A green polymer chemistry approach. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 45, p. 1–7, 2016.
- SADEGHI, Seyyed Mustafa; NOORHOSSEINI, Seyyed Ali; DAMALAS, Christos A. Environmental sustainability of corn (*Zea mays* L.) production on the basis of nitrogen fertilizer application: The case of Lahijan, Iran. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 95, n. May, p. 48–55, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.005>>.
- SHI, Weida; DUMONT, Marie Josée. Review: Bio-based films from zein, keratin, pea, and rapeseed protein feedstocks. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 5, p. 1915–1930, 2014.
- SHRIVASTAVA, A. **Introduction to Plastics Engineering**. [S.l.: s.n.], 2018.
- SUNTORNNOND, Ratima *et al.* Biodegradable Polymeric Films and Membranes Processing and Forming for Tissue Engineering. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 300, n. 9, p. 858–877, 2015.
- TIMILSENA, Yakindra Prasad *et al.* Enhanced efficiency fertilisers: A review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 6, p. 1131–1142, 2015.
- TURASAN, Hazal; KOKINI, Jozef L. Advances in Understanding the Molecular Structures and Functionalities of Biodegradable Zein-Based Materials Using Spectroscopic Techniques: A Review. **Biomacromolecules**, v. 18, n. 2, p. 331–354, 2017.
- UITTO, Jussi M.; VERBEEK, Casparus J.R.; BENGOCHEA, Carlos. Shear and extensional

viscosity of thermally aggregated thermoplastic protein. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 45, p. 1–12, 2020.

YAMAMOTO, Cintia F. *et al.* Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 390–397, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.023>>.

YILDIZ, Ayşegül; KARA, Adnan Altuğ; ACARTÜRK, Füsun. Peptide-protein based nanofibers in pharmaceutical and biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 1084–1097, 2020.

ZHANG, Yong *et al.* Zein-based films and their usage for controlled delivery: Origin, classes and current landscape. **Journal of Controlled Release**, v. 206, n. 2699, p. 206–219, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2015.03.030>>.

ZHANG, Yue *et al.* Quality Monitoring of Porous Zein Scaffolds: A Novel Biomaterial. **Engineering**, v. 3, n. 1, p. 130–135, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.ENG.2017.01.001>>.

**SEGUNDA PARTE - ARTIGOS**

**ARTIGO 1 - Influência do teor de plastificante na cinética de liberação de ureia em filmes de zeína**

Artigo redigido conforme norma da revista Matéria

*“Versão Preliminar”*

## Influência do teor de plastificante na cinética de liberação de ureia em filmes de zeína

### Influence of plasticizer level on the release kinetics of urea from zein films

Bruna Helena Teixeira<sup>1</sup>, Bruno Cocco Lago<sup>2</sup>, Leônidas Carrijo Azevedo Melo<sup>2</sup>, Camila Silva Brey Gil<sup>3</sup>, Juliano Elvis Oliveira<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 37200-000, MG;

<sup>2</sup> Departamento de Ciência dos Solos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 37200-000, MG;

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, MG.

e-mail: outro. [bruna.teixeira3@estudante.ufla.br](mailto:bruna.teixeira3@estudante.ufla.br), [bruno.cl@alumni.usp.br](mailto:bruno.cl@alumni.usp.br), [leonidas.melo@ufla.br](mailto:leonidas.melo@ufla.br), [camila.breygil@ufla.br](mailto:camila.breygil@ufla.br), [juliano.oliveira@ufla.br](mailto:juliano.oliveira@ufla.br)

#### RESUMO

Os plastificantes quando incorporados à um polímero tem a capacidade de alterar algumas de suas propriedades devido a redução da energia de ligação o que acarreta em uma maior mobilidade macromolecular. Por ter essa propriedade ele pode ser utilizado na produção de filmes de zeína, que apresentam alta fragilidade e pouca extensibilidade. A zeína é uma proteína hidrofóbica que possui a capacidade de encapsular e de entrega de controlada de princípio ativos. Desta maneira, ela pode ser empregada na produção de sistemas de liberação controlada de fertilizantes como a ureia, que apresenta o inconveniente de quando aplicada no solo sofrer perdas que levam a permanecer somente 50% do nitrogênio aplicado disponível para planta. Neste estudo foram desenvolvidos e avaliados filmes compostos por zeína, ureia e trietilenoglicol como possíveis sistemas de liberação lenta de ureia. Os filmes foram preparados pelo método casting utilizando-se zeína e ureia à 30% (m/v) da solução hidroalcolica e trietilenoglicol nas porcentagens de 0, 5, 10, 15 e 20% (m/v) conforme necessário. Para a avaliação da estrutura dos filmes foram realizadas análises pelas técnicas de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios-X (DRX). Estudos cinéticos de liberação da ureia em solução aquosa foram realizados para se determinar se os modelos cinéticos de Primeira-ordem e Peppas-Salim se adequavam. Devido aos resultados de FTIR, DSC e DRX pode-se concluir que houve a encapsulação da ureia pelos filmes de zeína. A adição do plastificante ocasionou uma redução da temperatura de transição vítrea da zeína de 153°C para 135°C, 125°C, 127°C e 103°C respectivamente, conforme o aumento da concentração de TEG. No DRX dos filmes de zeína foi observado um pico em 9° e 20° que correspondem ao espaçamento interplanar. Os filmes de zeína e ureia apresentaram os padrões característicos de difração da ureia. A liberação da ureia em solução aquosa após 3 dias ficou entre 28 e 65%, e os resultados da cinética de liberação se adequaram melhor ao modelo de Primeira Ordem indicando que a liberação ocorre pelo processo de dissolução da ureia. Assim, o sistema desenvolvido apresenta potencial para ser empregado na agricultura.

**Palavras-chave:** Biopolímeros; Fertilizante; Trietilenoglicol; Filmes *Casting*;

## ABSTRACT

Plasticizers, when incorporated into a polymer, have the ability to change some of their properties due to the reduction of binding energy, which leads to greater macromolecular mobility. Because of this property, it can be used in the production of zein films, which have high fragility and little extensibility. Zein is a hydrophobic protein that has the ability to encapsulate and deliver controlled active ingredients. In this way, it can be used in the production of systems for the controlled release of fertilizers such as urea, which has the disadvantage that when applied to the soil it suffers losses that lead to only 50% of the applied nitrogen available for the plant. In this study, films composed of zein, urea and triethylene glycol were developed and evaluated as possible slow release systems of urea. The films were prepared by the casting method using zein and urea at 30% (m/v) of the hydroalcoholic solution and triethylene glycol in percentages of 0, 5, 10, 15 and 20% (m/v) as necessary. In order to evaluate the structure of the films, analyzes were performed using Fourier transform infrared (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) techniques. Kinetic studies of urea release in aqueous solution were performed to determine whether the First-order and Peppas-Salim kinetic models were suitable. Due to the FTIR, DSC and XRD results, it can be concluded that urea was encapsulated by the zein films. The addition of the plasticizer caused a reduction in the glass transition temperature of zein from 153°C to 135°C, 125°C, 127°C and 103°C respectively, as the TEG concentration increased. In the XRD of the zein films, a peak at 9° and 20° was observed, which correspond to the interplanar spacing. The zein and urea films showed the characteristic diffraction patterns of urea. The release of urea in aqueous solution after 3 days was between 28 and 65%, and the results of the release kinetics were better suited to the First Order model, indicating that the release occurs through the urea dissolution process. Thus, the developed system has the potential to be used in agriculture.

**Keywords:** Biopolymers; Fertilizer; Triethylene glycol; Casting Films;

## 1. INTRODUÇÃO

Os plastificantes são substâncias que, quando incorporadas à um polímero, alteram algumas de suas propriedades devido à redução na energia de ligação intermolecular. Essa redução na energia de ligação intermolecular acarreta numa maior mobilidade macromolecular ampliando a elongação até a ruptura do polímero [18]. O aumento da mobilidade ocorre porque as moléculas do plastificante permeiam entre as cadeias poliméricas expandindo a distância entre elas atuando como um espaçador [19]. O interesse nesses plastificantes ocorre devido a eles apresentarem a capacidade de aprimorar a processabilidade e ductilidade dos polímeros [44]. Esse tipo de aditivo polimérico pode ser utilizado também para a moderação da viscosidade, difusão de particulados no polímero e lubrificação de substâncias [45].

Quanto a classificação os plastificantes podem ser divididos em primários e secundários. Os



primários são aqueles que realizam ligações com as cadeias do polímero por ligações primárias dependendo da copolimerização ou reação com o polímero inicial. E os secundários são definidos como aqueles que se unem ao polímero por interações secundárias sem nenhuma ligação química primária [47].

Como os plastificantes podem alterar propriedades de polímeros como a mobilidade da cadeia e a viscosidade da solução eles podem se empregados na produção de filmes. Que podem ser determinados como uma camada fina de um material como, por exemplo, polímeros sintéticos ou biodegradáveis. Além da matriz polimérica o filme pode ser composto por solventes, plastificantes, ingredientes ativos e substâncias como estabilizante e conservantes, entre outros. Os filmes são bastante utilizados em diversas áreas como a engenharia de alimentos e na engenharia de tecidos [21] [22][23].

A produção de filmes é geralmente realizada pela técnica *casting* que é um processo úmido que se resume no espalhamento da solução polimérica preparada com solvente orgânico em uma superfície plana e posteriormente a secagem do filme por evaporação do solvente em estufa ou ao ar livre com controle da temperatura. Após a secagem o filme é facilmente destacado da superfície [26].

Dentre os biopolímeros que podem ser usados para a obtenção de filmes, as proteínas vêm recebendo um maior destaque por serem biodegradáveis e poderem ser utilizadas na área de alimentos. Outro fator que influencia em sua grande utilização é que os filmes de proteínas possuem uma melhor capacidade de barreira de gases e aromas se comparado aos filmes de lipídios e polissacarídeos. E também a sua capacidade de transportar princípios ativos por apresentarem propriedades anfifílicas [28].

A zeína é uma proteína hidrofóbica encontrada no endosperma do milho que tem capacidade de formação de filme, porém os filmes são duros e quebradiços [28] [29]. A formação do filme ocorre devido às ligações dissulfeto intermoleculares entre cadeias de zeína, ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. A zeína gera uma malha com estrutura tubular que pode ser considerada resistente à microrganismos [29]. Essa estrutura tubular, assim como a hidrofobicidade podem ser considerada um dos fatores pelos quais o filme de zeína apresenta alta resistência e baixa permeabilidade a gás [30].

Os filmes de zeína, porém, apresentam alguns inconvenientes como fragilidade e pouca extensibilidade que podem ser contornados com o emprego da associação de outros materiais, como plastificantes [16][17]. Pela zeína ser hidrofóbica seus filmes podem ser utilizados como revestimento como em embalagens multicamada contra umidade [41].

Além das propriedades citadas anteriormente a zeína possui a capacidade de encapsular e de

entrega controlada de princípios ativos o que faz com que este biopolímero seja interessante para produção de filmes para liberação controlada [12].

A ureia é um dos fertilizantes mais utilizados por ser grande fonte de nitrogênio (45% N) e apresentar baixo custo se comparado a outros fertilizantes. Porém ela apresenta alguns inconvenientes como a grande perda por lixiviação, volatilização, erosão e destrinificação. Dessa maneira, somente 50% do nitrogênio empregado permanece disponível para a planta [1]. A ureia de liberação lenta pode ser uma alternativa para contornar os problemas ambientais e econômicos causados pela perda do nitrogênio, pois com a liberação lenta o fertilizante é liberado de forma gradual e de acordo com as necessidades da planta. A liberação lenta da ureia pode ser obtida se seus grânulos forem envolvidos ou encapsulados com materiais que tem a capacidade de diminuir a sua taxa de dissolução [56].

Desta maneira, este estudo se justifica na necessidade do desenvolvimento de novos sistemas de liberação lenta de ureia e conseqüentemente a redução de sua cinética de liberação. Neste sentido foram produzidos diferentes filmes a partir de formulações contendo zeína, ureia e trietilenoglicol como plastificante. Uma análise estrutural dos filmes obtidos foi realizada com auxílio das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios-X (DRX). Por fim estudos cinéticos da liberação de ureia foram conduzidos em soluções aquosas a fim de se investigar o ajuste dos modelos cinéticos de Primeira ordem e Peppas-Salim.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais**

Os materiais utilizados foram a zeína adquirida da Sigma Aldrich (CAS:9010-66-6), o trietilenoglicol anidro adquirido da Exôdo científica (CAS: 112-27-6) com 99,7% de pureza tendo a massa molar de  $150,17 \text{ g.mol}^{-1}$ , o álcool etílico também adquirido da Exôdo Científica (CAS: 64-17-5) de massa molar  $46,07 \text{ g.mol}^{-1}$  e água deionizada. A ureia foi adquirida da Vetec (CAS: 57-13-6), o dimetilaminobenzaldeído-4 foi adquirido da Exôdo científica (CAS: 100-10-7) de massa molar  $149,19 \text{ g.mol}^{-1}$  com 99% de pureza e o ácido sulfúrico adquirido da Exôdo Científica (CAS: 7664-93-9) de massa molar  $98,08 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### **2.2 Obtenção dos filmes**

Para a preparação dos filmes biopoliméricos foi pesado uma quantidade de zeína correspondente a 30% (m/v) em relação a solução hidroalcolica empregada como solvente conforme definido por testes prévios. Esta solução hidroalcolica foi composta de uma mistura de etanol e água deionizada na proporção 80/20 v/v. Para garantir a completa solubilização da zeína a solução foi colocada sob intensa agitação magnética a 65°C durante 5 minutos. Em seguida, para os casos que se fizeram necessários, foram adicionados TEG e ureia em proporções de acordo com o volume da solução. Após um período de 5 minutos sob agitação magnética a 65°C, a solução final foi espalhada em placas de teflon e acondicionadas em uma estufa a 35°C durante 24h. Esse procedimento garantiu a completa evaporação do solvente e obtenção de filmes homogêneos [64]. A composição final de cada uma das formulações é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição dos filmes biopoliméricos

<b>ZEÍNA</b> <b>(%m/v)</b>	<b>UREIA</b> <b>(%m/v)</b>	<b>TEG</b> <b>(%m/v)</b>	<b>CÓDIGO</b>
30	0	0	Z0
30	0	5	Z5
30	0	10	Z10
30	0	15	Z15
30	0	20	Z20
30	30	0	ZU0
30	30	5	ZU5
30	30	10	ZU10
30	30	15	ZU15
30	30	20	ZU20

### 2.3 Caracterização dos filmes

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier de todas as formulações foram obtidos utilizando um espectrômetro FT-IR Varian 600-IR com transformada de Fourier (FTIR), com acessório GladiATR da Pike Technologies acoplado para medidas de reflectância total atenuada (ATR) a 45° com cristal de seleneto de zinco. Os espectros foram registrados entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras.

Curvas de calorimetria exploratória diferencial foram registradas em um equipamento DSC 60 Shimadzu. Foram pesados em cadinhos de alumínio cerca de 5 mg de amostra. Todas as amostras foram aquecidas no intervalo de 30 a 200°C a uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup> sob atmosfera

de nitrogênio (50mL.min<sup>-1</sup>).

Padrões de difração de raios-X foram registrados no difratômetro PANalytical Empyrean utilizando radiação Cu K $\alpha$  e cristal monocromador de grafita, com ângulos de difração variando entre de 5 a 50° e uma velocidade de varredura de 2°.min<sup>-1</sup>.

## 2.4 Ensaios de Liberação Controlada

Amostras uniformes de cada formulação foram imersas em 10mL de água deionizada a uma temperatura de 30°C em uma agitadora orbital à 70 RPM. Em diferentes intervalos de tempo (1, 3, 6, 12, 30, 60, 1440, 2880 e 4320 minutos) foram recolhidos 50 $\mu$ L da solução. A quantidade de ureia liberada foi avaliada em 468nm em um espectrofotômetro UV-VIS com auxílio do reagente de Erlinch.

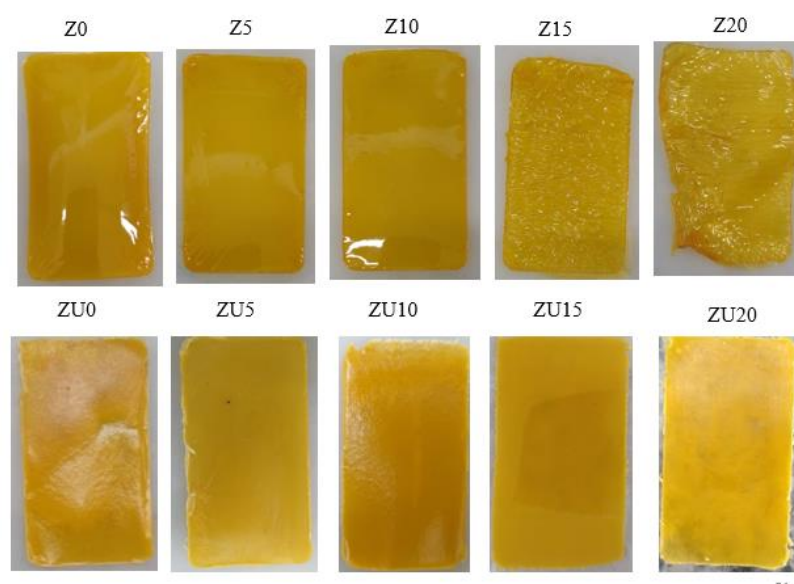
A cinética de liberação foi avaliada segundo o modelo de Primeira Ordem (Equação 1), onde  $\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)_{Max}$  representa a fração máxima de princípio ativo liberada durante o período de tempo total,  $K_f$  é a constante de velocidade e  $t$  o tempo. E pelo modelo Peppas – Salim (Equação 2), onde  $\frac{M_t}{M_\infty}$  é a fração do princípio ativo liberado,  $K$  a constante cinética,  $m$  é o expoente de difusão e  $t$  o tempo.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)_{Max} [1 - \exp(-K_f \times t)] \quad (\text{Equação 1})$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K_1 t^m + K_2 t^{2m} \quad (\text{Equação 2})$$

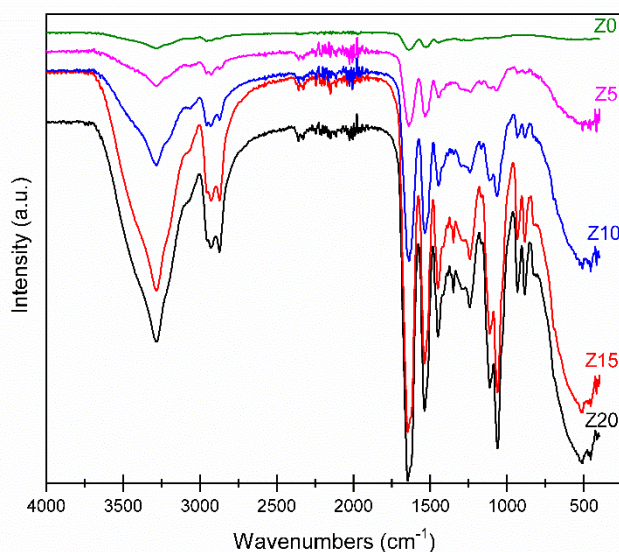
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentado os filmes que foram produzidos. Os filmes compostos somente por zeína plastificados são amarelos e translúcidos. E Z0, Z5 e Z10 são mais duros e Z15 e Z20 são mais maleáveis, tanto que podemos observar que enrugaram. Esse fato se deve ao aumento da concentração de plastificante, pois com a sua adição a um aumento da mobilidade das macromoléculas do polímero. Os filmes compostos por zeína e ureia plastificados apresentaram características um pouco diferentes. Eles são amarelos opacos e são mais maleáveis se comparados os compostos somente por zeína. Pode-se notar que conforme a concentração de plastificante foi aumentada a maleabilidade dos filmes se tornaram maiores conforme esperado.



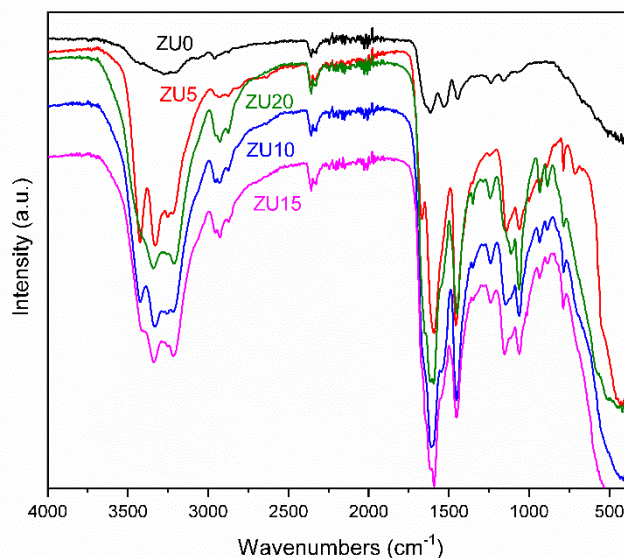
**Figura 1:** Filmes de zeína plastificados, zeína e ureia plastificados produzidos pelo método casting.

Na Figura 2 é apresentado o espectro de FTIR para os filmes de zeína plastificados com diferentes concentrações de trietilenoglicol (TEG). Pode-se observar que a adição de TEG na formulação não acarretou em mudanças significativas no espectro de infravermelho da zeína. A banda ampla por volta de  $3284\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento O-H e N-H. As bandas encontradas entre  $3052\text{-}2867\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de grupos O-H (hidroxila) e R-S-H (tiol). Em  $1643$  e  $1529\text{ cm}^{-1}$  são observadas duas bandas que correspondem ao estiramento C=O e estiramento C-N de amida primária e amida secundária, respectivamente. Por volta de  $1448\text{ cm}^{-1}$  é observada uma banda atribuída ao acoplamento N-H, estiramento C-H e deformação simétrica de  $\text{NH}_3^+$ . Em  $1230\text{-}1245\text{ cm}^{-1}$  é encontrada uma banda referente ao estiramento C-N e flexão de N-H de amida [13, 14, 15]. Com o aumento da concentração de plastificante observou-se o surgimento de uma banda em  $1064\text{ cm}^{-1}$  atribuída a ligação C-O-C do TEG. Esse resultado indica a inexistência de interações primárias entre as moléculas de TEG e a zeína indicando uma ação secundária do TEG onde o plastificante apresenta uma compatibilidade intermediária com a matriz polimérica e uma menor capacidade de gelificação da matriz de zeína.



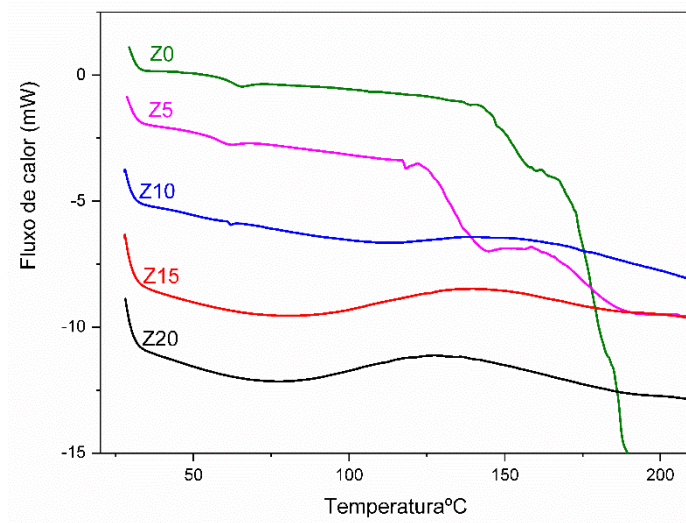
**Figura 2:** Efeito do plastificante no espectro de infravermelho da zeína

Na Figura 3 é apresentado os espectros de FTIR para os filmes compostos por zeína e ureia plastificados com diferentes concentrações de TEG. Todos os filmes apresentaram as bandas características da ureia variando somente na intensidade conforme o aumento da concentração de plastificante e alguns deslocamentos. O filme de zeína não plastificado contendo 30%*m/v* de ureia (ZU0) apresentou uma banda característica de estiramento N-H em  $3270\text{ cm}^{-1}$  diferindo dos demais filmes que apresentaram as vibrações de estiramento entre  $3426$  e  $3210\text{ cm}^{-1}$ . A banda de estiramento N-H sofreu deslocamentos com o aumento da concentração de plastificante o que indica que a formação de ligações de hidrogênio entre ureia e o trietilenoglicol. Este fato foi observado também por PALUCH et al. [66] quando analisou o amido plastificado com ureia e glicerol. Entre  $1620$ - $1440\text{ cm}^{-1}$  são encontradas as bandas correspondentes a vibração de estiramento C=O, deformação por flexão N-H e deformação axial assimétrica de C-N, respectivamente. O pico em aproximadamente  $1060\text{ cm}^{-1}$  refere-se a deformação axial assimétrica C-N. Entre  $2950$ - $2870\text{ cm}^{-1}$  são encontradas bandas semelhantes ao dos filmes de zeína que correspondem a presença de hidroxila e tiol [16, 17]. Este fato indica que houve a encapsulação da ureia pelos filmes de zeína plastificados.

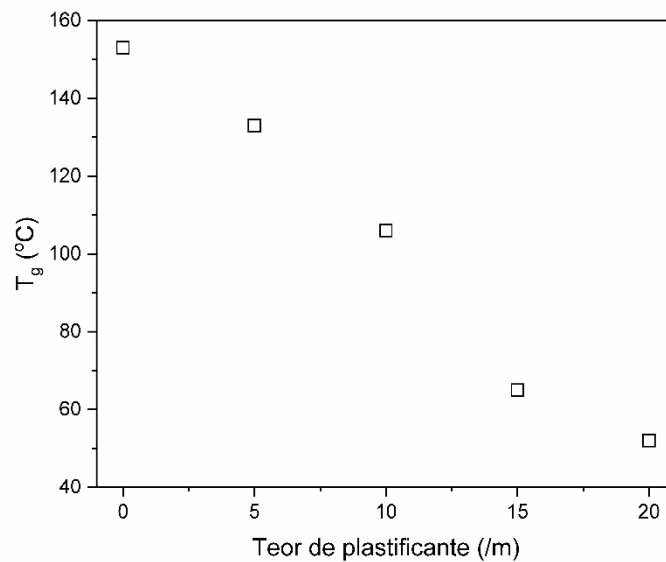


**Figura 3:** Efeito da ureia no espectro de infravermelho dos filmes de zeína plastificados

Analisando as curvas de DSC para os filmes de zeína plastificados (Figura 4a), podemos observar que, com o aumento da concentração de TEG, houve uma redução na temperatura de transição vítrea (Figura 4b). Essa redução na  $T_g$  ocorreu devido o plastificante diminuir as interações intermoleculares das macromoléculas de zeína e com isso aumentar sua mobilidade. O filme de zeína pura (Z0) apresentou uma  $T_g$  de  $153^\circ\text{C}$ , um valor muito próximo do relatado por TIAN *et al.* [18], que obteve uma  $T_g$  de  $161^\circ\text{C}$  para zeína pura. Essa variação entre o valor reportado na literatura e o encontrado neste trabalho se deve à variações nas propriedades dos biopolímeros ocasionadas por diferenças na fonte botânica de extração, condições climáticas do cultivo e tipo de solo. O autor TIAN *et al.* [18] também analisou o efeito da adição de *Tremella fuciformis polysaccharides* (TPS) aos filmes de zeína, um polissacarídeo microbiano com capacidade gelificante, e observou que o TPS ocasionou uma redução na  $T_g$  da zeína por reduzir as interações intermoleculares. GAO *et al.* [19] analisou o efeito dos plastificantes glutaraldeído e glicerol em filmes de zeína obtidos via *casting* e relatou que o filme de zeína puro apresentou uma  $T_g$  de  $159^\circ\text{C}$  e que, com a adição de glicerol, a  $T_g$  reduziu para  $89^\circ\text{C}$ . O mesmo efeito foi observado com a adição de glutaraldeído que apresentou uma  $T_g$  de  $97^\circ\text{C}$ .



(a)



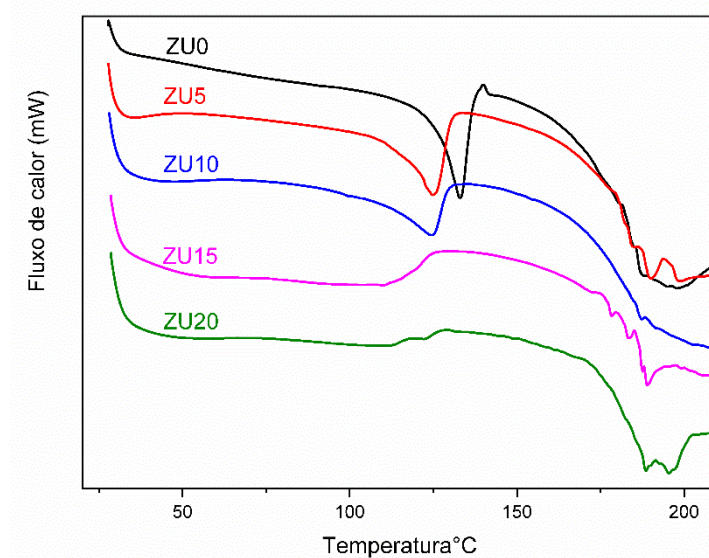
(b)

**Figura 4:** Curvas de DSC dos filmes de zeína plastificados (a) e efeito do plastificante na temperatura de transição vítrea da zeína (b)

Os filmes acrescidos de ureia apresentaram eventos térmicos não observados nos resultados anteriores (Figura 5). Os filmes de zeína e ureia sem plastificante (ZU0) e as formulações de zeína contendo ureia e 5%*m/v* de plastificante (ZU5) e 10%*m/v* de plastificante (ZU10) apresentaram um pico endotérmico em 133°C, 128°C e 124°C, respectivamente. Esse pico

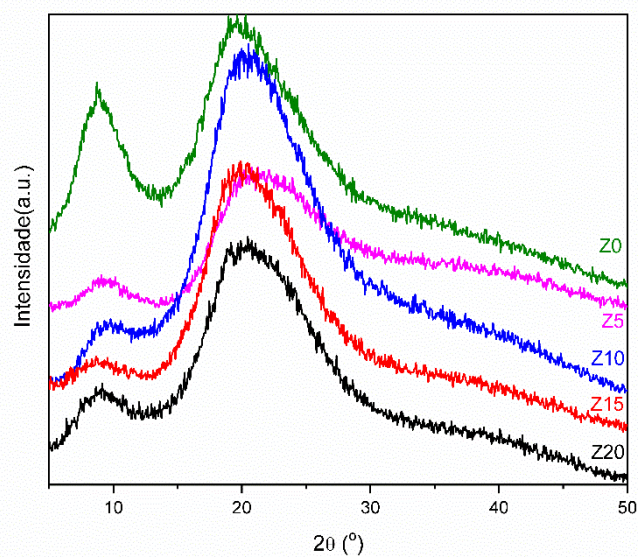


endotérmico pode ser atribuído à fusão dos cristais de ureia presentes nos filmes de zeína. O deslocamento da temperatura de fusão da ureia se deve à formação de cristais mais heterogêneos e com maior volume de imperfeições. Essas alterações na cristalização da ureia durante a formação dos filmes de zeína se deve às interações da mesma com o trietilenoglicol (plastificante). Segundo TISCHER *et al.* [20] ocorrem reações de decomposição da ureia fundida em temperaturas acima de 180°C. Essas reações de decomposição podem ser identificadas pelos eventos térmicos presentes nas curvas de DSC nas temperaturas acima de 180°C para todas as amostras. Já os filmes de zeína e ureia contendo elevado teor de plastificante (ZU15 e ZU20) não evidenciaram o pico endotérmico característico da fusão da ureia. Nestas amostras é possível identificar uma banda larga que representa a fusão dos cristais de ureia com elevado teor de imperfeições.



**Figura 5:** Efeito da ureia nas curvas de DSC dos filmes de zeína plastificados

As formulações contendo somente zeína e plastificante em sua composição apresentaram padrões de difração de acordo com a Figura 6. Nestes padrões de difração é possível identificar dois picos em  $9^\circ$  e  $20^\circ$  que correspondem aos espaçamentos interplanares de  $4,5 \text{ \AA}$  (distância média na estrutura  $\alpha$ -hélice) e  $10,6 \text{ \AA}$  (distância inter hélice) dos cristais de zeína. Estes valores estão de acordo com os resultados apresentados por outros autores ARAÚJO *et al.* [21]. A incorporação do plastificante levou a um alargamento dos picos de difração em  $9^\circ$ .



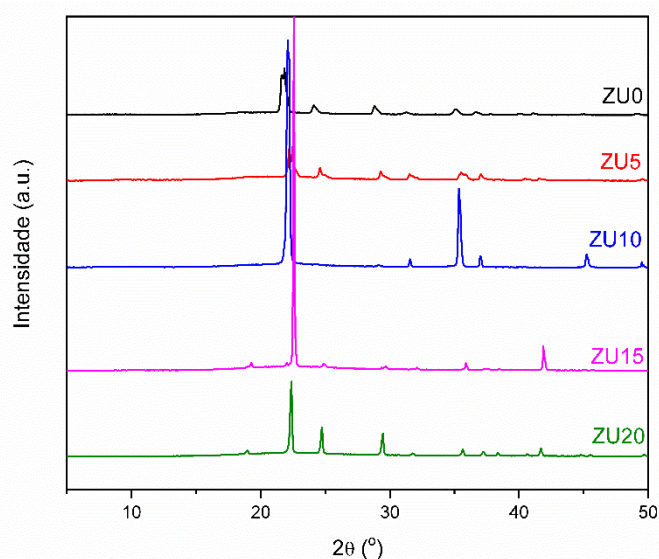
**Figura 6:** Efeito do plastificante nos padrões de difração da zeína

A Tabela 2 apresenta vários resultados associados ao efeito do teor de plastificante no padrão de difração dos cristais de zeína. Nela podemos observar que o aumento da concentração de plastificante impediu o processo de cristalização das moléculas de zeína por meio da redução da cristalinidade dos filmes de zeína. Essa maior dificuldade em se cristalizar pode ser associada ao fato das moléculas de TEG ocuparem posições no meio do emaranhado macromolecular de zeína e com isso impedir a aproximação adequada das cadeias biopoliméricas. No entanto, o diâmetro médio dos cristais de zeína ( $\bar{D}$ ) não foi impactado pela presença do plastificante. O espaçamento interplanar dos cristais ( $d_1$  e  $d_2$ ) também não sofreu variações significativas com a presença das moléculas de trietilenoglicol. Esses fatos indicam que as moléculas de plastificante se encontram dispersas pela fase amorfa, pois não alteram o diâmetro médio nem o espaçamento interplanar dos cristais de zeína. Por meio da análise da Tabela 2 também é possível constatar uma redução na razão de picos de difração ( $A_1/A_2$ ). Essa redução indica que as hélices dos cristais de zeína estão ficando mais próximas à medida que a concentração de trietilenoglicol aumenta na formulação biopolimérica.

**Tabela 2:** Porcentagem de cristalinidade, espaçamento interplanar e razão de picos dos filmes de zeína plastificados.

CÓDIGO	CRISTALINIDADE (%)	D <sub>1</sub> (nm)	D <sub>2</sub> (nm)	$\bar{D}$ (nm)	d <sub>1</sub> (Å)	d <sub>2</sub> (Å)	RAZÃO PICOS (A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub> )
Z0	62	3	1	2	11	5	0.25
Z5	36	4	1	3	10	4	0.15
Z10	45	21	1	11	9	4	0.02
Z15	52	4	1	4	10	4	0.16
Z20	58	5	1	4	10	4	0.06

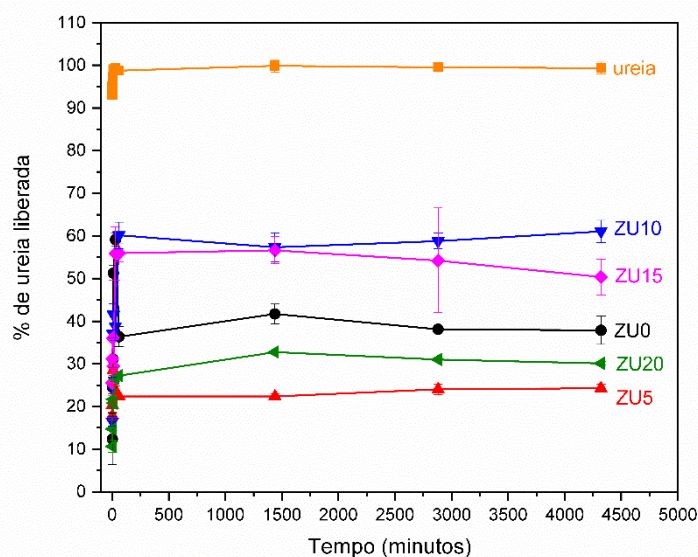
A Figura 7 apresenta os padrões de difração para os filmes de zeína contendo ureia. Neles é possível identificar picos característicos em 18,3°, 21,8°, 24,1°, 28,9°, 31,3°, 35,0°, 36,7°, 40,0°, 45,4° e 49,6° que podem ser atribuídos aos cristais de ureia BEIG *et al.* [22]. Em seus estudos ZAFAR *et al.* [23] analisou o padrão de difração de grânulos de ureia empregados como fertilizantes e também encontrou padrões semelhantes.



**Figura 7:** Efeito da ureia no padrão de difração dos filmes de zeína plastificados

A Figura 8 apresenta os resultados de liberação controlada da ureia presente nos filmes de zeína plastificada e do grânulo de ureia utilizado como fertilizante na agricultura. Inicialmente pode-se observar que o grânulo de ureia é completamente dissolvido na solução aquosa, alcançando 100% de liberação em um intervalo de 12 minutos. A liberação da ureia convencional em água em menos de 50 minutos também foi observada por HERMIDA *et al.* [74], indicando que a ureia granular tem uma alta solubilidade em água. A redução da taxa de dissolução da ureia no meio aquoso pode ser constatada nos filmes de zeína plastificada. Nestas formulações a porcentagem máxima de ureia liberada após 3 dias de imersão em solução aquosa ficou entre

28 e 65%. Esta redução na quantidade de ureia liberada em meio aquoso indica que as macromoléculas de zeína se comportam como uma barreira física reduzindo o contato da ureia com as moléculas de água. IFTIME *et al.* [75] investigou a liberação da ureia em hidrogéis de quitosana reticulados e observou que nas primeiras 5 horas houve uma liberação de 46% da ureia indicando um mecanismo de explosão, após 11 dias a liberação foi mais lenta com uma liberação de 75%. Estes resultados indicam que o filme de zeína e ureia plastificados apresentam maior eficiência na liberação controlada. Porém essas diferenças se devem provavelmente a diferença no biopolímero utilizado, ao uso de plastificante e a preparação ter sido feita na forma de filmes *casting*. LI *et al.* [76] analisou grânulos de ureia revestidos com epóxido de base biológica e nas primeiras 24 horas observou uma liberação entre 45% e 78% para as diferentes porcentagens revestimento utilizadas. Conforme foi aumentado a porcentagem de revestimento o tempo de duração da liberação foi aumentado indicando que a espessura do revestimento afeta a liberação.



**Figura 8:** Liberação controlada da ureia em solução aquosa

Os dados da liberação acelerada foram analisados segundo os modelos cinéticos de Primeira ordem e Peppas-Salim conforme apresentado na Tabela 3. Observando-se o coeficiente de correlação ( $r^2$ ) nota-se que o modelo cinético de primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais. Segundo SARKAR *et al.* [24] o modelo cinético de primeira ordem corresponde a dissolução de um princípio ativo que não está ligado por ligações covalentes na matriz polimérica, indicando que a ureia pode ser facilmente liberada dos filmes de zeína. Este fato condiz com a liberação gradual que houve nos filmes de zeína e ureia plastificados com o TEG.

**Tabela 3:** Modelos cinéticos de liberação e seus parâmetros

CÓDIGO	MODELO	R <sup>2</sup>	PARAMETROS CINÉTICOS
Ureia	Primeira ordem	0,97	k <sub>1</sub> = 0,33 t <sub>lag</sub> = -6,85 f <sub>max</sub> = 100,11
	Peppas-Salim	0,92	k <sub>1</sub> = 155,85 k <sub>2</sub> = -60,05 m= 0,04 t <sub>lag</sub> = 0,79
ZU0	Primeira ordem	0,89	k <sub>1</sub> = 0,30 f <sub>max</sub> = 42,02
	Peppas-Salim	0,79	k <sub>1</sub> = 28,12 k <sub>2</sub> = -4,00 m= 0,20
ZU5	Primeira ordem	0,75	k <sub>1</sub> = 0,51 f <sub>max</sub> = 24,42 t <sub>lag</sub> = -1,46
	Peppas-Salim	0,67	k <sub>1</sub> = 38,20 k <sub>2</sub> = -15,00 m= 0,05 t <sub>lag</sub> = 0,99
ZU10	Primeira ordem	0,94	k <sub>1</sub> = 0,04 f <sub>max</sub> = 50,01 t <sub>lag</sub> = -9,88
	Peppas-Salim	0,94	k <sub>1</sub> = 31,02 k <sub>2</sub> = -3,87 m= 0,19 t <sub>lag</sub> = 0,95
ZU15	Primeira ordem	0,93	k <sub>1</sub> = 0,06 f <sub>max</sub> = 52,01 t <sub>lag</sub> = -10,44
	Peppas-Salim	0,90	k <sub>1</sub> = 30,34 k <sub>2</sub> = -3,69 m= 0,21 t <sub>lag</sub> = 0,32
ZU20	Primeira ordem	0,96	k <sub>1</sub> = 0,07 f <sub>max</sub> = 30,19 t <sub>lag</sub> = -6,63
	Peppas-Salim	0,98	k <sub>1</sub> = 17,28 k <sub>2</sub> = -2,24 m= 0,19 t <sub>lag</sub> = 0,87

#### 4. CONCLUSÕES

Os filmes de zeína encapsularam a ureia de forma eficiente conforme os resultados de FTIR, DSC, DRX confirmaram. Também foi observado por meio dessas técnicas que o plastificante altera a estrutura do filme o que causa o rompimento da estrutura de  $\alpha$ -hélice e em

consequências destes fatos há a modificação da temperatura de transição vítrea. Os filmes de zeína e ureia plastificados apresentaram uma liberação controlada se comparada a ureia granulada conforme o esperado. O aumento da concentração de plastificante proporcionou que a liberação máxima ocorresse em um tempo maior. Desta forma, os filmes de zeína e ureia podem ser considerados um potencial sistema de liberação controlada para agricultura.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento FAPEMIG, CAPES, FINEP e CNPq.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] DA SILVA, D.F., PEGORARO, R.F., MAIA, V.M., *et al.*, *Volatilização de amônia do solo após doses de ureia com inibidores de urease e de nitrificação na cultura do abacaxi*, Revista Ceres, v. 64, n. 3, pp. 327–335, 2017.
- [2] CHEN, Q., PENG, S., DONG, H., *et al.*, *Optimal nitrogen fertilizer management for direct seeding rice: A review*, International Journal of Agriculture and Biology, v. 20, n. 6, pp. 1382–1390, 2018.
- [3] BEIG, B., NIAZI, M.B.K., JAHAN, Z., *et al.*, *Coating materials for slow release of nitrogen from urea fertilizer: a review*, Journal of Plant Nutrition, v. 43, n. 10, pp. 1510–1533, 2020.
- [4] SADEGHI, S.M., NOORHOSSEINI, S.A., DAMALAS, C.A., *Environmental sustainability of corn (Zea mays L.) production on the basis of nitrogen fertilizer application: The case of Lahijan, Iran*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 95, n. May, pp. 48–55, 2018.
- [5] HERRERA, J.M., RUBIO, G., HÄNER, L.L., *et al.*, *Emerging and established technologies to increase nitrogen use efficiency of cereals*, Agronomy, v. 6, n. 2, pp. 11–18, 2016.
- [6] YAMAMOTO, C.F., PEREIRA, E.I., MATTOSO, L.H.C., *et al.*, *Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites*, Chemical Engineering Journal, v. 287, pp. 390–397, 2016.
- [7] FU, J., WANG, C., CHEN, X., *et al.*, *Classification research and types of slow controlled release fertilizers (SRFs) used - a review*, Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 49, n. 17, pp. 2219–2230, 2018.
- [8] TIMILSENA, Y.P., ADHIKARI, R., CASEY, P., *et al.*, *Enhanced efficiency fertilisers: A review of formulation and nutrient release patterns*, Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 95, n. 6, pp. 1131–1142, 2015.
- [9] IRFAN, S.A., RAZALI, R., KUSHAARI, K.Z., *et al.*, *A review of mathematical modeling and simulation of controlled-release fertilizers*, Journal of Controlled Release, v. 271, n. September 2017, pp. 45–54, 2018.
- [10] PARAMO, L.A., FERREGRINO-PÉREZ, A.A., GUEVARA, R., *et al.*, *Nanoparticles in agroindustry: Applications, toxicity, challenges, and trends*, Nanomaterials, v. 10, n. 9, pp. 1–33, 2020.

- [11] HOFMANN, T., LOWRY, G.V., GHOSHAL, S., *et al.*, *Technology readiness and overcoming barriers to sustainably implement nanotechnology-enabled plant agriculture*, *Nature Food*, v. 1, n. 7, pp. 416–425, 2020.
- [12] CHUNG, I.M., SUBRAMANIAN, U., THIRUPATHI, P., *et al.*, *Resveratrol nanoparticles: A promising therapeutic advancement over native resveratrol*, *Processes*, v. 8, n. 4, pp. 1–30, 2020.
- [13] MOHAMED, S.A.A., EL-SAKHAWY, M., EL-SAKHAWY, M.A.M., *Polysaccharides, Protein and Lipid -Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review*, *Carbohydrate Polymers*, v. 238, p. 116178, 2020.
- [14] ZHANG, Y., LI, W.Y., LAN, R., *et al.*, *Quality Monitoring of Porous Zein Scaffolds: A Novel Biomaterial*, *Engineering*, v. 3, n. 1, pp. 130–135, 2017.
- [15] KANSAL, D., HAMDANI, S.S., PING, R., *et al.*, *Starch and Zein Biopolymers as a Sustainable Replacement for PFAS, Silicone Oil, and Plastic-Coated Paper*, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 26, pp. 12075–12084, 2020.
- [16] BUENO, J.N.N., CORRADINI, E., DE SOUZA, P.R., *et al.*, *Films based on mixtures of zein, chitosan, and PVA: Development with perspectives for food packaging application*, *Polymer Testing*, v. 101, 2021.
- [17] GITERU, S.G., ALI, M.A., OEY, I., *Solvent strength and biopolymer blending effects on physicochemical properties of zein-chitosan-polyvinyl alcohol composite films*, *Food Hydrocolloids*, v. 87, n. August 2018, pp. 270–286, 2019.
- [18] JIA, P., XIA, H., TANG, K., *et al.*, *Plasticizers derived from biomass resources: A short review*, *Polymers*, v. 10, n. 12, 2018.
- [19] MEHTA, B., KATHALEWAR, M., SABNIS, A., *Diester based on castor oil fatty acid as plasticizer for poly(vinyl chloride)*, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 11, pp. 1–8, 2014.
- [20] UITTO, J.M., VERBEEK, C.J.R., BENGOCHEA, C., *Shear and extensional viscosity of thermally aggregated thermoplastic protein*, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 137, n. 45, pp. 1–12, 2020.
- [21] SUNTORNNOND, R., AN, J., YEONG, W.Y., *et al.*, *Biodegradable Polymeric Films and Membranes Processing and Forming for Tissue Engineering*, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 300, n. 9, pp. 858–877, 2015.
- [22] NOTARIO-PÉREZ, F., CAZORLA-LUNA, R., MARTÍN-ILLANA, A., *et al.*, *Design, fabrication and characterisation of drug-loaded vaginal films: State-of-the-art*, *Journal of Controlled Release*, v. 327, n. August, pp. 477–499, 2020.
- [23] NOGUEIRA, D., MARTINS, V.G., *Biodegradable bilayer films prepared from individual films of different proteins*, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 45, pp. 1–13, 2018.
- [24] CHEN, H., WANG, J., CHENG, Y., *et al.*, *Application of protein-based films and coatings for food packaging: A review*, *Polymers*, v. 11, n. 12, pp. 1–32, 2019.
- [25] SHI, W., DUMONT, M.J., *Review: Bio-based films from zein, keratin, pea, and rapeseed protein feedstocks*, *Journal of Materials Science*, v. 49, n. 5, pp. 1915–1930, 2014.
- [26] RIBEIRO, A.M., ESTEVINHO, B.N., ROCHA, F., *Preparation and Incorporation of Functional Ingredients in Edible Films and Coatings*, *Food and Bioprocess Technology*, v. 14, n. 2, pp. 209–231, 2021.
- [27] JIMÉNEZ, A., FABRA, M.J., TALENS, P., *et al.*, *Edible and Biodegradable Starch Films: A Review*, *Food and Bioprocess Technology*, v. 5, n. 6, pp. 2058–2076, 2012.
- [28] CALVA-ESTRADA, S.J., JIMÉNEZ-FERNÁNDEZ, M., LUGO-CERVANTES, E.,



*Protein-Based Films: Advances in the Development of Biomaterials Applicable to Food Packaging*, Food Engineering Reviews, n. 2019, pp. 78–92, 2019.

[29] KASAAI, M.R., *Zein and zein -based nano-materials for food and nutrition applications: A review*, Trends in Food Science and Technology, v. 79, n. October 2017, pp. 184–197, 2018.

[30] ZHANG, Y., CUI, L., CHE, X., *et al.*, *Zein-based films and their usage for controlled delivery: Origin, classes and current landscape*, Journal of Controlled Release, v. 206, n. 2699, pp. 206–219, 2015.

[31] BISHARAT, L., BERARDI, A., PERINELLI, D.R., *et al.*, *Aggregation of zein in aqueous ethanol dispersions: Effect on cast film properties*, International Journal of Biological Macromolecules, v. 106, pp. 360–368, 2018.

[32] MOCHANE, M.J., SEFADI, J.S., MOTSOENENG, T.S., *et al.*, *The effect of filler localization on the properties of biopolymer blends, recent advances: A review*, Polymer Composites, v. 41, n. 7, pp. 2958–2979, 2020.

[33] LIZUNDIA, E., KUNDU, D., *Advances in Natural Biopolymer-Based Electrolytes and Separators for Battery Applications*, Advanced Functional Materials, v. 2005646, pp. 1–29, 2020.

[34] GEORGE, A., SANJAY, M.R., SRISUK, R., *et al.*, *A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites*, International Journal of Biological Macromolecules, v. 154, pp. 329–338, 2020.

[35] BERTOLINO, V., CAVALLARO, G., MILIOTO, S., *et al.*, *Polysaccharides/Halloysite nanotubes for smart bionanocomposite materials*, Carbohydrate Polymers, v. 245, n. June, p. 116502, 2020.

[36] RODRÍGUEZ-SÁNCHEZ, I.J., FUENMAYOR, C.A., CLAVIJO-GRIMALDO, D., *et al.*, *Electrospinning of ultra-thin membranes with incorporation of antimicrobial agents for applications in active packaging: a review*, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, v. 0, n. 0, pp. 1–24, 2020.

[37] DU, Y., LI, S., ZHANG, Y., *et al.*, *Treatments of protein for biopolymer production in view of processability and physical properties: A review*, Journal of Applied Polymer Science, v. 133, n. 17, pp. 1–13, 2016.

[38] LUO, Y., WANG, Q., *Zein-based micro- and nano-particles for drug and nutrient delivery: A review*, Journal of Applied Polymer Science, v. 131, n. 16, pp. 1–12, 2014.

[39] PÉREZ-GUZMÁN, C.J., CASTRO-MUÑOZ, R., *A review of zein as a potential biopolymer for tissue engineering and nanotechnological applications*, Processes, v. 8, n. 11, pp. 1–21, 2020.

[40] YILDIZ, A., KARA, A.A., ACARTÜRK, F., *Peptide-protein based nanofibers in pharmaceutical and biomedical applications*, International Journal of Biological Macromolecules, v. 148, pp. 1084–1097, 2020.

[41] TURASAN, H., KOKINI, J.L., *Advances in Understanding the Molecular Structures and Functionalities of Biodegradable Zein-Based Materials Using Spectroscopic Techniques: A Review*, Biomacromolecules, v. 18, n. 2, pp. 331–354, 2017.

[42] PATEL, K.D., KIM, H.W., KNOWLES, J.C., *et al.*, *Molecularly Imprinted Polymers and Electrospinning: Manufacturing Convergence for Next-Level Applications*, Advanced Functional Materials, v. 30, n. 32, 2020.

[43] DENG, L., ZHANG, X., LI, Y., *et al.*, *Characterization of gelatin/zein nanofibers by hybrid electrospinning*, Food Hydrocolloids, v. 75, pp. 72–80, 2018.

[44] ROWE, M.D., EYILER, E., WALTERS, K.B., *Bio-based plasticizer and thermoset*



- polyesters: A green polymer chemistry approach*, Journal of Applied Polymer Science, v. 133, n. 45, pp. 1–7, 2016.
- [45] SHRIVASTAVA, A., *Introduction to Plastics Engineering*, 2018.
- [46] JARRAY, A., GERBAUD, V., HEMATI, M., *Polymer-plasticizer compatibility during coating formulation: A multi-scale investigation*, Progress in Organic Coatings, v. 101, pp. 195–206, 2016.
- [47] BOCQUÉ, M., VOIRIN, C., LAPINTE, V., *et al.*, *Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, v. 54, n. 1, pp. 11–33, 2016.
- [48] HASSAN, A.A., ABBAS, A., RASHEED, T., *et al.*, *Development, influencing parameters and interactions of bioplasticizers: An environmentally friendlier alternative to petro industry-based sources*, Science of the Total Environment, v. 682, pp. 394–404, 2019.
- [49] MA, Y., SONG, F., HU, Y., *et al.*, *Highly branched and nontoxic plasticizers based on natural cashew shell oil by a facile and sustainable way*, Journal of Cleaner Production, v. 252, p. 119597, 2020.
- [50] BALLANTYNE, B., SNELLINGS, W.M., *Toxicology Update Triethylene glycol HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>H*, Journal of Applied Toxicology, v. 27, n. July, pp. 511–518, 2007.
- [51] RASOOLZADEH, A., RAEISSI, S., SHARIATI, A., *et al.*, *Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling of Methane Solubility in Triethylene Glycol within the Temperature Range of 343.16–444.95 K*, Journal of Chemical and Engineering Data, v. 65, n. 8, pp. 3866–3874, 2020.
- [52] PATIL, M.P., VAIDYA, P.D., *Aqueous mixtures of AMP, HMDA-N,N'-dimethyl and TEG for CO<sub>2</sub> separation: a study on equilibrium and reaction kinetics*, Chemical Engineering Communications, v. 207, n. 10, pp. 1440–1450, 2020.
- [53] HICKS, T.M., VERBEEK, C.J.R., LAY, M.C., *et al.*, *Changes in hydrogen bonding in protein plasticized with triethylene glycol*, Journal of Applied Polymer Science, v. 132, n. 26, pp. 1–9, 2015.
- [54] CHALK, P.M., CRASWELL, E.T., POLIDORO, J.C., *et al.*, *Fate and efficiency of <sup>15</sup>N-labelled slow- and controlled-release fertilizers*, Nutrient Cycling in Agroecosystems, v. 102, n. 2, pp. 167–178, 2015.
- [55] NEAMAȚU, C., POPESCU, M., OANCEA, F., *et al.*, *Synthesis Optimization and Characterization of Microencapsulated N-P-K Slow-Release Fertilizers*, Open Chemistry, v. 13, n. 1, pp. 813–823, 2015.
- [56] NAZ, M.Y., SULAIMAN, S.A., *Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review*, Journal of Controlled Release, v. 225, pp. 109–120, 2016.
- [57] RAMLI, R.A., *Slow release fertilizer hydrogels: A review*, Polymer Chemistry, v. 10, n. 45, pp. 6073–6090, 2019.
- [58] AZEEM, B., KUSHAARI, K., MAN, Z.B., *et al.*, *Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer*, Journal of Controlled Release, v. 181, n. 1, pp. 11–21, 2014.
- [59] FAN, X.H., LI, Y.C., *Nitrogen Release from Slow-Release Fertilizers as Affected by Soil Type and Temperature*, Soil Science Society of America Journal, v. 74, n. 5, pp. 1635–1641, 2010.
- [60] PEREIRA, E.I., DA CRUZ, C.C.T., SOLOMON, A., *et al.*, *Novel slow-release nanocomposite nitrogen fertilizers: The impact of polymers on nanocomposite properties and function*, Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 54, n. 14, pp. 3717–3725, 2015.
- [61] IBRAHIM, K.R.M., BABADI, F.E., YUNUS, R., *Comparative performance of different*

- urea coating materials for slow release*, Particuology, v. 17, pp. 165–172, 2014.
- [62] DIMKPA, C.O., FUGICE, J., SINGH, U., *et al.*, *Development of fertilizers for enhanced nitrogen use efficiency – Trends and perspectives*, Science of the Total Environment, v. 731, p. 139113, 2020.
- [63] MUKERABIGWI, J.F., WANG, Q., MA, X., *et al.*, *Urea fertilizer coated with biodegradable polymers and diatomite for slow release and water retention*, Journal of Coatings Technology and Research, v. 12, n. 6, pp. 1085–1094, 2015.
- [64] RIBEIRO, W.X., LOPES FILHO, J.F., CORTES, M.S., *Characterization of biodegradable film based on zein and oleic acid added with nanocarbonate*, Ciencia Rural, v. 45, n. 10, pp. 1890–1894, 2015.
- [65] AHAMMED, S., LIU, F., KHIN, M.N., *et al.*, *Improvement of the water resistance and ductility of gelatin film by zein*, Food Hydrocolloids, v. 105, n. September 2019, p. 105804, 2020.
- [66] PALUCH, M., OSTROWSKA, J., TYŃSKI, P., *et al.*, *Structural and Thermal Properties of Starch Plasticized with Glycerol/Urea Mixture*, Journal of Polymers and the Environment, v. 30, n. 2, pp. 728–740, 2022.
- [67] BALDANZA, V.A.R., SOUZA, F.G., FILHO, S.T., *et al.*, *Controlled-release fertilizer based on poly(butylene succinate)/urea/clay and its effect on lettuce growth*, Journal of Applied Polymer Science, v. 135, n. 47, pp. 51–60, 2018.
- [68] TIAN, L., FAN, H., LIU, H., *et al.*, *Development and properties of zein/Tremella fuciformis polysaccharides blend as a hard capsule material*, Journal of Applied Polymer Science, v. 138, n. 46, pp. 1–13, 2021.
- [69] GAO, Y., ZHENG, H., WANG, J., *et al.*, *Physicochemical properties of zein films cross-linked with glutaraldehyde*, Polymer Bulletin, n. 0123456789, 2021.
- [70] TISCHER, S., BÖRNHORST, M., AMSLER, J., *et al.*, *Thermodynamics and reaction mechanism of urea decomposition*, Physical Chemistry Chemical Physics, v. 21, n. 30, pp. 16785–16797, 2019.
- [71] ARAÚJO, L.G.C. de, MEDEIROS, E.S., ASSIS, O.B.G., *et al.*, “Efeitos de diferentes solventes sobre as propriedades cristalográficas dos filmes de Zeína,” *Anais do VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio*, pp. 76–79, 2004.
- [72] BEIG, B., NIAZI, M.B.K., JAHAN, Z., *et al.*, *Biodegradable polymer coated granular urea slows down n release kinetics and improves spinach productivity*, Polymers, v. 12, n. 11, pp. 1–19, 2020.
- [73] ZAFAR, N., NIAZI, M.B.K., SHER, F., *et al.*, *Starch and polyvinyl alcohol encapsulated biodegradable nanocomposites for environment friendly slow release of urea fertilizer*, Chemical Engineering Journal Advances, v. 7, n. March, p. 100123, 2021.
- [74] HERMIDA, L., AGUSTIAN, J., *Slow release urea fertilizer synthesized through recrystallization of urea incorporating natural bentonite using various binders*, Environmental Technology and Innovation, v. 13, pp. 113–121, 2019.
- [75] IFTIME, M.M., AILIESEI, G.L., UNGUREANU, E., *et al.*, *Designing chitosan based eco-friendly multifunctional soil conditioner systems with urea controlled release and water retention*, Carbohydrate Polymers, v. 223, n. April, p. 115040, 2019.
- [76] LI, JIA, C., ZHANG, XIAO, Y., *et al.*, *Synthesis and performance of bio-based epoxy coated urea as controlled release fertilizer*, Progress in Organic Coatings, v. 119, n. August 2017, pp. 50–56, 2018.
- [77] SARKAR, D.J., BERA, T., SINGH, A., *Release of urea from cellulosic hydrogel coated urea granule: Modeling effect of crosslink density and pH triggering*, Polymer-Plastics

Technology and Materials, v. 58, n. 17, pp. 1914–1926, 2019.

---